

**VALIDATIE VAN DE BEMONSTERING EN
ANALYSE VAN CHLOOR VOLGENS EPA
METHOD 26 EN GEMODIFICEERDE
METHODE (VERVOLG)**

Resultaten validatietesten augustus-september 2004

W. Swaans, E. Damen, R. De Fré

Referentiewerk (L1511)

Met medewerking van:

**Vito: W. Aerts, R. Brabers, anorganisch labo
Tessenderlo Group-milieucontrolelaboratorium:
Ludo Verdegem**

Projectverantwoordelijke: R. De Fré

2005/MIM/R/009

Januari 2005

SAMENVATTING

In een voorgaande validatiestudie werden validaties van enkele chloorbemonsteringsmethodes uitgevoerd. Een van de methodes volgens EPA-methode 26 combineert de bemonstering van HCl in twee impingers gevuld met 0,1 N H₂SO₄ als absorptievloeistof met de bemonstering van chloor in twee daaropvolgende impingers gevuld met 0,1 N NaOH. Deze EPA-methode leverde bij de reeds uitgevoerde testen voor chloor goede terugvindingsrendementen op maar er werden praktische problemen vastgesteld bij de ionchromatografische analyse van de stalen in 0,1 N H₂SO₄. Daardoor zou een simultane bemonstering van HCl niet mogelijk zijn bij zeer lage HCl-concentraties. Een mogelijke oplossing voor dit probleem was een verlaging van de H₂SO₄-concentratie tot 0,01 N. Bij deze "gemodificeerde EPA-methode" werd echter verlies van chloor in de impingers met 0,01 N H₂SO₄ HCl-absorptievloeistof vastgesteld. Daarom werd in deze validatiestudie getracht om het chloorterugvindingsrendement in de NaOH-impingers bij de gemodificeerde EPA-methode te verbeteren door het purgeren van de opstelling met stikstof na de bemonstering.

De validatieresultaten van deze gemodificeerde methode met purgeren zijn in dit verslag opgenomen. Met behulp van het generatiesysteem van het referentielaboratorium werden gekende Cl₂-gasconcentraties aangemaakt. Volgende parameters werden bepaald:

- Juistheid (Recovery)
- Precisie (herhaalbaarheid)
- Bepalingsgrens

Een methode moet volgens Vlareem toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde van de te meten verontreinigende component. Voor bepaling van de recovery en de spreiding op herhaalmetingen onder dezelfde omstandigheden (=herhaalbaarheid) werden 3 verschillende gasconcentraties aangemaakt:

- $\pm 0,5 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (=0,1 x algemene emissiegrenswaarde voor chloor)
- $\pm 5 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (=algemene emissiegrenswaarde voor chloor)
- $\pm 15 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (=3 x algemene emissiegrenswaarde voor chloor)

Uit de resultaten blijkt dat bij de drie gegenereerde Cl₂-concentraties zelfs na 30 minuten purgeren Cl₂-verliezen van 6 tot 14% in de absorptievloeistof voor HCl (0,01 N H₂SO₄) optreden. Bij simultane bemonstering van HCl en Cl₂ betekent dit een overschatting van de HCl-concentratie en een onderschatting van de Cl₂-concentratie in de gasstroom. Daarom werden dezelfde validaties nogmaals uitgevoerd met de EPA-methode 26. Op analytisch vlak werden eveneens testen uitgevoerd om de analyse van onverdunde stalen in 0,1 N H₂SO₄ mogelijk te maken. De resultaten voor juistheid en precisie van de EPA-methode 26 met aansluitende ionchromatografische analysemethode zijn in volgende tabel opgenomen. Als vergelijkingsmethode werd telkens een simultane bemonstering in twee impingers met 0,1 N NaOH uitgevoerd.

Concentratie		EPA methode 26		Vergelijkingsmethode (2 imp met NaOH 0,1N)		
	Aanmaak- waarde mg Cl ₂ /Nm ³ dr	Precisie % rsd	Juistheid % recovery	Precisie % rsd	Juistheid % recovery	% verschil tussen recovery's van beide methodes
±0,1 x algemene EGW*	0,51	5,7	100	4,7	110	10
±algemene EGW*	4,4	1,5	94	1,2	102	8
± 3x algemene EGW*	14,6	0,51	95	2,4	98	3

De verliezen van chloor in de HCl-absorptievloeistof (0,1 N H₂SO₄) liggen bij de 3 gegenereerde Cl₂-concentraties binnen de 10%. Aangezien de gecombineerde fout op analyse en bemonstering eveneens in dergelijke grootte-orde kan liggen, levert deze methode dus aanvaardbare resultaten voor juistheid op. De precisie is zeer goed bij de twee hoogste concentratieniveaus en goed bij de laagste gegenereerde Cl₂-concentratie (0,51 mg/Nm³dr).

INHOUDSTABEL

SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	3
2 GASGENERATIE-OPSTELLING	3
2.1 Beschrijving opstelling	3
2.2 Meetonzekerheid op de chloorgasgeneratie	3
3 BEMONSTERINGSOPSTELLINGEN	3
3.1 Bemonsteringsopstelling volgens EPA method 26	3
3.2 Bemonsteringsopstelling volgens de gemodificeerde EPA method 26	3
3.3 Opstelling ter controle van de aanmaakwaarden	3
4 ANALYSEMETHODE	3
4.1 Ionchromatografie	3
4.2 ICP	3
5 VALIDATIEPARAMETERS	3
5.1 Juistheid	3
5.2 Precisie (herhaalbaarheid)	3
5.3 Bepalingsgrens	3
5.4 Doorbraak van HCl	3
6 GENERATIE- EN BEMONSTERINGSGEGEVENS	3
6.1 Generatiegegevens	3
6.2 Bemonsteringsgegevens	3
6.2.1 Bemonsteringen van een chloor-gasstroom	3
6.2.2 Bemonsteringen van een HCl-gasstroom	3
7 RESULTATEN	3
7.1 Resultaten juistheid en precisie van de chloorbemonstering en -analyse met de gemodificeerde EPA-methode	3
7.2 Resultaten juistheid en precisie van de chloorbemonstering en -analyse met de EPA-methode	3
7.3 Bepalingsgrens van de EPA-methode voor chloor	3
7.4 HCl-Doorbraaktesten bij de EPA-methode	3
8 CONCLUSIES	3
9 REFERENTIES	3

1 INLEIDING

In een vorige validatiestudie werden 3 bemonsteringsmethodes voor chloor in emissies onder laboratorium-omstandigheden getest bij gegenereerde chloorconcentraties rond de 5 en 15 mg/Nm³dr:

- ✓ VDI 3488 Blatt 2-Messen der chlorkonzentration (Bromid-Jodid-Verfahren)
- ✓ EPA method 26-Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources non-isokinetic method
- ✓ De EPA methode gemodificeerd (gebruik van 0,01 N in plaats van 0,1 N H₂SO₄ in de eerste twee impingers)

De resultaten van deze validatie-experimenten zijn reeds weergegeven in rapport 2004/MIM/R/65.

De norm VDI 3488 Blatt 2 is volgens het toepassingsgebied bruikbaar van 0,7 tot 250 mg Cl₂/m³. Uit de validatietesten bleek dat de resultaten goed waren bij een concentratie van 12,7 mg Cl₂/Nm³dr, maar dat bij een chloorconcentratie van 4,94 mg Cl₂/Nm³dr een gemiddeld te lage recovery (79%) en onreproduceerbare resultaten bekomen werden. Er werd dan besloten om geen verdere validaties van deze methode bij een nog lagere concentratie meer uit te voeren.

De EPA methode kan gebruikt worden voor een simultane bemonstering van gasvormig HCl en chloor: HCl wordt eerst in twee impingers met 0,1 N H₂SO₄ geabsorbeerd, chloor in twee volgende impingers gevuld met 0,1 N NaOH. Het waterstofhalide HCl is oplosbaar in de zure oplossing en vormt daar chloride-ionen (Cl⁻). Halogenen zoals chloor hebben een zeer lage oplosbaarheid in de zure oplossing en worden doorgelaten. In de basische oplossing wordt chloor gehydrolyseerd tot een proton (H⁺), een halide-ion (Cl⁻) en HClO. Na de bemonstering wordt natriumthiosulfaat in overmaat aan de basische oplossing toegevoegd zodat uit het gevormde HClO een tweede chloride-ion ontstaat. Uit elke molecule chloorgas worden dus in het totaal twee chloride-ionen gevormd.

Aangezien de 0,1 N H₂SO₄-stalen zonder verdere staalbehandeling of verdunning slecht analyseerbaar bleken te zijn met ionchromatografie, werd simultaan bemonsterd met een tweede bemonsteringstrein waarbij de zwavelzuurconcentratie in de eerste twee impingers werd verlaagd tot 0,01 N in plaats van 0,1 N. De vermindering van de zuurconcentratie werd dus enkel doorgevoerd omwille van de analysemethode.

De recoveries van chloor in de impingers met NaOH 0,1 N worden nog eens samengevat in tabel 1.

Tabel 1: Vergelijking resultaten EPA methode 26 en gemodificeerde EPA methode (chloorvalidatie 2003)

Gegeneerde chloorconcentratie	Bemonstering	% recovery in de 2 impingers met NaOH 0,1 N
EPA methode 26: 2 impingers met 0,1 N H₂SO₄ - 2 impingers met 0,1 N NaOH		
12,7 mg/Nm ³ dr	1	94,5
	2	92,2
	3	92,2
	4	100,0
	Gem	94,7
	Stdev	3,7
	% rsd	3,9
Gemodificeerde EPA methode 26: 2 impingers met 0,01 N H₂SO₄ - 2 impingers met 0,1 N NaOH		
12,7 mg/Nm ³ dr	1	91,3
	2	85,0
	3	83,5
	4	89,8
	5	87,4
	Gem	87,4
	Stdev	3,2
	% rsd	3,7
EPA methode 26: 2 impingers met 0,1 N H₂SO₄ - 2 impingers met 0,1 N NaOH		
4,94 mg/Nm ³ dr	1	88,9
	Gem	88,9
	Stdev	-
	% rsd	-
Gemodificeerde EPA methode 26: 2 impingers met 0,01 N H₂SO₄ - 2 impingers met 0,1 N NaOH		
4,94 mg/Nm ³ dr	1	82,5
	2	84,3
	3	89,6
	4	89,5
	5	93,7
	Gem	87,9
	Stdev	4,5
	% rsd	5,1

Uit deze tabel blijkt dat een vermindering van de zwavelzuurconcentratie bij de hoogste chloorconcentratie duidelijk leidt tot een daling van de recovery van chloor in de impingers met NaOH 0,1 N. Door de verlaging van de H₂SO₄-concentratie in de impingers vóór de impingers met NaOH 0,1 N worden de halogenen namelijk beter oplosbaar in de zwavelzuuroplossing. Bij de lagere concentratie van 4,94 mg Cl₂/Nm³dr werd slechts één bemonstering uitgevoerd met de EPA methode 26 wat te weinig is om een uitspraak over de vergelijkbaarheid van de methodes te kunnen doen. Een minimum van 6 herhaalmetingen per methode is aangewezen.

Samengevat werden bij vorige validatietesten dus volgende problemen vastgesteld:

- HCl-Stalen in 0,1 N H₂SO₄ (EPA methode 26) kunnen niet onverdund en zonder verdere staalbehandeling geanalyseerd worden met ionchromatografie; de verdunning moet minimum 1/10 bedragen.
- Bij gebruik van 0,01 N H₂SO₄ in plaats van 0,1 N H₂SO₄ bij de EPA methode, moeten de stalen niet verder verdund worden wat de bepalingsgrens van de methode verlaagd, maar in dat geval blijft chloor achter in de zwavelzuurimpingers.

In dit rapport werden eerst verdere validatietesten uitgevoerd waarbij de invloed van het purgeren van de opstelling na de bemonstering bij gebruik van de gemodificeerde EPA methode 26 (met 0,01 N H₂SO₄) op het rendement werd nagegaan. Chloor dat in de zwavelzuurimpingers is achtergebleven kan door purgeren nl. mogelijk overgezet worden naar de NaOH impingers.

Een methode moet volgens Vlareem toepasbaar zijn van 0,1 keer tot 3 keer de emissiegrenswaarde. In het geval van chloor waarvoor een algemene emissiegrenswaarde van 5 mg/Nm³dr van toepassing is, moet de methode dus bruikbaar zijn vanaf 0,5 tot 15 mg/Nm³dr chloor. Er werden testen uitgevoerd bij benaderende concentraties van 0,5 mg/Nm³dr, 5 mg/Nm³dr en 15 mg/Nm³dr.

Aangezien het purgeren van de opstelling na bemonstering geen rendementsverbetering tot gevolg had werden dezelfde validatietesten nogmaals uitgevoerd met de EPA methode zonder modificaties en werd het ionchromatografisch analyseprobleem van de stalen in H₂SO₄ 0,1 N verder onderzocht om een simultane bemonstering met HCl toch mogelijk te maken.

Het volledig uitgevoerde validatieprogramma is opgenomen in Tabel 2.

