

**VALIDATIE VAN DE BEMONSTERING
EN SPECTROFOTOMETRISCHE ANALYSE
VAN FORMALDEHYDE VOLGENS EPA
METHODE 316**

W. Swaans, R. Brabers, W. Aerts

Referentiewerk (L1511)

Projectencoördinator: R. De Fré

2003/MIM/R/137

NOVEMBER 2003

Voor de analyses in dit rapport geldt de volgende clausule: "Het analyseverslag heeft enkel betrekking op de geanalyseerde monsters. Het analyseverslag mag enkel in zijn geheel worden gereproduceerd, tenzij voorafgaandelijke toestemming van het hoofd van het expertisecentrum Milieumetingen van Vito. Bijkomende informatie over de meetonzekerheid van de resultaten zal op verzoek ter beschikking gesteld worden door de betrokken projectencoördinator van Vito."

INHOUDSTABEL

	SAMENVATTING	3
1	BESCHRIJVING VAN DE VALIDATIE-OPSTELLING	5
2	BEMONSTERINGSOPSTELLING	5
3	ANALYSEMETHODE	6
3.1	Reagentia en verdunningen	6
3.2	Bereiding ijklijn voor spectrofotometrie	8
3.3	Bereiding van de stalen	8
4	VALIDATIEPARAMETERS	9
4.1	Recovery (juistheid).....	9
4.2	Precisie (herhaalbaarheid)	9
4.3	Doorbraak	10
4.4	Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens	10
4.5	Interferenties	10
5	RESULTATEN	11
5.1	Bepaling van de juiste concentratie van de fles formaldehyde 37Wt%	11
5.1.1	Gegevens fles	11
5.1.2	Bereiding reagentia voor de titratie	11
5.1.3	Titratie-procedure	12
5.1.4	Berekening van het gewichtspercentage formaldehyde in de oplossing	13
5.1.5	Resultaten titraties	13
5.2	Resultaten van de bemonsteringen van 5, 6 en 7/11/2002.....	14
5.2.1	Resultaten juistheid en precisie	14
5.2.1.1	Concentratie= 0,1 x emissiegrenswaarde	14
	(= 2 mg/Nm ³ dr formaldehyde)	
5.2.1.2	Concentratie=emissiegrenswaarde	15
	(= 20 mg/Nm ³ dr formaldehyde)	
5.2.1.3	Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde	15
	(= 60 mg/Nm ³ dr formaldehyde)	
5.2.2	Resultaten doorbraak	16
5.2.2.1	Concentratie= emissiegrenswaarde (\pm 20 mg/Nm ³ formaldehyde)	17
5.2.2.2	Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde	18
	(\pm 60 mg/Nm ³ formaldehyde)	
5.2.3	Resultaten blanco's	19
5.3	Resultaten van de bemonsteringen uitgevoerd op 1/4/2003	20
5.4	Interferentietesten	21
6	REFERENTIES	23

SAMENVATTING

In dit validatieverslag zijn de resultaten van de bemonsteringsmethode voor formaldehyde in emissies en aansluitende spectrofotometrische analysemethode volgens EPA methode 316 weergegeven. Deze EPA-methode schrijft een bemonstering in water als absorptievloeistof voor.

Met behulp van het generatiesysteem voor aanmaak van gasen vanuit vloeibare componenten in het referentielaboratorium lucht worden formaldehyde-testgasmengsels aangemaakt vanuit een 37% formaldehyde-oplossing.

Volgende parameters werden getest:

- Juistheid (Recovery)
- Precisie (herhaalbaarheid)
- Doorbraak
- Aantoonbaarheidsgrens- en bepalingsgrens
- Interferentie van een aantal verbindingen op de spectrofotometrische analysemethode

Een methode moet volgens Vlareem toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde van de te meten verontreinigende component. Voor formaldehyde bedraagt de emissiegrenswaarde 20 mg/Nm³dr en moet de methode dus tenminste toepasbaar zijn van 2 tot 60 mg formaldehyde/Nm³dr. In november 2002 werd de recovery, precisie en doorbraak van de bemonstering van formaldehyde in water als absorptievloeistof getest op deze 3 concentratieniveaus. In april 2003 werd de methode nogmaals simultaan toegepast bij de validatie van de DNPH-methode volgens EPA 0011 bij een concentratie rond de emissiegrenswaarde van formaldehyde (20 mg/Nm³). Alle resultaten worden in volgende tabel samengevat:

Gem. gegeneerde formaldehyde-concentratie mg/Nm³dr	Gem. gemeten formaldehyde-concentratie mg/Nm³dr	Juistheid Gemiddelde recovery (%)	Herhaalbaarheid (% rsd*)
2,12	2,21	104,2	2,4
21,0	21,0	100,0	2,1
59,9	59,7	99,8	4,9
18,1**	17,3	95,5	2,6

*Rsd= relatieve standaardafwijking

** resultaten april 2003

Bij de doorbraaktesten werd gemiddeld nog rond de 11% van de gegeneerde concentratie in de tweede impinger gemeten. De totale recovery ligt echter rond de 100% wat aangeeft dat het gebruik van twee impingers voldoende is en in een derde impinger nog slechts een verwaarloosbare hoeveelheid formaldehyde aanwezig zijn.

De aantoonbaarheidsgrens van de methode bepaald door bemonstering van een gasstroom zonder formaldehyde bedraagt 0,03 mg formaldehyde/Nm³dr bij een hoeveelheid absorptievloeistof na bemonstering van 200 g en een aangezogen volume

van ongeveer 0,150 Nm³dr. Dit laatste komt overeen met een bemonstering gedurende 30 minuten aan een debiet van ongeveer 5 l/min. De bepalingsgrens bij een dergelijk aangezogen volume is onder deze condities gelijk aan 0,06 mg/Nm³dr.