Tabel 2: Validatieprogramma chloor-bemonsteringsmethodes

Gegenereerde Cl ₂ -concentratie	Methode	
	Gemodificeerde EPA methode 26 met purgeren van H ₂ SO ₄ -impingers	Bemonstering in twee impingers met 0,1 N NaOH*
	aantal bemonsteringen	
± 15 mg Cl ₂ /Nm ³ dr	7	7
± 5 mg Cl ₂ /Nm ³ dr	8	8
± 0,5 mg Cl ₂ /Nm ³ dr	6	6
	aantal bemonsteringen	
	aantal bemonsteringen	
Gegenereerde Cl ₂ -concentratie	EPA methode 26 (zonder afwijkingen)	Bemonstering in twee impingers met 0,1 N NaOH*
	aantal bemonsteringen	
± 15 mg Cl ₂ /Nm ³ dr	6	6
± 5 mg Cl ₂ /Nm ³ dr	7	7
± 0,5 mg Cl ₂ /Nm ³ dr	6	6

* deze bemonsteringsmethode wordt simultaan toegepast als bijkomende controle op de generatie en zou in principe een rendement rond de 100% voor chloor moeten opleveren;

2 GASGENERATIE-OPSTELLING

2.1 Beschrijving opstelling

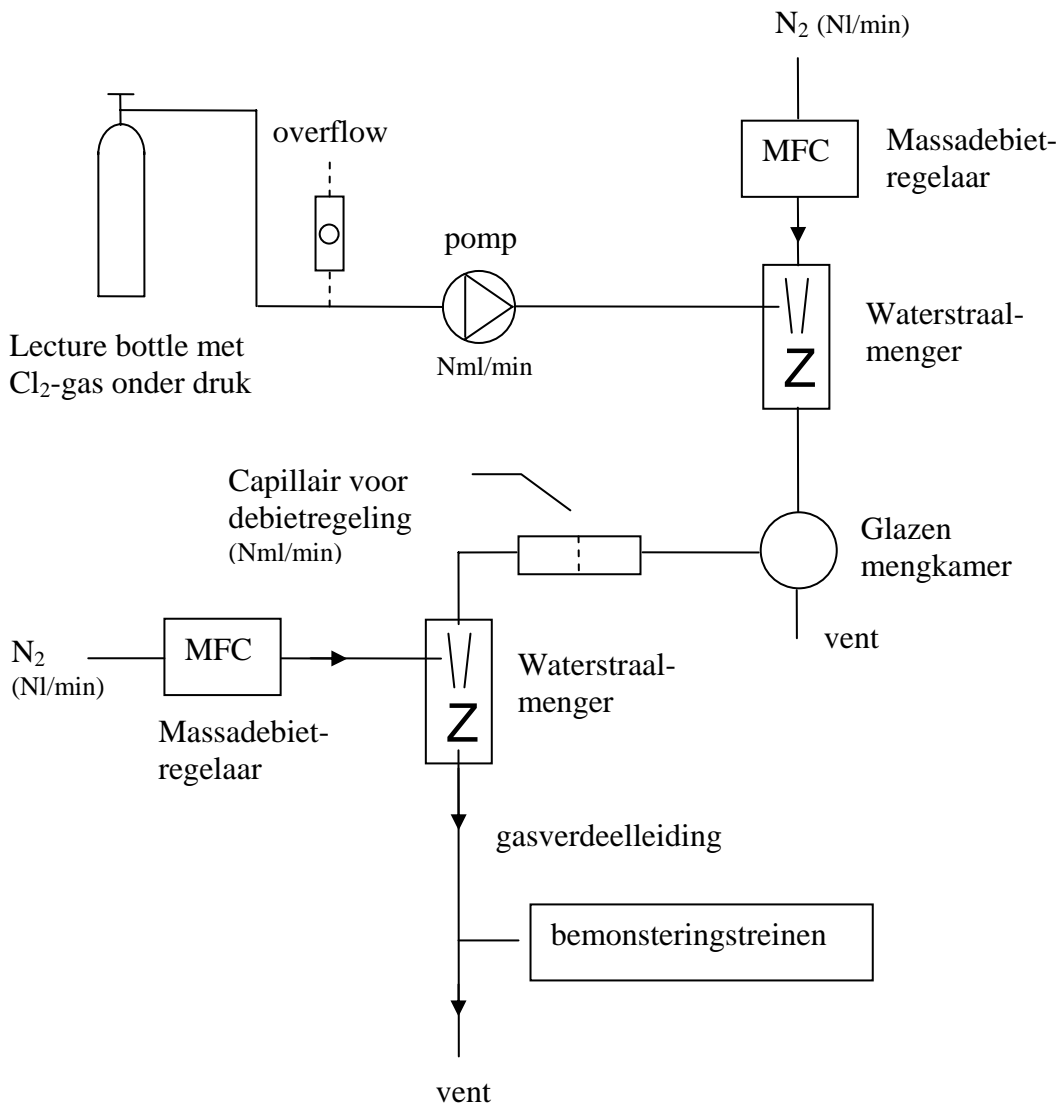
Chloorgas wordt gegenereerd vanuit een lecture bottle gevuld met chloor onder druk (=met een deel vloeistof). Het debiet aan zuiver gasvormig chloor wordt met een pomp geregeld. De pomp wordt ten opzichte van een Drycaltmeter (MIE-ILU-280) met lucht gekalibreerd aangezien het met de pomp geleverde chloordebiet gelijk is aan het luchtdebiet.

Het 100%-chloorgas dat gegenereerd wordt vanuit de lecture bottle wordt in twee stappen met stikstof verdund. De stikstofdebieten worden gekalibreerd met een Drycaltmeter of met een Bell-prover van het merk Sierra, type MPB 20 (MIE-ILU-319). Dit toestel bestaat uit een roestvrij stalen cilinder van 600 l die in een oliegevulde kamer wordt ondergedompeld. Wanneer het gas de bell-prover binnenkomt wordt de cilinder verplaatst. De cilinder wordt hierbij in evenwicht gehouden door twee tegengewichten die aan kettingen zijn opgehangen. Aan de bovenkant van de cilinder is een metalen draad bevestigd die verbonden is met een lineair optisch encodersysteem dat de positie van de cilinder en zijn verplaatsing ten gevolge van de binnenkomende gasstroom meet. Het capillair voor regeling van het debiet chloorgas dat uit de glazen mengkamer verder wordt verdund, wordt eveneens met een Drycaltmeter gekalibreerd.

Na de twee verdunningsstappen komt het gegenereerde gas terecht in een glazen gasverdeelleiding. De bemonsteringsopstellingen worden aan deze gasverdeelleiding aangesloten. De generatiegegevens zijn weergegeven in Tabel 5 onder §6.1.

Figuur 1 geeft de schematische voorstelling van het generatiesysteem voor chloor.

Voor generatie van HCl-gasmengsels bij doorbraaktesten wordt vertrokken vanuit een gasfles met 1% HCl. Zowel het HCl-debiet als het debiet aan verdunningsgas (N_2) worden met een massadebietregelaar gedoseerd.



Figuur 1: Generatiesysteem voor chloorgas

2.2 Meetonzekerheid op de chloorgasgeneratie

De gegenereerde chloorgasconcentratie in ppm wordt met volgende formules berekend:

Na verdunningsstap 1 (verdunning vanuit 100% Cl₂):

$$\text{Conc1} = 1000000 \times \frac{\text{pompedbiet (NI/min)}}{\text{pompedbiet (NI/min)} + \text{N}_2 \text{ - debiet1 (NI/min)}}$$

Na verdunningsstap 2:

$$\text{Conc2} = \text{conc1} \times \frac{\text{debiet capillair (NI/min)}}{\text{debiet capillair (NI/min)} + \text{N}_2 \text{ - debiet2 (NI/min)}}$$

Het pompdebiet, het debiet van het capillair en het stikstofdebiet in de eerste verdunningsstap worden gekalibreerd met een Drycaltmeter. Het stikstofdebiet in de tweede verdunningsstap wordt gekalibreerd met de Bell-prover. Deze beide kalibratie-instrumenten zijn herleidbaar naar nationale standaarden en de standaardfout (1s-niveau) op beide instrumenten werd in meetonzekerheidsdossiers bepaald:

Drycaltmeter: 1,2% (herleidbaar naar de kwikringmeter)

Bell-prover: 0,2% (primaire standaard)

Met volgende foutenpropagatieregels kan de gecombineerde standaardfout op de gegenereerde chloorgeneratie berekend worden:

$$\left. \begin{array}{l} Z = A+B \\ Z = A-B \end{array} \right\} \Rightarrow u(Z)^2 = u(A)^2 + u(B)^2$$

$$\left. \begin{array}{l} Z = A/B \\ Z = A \cdot B \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{u(Z)}{Z} \right)^2 = \left(\frac{u(A)}{A} \right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B} \right)^2$$

$$Z = a \cdot A \quad \text{met } a = \text{foutloze constante} \Rightarrow u(Z) = a \times u(A)$$

De gecombineerde standaardonzekerheid op de gegenereerde concentratie in ppm bedraagt 2,1% (1s-niveau). De meetonzekerheid op het 95% betrouwbaarheidsniveau (2s) is dan gelijk aan 4,2%. In deze meetonzekerheid wordt uitgegaan van de veronderstelling dat er geen fouten ten gevolge van een niet-homogene menging en gasverliezen in het gasgeneratiesysteem optreden.

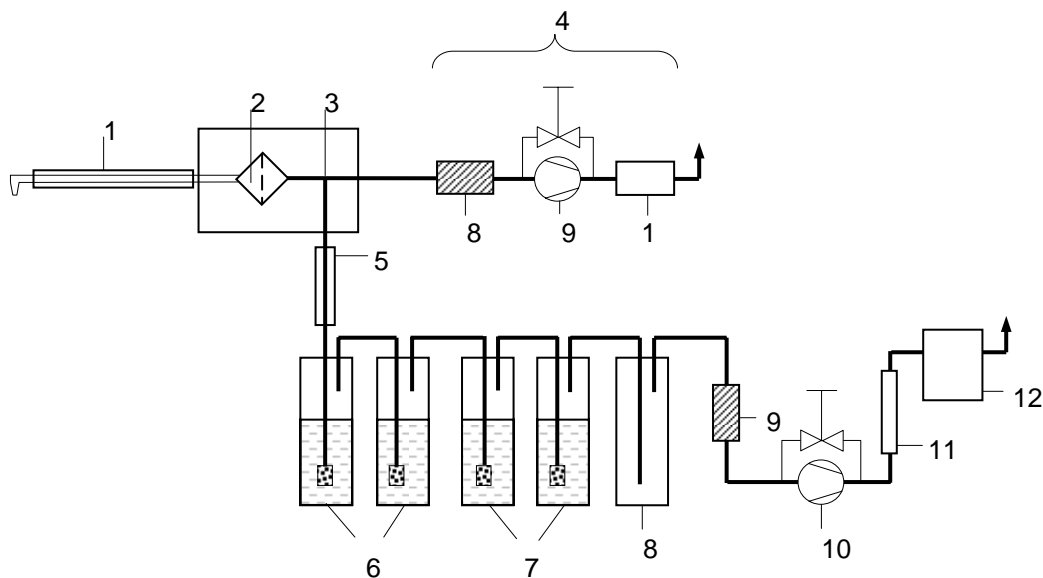
3 BEMONSTERINGSOPSTELLINGEN

De verschillende bemonsteringsopstellingen die in deze validatie-studie worden gebruikt, zijn beschreven onder §3.1 tot en met §3.3.

3.1 Bemonsteringsopstelling volgens EPA method 26

De norm EPA methode 26 voor niet-isokinetische bemonstering van HCl en Cl₂ schrijft voor dat de bemonsteringssonde en filter verwarmd moeten worden zijn om condensatie te vermijden. De temperatuur volgens deze norm moet minstens 20°C hoger ingesteld worden dan de gastemperatuur en tenminste 120°C bedragen. Volgens de EN 1911 voor de bemonstering van HCl in een gasstroom moet de temperatuur tenminste 150 °C bedragen. In de praktijk wordt dus ook een temperatuur van 150°C bij toepassing van de EPA-methode gehanteerd.

De opstelling voor de niet-isokinetische bemonstering van HCl en Cl₂ wordt weergegeven op onderstaande figuur.



1. nozzle en verwarmde bemonsteringssonde
2. verwarmde filter
3. verwarmd T-stuk
4. hoofdstroom
5. verwarmde leiding
6. wasflessen gevuld met ±50 ml 0,1 N H₂SO₄ (HCl-bepaling in de gasstroom)
7. wasflessen gevuld met ±50 ml 0,1 N NaOH (Cl₂-bepaling in de gasstroom)
8. veiligheidsfles (optioneel)
9. droger (optioneel)
10. pomp
11. debietsmeter
12. gasteller

Figuur 2: Opstelling voor de niet-isokinetische bemonstering van Cl₂ (en HCl) in een gasstroom volgens EPA method 26

Chloorgas wordt aangezogen met een verwarmde sonde, twee ijsgekoelde impingers met H_2SO_4 0,1 N (of 0,01 N), twee ijsgekoelde impingers met NaOH 0,1 N, en een Tecora aanzuigeenheid bestaande uit pomp en gasteller. De filter bevindt zich in een verwarmd filterhuis op 150°C.

Na de bemonstering worden de inhoud van de eerste twee en de laatste twee impingers afzonderlijk opgevangen in twee staalnamepotten. Aan de NaOH-oplossing wordt vervolgens natriumthiosulfaat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) toegevoegd om het aanwezige HClO naar chloride-ionen (Cl^-) om te zetten. De stalen worden in het laboratorium met behulp van ionenchromatografie geanalyseerd.

De opstelling die hier gebruikt wordt voor validatie van de bemonstering in het referentielaboratorium bevat geen aanzuigsonde met filter, maar een teflonleiding naar de impingers (het is 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 wordt ingesteld op ± 5 l/min en er werd gedurende 60 minuten bemonsterd. De aangezogen volumes in de validatie-experimenten lagen rond 0,300 Nm^3 .

3.2 Bemonsteringsopstelling volgens de gemodificeerde EPA method 26

Deze bemonsteringsopstelling is nagenoeg identiek aan de opstelling beschreven onder §3.1. In plaats van een 0,1 N H_2SO_4 -oplossing wordt hier echter een 0,01 N H_2SO_4 -oplossing in de eerste twee impingers gebruikt.

3.3 Opstelling ter controle van de aanmaakwaarden

Om te bepalen hoeveel chloor bij de EPA-methode of de gemodificeerde EPA-methode achterblijft in de zwavelzuurimpingers, wordt telkens een simultane bemonstering met een opstelling zonder zwavelzuurimpingers uitgevoerd. De bemonstering van chloor vindt bij deze opstelling dus rechtstreeks plaats in twee impingers met 0,1 N NaOH. Op deze manier wordt eveneens een bijkomende controle op de chloorgeneratie bekomen.

4 ANALYSEMETHODE

De EPA methode 26 schrijft analyse van de NaOH en H₂SO₄-stalen met ionchromatografie voor. De methode die door Vito wordt toegepast is beschreven onder §4.1. Ter vergelijking werden bovendien een aantal stalen eveneens met ICP-AES geanalyseerd. Deze methode wordt in het kort onder §4.2 beschreven.

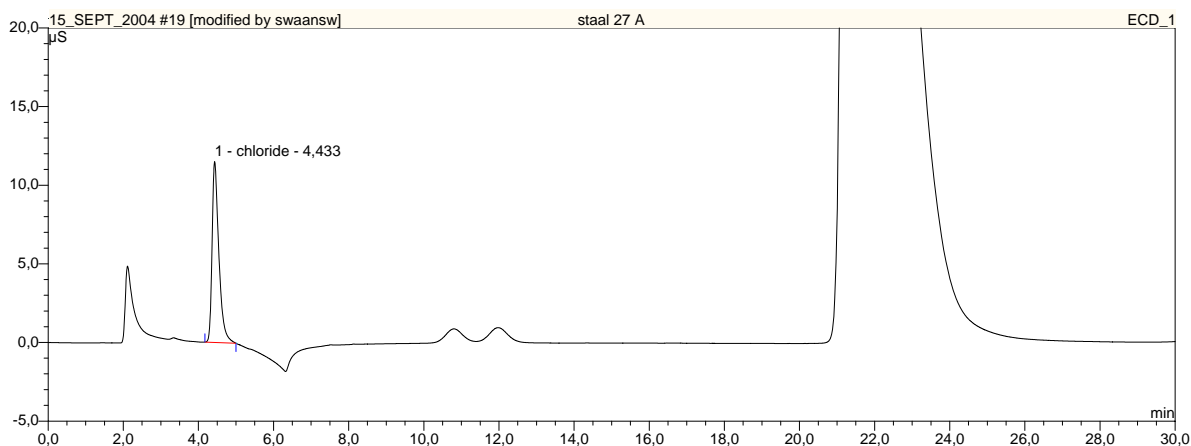
4.1 Ionchromatografie

De chlorideconcentraties in de NaOH-stalen werden met ionchromatografie bepaald. Alle analyses werden uitgevoerd met een Dionex DX-120 ionchromatograaf met AS40 automatische sampler. De ionchromatografische condities zijn weergegeven in Tabel 3.

Tabel 3: Ionchromatografische condities Vito

Ionchromatograaf	Dionex DX-120
Beschermingskolom	Dionex AG14A
Scheidingskolom	Dionex AS14A
Suppressor	ASRS-ultra II
Eluens	8,0 mM Na ₂ CO ₃ /1,0 mM NaHCO ₃
Flow	1,00 ml/min
Injectievolume	25 µl
Staalvoorbereiding stalen in NaOH 0,1 N	Niet noodzakelijk (eventueel verdunnen)
Stalen in H ₂ SO ₄ 0,01 N	Niet noodzakelijk (eventueel verdunnen)
Stalen in H ₂ SO ₄ 0,1 N	Minstens 1/10 verdunnen of neutraliseren met NaOH

Figuur 3 geeft een typisch chromatogram van de analyse van een NaOH-staal op de AS14A-kolom bij gebruik van een 25 µl-injectieloop en de condities vermeld in Tabel 3.



Figuur 3: Typisch chromatogram van een onverdund staal in NaOH 0,1 N op de AS14A-kolom

Bij analyse van H₂SO₄-stalen en/of H₂SO₄-standaarden op de Dionex AG14A beschermingskolom + AS14A-scheidingskolom traden volgende problemen op:

- Bij gebruik van een injectieloop van 125 µl komt bij de niet voorbehandelde, onverdunde 0,01 N H₂SO₄-stalen een gesplittede piek ter hoogte van de retentietijd voor chloride voor; bij verlaging van het injectievolume tot 25 µl werd dit probleem verholpen.
- Rechtstreekse injectie van onbehandelde en niet verdunde H₂SO₄ 0,1 N stalen of standaarden leveren slechte chromatografie op zowel bij injectie van 25 µl als van 125 µl;

Omdat het niet duidelijk was of andere laboratoria gelijkaardige analytische problemen kenden bij dergelijke stalen, werden een aantal stalen uitgewisseld met het milieucontrolelaboratorium van de Tessenderlo Group die reeds een ruime ervaring met chloor hebben. Dit milieucontrolelaboratorium leverde bovendien een AS12A scheidingskolom en AG12A beschermingskolom die nog een iets betere chromatografie opleverde voor deze toepassing.

Een kort overzicht van de analytische problemen die zich voorgedaan hebben en van een aantal testen die werden uitgevoerd alsook de chromatogrammen van de stalen die door verschillende laboratoria geanalyseerd werden, zijn in bijlage II opgenomen.

De voornaamste conclusies uit dit onderzoek zijn:

- Voor analyse van stalen in 0,1 N NaOH en 0,01 N of 0,1 N H₂SO₄ leverde de Dionex AS12A-kolom net iets betere chromatogrammen op dan de Dionex AS14A-kolom. Beiden kunnen voor deze toepassing gebruikt worden, maar de AS12A wordt dus aanbevolen.
- Bij gebruik van een kleine injectieloop (25 µl) kunnen de 0,01 N H₂SO₄ stalen en de NaOH 0,1 N stalen zonder voorbehandeling en onverdund geïnjecteerd worden;
- Stalen in 0,1 N H₂SO₄ moeten voorbehandeld of verdund worden. De voorbehandeling bestaat uit de neutralisatie van H₂SO₄ met NaOH en wordt toegepast indien zeer lage HCl-concentraties in de gasstroom verwacht worden en een verdunning van de stalen dus niet aangewezen is.

**Tabel 4: Typische condities voor de AS12A-kolom
(bron: Tessenderlo Group-milieucontrolelaboratorium)**

Ionchromatograaf	Dionex DX-120
Beschermingskolom	Dionex AG12A
Scheidingskolom	Dionex AS12A
Suppressor	ASRS
Eluens	2,1 mM Na ₂ CO ₃ /0,8 mM NaHCO ₃
Flow	1,5 ml/min
Injectievolume	25 µl
Staalvoorbereiding stalen in NaOH 0,1 N	Niet noodzakelijk
Stalen in H ₂ SO ₄ 0,01 N	Niet noodzakelijk
Stalen in H ₂ SO ₄ 0,1 N	Verdunning 1/5 of neutralisatie met NaOH

In bijlage II zijn eveneens chromatogrammen opgenomen van analyse van stalen op de Dionex AG12A/AS12A kolommen.

4.2 ICP

De metingen van het gehalte totaal chloor (Cl) met ICP-AES werden uitgevoerd met een IRIS Intrepid XUV (Thermo Electron) spectrometer. Dit systeem is zodanig uitgerust dat in het laag UV-gebied kan gemeten worden. Gedurende heel de meting werd het proces afgeschermd van zuurstof omdat zuurstof straling van het UV-gebied kan absorberen. De analyses werden bij volgende golflengte uitgevoerd:

- Cl: 134,724 nm (meetgebied: 1 – 50 mg/l)

De standaarden werden aangemaakt in 0,1 N NaOH.

Met deze analysetechniek worden alle verbindingen waarin het chemische element "Cl" zit gemeten. Voor metingen in de praktijk is deze analysetechniek duur en weinig courant.

5 VALIDATIEPARAMETERS

5.1 Juistheid

Juistheid is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een reeks meetwaarden en de aanvaarde referentiewaarde. Om de juistheid van de analysemethode te bepalen wordt deze in zesvoud toegepast op de referentiesubstantie. De juistheid wordt uitgedrukt als % afwijking ten opzichte van de referentiewaarde:

$$\% \text{ afwijking} = \frac{\bar{X} - X_r}{X_r} \times 100$$

met \bar{X} : gemiddelde waarde per concentratieniveau
 X_r : referentiewaarde

Met de term terugvinding (Eng: recovery) wordt de fractie van de meetcomponent bedoeld die bij analyse wordt teruggevonden. In dit verslag zal de recovery gebruikt worden:

$$\text{Recovery}(\%) = \frac{\text{mg Cl}_2/\text{Nm}^3 \text{ gemeten}}{\text{mg Cl}_2/\text{Nm}^3 \text{ aangemaakt}} \times 100$$

De juistheid van de methode werd getest op drie verschillende concentratieniveaus:

- bij 0,1 x de algemene emissiegrenswaarde (EGW) voor chloor ($\pm 0,5 \text{ mg/Nm}^3$)
- bij de algemene EGW voor chloor ($\pm 5 \text{ mg/Nm}^3$)
- bij 3x de algemene EGW voor chloor (15 mg/Nm^3).

5.2 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 5.1 afgeleid worden.

De standaardafwijking op de 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 meetwaarden

Het kwadraat van de standaardafwijking (s^2) is de variantie.
De relatieve standaardafwijking of variatiecoëfficiënt wordt vervolgens gedefinieerd als:

$$\text{Rsd} = \frac{s}{\bar{X}}$$

De relatieve standaardafwijking wordt dikwijls in % uitgedrukt:

$$\text{Rsd (\%)} = \text{Rsd} \times 100$$

5.3 Bepalingsgrens

De bepalinggrens 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.

5.4 Doorbraak van HCl

Bij de opstellingen waarbij eerst HCl in H_2SO_4 geabsorbeerd wordt en vervolgens chloor in NaOH, wordt de eventuele doorbraak van HCl getest. Hiervoor worden verschillende hoge HCl-concentraties gegenereerd. Bij deze testen werd geen chloorgas aangemaakt.

6 GENERATIE- EN BEMONSTERINGSGEGEVENS

6.1 Generatiegegevens

Tabel 5 geeft de verschillende instellingen voor de chloorgeneratie alsook de gegenereerde chloorconcentraties. In Tabel 6 zijn de gegevens van de HCl-generatie opgenomen.

Tabel 5: Instellingen chloorgeneratie

Datum	Verdunningsstap 1		Cl ₂ -conc in glazen mengkamer	Verdunningsstap 2		Cl ₂ -conc in de verdeelleiding		P atm mbar
	Nl/min N ₂	Nml/min pomp Cl ₂		Nml/min capillair	Nl/min N ₂	ppm Cl ₂	mg/Nm ³ Cl ₂	
23/8/04 8u55 14h50	6,45	5,42	839	148	89,6	1,38	4,39	1013,32
	6,47	5,39	832	148	89,9	1,37	<u>4,35</u> 4,37	1010,41
24/8/04 9h10 15h50	6,45	5,38	834	149	89,9	1,38	4,36	1006,01
	6,46	5,36	828	148	89,8	1,37	<u>4,33</u> 4,35	1005,01
25/8/04 8h09 14h45	10,0	5,28	526	706	79,8	4,61	14,6	1004,17
	10,0	5,30	528	704	79,8	4,61	<u>14,6</u> 14,6	1003,21
26/8/04 7h50 13h15	10,0	5,23	523	704	80,5	4,53	14,4	1008,88
	10,0	5,29	527	708	79,9	4,63	<u>14,7</u> 14,5	1012,00
27/8/04 8h25 10h35	10,87	5,27	525	710	80,6	4,58	14,5	1009,92
	10,85	5,25	525	707	79,8	4,61	<u>14,6</u> 14,6	1009,52
1/9/04 8h35 16h25	38,1	5,33	140	147	129	0,16	0,50	1015,32
	37,9	5,32	140	149	129	0,16	<u>0,51</u> 0,51	1014,26
2/9/04 8h27 17h00	6,46	5,21	805	149	80,2	1,49	4,73	1014,85
	6,51	5,21	800	149	79,9	1,49	<u>4,72</u> 4,72	1014,20
3/9/04 8h15 15h02	10,1	5,37	533	703	79,8	4,65	14,7	1017,90
	10,1	5,33	527	708	80,0	4,62	<u>14,7</u> 14,7	1020,50

Tabel 6: Instellingen HCl-generatie

Datum	Concentratie HCl gasfles (ppm)	Debiet MFC HCl Nml/min	Debiet verdunningsgas NI/min (N ₂)	HCl-concentratie in ppm	HCl-concentratie in mg/Nm ³ dr	P atm mbar
6/9/04 8u40 10h30	10030	479 473	25,2 25,0	187,5 185,9	305,5 <u>302,9</u> 304,2	1022,66 1022,73
6/9/04 10h40 12h01	10030	153 154	25,0 25,0	61,1 61,3	99,5 <u>99,9</u> 99,7	1022,84 1022,88
6/9/04 12h10 14h20	10030	156 158	83,9 82,9	18,6 19,1	30,3 <u>31,2</u> 30,7	1026,62 1026,68

6.2 Bemonsteringsgegevens

6.2.1 Bemonsteringen van een chloor-gasstroom

Van 23/8/04 tot en met 01/09/04 werden bemonsteringen van gasstromen met drie verschillende Cl₂-concentraties met de gemodificeerde EPA-methode uitgevoerd. Aangezien uit de resultaten bleek dat ook na purgeren nog steeds verlies van Cl₂ in de 0,01 N H₂SO₄-impingers plaatsvond, werden dezelfde bemonsteringen van 1/9/04 tot en met 3/9/04 nog eens herhaald met de EPA-methode. Bij alle bemonsteringen werd een simultane trein met 2 impingers met NaOH 0,1 N opgesteld om het % verlies van Cl₂ in de H₂SO₄-impingers bij de EPA-methode na te gaan. Tabel 7 geeft een overzicht van alle uitgevoerde bemonsteringen.