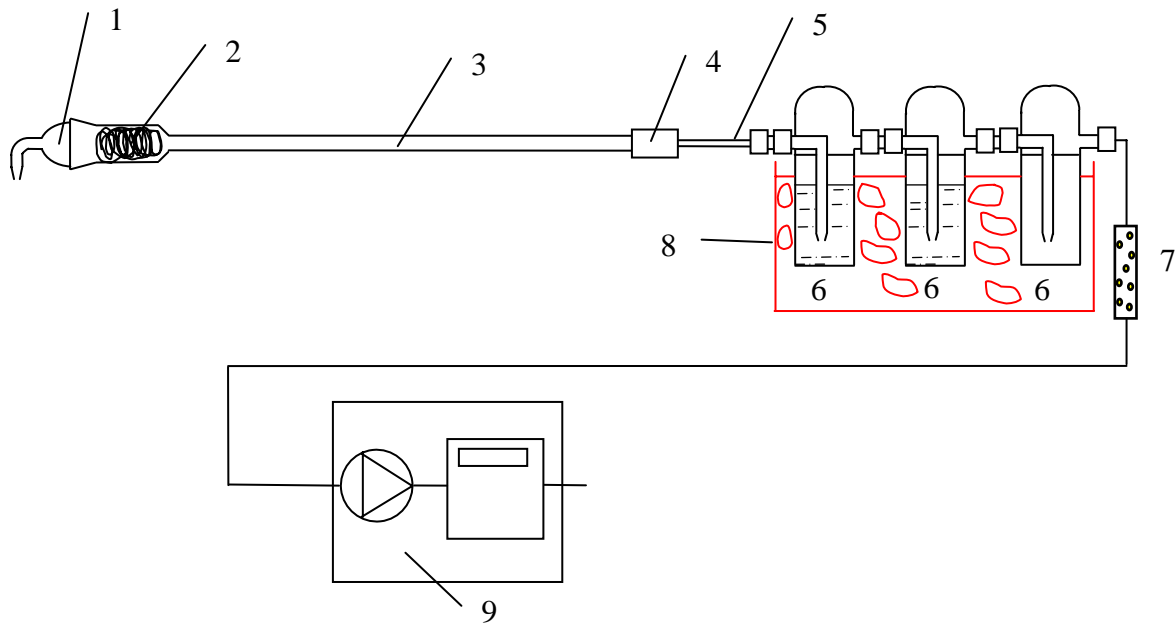
Van een aantal overige aldehydes, methanol, fenol en hexamethyleentetramine werd nagegaan of ze interferentie vertoonden op de spectrofotometrische analysemethode. De interferentie van de geteste aldehydes bedraagt maximum 2%. Hexamethyleentetramine vertoont wel een sterke interferentie: 38% bij een concentratie van 3,2 mg/1000g. Fenol interfereert niet op de spectrofotometrische analysemethode voor formaldehyde en kan dus eventueel samen met formaldehyde in water bemonsterd worden. Methanol dat ook aanwezig is in de gebruikte formaldehyde-standaardoplossing interfereert niet bij de maximum concentratie methanol die uiteindelijk in de absorptievloeistof terecht zal komen.

1 BESCHRIJVING VAN DE VALIDATIE-OPSTELLING

In november 2002, maart-april en november 2003 werd validatie van de bemonsteringsmethode voor formaldehyde in gasstromen volgens EPA methode 316 en aansluitende spectrofotometrische analysemethode uitgevoerd. Voor de aanmaak van de formaldehyde-testgasmengsels werd gebruik gemaakt van het generatiesysteem voor aanmaak van gassen vanuit vloeibare componenten in het referentielaboratorium. Het koolwaterstoffen-reservoir wordt gevuld met een 37 gewichtspercent formaldehyde-oplossing (of een verdunde oplossing hiervan). De glazen leiding voor menging van de koolwaterstoffen met verdunningsstikstof wordt op een temperatuur van 100°C ingesteld.

2 BEMONSTERINGSOPSTELLING

Als de gasstroom met waterdamp verzadigd of lichtjes oververzadigd is en dus vermoedelijk druppels voorkomen in het te bemonsteren kanaal, is een isokinetische bemonstering vereist. Als er geen druppels aanwezig zijn, dan mag niet-isokinetisch bemonsterd worden. Figuur 1 geeft de schematische opbouw van de bemonsteringstrein die gebruikt wordt bij een niet-isokinetische bemonstering van formaldehyde.



- | | | | |
|---|--------------------------|---|---------------|
| 1 | glazen nozzle | 8 | ijsbad |
| 2 | kwartswol | 9 | aanzuigenheid |
| 3 | rechte glazen sonde | | |
| 4 | teflon verbindingstuk | | |
| 5 | teflonleiding | | |
| 6 | impinger met insteekstuk | | |
| 7 | silicagelpatroon | | |

Figuur 1: Opstelling voor de niet-isokinetische bemonstering van formaldehyde in een gasstroom

De opstelling die gebruikt werd voor validatie van de bemonstering in het referentielaboratorium bevat geen aanzuigsonde met filter, maar een teflonleiding naar de impingers. Het is namelijk niet mogelijk om de sonde in de gasverdeelleiding aan te brengen. Deze teflonleiding werd na de bemonstering gespoeld en het spoelsel wordt bij in de eerste impinger opgevangen.

Het aanzuigdebiet van de Tecora aanzuigeenheid bestaande uit pomp, droge gasteller en thermometer wordt ingesteld op ± 5 l/min en er werd bij de validatie-experimenten gedurende 30 minuten bemonsterd in twee impingers gevuld met 75 à 100 ml ultrapuur water. De aangezogen volumes in de validatie-experimenten lagen rond $0,145 \text{ Nm}^3$.

Als in de praktijk lage concentraties in de emissies verwacht worden, kan de bemonsteringsduur verlengd worden tot 1 uur of meer om de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens te verlagen indien nodig.

3 ANALYSEMETHODE

Als analysemethode wordt de gemodificeerde pararosanilinemethode gebruikt die eveneens beschreven wordt in EPA methode 316: het formaldehyde in het staal reageert met zure pararosaniline en met natriumsulfiet tot vorming van een purper chromofoor. De intensiteit van de purpere kleur wordt spectrofotometrisch gemeten en is een preciese en akkurate maat voor de formaldehydeconcentratie in het staal.