Tabel 7: Overzicht van de simultaan uitgevoerde bemonsteringen bij generatie van verschillende chloorconcentraties

Datum	Cl ₂ -conc. mg/Nm ³ dr	Bemonsteringsopstellingen	Aantal bemonsteringen
23/8/04	4,37	1) 2 imp met 0,01 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH*	3
		2) 2 imp met 0,1 N NaOH	3
24/8/04	4,35	1) 2 imp met 0,01 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH*	5
		2) 2 imp met 0,1 N NaOH	5
25/8/04	14,6	1) 2 imp met 0,01 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH*	3
		2) 2 imp met 0,1 N NaOH	3
26/8/04	14,5	1) 2 imp met 0,01 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH*	3
		2) 2 imp met 0,1 N NaOH	3
27/8/04	14,6	1) 2 imp met 0,01 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH*	1
		2) 2 imp met 0,1 N NaOH	1
01/09/04	0,51	1) 2 imp met 0,01 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH*	6
		2) 2 imp met 0,1 N NaOH	6
		3) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH (=EPA)	6
02/09/04	4,72	1) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH (=EPA)	7
		2) 2 imp met 0,1 N NaOH	7
03/09/04	14,7	1) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH (=EPA)	6
		2) 2 imp met 0,1 N NaOH	6

* gemodificeerde EPA-methode: i.p.v. 0,1 N H₂SO₄ zoals voorgeschreven door EPA methode 26 wordt 0,01 N H₂SO₄ in de eerste twee impingers gebruikt met als doel de analyse te vergemakkelijken; na de bemonstering wordt de opstelling nog 30 minuten gepurgeerd met een stikstofstroom aan een debiet van 5 l/min.

6.2.2 Bemonsteringen van een HCl-gasstroom

Tabel 8 geeft een overzicht van de bemonsteringen die werden uitgevoerd om de doorbraak van HCl naar de NaOH-impingers na te gaan bij gebruik van de EPA methode 26 als bemonsteringsmethode. In twee opstellingen werden de impingers met 0,1 N NaOH absorptie-oplossing vervangen door impingers met ultrapuur water (UPW) omdat HCl zeker goed in water absorbeert.

Tabel 8: Overzicht van de simultaan uitgevoerde bemonsteringen bij generatie van verschillende HCl-concentraties

Datum	HCl-conc. mg/Nm ³ dr	Bemonsteringsopstellingen	Aantal bemonsteringe n
06/09/04	304,2	1) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met UPW 2) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met UPW 3) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH (=EPA)	1 1 1
06/09/04	99,7	1) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met UPW 2) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met UPW 3) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH (=EPA)	1 1 1
06/09/04	30,7	1) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met UPW 2) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met UPW 3) 2 imp met 0,1 N H ₂ SO ₄ -2 imp met 0,1 N NaOH (=EPA)	1 1 1

imp= impingers

7 RESULTATEN

7.1 Resultaten juistheid en precisie van de chloorbemonstering en -analyse met de gemodificeerde EPA-methode

In Tabel 9, Tabel 11 en Tabel 13 zijn de resultaten opgenomen van de bemonsteringen die bij de 3 verschillende Cl₂-concentraties werden uitgevoerd met de gemodificeerde EPA-methode gevolgd door een ionchromatografische analyse van de NaOH-absorptievloeistoffen. Ter controle van de ionchromatografische analyses, werden alle stalen eveneens met ICP-AES gemeten. Deze resultaten zijn weergegeven in Tabel 10, Tabel 12 en Tabel 14.

Tabel 9: IC-analyseresultaten van de bemonsteringen van een gasstroom met 4,4 mg Cl₂/Nm³dr uitgevoerd op 23-24/8/2004

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptievloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 1: 2 impingers met 0,01N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH						
Na bemonstering wordt de trein nog 30 minuten gepurgeerd met N₂ (debiet 5 l/min)						
1	1B	299,9	135,49	1/10	3,60	82
2	2B	274,3	134,45	1/10	3,68	84
3	3B	273,4	140,00	1/10	3,77	86
4	4B	275,6	142,95	1/10	3,80	87
5	5B	274,3	151,23	1/10	3,76	86
6	6B	273,7	129,82	1/10	3,67	84
7	7B	273,8	128,46	1/10	3,75	86
8	8B	273,4	117,4	1/10	3,65	84
				Gem	3,71	85
				Stdev	0,07	1,7
				Rsd (%)	1,9	2,0
Trein 2: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
1	1C	290,4	127,20	1/10	4,20	96
2	2C	273,4	135,45	1/10	4,18	96
3	3C	272,3	138,69	1/10	4,56	104
4	4C	274,3	142,42	1/10	4,28	98
5	5C	272,6	150,74	1/10	4,25	98
6	6C	271,9	156,56	1/10	4,02	92
7	7C	271,9	136,93	1/10	4,10	94
8	8C	271,7	133,53	1/10	4,16	96
				Gem	4,22	97
				Stdev	0,16	3,5
				Rsd (%)	3,8	3,7

* twee impingers met NaOH 0,1 N worden samengevoegd tot 1 staal

Tabel 10: ICP-analyseresultaten van de bemonsteringen van een gasstroom met 4,4 mg Cl₂/Nm³dr uitgevoerd op 23-24/8/2004

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptie-vloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 1: 2 impingers met 0,01N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH						
Na bemonstering wordt de trein nog 30 minuten gepurgeerd met N₂ (debiet 5 l/min)						
1	1B	299,9	135,49	-	3,75	86
2	2B	274,3	134,45	-	3,97	91
3	3B	273,4	140,00	-	4,10	94
4	4B	275,6	142,95	-	3,84	88
5	5B	274,3	151,23	-	3,91	90
6	6B	273,7	129,82	-	3,94	91
7	7B	273,8	128,46	-	3,75	86
8	8B	273,4	117,4	-	3,69	85
				Gem	3,87	89
				Stdev	0,14	3,0
				Rsd (%)	3,5	3,4
Trein 2: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
1	1C	290,4	127,20	-	4,34	99
2	2C	273,4	135,45	-	4,46	102
3	3C	272,3	138,69	-	4,53	104
4	4C	274,3	142,42	-	4,36	100
5	5C	272,6	150,74	-	4,53	104
6	6C	271,9	156,56	-	4,49	103
7	7C	271,9	136,93	-	4,18	96
8	8C	271,7	133,53	-	4,18	96
				Gem	4,38	101
				Stdev	0,15	3,28
				Rsd (%)	3,3	3,3

* twee impingers met NaOH 0,1 N worden samengevoegd tot 1 staal

Tabel 11: IC-analyseresultaten van de bemonsteringen van een gasstroom met 14,6 mg Cl₂/Nm³dr uitgevoerd op 25-26-27/8/2004

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptievloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 1: 2 impingers met 0,01N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH						
Na bemonstering wordt de trein nog 30 minuten gepurgeerd met N₂ (debiet 5 l/min)						
9	9B	274,3	141,13	1/10	13,53	93
10	10B	273,5	155,45	1/10	13,01	89
11	11B	273,4	155,64	1/10	13,10	90
12	12B	276,2	160,06	1/10	13,22	91
13	13B	275,4	189,18	1/10	13,51	93
14	14B	275,7	153,01	1/10	12,54	86
15	15B	276,2	143,31	1/10	12,64	87
				Gem	13,1	90
				Stdev	0,4	2,7
				Rsd (%)	3,0	3,0
Trein 2: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
9	9C	273,1	182,43	1/10	14,08	96
10	10C	271,5	173,19	1/10	13,55	93
11	11C	271,7	167,24	1/10	14,05	96
12	12C	275	176,94	1/10	-	-
13	13C	273,4	180,14	1/10	14,44	99
14	14C	273,7	144,26	1/10	13,65	94
15	15C	274,9	173	1/10	14,03	96
				Gem	14,0	96
				Stdev	0,3	2,1
				Rsd (%)	2,3	2,2

* twee impingers met NaOH 0,1 N worden samengevoegd tot 1 staal
 Trein 2, staal 12: slechte IC-analyse

Tabel 12: ICP-analyseresultaten van de bemonsteringen van een gasstroom met 14,6 mg Cl₂/Nm³dr uitgevoerd op 25-26-27/8/2004

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptie-vloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 1: 2 impingers met 0,01N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH						
Na bemonstering wordt de trein nog 30 minuten gepurgeerd met N₂ (debiet 5 l/min)						
9	9B	274,3	141,13	-	13,38	92
10	10B	273,5	155,45	-	13,64	93
11	11B	273,4	155,64	-	13,66	94
12	12B	276,2	160,06	-	13,91	96
13	13B	275,4	189,18	-	13,05	90
14	14B	275,7	153,01	-	12,76	88
15	15B	276,2	143,31	-	12,97	89
				Gem	13,3	92
				Stdev	0,42	2,8
				Rsd (%)	3,2	3,1
Trein 2: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
9	9C	273,1	182,43	-	14,70	101
10	10C	271,5	173,19	-	14,67	100
11	11C	271,7	167,24	-	15,39	105
12	12C	275	176,94	-	15,44	106
13	13C	273,4	180,14	-	15,15	104
14	14C	273,7	144,26	-	14,76	102
15	15C	274,9	173	-	14,47	99
				Gem	14,9	103
				Stdev	0,38	2,8
				Rsd (%)	2,6	2,7

* twee impingers met NaOH 0,1 N worden samengevoegd tot 1 staal

Tabel 13: IC-analyseresultaten van de bemonsteringen van een gasstroom met 0,51 mg Cl₂/Nm³dr uitgevoerd op 1/9/04

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptievloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 1: 2 impingers met 0,01N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH						
Na bemonstering wordt de trein nog 30 minuten gepurgeerd met N₂ (debiet 5 l/min)						
18	18B	277,5	141,5	1,0	0,10	19**
19	19B	276,5	144,68	1,0	0,43	85
20	20B	275,5	148,44	1,0	0,51	100
21	21B	275,9	157,91	1,0	0,52	101
22	22B	275,5	134,98	1,0	0,52	103
23	23B	275,4	145,38	1,0	0,47	92
				Gem***	0,49	96
				Stdev	0,04	7,6
				Rsd (%)	7,9	7,9
Trein 2: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
18	18C	274,7	144,73	1,0	0,54	106
19	19C	271,0	144,66	1,0	0,53	103
20	20C	270,0	141,62	1,0	0,59	116
21	21C	269,9	146,19	1,0	0,59	116
22	22C	269,9	150,5	1,0	0,57	112
23	23C	270,1	142,02	1,0	0,56	109
				Gem	0,56	110
				Stdev	0,03	5,1
				Rsd (%)	4,7	4,7

* twee impingers met NaOH 0,1 N worden samengevoegd tot 1 staal

** lek tijdens bemonstering ?

*** zonder eerste bemonstering

Bij de laagste Cl₂-concentratie wordt met de rechtstreekse bemonstering in 0,1 N NaOH gevolgd door een analyse met ionchromatografie een terugvindingsrendement boven de 100% gevonden. Dit geldt ook voor de ICP-analyseresultaten, maar deze resultaten liggen wel in de buurt van de analytische bepalingsgrens. Ook het milieucontrolelaboratorium van de Tessenderlo Group die simultane bemonsteringen hebben uitgevoerd vond bij deze concentratie hogere recoveries terug dan bij de 2 andere gegenereerde Cl₂-concentraties. Dit kan er mogelijk op wijzen dat een ±10% hogere Cl₂-concentratie werd aangemaakt dan de berekende waarde. Voor generatie van de laagste Cl₂-concentratie wordt echter alleen een hoger stikstofdebiet toegevoegd in de tweede verdunningsstap. Dit debiet werd zoals bij de andere twee gegenereerde concentraties gekalibreerd met de Bell-prover voor grote gasdebieten. De meetonzekerheid op de lagere aangemaakte concentratie kan dus niet groter zijn dan bij de andere twee concentraties. Met ionchromatografie werden ook concentraties in de absorptievloeistoffen boven de analytische bepalingsgrens gemeten. Er kan dus geen onmiddellijke verklaring voor de hogere recoveries bij de laagst gegenereerde Cl₂-concentratie van 0,51 mg/Nm³dr gevonden worden.

Tabel 14: ICP-analyseresultaten van de bemonsteringen van een gasstroom met 0,51 mg Cl₂/Nm³dr uitgevoerd op 1/9/04

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptie-vloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 1: 2 impingers met 0,01N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH						
Na bemonstering wordt de trein nog 30 minuten gepurgeerd met N₂ (debiet 5 l/min)						
18	18B	277,5	141,5	-	<0,51	
19	19B	276,5	144,68	-	0,52	103
20	20B	275,5	148,44	-	0,59	116
21	21B	275,9	157,91	-	0,57	112
22	22B	275,5	134,98	-	0,59	115
23	23B	275,4	145,38	-	0,58	114
				Gem**	0,57	112
				Stdev	0,03	5,49
				Rsd (%)	4,90	4,90
Trein 2: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
18	18C	274,7	144,73	-	0,58	114
19	19C	271,0	144,66	-	0,59	115
20	20C	270,0	141,62	-	0,79	154
21	21C	269,9	146,19	-	0,65	127
22	22C	269,9	150,5	-	0,67	131
23	23C	270,1	142,02	-	0,63	124
				Gem	0,65	128
				Stdev	0,08	14,8
				Rsd (%)	11,6	11,6

* twee impingers met NaOH 0,1 N worden samengevoegd tot 1 staal

** zonder waarden < DL

Tabel 15 geeft een overzicht van de juistheid en precisie van de gemodificeerde EPA-methode voor chloor en van de rechtstreekse bemonsteringen in 0,1 N NaOH die telkens ter vergelijking werden uitgevoerd. De stalen werden zowel met IC als met ICP-AES geanalyseerd. De ICP-resultaten zijn tussen haakjes weergegeven. Bij de laagst gegeneerde Cl₂-concentratie van 0,51 mg/Nm³dr liggen de concentraties in de NaOH-stalen gemeten met ICP-AES slechts iets hoger dan de bepalingsgrens (1 mg Cl/l). De meetonzekerheid op die analyses is dus mogelijk groter dan bij de ionchromatografische analyses.

Tabel 15: Samenvatting resultaten juistheid en precisie bij de gemodificeerde EPA methode 26 en vergelijking met een rechtstreekse bemonstering in 0,1 N NaOH

Concentratie		Gemodificeerde EPA methode 26 met purgeren na bemonstering		Vergelijkingsmethode (2 imp met NaOH 0,1N)		% verschil tussen recoveries van beide methodes
	Aanmaakwaarde mg Cl ₂ /Nm ³ dr	Precisie % rsd	Juistheid % recovery	Precisie % rsd	Juistheid % recovery	
±0,1 x algemene EGW*	0,51	7,9 (4,9)	96 (112)	4,7 (12)	110 (128)	14 (16)
±algemene EGW*	4,4	2,0 (3,4)	85 (89)	3,7 (3,3)	97 (101)	12 (12)
± 3x algemene EGW*	14,6	3,0 (3,1)	90 (92)	2,2 (2,7)	96 (103)	6 (11)

*Algemene EGW: algemene emissiegrenswaarde voor chloor (=5 mg/Nm³dr)

() ICP-AES resultaten; de overige resultaten zijn IC-resultaten

Bij deze validatietesten werd nagegaan of het achtergebleven Cl₂ kan overgezet worden naar de impingers met NaOH door purgeren van de opstelling met stikstof na de bemonstering. Uit Tabel 15 blijkt dat zelfs na het purgeren nog steeds Cl₂-verliezen van 6 tot 14% optreden. De precisie van de gemodificeerde EPA-methode is zeer goed bij gegeneerde Cl₂-concentraties van 4,4 en 14,6 mg/Nm³dr (2 à 3% rsd). Bij de laagst gegeneerde concentratie van 0,51 mg Cl₂/Nm³dr wordt een iets grotere maar toch nog aanvaardbare spreiding op de resultaten bekomen: 7,9% rsd.

Een aantal 0,01 N H₂SO₄ stalen werden met ICP-AES geanalyseerd om de aanwezigheid van totaal-Cl na te gaan. Deze resultaten zijn in Tabel 16 opgenomen en bevestigen nogmaals dat verlies van Cl₂ in de 0,01 N H₂SO₄-absorptievloeistof plaatsvindt.

Tabel 16: ICP-AES resultaten van enkele H₂SO₄-stalen

Staal-nummer	mg Cl₂/Nm³dr gegenereerd	H₂SO₄-concentratie in eerste 2 impingers	mg totaal chloor/l gemeten	mg totaal Cl/Nm³dr	% tov aanmaak
1A	4,37	0,01 N	1,5	0,6	14
3A	4,37	0,01 N	1,1	0,4	10
6A	4,35	0,01 N	1,1	0,5	11
9A	14,61	0,01 N	2,4	1,1	7,3
10A	14,61	0,01 N	2,6	1,6	11
11A	14,61	0,01 N	3,6	1,6	11
18A	0,51	0,01 N	<1	<0,51	-
19A	0,51	0,01 N	<1	<0,50	-
18D	0,51	0,1 N	<1	<0,57	-
19D	0,51	0,1 N	<1	<0,49	-

Aangezien het purgeren van de opstelling na bemonstering met de gemodificeerde EPA-opstelling niet voldoende blijkt om het chloor dat in de 0,01 N H₂SO₄-impingers achterblijft over te zetten naar de impingers met 0,1 N NaOH, wordt deze methode onvoldoende geschikt bevonden. Onder §7.2 worden alle validaties overgedaan met de EPA-methode 26 zonder aanpassingen. De H₂SO₄-concentratie in de twee impingers voor bemonstering van HCl bedraagt dan 0,1 N.

7.2 Resultaten juistheid en precisie van de chloorbemonstering en -analyse met de EPA-methode

In Tabel 17, Tabel 19 en Tabel 20 is de juistheid en precisie van de EPA-bemonsteringsmethode voor chloor met aansluitende ionchromatografische analysemethode voor de drie verschillende gegenereerde Cl₂-concentraties opgenomen. Een aantal NaOH-stalen werden eveneens met ICP-AES geanalyseerd. Deze resultaten zijn in Tabel 18 en Tabel 21 opgenomen.

Tabel 17: IC-analyseresultaten van de bemonsteringen van een gasstroom met 0,51 mg Cl₂/Nm³dr uitgevoerd op 1/9/04

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptievloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 2: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
18	18C	274,7	144,73	1,0	0,54	106
19	19C	271,0	144,66	1,0	0,53	103
20	20C	270,0	141,62	1,0	0,59	116
21	21C	269,9	146,19	1,0	0,59	116
22	22C	269,9	150,50	1,0	0,57	112
23	23C	270,1	142,02	1,0	0,56	109
				Gem	0,56	110
				Stdev	0,03	5,1
				Rsd (%)	4,7	4,7
Trein 3: 2 impingers met 0,1N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH (=EPA-methode)						
18	18E	276,9	147,89	1,0	0,51	100
19	19E	274,9	143,25	1,0	0,46	90
20	20E	274,3	140,54	1,0	0,51	100
21	21E	274,2	143,42	1,0	0,51	100
22	22E	274,0	146,29	1,0	0,54	105
23	23E	274,0	148,63	1,0	0,54	106
				Gem	0,51	100
				Stdev	0,03	5,8
				Rsd (%)	5,7	5,7

* twee impingers met NaOH 0,1 N worden samengevoegd tot 1 staal

Zoals blijkt uit Tabel 17 bedraagt de gemiddelde Cl₂-recovery van de rechtstreekse bemonsteringsmethode in NaOH 0,1 N met aansluitende IC-analysen 110% bij de laagste gegenereerde concentratie van 0,51 mg/Nm³dr. Ook met ICP-AES wordt een recovery boven 100% teruggevonden (zie Tabel 18). Dit was ook het geval bij de simultane bemonstering met de gemodificeerde EPA-methode. Zoals daar reeds vermeld werd is de meetonzekerheid op de aanmaak normaal niet hoger bij de laagst gegenereerde concentratie. De IC-resultaten liggen rond de 1 mg/l in oplossing, wat ook nog voldoende boven de bepalingsgrens van 0,2 mg/l is. De oorzaak voor de hogere terugvindingsrendementen is dus onduidelijk. De recoveries bij deze lage chloorconcentratie zijn nog wel aanvaardbaar.

Tabel 18: ICP-Analyseresultaten van de bemonsteringen van een gasstroom met 0,51 mg Cl₂/Nm³dr uitgevoerd op 1/9/04

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptie-vloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 2: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
18	18C	274,7	144,73	-	0,58	114
19	19C	271,0	144,66	-	0,59	115
20	20C	270,0	141,62	-	0,79	154
21	21C	269,9	146,19	-	0,65	127
22	22C	269,9	150,50	-	0,67	131
23	23C	270,1	142,02	-	0,63	124
				Gem	0,65	128
				Stdev	0,08	14,8
				Rsd (%)	11,6	11,6
Trein 3: 2 impingers met 0,1N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH (=EPA-methode)						
18	18E	276,9	147,89	-	<0,53	
19	19E	274,9	143,25	-	<0,52	
20	20E	274,3	140,54	-	0,56	111
21	21E	274,2	143,42	-	0,52	103
22	22E	274,0	146,29	-	0,59	115
23	23E	274,0	148,63	-	0,60	117
				Gem**	0,55	111
				Stdev	0,03	6,45
				Rsd (%)	6,0	5,8

* twee impingers met NaOH 0,1 N worden samengevoegd tot 1 staal

** zonder waarden < DL

Tabel 19: IC-analyseresultaten van de bemonsteringen van een gasstroom met 4,72 mg Cl₂/Nm³dr uitgevoerd op 2/9/04

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptievloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 1: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
24	24A	274,9	146,54	1,00	4,75	101
25	25A	271,0	130,74	1,00	4,74	100
26	26A	270,0	145,62	1,00	4,80	102
27	27A	269,8	143,06	1,00	4,88	103
28	28A	269,6	127,89	1,00	4,82	102
29	29A	269,7	152,95	1,00	4,85	103
30	30A	269,7	139,19	1,00	4,87	103
				Gem	4,82	102
				Stdev	0,06	1,2
				Rsd (%)	1,2	1,2
Trein 2: 2 impingers met 0,1N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH (=EPA-methode)						
24	24C	138,82	277,3	4,53	4,53	96
25	25C	-	-	-	-	-
26	26C	132,16	275,8	4,40	4,40	93
27	27C	136,50	275,5	4,51	4,51	96
28	28C	131,47	275,3	4,36	4,36	92
29	29C	142,32	275,6	4,42	4,42	94
30	30C	135,49	275,4	4,44	4,44	94
				Gem	4,44	94
				Stdev	0,06	1,4
				Rsd (%)	1,5	1,5

* twee impingers met NaOH 0,1 N worden samengevoegd tot 1 staal

Staal 25C: de impingers met NaOH werden per vergissing bij de impingers met H₂SO₄ gevoegd; de resultaten worden hier niet gerapporteerd

Tabel 20: IC-analyseresultaten van de bemonsteringen van een gasstroom met 14,69 mg Cl₂/Nm³dr uitgevoerd op 3/9/04

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptievloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 1: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
31	31A	275,2	148,20	0,49	14,72	100
32	32A	271,6	145,32	0,49	14,72	100
33	33A	270,9	134,71	0,48	14,03	96
34	34A	271,1	139,22	0,48	14,50	99
35	35A	275,6	140,48	0,48	14,50	99
36	36A	280,3	127,17	0,47	13,92	95
				Gem	14,40	98
				Stdev	0,34	2,3
				Rsd (%)	2,4	2,4
Trein 2: 2 impingers met 0,1N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH (=EPA-methode)						
31	31C	278,3	142,65	0,49	13,92	95
32	32C	277,0	143,66	0,50	14,08	96
33	33C	276,7	118,49	0,49	14,03	95
34	34C	277,0	133,37	0,48	14,06	96
35	35C	276,9	141,73	0,49	13,93	95
36	36C	276,9	140,19	0,47	13,94	95
				Gem	13,99	95
				Stdev	0,07	0,49
				Rsd (%)	0,51	0,51

* twee impingers met NaOH 0,1 N worden samengevoegd tot 1 staal

Tabel 21: Enkele ICP-resultaten ter vergelijking met de IC-resultaten

Bemonstering	Staalnr.*	Aangezogen V (Nm ³ dr)	g absorptievloeistof (na toevoegen Na ₂ S ₂ O ₃)	Verdunning	mg Cl ₂ /Nm ³ dr in NaOH-imp	% tov aanmaak
Trein 1: 2 impingers met 0,1N NaOH = controle generatie						
29	29A	269,7	152,95	-	5,10	108
32	32A	271,6	145,32	-	14,45	98
Trein 2: 2 impingers met 0,1N H₂SO₄ + 2 impingers met 0,1N NaOH (=EPA-methode)						
29	29C	275,6	142,32	-	4,54	96
32	32C	277,0	143,66	-	14,00	95

Tabel 22: Samenvatting resultaten juistheid en precisie bij de EPA methode 26 en vergelijking met een rechtstreekse bemonstering in NaOH 0,1 N

Concentratie		EPA methode 26		Vergelijkingsmethode (2 imp met NaOH 0,1N)		% verschil tussen recovery's van beide methodes
	Aanmaak- waarde mg Cl ₂ /Nm ³ dr	Precisie % rsd	Juistheid % recovery	Precisie % rsd	Juistheid % recovery	
±0,1 x algemene EGW*	0,51	5,7 (5,8)	100 (111)	4,7 (12)	110 (128)	10 (17)
±algemene EGW*	4,4	1,5	94	1,2	102	8
± 3x algemene EGW*	14,6	0,51	95	2,4	98	3

* Algemene EGW: algemene emissiegrenswaarde voor chloor (=5 mg/Nm³dr)

() ICP-AES resultaten

Bij Tabel 22 moet weer opgemerkt worden dat de resultaten van ICP-AES bij de gegenereerde Cl₂-concentratie van 0,51 mg/Nm³dr rond de bepalingsgrens lagen en dat de onzekerheid op die resultaten dus groter kan zijn dan bij de ionchromatografische analyses.

Bij gebruik van de EPA-methode 26 worden nog steeds lagere recoveries voor chloor bekomen dan met de opstelling waarbij chloor rechtstreeks in 0,1 N NaOH bemonsterd wordt. De verschillen in recoveries tussen beide methodes blijven wel binnen de 10%. Aangezien de gecombineerde fout op analyse en bemonstering eveneens in deze grootte-orde kan liggen, levert deze methode dus aanvaardbare resultaten voor de juistheid op. De precisie is zeer goed bij de 2 hoogste gegenereerde chloorconcentraties en goed bij de laagste concentratie.

7.3 Bepalingsgrens van de EPA-methode voor chloor

Een concentratie van 0,51 mg/Nm³dr chloor in de gasstroom kan bij een bemonsteringsduur van 60 minuten, een aanzuigdebiet van ±5 l/min, gebruik van ongeveer 50 ml NaOH-absorptievloeistof per impinger en zodus ±150 g absorptievloeistof na spoelen nog met een behoorlijke juistheid en precisie gemeten worden zoals blijkt uit Tabel 17. Om de stalen onverdund te kunnen analyseren met ionchromatografie, moest gebruik gemaakt worden van een kleine injectieloop van 25 µl. Bij gebruik van een injectieloop van 125 µl om de detectielimiet te verlagen, werd een slechte chloridepiek bekomen vermoedelijk door overbelading van de kolom met 0,1 N NaOH (zie bijlage II voor een chromatogram bij injectie van een onverdund 0,1 N NaOH staal op de AS14A-kolom met een 125 µl loop).