Alle verdunningen voor bereiding van de formaldehyde-ijklijn worden gravimetrisch aangemaakt.

3.1 Reagentia en verdunningen

Pararosaniline-oplossing

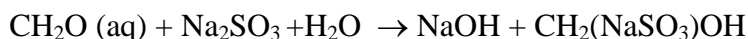
- 0,1800 g pararosanilinechloride ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{Cl N}_3$) rechtstreeks in een 100 ml-kolfje afwegen. De wanden van het kolfje spoelen met ± 20 ml ultrapuur water* ; 0,1800 g van dit chloride bevat 0,16 g vrije base;
- 20 ml HCl 37% (dichtheid= 1,19 kg/l) toevoegen
- de maatkolf met roerder gedurende 4 u op een roerplaat plaatsen
- de oplossing aanlengen tot 100 ml met ultrapuur water

* ultrapuur water: water met een geleidbaarheid van maximum $0,055 \text{ mS/cm}$ of een resistiviteit van minstens $18 \text{ M}\Omega\text{.cm}$.

Deze oplossing is gedurende enkele maanden stabiel als ze goed afgesloten bij kamertemperatuur bewaard wordt.

Formaldehyde 37Wt% in water, gestabiliseerd met 10-15% methanol

Als formaldehyde-standaard wordt een oplossing van 37 gewichtspercent formaldehyde in water gestabiliseerd met 10-15% methanol van Acros gebruikt. De juiste concentratie van de fles moet eerst bepaald worden volgens de Na₂SO₃-methode beschreven door J. F. Walker [1]. Deze methode is gebaseerd op de kwantitatieve vrijstelling van NaOH als formaldehyde met Na₂SO₃ reageert tot vorming van het formaldehyde-bisulfiet additieproduct:



Het gevormde NaOH wordt vervolgens getitreerd met HCl.

Formaldehyde-stockoplossing

2,7 ml (=2,93 g) formaldehyde 37% (Acros, dichtheid=1,08 kg/l; MW=30,02) in een 1l-kolf toevoegen die reeds met ± 500 ml UPW gevuld is en dan aanlengen tot de maatstreek (totale hoeveelheid oplossing afwegen);

Deze stockoplossing bevat 1000 mg formaldehyde per 1000 g oplossing. De oplossing is gedurende één jaar stabiel als ze goed wordt afgesloten met parafilm en bij kamertemperatuur bewaard wordt.

Werkoplossing voor aanmaak van de ijklijn (verdunning vanuit de stockoplossing)

10 ml van de stockoplossing in een 100 ml kolfje brengen (beide hoeveelheden wegen)
Deze oplossing bevat 100 mg formaldehyde per 1000 g oplossing.

Formaldehyde-verdunningen voor bereiding van de ijkcurve

Alle verdunningen vanuit de werkoplossing van 100 mg/1000 g worden aangemaakt in ultrapuur water en worden bij iedere analysereeks vers bereid:

- | | |
|----------------------|-------------------------------|
| 1) 250 µl in 100 ml | = 0,25 mg/1000 g formaldehyde |
| 2) 500 µl in 100 ml | = 0,50 |
| 3) 1000 µl in 100 ml | = 1,0 |
| 4) 2000 µl in 100 ml | = 2,0 |
| 5) 1500 µl in 50 ml | = 3,0 |

De gepipetteerde hoeveelheden formaldehyde-werkoplossing en de totale gewichten oplossing dienen gewogen te worden voor de berekeningen van de werkelijke concentraties.

Na₂SO₃-oplossing

0,1 g Na₂SO₃ watervrij afwegen in een 100 ml-maatkolfje en aanlengen met ultrapuur water tot 100 ml (eveneens wegen).

De Na₂SO₃-oplossing moet op dezelfde dag van de analyses bereid worden.

3.2 Bereiding ijklijn voor spectrofotometrie

De aanmaak van de ijklijn voor de spectrofotometer gebeurt als volgt:

2,5 ml van de standaardoplossingen 1) tem 5) of van blanco ultrapuur water in een 10 ml-proefbuis pipetteren

+ 250 µl van de Pararosaline-oplossing

30 seconden vortexen

+250 µl van de Na₂SO₃-oplossing

30 seconden vortexen

60 minuten laten staan

Metingen uitvoeren op de spectrofotometer bij een golflengte van 570 nm.

De spectrofotometer werd bij deze validatietesten op nul geregeld met 2 vials gevuld met ultrapuur water.

3.3 Bereiding van de stalen

De stalen worden eventueel voorverdund en vervolgens simultaan met de ijklijn geprepareerd volgens §3.2.

4 VALIDATIEPARAMETERS

4.1 Recovery (juistheid)

De recovery van de bemonsteringsmethode met aansluitende analysemethode wordt hier bepaald door het bemonsteren van een testgasmengsel met een gekende formaldehydeconcentratie en het vervolgens meten van de formaldehyde-concentratie in de absorptievloeistof. De referentieconcentratie van het testgasmengsel wordt berekend uit de gewogen afgifte van formaldehyde en het debiet aan verdunningsgas (stikstof). De recovery of het terugvindingspercentage van de methode is dan de procentuele verhouding van de gemeten formaldehyde-concentratie ten opzichte van de referentieconcentratie van het testgasmengsel.

De recovery wordt bepaald op drie verschillende concentratieniveaus:

- bij 0,1 x emissiegrenswaarde voor formaldehyde (2 mg/Nm^3),
- bij de emissiegrenswaarde voor formaldehyde (20 mg/Nm^3)
- bij 3 x emissiegrenswaarde voor formaldehyde (60 mg/Nm^3).

Bij elke concentratie worden 6 bemonsteringen gedurende een half uur uitgevoerd.

4.2 Precisie (herhaalbaarheid)

Precisie wordt gedefinieerd als de overeenstemming tussen onafhankelijke metingen verkregen onder vastgelegde condities.

Herhaalbaarheid is de precisie verkregen met dezelfde methode, op identiek materiaal, door dezelfde analist, met dezelfde meetapparatuur, op zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen tijdstippen.

De herhaalbaarheid kan uit dezelfde proeven als beschreven onder punt 4.1 afgeleid worden.

De standaardafwijking op de 6 bekomen meetresultaten is de herhaalbaarheidsstandaardafwijking.

Per concentratie kan een standaardafwijking s berekend worden:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

met X_i : individuele meetwaarde

\bar{X} : gemiddelde van de 6 meetwaarden

Het kwadraat van de standaardafwijking (s^2) is de variantie.

De relatieve standaardafwijking (%) of variatiecoëfficiënt wordt vervolgens gedefinieerd

als: $\text{Rsd} (\%) = \frac{s}{\bar{X}} \times 100$

4.3 Doorbraak

Om de eventuele doorbraak van formaldehyde vanuit de eerste impinger te testen, worden de absorptievloeistoffen uit de twee impingers bij de twee hoogste concentraties afzonderlijk geanalyseerd.

4.4 Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens

De aantoonbaarheidsgrens ook wel detectielimiet genoemd is de laagste concentratie van de component in het monster die met een bepaalde (en redelijke) statistische waarschijnlijkheid met de methode kan aangetoond worden.

De bepalingsgrens of kwantificatielimiet van een analysemethode wordt gedefinieerd als de laagste concentratie van de component in het monster die nog met een bepaalde (en redelijke) precisie en juistheid met de methode gekwantificeerd kan worden.

De uit herhaaldelijke analyse van blanco's bepaalde aantoonbaarheids- en bepalingsgrenzen van de bemonsteringsmethode zijn gelijk aan:

- Bij een bemonsteringsperiode van 30 minuten, een aanzuigdebiet van ± 5 l/min (= $\pm 0,150$ Nm³dr gas bemonsterd) en ± 200 g absorptievloeistof na bemonstering: AG_R = 0,03 mg/Nm³dr en BG_R = 0,06 mg/Nm³dr
- Bij een bemonsteringsperiode van 60 minuten, een aanzuigdebiet van ± 5 l/min (= $\pm 0,300$ Nm³dr gas bemonsterd) en ± 100 g absorptievloeistof na bemonstering: AG_R = 0,01 mg/Nm³dr en BG_R = 0,02 mg/Nm³dr

4.5 Interferenties

Van een aantal componenten die mogelijk interfereren op de spectrofotometrische analysemethode wordt een concentratie aangemaakt rond de 20 mg/Nm³dr (= emissiegrenswaarde van formaldehyde). Onder "% interferentie" wordt het percentage van de interfererende component dat als formaldehyde gemeten wordt verstaan.

5 RESULTATEN

In november 2002 werd de concentratie van de formaldehyde-oplossing die als standaard voor analyse en generatie gebruikt wordt bepaald door titratie. De resultaten zijn weergegeven onder §5.1.

Op 5, 6 en 7 november werd de recovery (juistheid) en precisie van de bemonsteringsmethode en aansluitende analysemethode bepaald. §5.2 geeft een overzicht van deze resultaten.

Op 1/4/2003 werden nog bijkomende validatietesten uitgevoerd om de methode voor bemonstering van formaldehyde in DNPH volgens EPA methode 0011 met HPLC-analysemethode verder op punt te stellen. De bemonsteringsmethode van formaldehyde in water met spectrofotometrische analyse volgens EPA methode 316 werd tijdens deze testen eveneens toegepast als extra controle op de generatie. Vanuit een gasstroom met een formaldehyde-concentratie van ongeveer 20 mg/Nm³dr werden 6 stalen bemonsterd in water en achteraf met spectrofotometrie geanalyseerd. Deze resultaten zijn in dit verslag weergegeven onder §5.3.

De resultaten van de interferentietesten uitgevoerd in november 2002 en maart 2003 zijn samengevat onder §5.4.

5.1 Bepaling van de juiste concentratie van de fles formaldehyde 37Wt%

De bepaling van de werkelijke concentratie van de formaldehyde-oplossing die als standaard voor analyse en generatie gebruikt wordt, gebeurt door titratie van de oplossing.

5.1.1 Gegevens fles

Volgende fles formaldehyde 37Wt% in water gestabiliseerd met 10-15% methanol wordt als standaard voor analyse en generatie gebruikt:

Leverancier:	Acros Organics
Mw formaldehyde:	30,02 g/mol
d:	1,08 kg/l
Nr:	119690010
Lot. Nr.	A016591201

5.1.2 Bereiding reagentia voor de titratie

1M Na₂SO₃

los 126 g watervrij zout in voldoende ultrapuur water op en leng aan tot 1l
productidentificatie: Na₂SO₃ pa Merck 1.06657.0500, MM=126,04 g/mol

Ethanol 50%

Breng 62,5 ml ethanol 96% in een beker en voeg 57,5 ultrapuur water toe.

$$96\% \times 62,5 / (62,5 + 57,5) = 50\%$$

productidentificatie: Ethanol 96% extra pure van Merck (1.00971.1000)
($n_D^{20} = 0,805 - 0,812$ kg, $MM = 46,07$ g/mol)

Thymolfthaleïne-indicator

Los 0,1 g indicator op in ethanol 50% (aanlengen tot 100 ml).

Productidentificatie: Merck 1.08175 ($MM = 430,55$ g/mol)

HCl-1M

UCESOL Zoutzuur 1 mol/l voor 1 l volumetrische oplossing (Vel ref. 2613) aanlengen tot 1000 ml met ultrapuur water.