Indien een emissiegrenswaarde voor chloor van 2 mg/Nm³dr van toepassing is, dan moeten in principe concentraties vanaf 0,2 mg Cl₂/Nm³dr met de methode gemeten kunnen worden. Bij een bemonsteringsduur van 1 uur, een aanzuigdebiet van 5 l/min en een hoeveelheid absorptievloeistof na spoelen van ±150 g, zullen bij een Cl₂-concentratie van 0,2 mg/Nm³dr chloride-concentraties in oplossing in de buurt van de bepalingsgrens van de

ionchromatografische analysemethode bekomen worden. In dergelijk geval kan de bemonsteringsduur beter tot 2 uur verhoogd worden.

7.4 HCl-Doorbraaktesten bij de EPA-methode

Bij EPA methode 26 worden HCl en Cl₂ simultaan bemonsterd. In drie doorbraaktesten wordt nagegaan of alle HCl geabsorbeerd wordt in de twee eerste impingers met H₂SO₄ 0,1 N. Indien doorbraak plaatsvindt, zal dit mogelijk absorberen in de twee impingers met NaOH 0,1 N die bedoeld zijn om Cl₂ te bemonsteren. In dat geval zal de Cl₂-concentratie overschat en de HCl-concentratie onderschat zijn.

Bij drie hoge HCl concentraties worden de chloride-concentraties in de 0,1 N H₂SO₄ en in de 0,1 N NaOH met ionchromatografie bepaald. Aangezien de H₂SO₄-stalen hier een factor 1/10 tot 1/100 verdund moeten worden, zal de H₂SO₄-absorptievloeistof geen problemen veroorzaken bij de analyse.

Tabel 23: HCl-Doorbraaktest bij de EPA methode 26

	mg HCl/Nm ³ dr		% recovery	
HCl-concentratie: 304 mg/Nm³dr				
Bemonsteringsopstelling	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	In UPW*	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	% Doorbraak in UPW*
2 imp H ₂ SO ₄ 0,1 N- 2 imp met UPW**	273,9	0,07	90	0,02
2 imp H ₂ SO ₄ 0,1 N- 2 imp met UPW	276,6	0,01	91	0,00
	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	In NaOH 0,1 N*	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	% doorbraak in NaOH 0,1 N*
2 imp H ₂ SO ₄ 0,1 N- 2 imp met NaOH 0,1N= EPA-methode	272,2	0,12	90	0,04
HCl-concentratie: 99,7 mg/Nm³dr				
Bemonsteringsopstelling	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	In UPW*	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	% Doorbraak in UPW*
2 imp H ₂ SO ₄ 0,1 N- 2 imp met UPW**	91,9	0,06	92	0,06
2 imp H ₂ SO ₄ 0,1 N- 2 imp met UPW	91,6	0,02	92	0,02
	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	In NaOH 0,1 N*	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	% doorbraak in NaOH 0,1 N*
2 imp H ₂ SO ₄ 0,1 N- 2 imp met NaOH 0,1N= EPA-methode	89,4	0,07	90	0,07
HCl-concentratie: 30,7 mg/Nm³dr				
Bemonsteringsopstelling	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	In UPW*	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	% doorbraak in UPW*
2 imp H ₂ SO ₄ 0,1 N- 2 imp met UPW**	28,0	0,02	91	0,05
2 imp H ₂ SO ₄ 0,1 N- 2 imp met UPW	28,8	0,00	94	0,00
	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	In NaOH 0,1 N*	in H ₂ SO ₄ 0,1 N*	% doorbraak in NaOH 0,1 N*
2 imp H ₂ SO ₄ 0,1 N- 2 imp met NaOH 0,1N= EPA-methode	28,0	0,15	91	0,50

* de twee impingers worden samengevoegd en als 1 staal behandeld

** bij twee bemonsteringen werd UPW ipv NaOH gebruikt; HCl absorbeert heel goed in water, dus indien doorbraak van HCl zou optreden zal dit zeker in het water geabsorbeerd worden.

8 CONCLUSIES

Bemonsteringsmethode EPA-26 gemodificeerd

Juistheid en precisie

Met deze methode waarbij 0,01 N H₂SO₄ absorptievloeistof voor de HCl-bemonstering wordt gebruikt in plaats van 0,1 N zoals voorgeschreven door de EPA-methode 26, wordt bij de gegenereerde Cl₂-concentraties van 14,6, 4,4 en 0,51 mg/Nm³dr resp. 6, 12 en 14% minder chloor gemeten met ionchromatografie dan met de vergelijkende methode waarbij chloor rechtstreeks in 0,1 N NaOH bemonsterd wordt. De gemodificeerde EPA-methode 26 wordt dan ook onvoldoende geschikt bevonden voor bemonstering van chloor.

De precisie van deze methode met aansluitende ionchromatografische analyse was goed op de 3 concentratie-niveaus.

EPA-methode 26 zonder modificaties

Juistheid en precisie

Met de EPA-methode wordt bij 14,6, 4,4 en 0,51 mg Cl₂/Nm³dr resp. 3, 8 en 10% minder chloor gemeten dan met de simultane rechtstreekse bemonstering in 0,1 N NaOH. De precisie van de methode is goed op de 3 concentratieniveaus: 0,51 % rsd bij 14,6 mg Cl₂/Nm³dr, 1,5% bij 4,4 mg Cl₂/Nm³dr en 5,7% bij 0,51 mg Cl₂/Nm³dr. De EPA-methode 26 wordt geschikt bevonden voor bemonstering van chloor in een gasstroom.

Doorbraak van HCl

Er werd nagegaan of bij hoge HCl-concentraties doorbraak van HCl naar de impingers gevuld met NaOH voor de chloorbemonstering plaatsvindt. Drie HCl-concentraties werden aangemaakt: 30,7, 99,7 en 304 mg HCl/Nm³dr. Een maximale doorbraak van 0,5% bij een concentratie van 30,7 mg/Nm³dr werd vastgesteld. Bij 7 op 8 bemonsteringen is het % doorbraak ten opzichte van de aangemaakte HCl-concentratie kleiner dan 0,1 %. De doorbraak van HCl is dus verwaarloosbaar.

Bepalingsgrens

Een methode moet volgens Vlareem toepasbaar zijn tussen 0,1x en 3x de emissiegrenswaarde. Bij een algemene emissiegrenswaarde voor chloor van 5 mg/Nm³ moet dus vanaf 0,5 mg Cl₂/Nm³ met de methode gemeten kunnen worden. De EPA methode 26 leverde bij een gegenereerde concentratie van 0,51 mg Cl₂/Nm³dr, een aanzuigdebiet van 5 l/min, een hoeveelheid absorptievloeistof na spoelen van ±150 g en een bemonsteringsduur van 60 minuten, aanvaardbare resultaten voor juistheid en precisie op.

Indien een emissiegrenswaarde van 2 mg/Nm³ van toepassing is en dus vanaf 0,2 mg Cl₂/Nm³dr gemeten moet kunnen worden en bovendien lage chloorconcentraties in de gasstroom verwacht worden, wordt een verdubbeling van de bemonsteringsduur aanbevolen om te vermijden dat de concentraties in oplossing slechts een weinig boven de bepalinggrens van de ionchromatografische analysemethode (0,2 mg/l) liggen.

9 REFERENTIES

EPA method 26

Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources non isokinetic method

Validatie van de bemonstering en analyse van chloor volgens EPA-method 26 en VDI 3488 Blatt 2

Tussentijds verslag-validatietesten 2003

W. Swaans, E. Damen, R. Brabers, W. Aerts

2004/MIM/R/65, augustus 2004

Validatie van analysemethoden

Compendium voor monsterneming en analyse (CMA)

<http://www.vito.be>

BIJLAGE I: bemonsteringsgegevens

A) Gegevens bij bemonstering van een chloor-gasstroom

Bemonsteringsgegevens van de gemodificeerde EPA method 26 (2 impingers met 0,01 N H₂SO₄-2 impingers met 0,1 N NaOH+purgeren)

Datum	Cl ₂ -conc mg/Nm ³ dr	Bem. *	Bemonsterings- periode	Aangezogen V (l)	Temperatuur Gasteller (°C)	Druk (mbar)	Aangezogen V (NI)
Chloorconcentratie: ± 0,1 x algemene emissiegrenswaarde							
01/09/04	0,51	18	09h30-10h30	300	22,8	1015,38	277,5
	0,51	19	10h30-11h30	300	23,8	1015,16	276,5
	0,51	20	11u40-12h40	300	24,8	1014,80	275,5
	0,51	21	12h45-13h45	300	24,3	1014,57	275,9
	0,51	22	13h50-14h50	300	24,6	1014,20	275,5
	0,51	23	14h58-15h58	300	24,8	1014,23	275,4
Chloorconcentratie: ± algemene emissiegrenswaarde							
23/08/04	4,37	1	10h15-11h15	325,5	23,3	1013,06	299,9
	4,37	2	11h35-12h35	300	25,2	1011,61	274,3
	4,37	3	12h45-13h45	300	25,9	1010,80	273,4
24/08/04	4,35	4	09h48-10h48	300	22,2	1006,11	275,6
	4,35	5	10h58-11h58	300	23,4	1005,77	274,3
	4,35	6	12h10-13h15	300	23,9	1005,27	273,7
	4,35	7	13h22-14h25	300	23,8	1005,23	273,8
	4,35	8	14h36-15h37	300	24,2	1005,00	273,4
Chloorconcentratie: ± 3 x algemene emissiegrenswaarde							
25/08/04	14,6	9	09h20-10h23	300	23,0	1004,09	274,3
	14,6	10	10h25-11h30	300	23,8	1003,87	273,5
	14,6	11	12h55-13h55	300	23,6	1003,13	273,4
26/08/04	14,5	12	9h43-10h46	300	22,9	1010,73	276,2
	14,5	13	11h00-12h00	300	23,9	1011,21	275,4
	14,5	14	12h05-13h00	300	23,8	1012,00	275,7
27/08/04	14,6	15	09h30-10h30	300	22,5	1009,36	276,2

**Bemonsteringsgegevens van de EPA method 26
(2 impingers met 0,1 N H₂SO₄-2 impingers met 0,1 N NaOH)**

Datum	Cl ₂ -conc mg/Nm ³ dr	Bem. *	Bemonsterings- periode	Aangezogen V (l)	Temperatuur Gasteller (°C)	Druk (mbar)	Aangezogen V (nl)
Chloorconcentratie: ± 0,1 x algemene emissiegrenswaarde							
01/09/04	0,51	18	09h30-10h30	300	23,5	1015,38	276,9
	0,51	19	10h30-11h30	300	25,6	1015,16	274,9
	0,51	20	11h40-12h40	300	26,1	1014,80	274,3
	0,51	21	12h45-13h45	300	26,1	1014,57	274,2
	0,51	22	13h45-14h45	300	26,3	1014,20	274,0
	0,51	23	14h58-15h58	300	26,3	1014,23	274,0
Chloorconcentratie: ± algemene emissiegrenswaarde							
02/09/04	4,72	24	08h34-09h34	300	23,0	1015,26	277,3
	4,72	25	09h34-10h34	300	24,4	1015,27	276,0
	4,72	26	10h34-11h34	300	24,5	1015,00	275,8
	4,72	27	11h35-12h35	300	24,7	1014,60	275,5
	4,72	28	12h35-13h35	300	24,8	1014,14	275,3
	4,72	29	13h35-14h35	300	24,5	1014,00	275,6
	4,72	30	14h35-15h35	300	24,7	1013,91	275,4
Chloorconcentratie: ± 3 x algemene emissiegrenswaarde							
03/09/04	14,7	31	08h40-09h40	300	22,9	1018,50	278,3
	14,7	32	09h45-09h45	300	24,5	1019,25	277,0
	14,7	33	10h50-11h50	300	24,8	1019,33	276,7
	14,7	34	11h52-12h52	300	24,7	1019,80	277,0
	14,7	35	12h55-13h55	300	24,9	1020,27	276,9
	14,7	35	13h58-14h58	300	25,0	1020,50	276,9

Bemonsteringsgegevens van de rechtstreekse bemonstering in 2 impingers met NaOH 0,1 N ter vergelijking met de gemodificeerde EPA methode

Datum	Cl ₂ -conc mg/Nm ³ dr	Bem. *	Bemonsterings- periode	Aangezogen V (l)	Temperatuur Gasteller (°C)	Druk (mbar)	Aangezogen V (NI)
Chloorconcentratie: ± 0,1 x algemene emissiegrenswaarde							
01/09/04	0,51	18	09h30-10h30	300	25,8	1015,38	274,7
	0,51	19	10h30-11h30	300	29,9	1015,16	271,0
	0,51	20	11h40-12h40	300	30,9	1014,80	270,0
	0,51	21	12h45-13h45	300	30,9	1014,57	269,9
	0,51	22	13h50-14h50	300	30,8	1014,20	269,9
	0,51	23	14h55-15h55	300	30,6	1014,23	270,1
Chloorconcentratie: ± algemene emissiegrenswaarde							
02/09/04	4,72	24	08h34-09h34	300	25,6	1015,26	274,9
	4,72	25	09h34-10h34	300	29,9	1015,27	271,0
	4,72	26	10h34-11h34	300	30,9	1015,00	270,0
	4,72	27	11h35-12h35	300	31,0	1014,60	269,8
	4,72	28	12h35-13h35	300	31,1	1014,14	269,6
	4,72	29	13h35-14h35	300	31,0	1014,00	269,7
	4,72	30	14h35-15h35	300	30,9	1013,91	269,7
Chloorconcentratie: ± 3 x algemene emissiegrenswaarde							
03/09/04	14,7	31	08h40-09h40	300	26,2	1018,50	275,2
	14,7	32	09h45-09h45	300	30,4	1019,25	271,6
	14,7	33	10h50-11h50	300	31,2	1019,33	270,9
	14,7	34	11h52-12h52	300	31,1	1019,80	271,1
	14,7	35	12h55-13h55	300	26,3	1020,27	275,6
	14,7	35	13h58-14h58	300	21,4	1020,50	280,3