5.1.3 Titratie-procedure

- Breng 50 ml van de 1M Na_2SO_3 -oplossing in een 500 ml-erlenmeyer; voeg enkele druppels thymolfthaleïne-indicator toe totdat de oplossing blauw kleurt; voeg enkele druppels van de HCl 1M oplossing toe totdat de oplossing terug ontkleurt.
- Maak een verdunning van de 37Wt % formaldehyde-oplossing: weeg nauwkeurig 6 g oplossing af in een 100 ml-maatkolf en leng aan tot de maatstreep met ultrapuur water. De totale hoeveelheid oplossing wordt eveneens afgewogen.
- Voeg ± 25 ml (hoeveelheid nauwkeurig afwegen !) van de verdunde formaldehyde-oplossing toe aan de Na_2SO_3 -oplossing.
- Titreer het resulterende mengsel met de HCl 1M-oplossing. 1 ml zuur komt overeen met 0,03003 g formaldehyde in het mengsel.

5.1.4 Berekening van het gewichtspercentage formaldehyde in de oplossing

Het werkelijk percentage van de ± 37Wt% formaldehydeoplossing wordt dan berekend:

$$\% \text{ formaldehyde} = \frac{\frac{\text{Molariteit HCl}}{1000} \times \text{ml HCl} \times \text{MM formaldehyde}}{m}$$

Molariteit van de HCl-oplossing: uitgedrukt in mol/l

MM formaldehyde: Molecuulmassa formaldehyde (30,02 g/mol)

ml HCl: aantal ml van de HCl 1M-oplossing gebruikt ter titratie van het staal

m: gewicht (g) van de ±37Wt% oplossing aanwezig in het getitreerde deelstaal

De massa m van de ± 37Wt% oplossing aanwezig in het deelstaal is gelijk aan:

$$= \frac{m1 \times m2}{m3}$$

met: m1: gewicht in g van de ± 37Wt% oplossing in de 100 ml-kolf gebracht voor aanmaak van de verdunde oplossing

m2: gewicht in g van het deelstaal van de verdunde formaldehydeoplossing gebruikt ter titratie (= gewicht van de ± 25 ml deelstaal)

m3: totaal gewicht van de verdunde formaldehyde-oplossing in g

5.1.5 Resultaten titraties

In tabel 1 zijn de resultaten van de verschillende titraties van de formaldehyde-oplossing van Acros Organics weergegeven.

Tabel 1: Bepaling van de juiste concentratie van de formaldehyde-oplossing door titratie

Datum titratie	ml HCl	m1	m2	m3	Wt% formaldehyde
6/11/02	18,3	5,9623	25,74	99,9702	35,8
7/11/02	17,8	5,9623	24,77	99,9702	36,2
7/11/02	17,9	5,9623	24,99	99,9702	36,1
				Gem	36,0

Aangezien de door titratie bepaalde concentratie van de formaldehyde-standaard binnen 1Wt% overeenkomt met de concentratie opgegeven door de fabrikant, zal verdergewerkt worden met de concentratie van de fabrikant (37Wt%).

5.2 Resultaten van de bemonsteringen van 5, 6 en 7/11/2002

5.2.1 Resultaten juistheid en precisie

De resultaten van de juistheid en de herhaalbaarheid voor de 3 concentraties worden samengevat onder §5.2.1.1 tem §5.2.1.3.

5.2.1.1 Concentratie= 0,1 x emissiegrenswaarde ($\pm 2 \text{ mg/Nm}^3$ formaldehyde)

Bij de laagst gegenereerde concentratie formaldehyde (rond 2 mg/Nm^3 formaldehyde) worden de absorptievloeistoffen van beide impingers samengevoegd, omdat de concentratie formaldehyde in de absorptievloeistof van de tweede impinger vermoedelijk beneden het laagste ijkpunt zal liggen.

Tabel 2: Resultaten juistheid en precisie van bemonstering+analyse bij 0,1xEGW*

Staalnummer	mg formaldehyde/ Nm^3 aangemaakt	mg formaldehyde/ Nm^3 gemeten	% recovery
21 A+B	2,16	2,32	107,4
22 A+B	2,15	2,28	106,0
23 A+B	2,12	2,19	103,2
24 A+B	2,11	2,15	101,8
25 A+B	2,11	2,12	100,5
26 A+B	2,09	2,19	104,8
27 A+B	2,08	2,20	106,0
gem	2,12	2,21	104,2
Stdev	0,03	0,07	2,5
Rsd (%)	1,4	3,2	2,4

A: eerste impinger; B: tweede impinger

EGW: emissiegrenswaarde voor formaldehyde (20 mg/Nm^3)

Uit tabel 2 blijkt dat de aangemaakte concentratie tijdens de 6 validatie-experimenten een beetje fluctueert. Daarom wordt de gemiddelde recovery en de spreiding op deze gemiddelde recovery berekend. De fluctuaties op de aanmaakwaarden zijn op deze manier niet meer inbegrepen in de spreiding op de resultaten van de toegepaste bemonsterings- en analysemethode en is dus de precisie onder herhaalbaarheidsomstandigheden (zelfde operator, kort opeenvolgende tijdstippen, zelfde apparatuur). De precisie wordt uitgedrukt door middel van de relatieve standaardafwijking en bedraagt 2,4% bij een gegenereerde formaldehyde-concentratie van ongeveer 2 mg/Nm^3 dr.

5.2.1.2 Concentratie= emissiegrenswaarde ($\pm 20 \text{ mg/Nm}^3$ formaldehyde)

Bij een gegenereerde formaldehyde-gasconcentratie gelijk aan de emissiegrenswaarde wordt gemiddeld 100% van de aangemaakte concentratie teruggevonden en bedraagt de precisie onder herhaalbaarheids-omstandigheden 2,1%. De resultaten van de individuele bemonsteringen zijn in tabel 3 weergegeven.

Tabel 3: Resultaten juistheid en precisie van bemonstering+analyse bij EGW*

Staalnummer	mg formaldehyde/ Nm^3 aangemaakt	mg formaldehyde/ Nm^3 gemeten	% recovery
1 A+B (*)	21,45	21,6	100,8
2 A+B (*)	21,35	21,7	101,7
3 A+B	20,63	21,0	101,8
4 A+B	21,00	20,0	95,3
5 A+B	20,58	20,7	100,7
6 A+B	21,08	21,3	101,1
7 A+B	21,05	21,0	99,9
8 A+B	21,00	20,8	99,1
gem	21,0	21,0	100,0
Stdev	0,3	0,5	2,1
Rsd (%)	1,4	2,6	2,1

A: eerste impinger; B= tweede impinger

(*) de eerste twee bemonsteringen werden niet in een ijsbad uitgevoerd

EGW: emissiegrenswaarde voor formaldehyde (20 mg/Nm^3)

5.2.1.3 Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ($\pm 60 \text{ mg/Nm}^3$ formaldehyde)

Bij een gegenereerde formaldehyde-gasconcentratie van 3 keer de emissiegrenswaarde wordt gemiddeld 99,8% van de aangemaakte concentratie teruggevonden en bedraagt de precisie onder herhaalbaarheids-omstandigheden 4,9%. De resultaten van de individuele bemonsteringen zijn in tabel 4 opgenomen.

Tabel 4: Resultaten juistheid en precisie van bemonstering+analyse bij 3xEGW*

Staalnummer	mg formaldehyde/Nm³ aangemaakt	mg formaldehyde/Nm³ gemeten	% recovery
11 A+B	60,92	29,4	48,2 (*)
12 A+B	62,04	62,6	100,9
13 A+B	62,71	64,2	102,4
14 A+B	62,24	56,7	91,1
15 A+B	61,94	63,0	101,8
16 A+B	50,71	52,1	102,7
gem	59,9	59,7	99,8
Stdev	5,2	5,2	4,9
Rsd (%)	8,6	8,7	4,9

A: eerste impinger; B: tweede impinger

EGW: emissiegrenswaarde voor formaldehyde (20 mg/Nm³)

(*) dit resultaat wordt verworpen en dus niet meegenomen in de berekening van het gemiddelde en de standaardafwijking. Vermoedelijk was hier een lek in de opstelling.

5.2.2 Resultaten doorbraak

Bij twee gegenereerde formaldehyde-gasconcentraties 20 en 60 mg/Nm³dr werden de absorptievloeistoffen van de twee impingers afzonderlijk geanalyseerd om na te gaan of doorbraak van formaldehyde naar de tweede impinger plaatsvindt. De percentages van de totaal gemeten concentratie die bij de 2 gegenereerde concentraties in beide impingers gemeten worden, zijn resp. terug te vinden in tabellen 5 en 6.

5.2.2.1 Concentratie= emissiegrenswaarde ($\pm 20 \text{ mg/Nm}^3$ formaldehyde)

De resultaten van doorbraakproeven bij een formaldehyde-gasconcentratie rond de emissiegrenswaarde van 20 mg/Nm^3 dr zijn in tabel 5 opgenomen. Gemiddeld wordt 88,6% van de aangemaakte gasconcentratie in de eerste impinger bemonsterd en 11,4% in de tweede. Hoewel het percentage formaldehyde dat in de tweede impinger wordt gemeten niet verwaarloosbaar is ten opzichte van het percentage in de eerste impinger, ligt de totale recovery rond de 100% wat aangeeft dat het gebruik van twee impingers bij de bemonstering van formaldehyde voldoende is. In een eventueel derde impinger zal dan slechts een verwaarloosbare hoeveelheid formaldehyde aanwezig zijn.

Tabel 5: Resultaten doorbraak bij EGW*

Staal	mg formaldehyde/ Nm^3 in IMP1 (1)	mg formaldehyde/ Nm^3 in IMP2 (2)	(1)+(2)	% IMP1	% IMP2
1	18,8	2,8	21,6	86,9	13,1
2	19,4	2,4	21,7	89,2	10,8
3	18,5	2,5	21,0	88,3	11,7
4	17,5	2,5	20,0	87,7	12,3
5	18,4	2,3	20,7	88,8	11,2
6	18,7	2,6	21,3	87,7	12,3
7	18,9	2,2	21,0	89,7	10,3
8	18,8	2,0	20,8	90,2	9,8
			Gem	88,6	11,4
			Stdev	1,1	1,1
			Rsd (%)	1,3	9,8

Opm: de eerste twee bemonsteringen werden zonder ijsbad uitgevoerd

*EGW: emissiegrenswaarde voor formaldehyde (20 mg/Nm^3)

IMP1: impinger 1; IMP2: impinger2

5.2.2.2 Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ($\pm 60 \text{ mg/Nm}^3$ formaldehyde)

De resultaten van doorbraakproeven bij een formaldehyde-gasconcentratie van ongeveer 3 keer de emissiegrenswaarde zijn in tabel 6 opgenomen. Gemiddeld wordt 88,9% van de aangemaakte gasconcentratie in de eerste impinger bemonsterd en 11,1% in de tweede. Hoewel het percentage formaldehyde dat in de tweede impinger wordt gemeten niet verwaarloosbaar is ten opzichte van het percentage in de eerste impinger, ligt de totale recovery rond de 100% wat aangeeft dat het gebruik van twee impingers bij de bemonstering van formaldehyde voldoende is. In een eventueel derde impinger zal dan slechts een verwaarloosbare hoeveelheid formaldehyde aanwezig zijn.

Tabel 6: Resultaten doorbraak bij 3xEGW*

Staal	mg formaldehyde/ Nm^3 in IMP1 (1)	mg formaldehyde/ Nm^3 in IMP2 (2)	(1)+(2)	% IMP1	% IMP2
11	27,8	1,6	29,4	94,6 (*)	5,4 (*)
12	56,3	6,3	62,6	89,9	10,1
13	57,2	7,0	64,2	89,0	11,0
14	50,1	6,6	56,7	88,3	11,7
15	55,8	7,2	63,0	88,5	11,5
16	46,1	6,0	52,1	88,6	11,4
			Gem (**)	88,9	11,1
			Stdev	0,6	0,6
			Rsd (%)	0,7	5,6

(*) deze resultaten worden verworpen en dus niet meegenomen in de berekening van het gemiddelde en de standaardafwijking. Vermoedelijk is er een lek in de opstelling geweest.