B) Gegevens bij bemonstering van een HCl-gasstroom

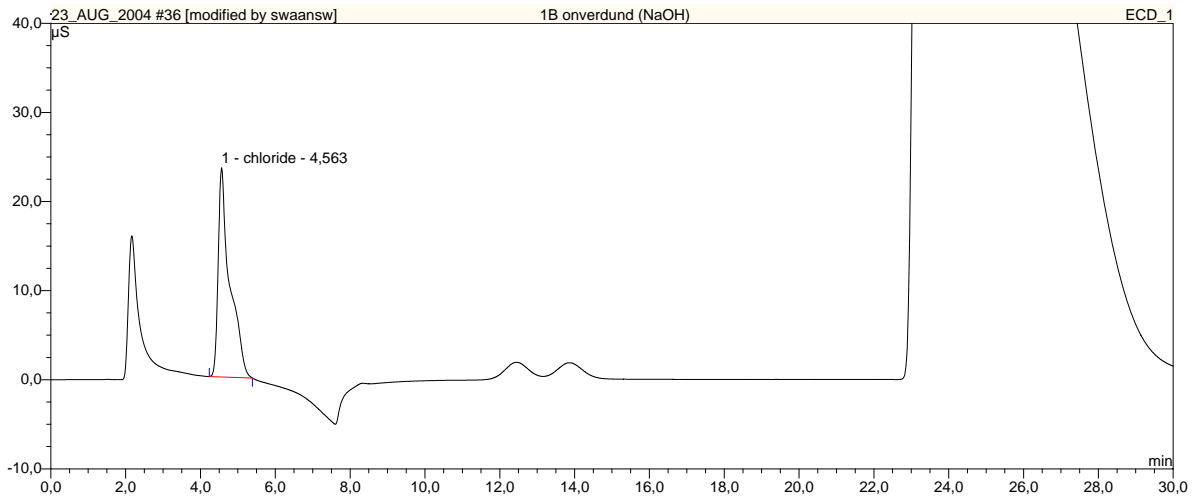
Gegevens HCl-bemonsteringen

Datum	HCl-conc mg/Nm ³ dr	Bem. *	Bemonsterings- periode	Aangezogen V (l)	Temperatuur Gasteller (°C)	Druk (mbar)	Aangezogen V (NI)
Opstelling 1: 2 impingers met 0,1 N H₂SO₄ - 2 impingers met UPW							
06/09/04	304,2	1	09h15-10h15	300	24,6	1022,84	277,9
06/09/04	99,7	2	10h55-11h55	300	24,8	1022,50	277,6
06/09/04	30,7	3	13h30-14h30	300	24,6	1027,34	279,1
Opstelling 2: 2 impingers met 0,1 N H₂SO₄ - 2 impingers met UPW							
06/09/04	304,2	1	09h15-10h15	300	23,4	1022,84	279,0
06/09/04	99,7	2	10h55-11h55	300	26,2	1022,50	276,3
06/09/04	30,7	3	13h30-14h30	300	23,3	1027,34	280,3
Opstelling 3: 2 impingers met 0,1 N H₂SO₄ - 2 impingers met 0,1 N NaOH (=EPA)							
06/09/04	304,2	1	09h15-10h15	285	18,3	1022,84	269,7
06/09/04	99,7	2	10h55-11h55	285	21,4	1022,50	266,8
06/09/04	30,7	3	13h30-14h30	285	26,7	1027,34	263,3

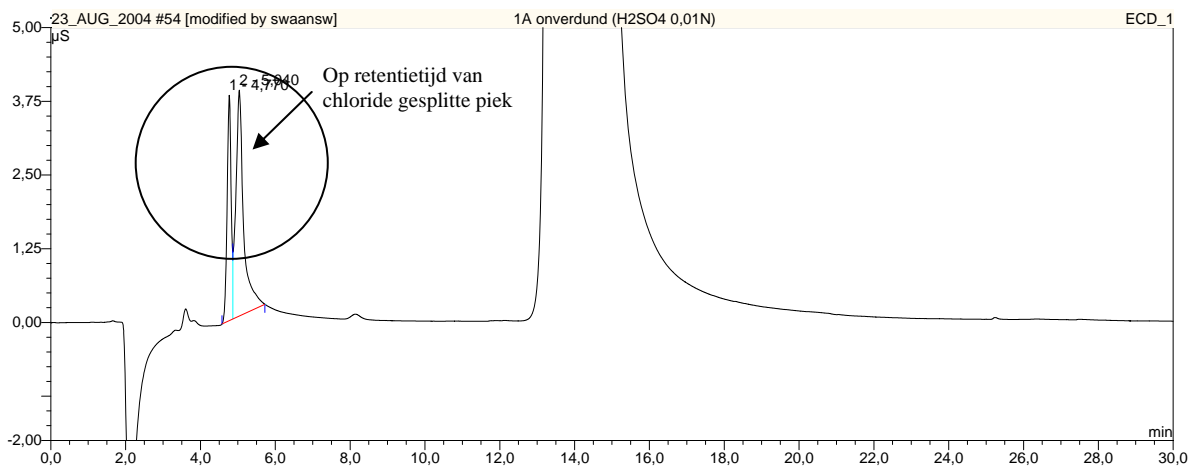
Bijlage II: Onderzoek naar de problemen bij de ionchromatografische analyses

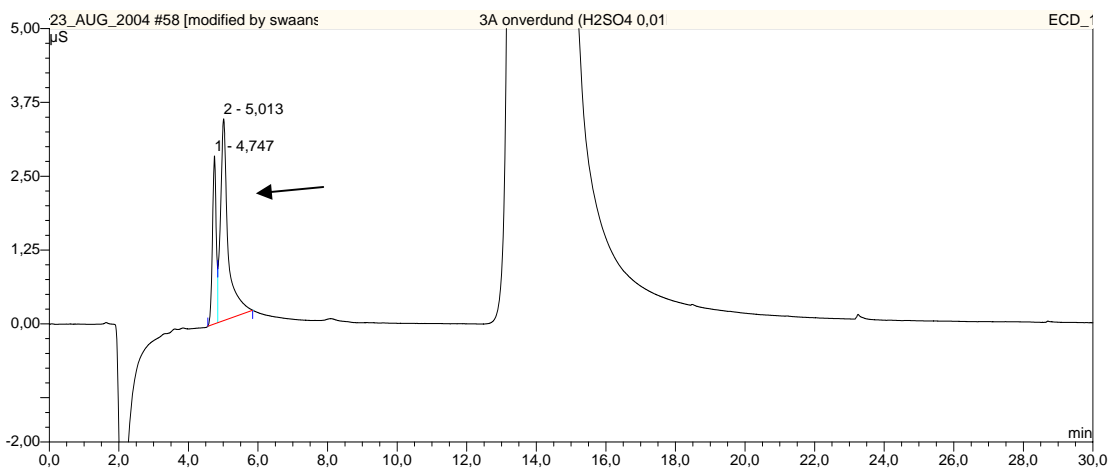
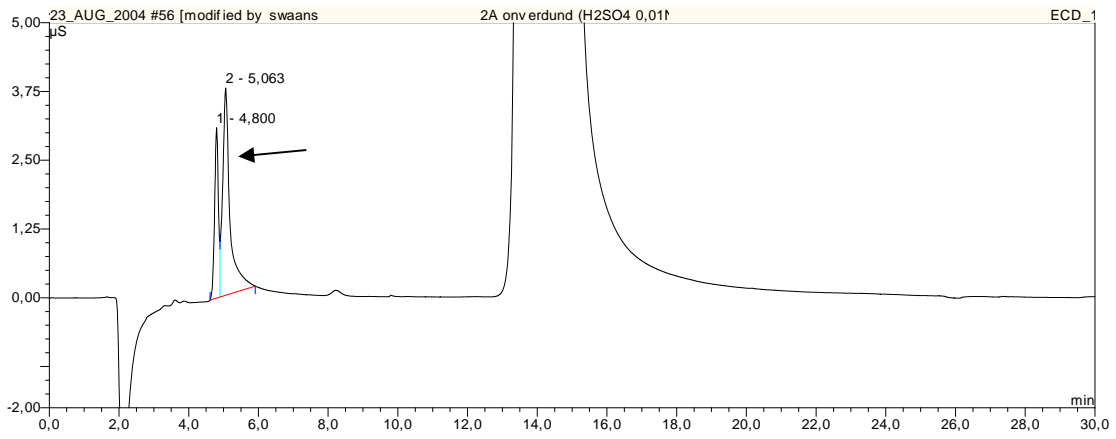
23/8/2004: Dionex AS14A/AG14A kolommen, Eluens 8 mM Na₂CO₃/1 mM NaHCO₃, flow 1 ml/min, injectievolume 125 µl

Injectie van onverdunde NaOH stalen 0,1 N geeft bij gebruik van een 125 µl-injectieloop oververzadiging van de kolom.



Onverdunde zwavelzuurstalen in 0,01 N geïnjecteerd met een 125 µl-injectieloop: levert gesplitte pieken op.

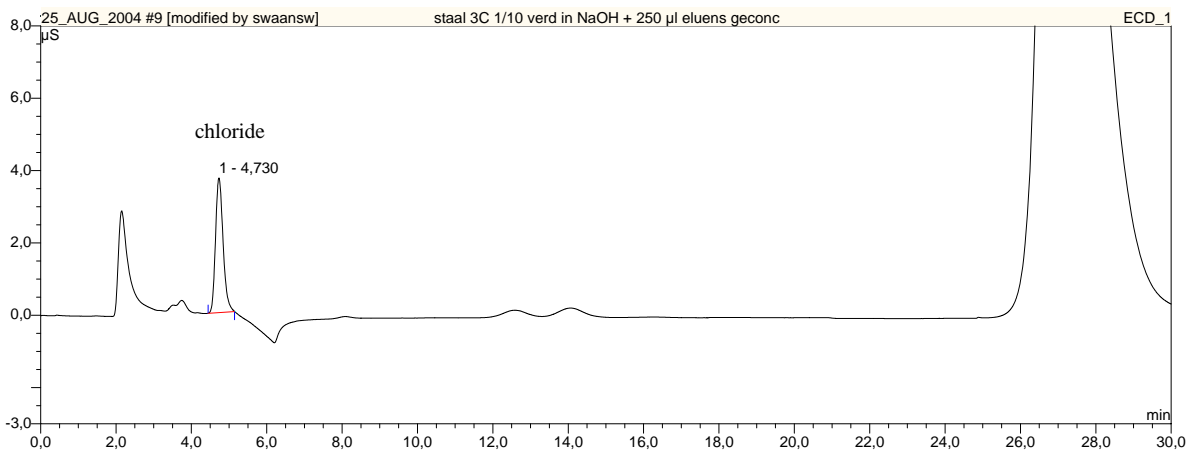
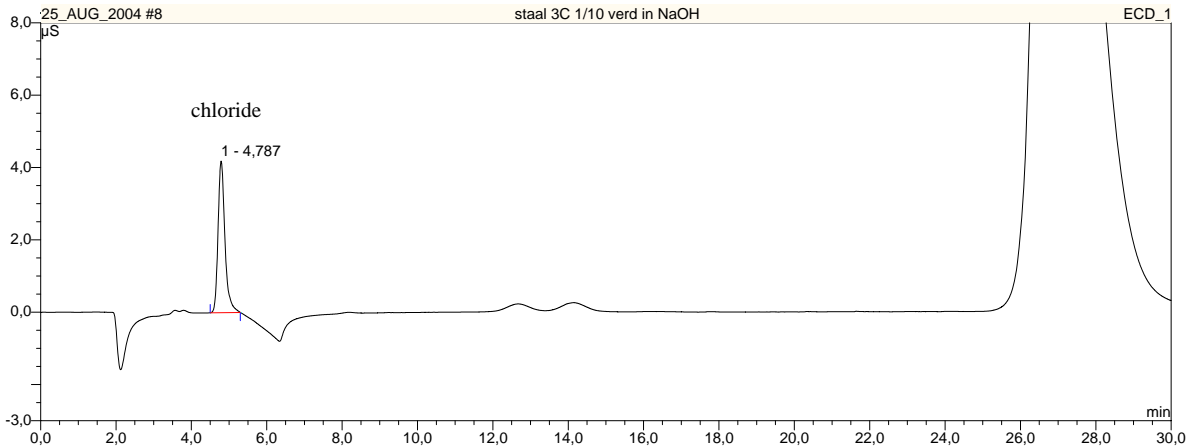