(**) gemiddelde zonder de resultaten van de eerste bemonstering

*EGW: emissiegrenswaarde voor formaldehyde (20 mg/Nm^3)

IMP1: impinger 1; IMP2: impinger2

5.2.3 Resultaten blanco's

Voor bepaling van de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de methode vond in november 2003 herhaaldelijke bemonstering van een stikstofstroom met de opstelling voor formaldehyde plaats. Deze stikstofstroom werd aangemaakt in het generatiesysteem van het referentielaboratorium lucht. In eerste instantie werden 6 blanco stalen gedurende telkens 30 minuten bemonsterd wat de standaardprocedure in de praktijk weerspiegelt. Daarna werden bijkomend nog 3 blanco stalen gedurende 60 minuten bemonsterd. Indien zeer lage concentraties aan formaldehyde verwacht worden, kan de bemonsteringsduur namelijk verlengd worden om de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens te verlagen.

De gemeten absorbanties lagen allemaal beneden de aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de analysemethode die resp. gelijk zijn aan 0,02 en 0,04 mg formaldehyde/1000 g oplossing. In tabel 7 werden de resultaten van de blanco's van de bemonsteringsapparatuur op basis van de bepalingsgrens van de analysemethode en met de hoeveelheid absorptievloeistof en het bemonsterde gasvolume omgerekend naar een bepalingsgrens van de bemonsteringsmethode met aansluitende analysemethode. De aantoonbaarheidsgrens kan op dezelfde manier berekend worden vertrekkend vanuit de aantoonbaarheidsgrens van de analysemethode.

Tabel 7: Resultaten blanco-metingen ter bepaling van aantoonbaarheids- en bepalingsgrens van de bemonsteringsmethode

Blanco	Absorbantie (x1000)	mg/1000 g formaldehyde in oplossing	Volume bemonsterd (Nm ³ dr)	g absorptievloeistof	mg/Nm ³ dr formaldehyde gemeten
1	1	<0,04*	0,1340	193,5	0,058
2	1	<0,04*	0,1354	168,3	0,050
3	4	<0,04*	0,1331	186,1	0,056
4	-2	<0,04*	0,1322	175,3	0,053
5	-2	<0,04*	0,1301	199,7	0,061
6	6	<0,04*	0,1331	187,4	0,056
				Gemiddelde	0,056
7	5	<0,04*	0,2508	81,8	0,0131
8	-2	<0,04*	0,2557	100,1	0,0157
9	-3	<0,04*	0,2483	98,4	0,0159
					0,015

* onder de bepalingsgrens van de analysemethode

De uit de validatietesten berekende aantoonbaarheids- en bepalingsgrenzen zijn gelijk aan:

- Bij een bemonsteringsperiode van 30 minuten, een aanzuigdebiet van ± 5 l/min (= $\pm 0,150$ Nm³dr gas bemonsterd) en ± 200 g absorptievloeistof na bemonstering: $AG_R = 0,03$ mg/Nm³dr en $BG_R = 0,06$ mg/Nm³dr
- Bij een bemonsteringsperiode van 60 minuten, een aanzuigdebiet van ± 5 l/min (= $\pm 0,300$ Nm³dr gas bemonsterd) en ± 100 g absorptievloeistof na bemonstering: $AG_R = 0,01$ mg/Nm³dr en $BG_R = 0,02$ mg/Nm³dr

5.3 Resultaten van de bemonsteringen uitgevoerd op 1/4/2003

Uit §5.2 blijkt dat de bemonstering van formaldehyde in water gevolgd door spectrofotometrische analyse van de absorptievloeistof voldoet. In validatieverslag 2003/MIM/R/138 [3] worden de resultaten weergegeven van de DNPH-methode volgens EPA Method 0011. Bij deze methode wordt gemiddeld slechts 58% van de gegenereerde gasconcentratie teruggevonden. Op 1/4/2003 werden bijkomende validaties uitgevoerd om de DNPH-methode uitvoeriger te testen. Volgende methodes werden vergeleken:

- Bemonstering in water gevolgd door spectrofotometrische analyse;
- Bemonstering in 2,4-DNPH gevolgd door HPLC-analyse;
- Bemonstering in water, toevoegen van 2,4-DNPH na de bemonstering en HPLC-analyse;

De wasflessen werden rechtstreeks met een teflonleiding aan de gasverdeelleiding van het generatiesysteem gekoppeld en er werd dus geen gebruik gemaakt van een aanzuigsonde. Omdat uit vorige validatie-testen bovendien bleek dat geen verschil werd vastgesteld tussen de bemonsteringen met en zonder ijsbad (onder deze validatie-omstandigheden!) werden geen ijsbaden gebruikt bij de verschillende bemonsteringstreinen.

De bijkomende resultaten van de eerste methode bestaande uit een bemonstering in water gevolgd door spectrofotometrische analyse van de absorptievloeistoffen zijn in tabel 8 opgenomen.

Tabel 8: Resultaten juistheid en precisie van bemonstering+analyse bij EGW*

Staalnummer	mg formaldehyde/Nm ³ aangemaakt	mg formaldehyde/Nm ³ gemeten	% recovery
1A+B	17,80	17,3	97,3
2A+B	17,80	16,2	91,3
7A+B	18,20	17,8	97,6
8A+B	18,20	17,3	95,2
13A+B	18,20	17,7	97,4
14A+B	18,20	17,2	94,3
gem	18,1	17,3	95,5
Stdev	0,2	0,6	2,5
Rsd (%)	1,1	3,2	2,6

A: eerste impinger

B: tweede impinger

EGW: emissiegrenswaarde voor formaldehyde (20 mg/Nm³dr)

De resultaten voor recovery (95,5%) en precisie (2,6%) zijn vergelijkbaar met de resultaten van de voorgaande validatietesten bij een gasconcentratie rond de emissiegrenswaarde (zie §5.2.1.2).

De absorptievloeistoffen van de twee impingers van staal 1 werden afzonderlijk geanalyseerd. 88,4% van de totaal gemeten concentratie werd teruggevonden in de eerste impinger, 11,6% in de tweede. Alhoewel nog een redelijk deel in de tweede impinger

gemeten wordt, wordt in het totaal 97,3% van de gegenereerde gasconcentratie teruggevonden zodat geen derde impinger vereist is. Deze resultaten zijn dus eveneens vergelijkbaar met vorige doorbraaktesten (§5.2.2.1).

Tussen stalen 1-2 en 7-8-13-14 werd de gasgeneratie tijdelijk gestopt. Daardoor is de aangemaakte concentratie niet meer juist hetzelfde voor de stalen 7-8-13 en 14 dan voor de stalen 1-2.

5.4 Interferentietesten

Op 15, 21/11/2002 en op 31/3/2003 werd de interferentie van volgende componenten op de spectrofotometrische analysemethode voor formaldehyde nagegaan:

- Een aantal andere aldehydes: acetaldehyde, furfural, Acroleïne, gluteraldehyde;
- Hexamethyleentetramine;
- Methanol
- Fenol

Fenol wordt getest omdat het de bedoeling is om de bemonsteringsmethode voor formaldehyde en fenol met water als absorbans bij metingen te combineren.

Methanol wordt getest omdat de vloeibare stockoplossing van formaldehyde die gebruikt wordt voor de gasgeneratie gestabiliseerd is met methanol.

Tabel 9 geeft een overzicht van de gemeten componenten en het % interferentie per component.

Tabel 9: Interferentie van enkele componenten bij de analysemethode

Component	Aangemaakte concentratie mg/1000 g oplossing	Respons uitgedrukt als mg/1000g formaldehyde	% van de component dat als formaldehyde gemeten wordt (= % interferentie)	Overeenkomstige concentratie van de component in mg/Nm ³ dr (*)
Acetaldehyde	15,3	0,21	1,4	20,4
Acetaldehyde	3,1	0,06	1,8	4,1
Furfural	11,8	0,01	0,05	15,7
Furfural	3,0	0,02	0,70	3,9
Acroleïne	16,4	0,17	1,1	21,9
Acroleïne	3,3	0,01	0,34	4,3
Gluteraldehyde	16,0	0,23	1,5	21,3
Gluteraldehyde	3,2	0,02	0,58	4,3
Hexamethyleen-tetramine	53,5	Onmiddellijk verkleuring buiten de ijklijn	-	-
Hexamethyleen-tetramine	3,2	1,2	38	-
Methanol (**)	280	0,08	0,03	-
Fenol	5	0	0	6,7
Fenol	50	0	0	66,7
Fenol	500	0	0	667

(*) de concentratie in oplossing wordt met een fictief aangezogen volume van 0,150 Nm³dr en een fictieve hoeveelheid absorptievloeistof van 200 g (100 ml per impinger) omgerekend naar een overeenkomstige concentratie in de gasstroom uitgedrukt in mg/Nm³dr. Het aangezogen volume komt overeen met een bemonsteringsduur van 30 minuten aan een bemonsteringsdebiet van ongeveer 5 l/min.

(**) methanol pa bevat ook sporen van formaldehyde

De berekening van de aangemaakte verdunning van methanol in water is gebaseerd op volgende redenering:

De oorspronkelijke formaldehyde-oplossing bevat:

37% formaldehyde
 max. 15% methanol ter stabilisatie
 52% water (=rest)

De verhouding formaldehyde/methanol in de oplossing bedraagt dus maximum 2,5. Indien een concentratie van 20 mg/Nm³dr formaldehyde gegenereerd wordt vanuit deze 37%-oplossing, dan zit er 2,5 keer minder methanol in de gegenereerde gasstroom dit wil zeggen 8,11 mg methanol per Nm³dr. Als dan een gasvolume van 0,400 Nm³dr aangezogen wordt (= maximum volume dat normaal zal bemonsterd worden), zal maximum 3,24 mg methanol bemonsterd worden in de twee impingers. Methanol is volledig oplosbaar in water, dus zal de methanol theoretisch volledig oplossen in het water van de eerste impinger. Indien ongeveer 100 g absorptievloeistof per impinger gebruikt wordt, zal de methanolconcentratie 3,24 mg/100 g zijn of 32,4 mg/1000 g. Bij de interferentietest werd een methanoloplossing van 280 mg/1000 g gebruikt, dit is dus

nog een sterkere concentratie dan de maximale concentratie van methanol die in de validatie-stalen aanwezig is.

Bij de methanoloplossing 280 mg/1000 g werd slechts 0,03% interferentie vastgesteld. De methanol die maximaal in een concentratie van 32,4 mg/1000 g aanwezig is in de absorptievloeistoffen van de validatie-stalen kan dus zeker geen interferentie op de analysemethode veroorzaakt hebben.

De interferenties van de andere geteste aldehydes bedraagt maximum 2%. Hexamethyleentetramine daarentegen vertoont wel een sterke interferentie: 38% bij een concentratie in oplossing van 3,2 mg/1000 g.

6 REFERENTIES

- [1] Formaldehyde
J. Frederic Walker
Third edition, 1964

- [2] Epa method 316
Sampling and Analysis for formaldehyde Emissions from Stationary Sources in the Mineral Wool and Wool Fiberglass industries

- [3] W. Swaans, R. Brabers
Validatie van de bemonstering van formaldehyde volgens EPA-methode 0011 en aansluitende HPLC analysemethode (DNPH methode)
Vito-rapport 2003/MIM/R/138, November 2003

- [4] Validatie van analysemethoden
<http://www.vito.be/milieu/milieumetingen8a2.htm>
CMA/5/B Ontwerp, september 2003

Raf De Fré
Projectcoördinator