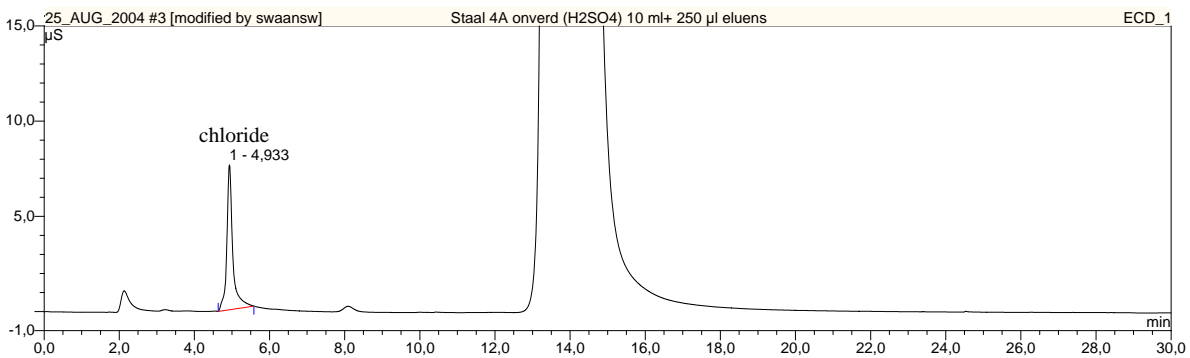
25/8/2004: Dionex AS14A/AG14A kolommen, Eluens 8 mM Na₂CO₃/1 mM NaHCO₃, flow 1 ml/min, injectievolume 125 µl

Testen van de invloed van toevoegen van geconcentreerd eluens aan de stalen

Staal 3C in NaOH 0,1 N 1/10 verdund met en zonder toevoegen van geconcentreerd eluens



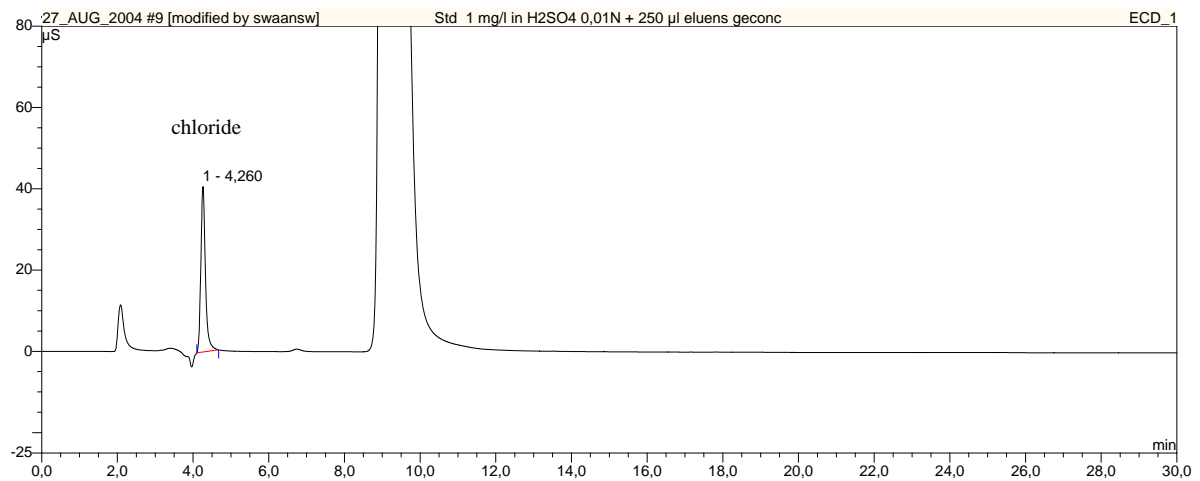
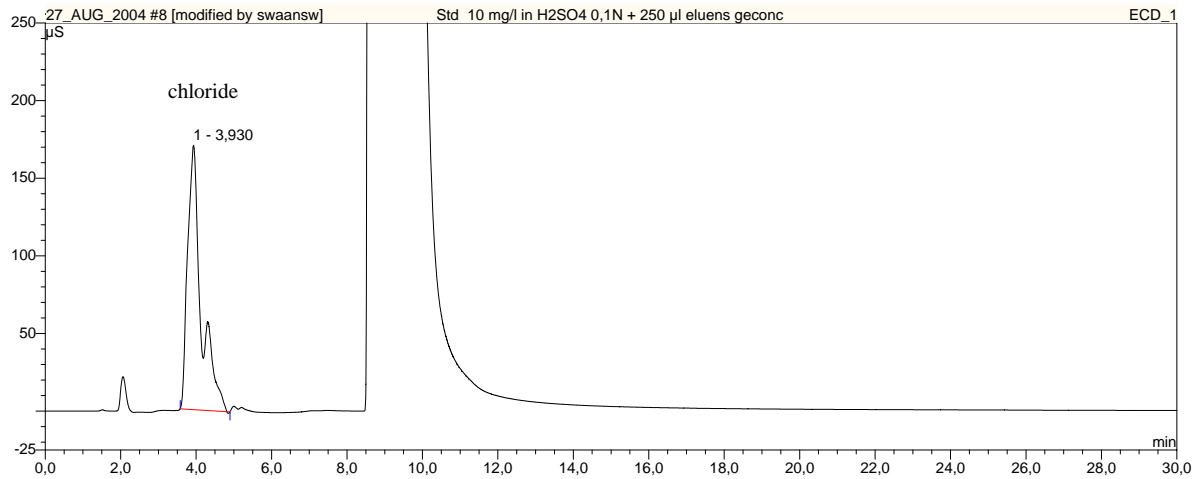
H₂SO₄ 0,01 N-staal 4A onverdund+ geconcentreerd eluens



⇒ Verbetering: wel 1 piek bekomen in plaats van een gesplitte piek

27/8/2004: Dionex AS14A/AG14A kolommen, Eluens 8 mM Na₂CO₃/1 mM NaHCO₃, flow 1 ml/min, injectievolume 125 µl

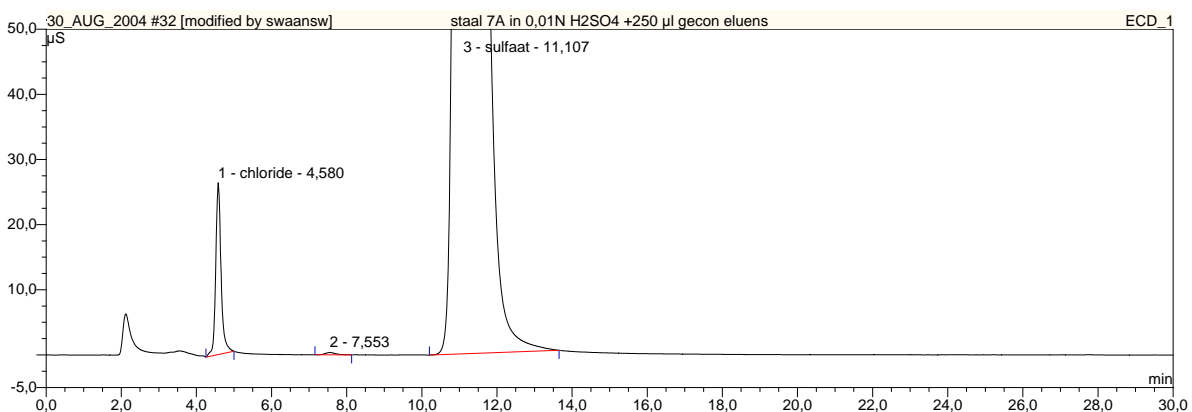
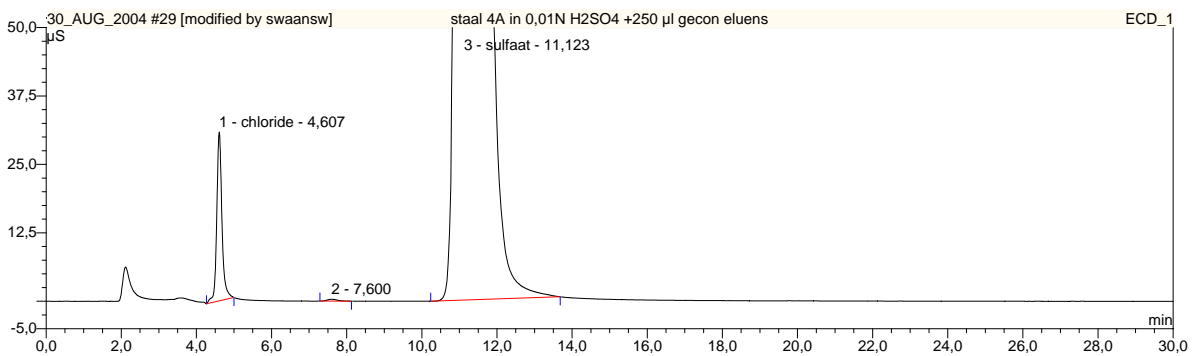
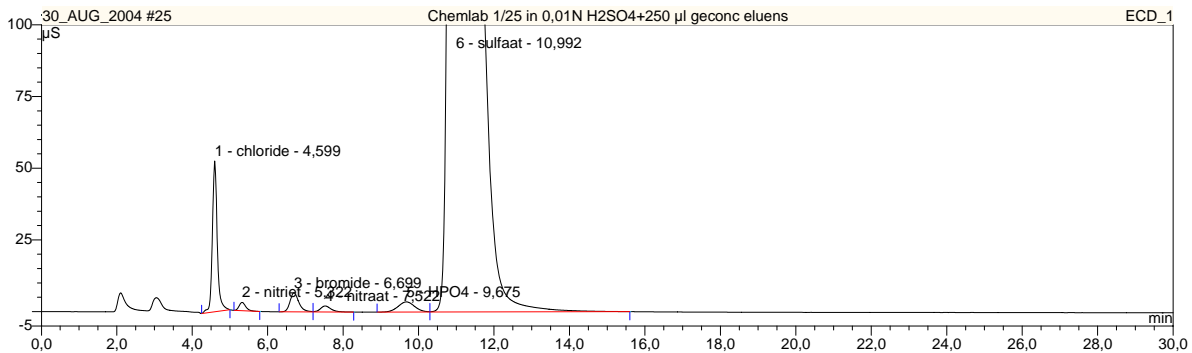
Testen van het effect van het toevoegen van geconcentreerd eluens aan zwavelzuurstandaarden



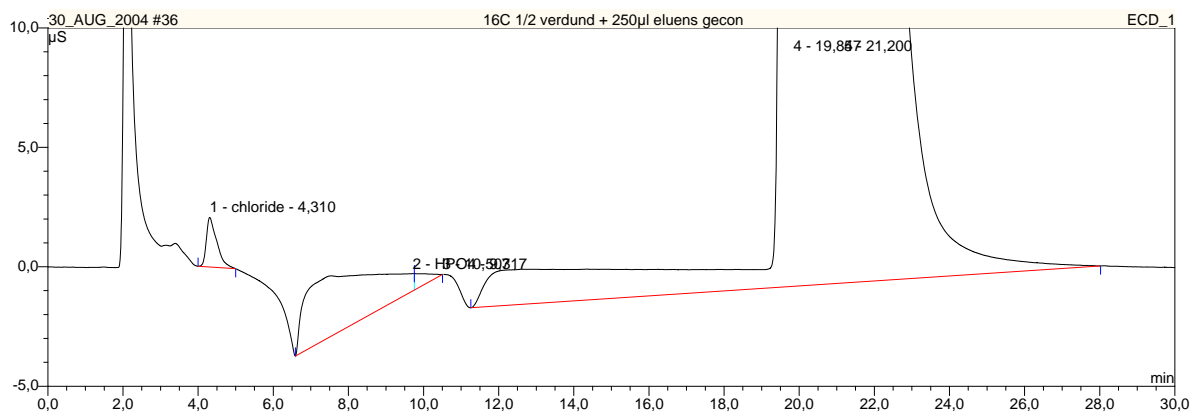
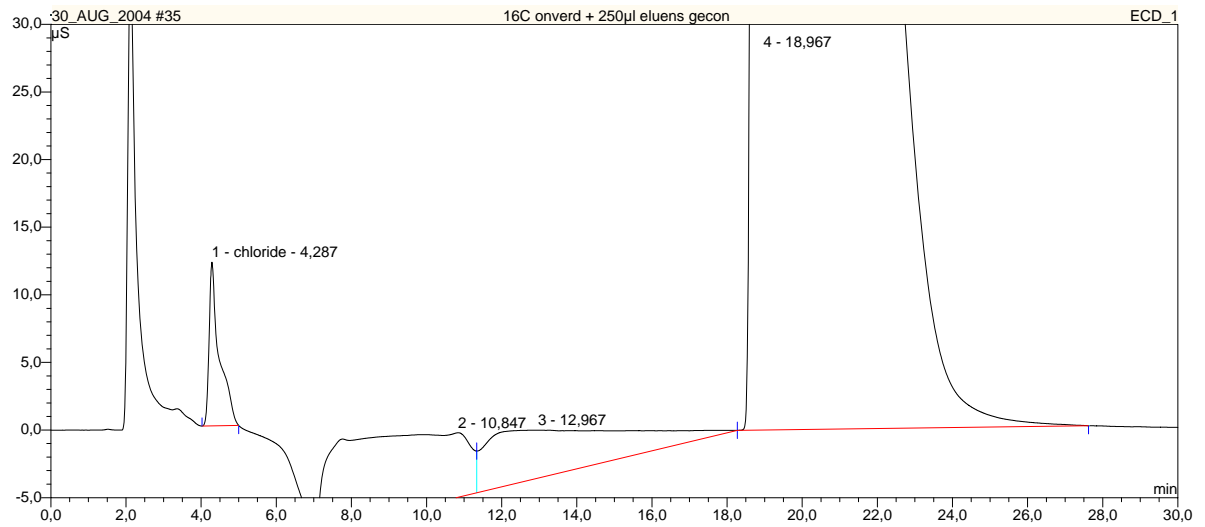
Standaard in 0,01 N H₂SO₄ levert een goed chromatogram op, standaard in 0,1 N H₂SO₄ niet.

**30/8/2004: Dionex AS14A/AG14A kolommen, Eluens 8 mM Na₂CO₃/1 mM NaHCO₃,
flow 1 ml/min, injectievolume 125 µl**

Injectie van enkele H₂SO₄ 0,01 N stalen en onverdunde NaOH 0,1 N stalen na toevoegen van geconcentreerd eluens.



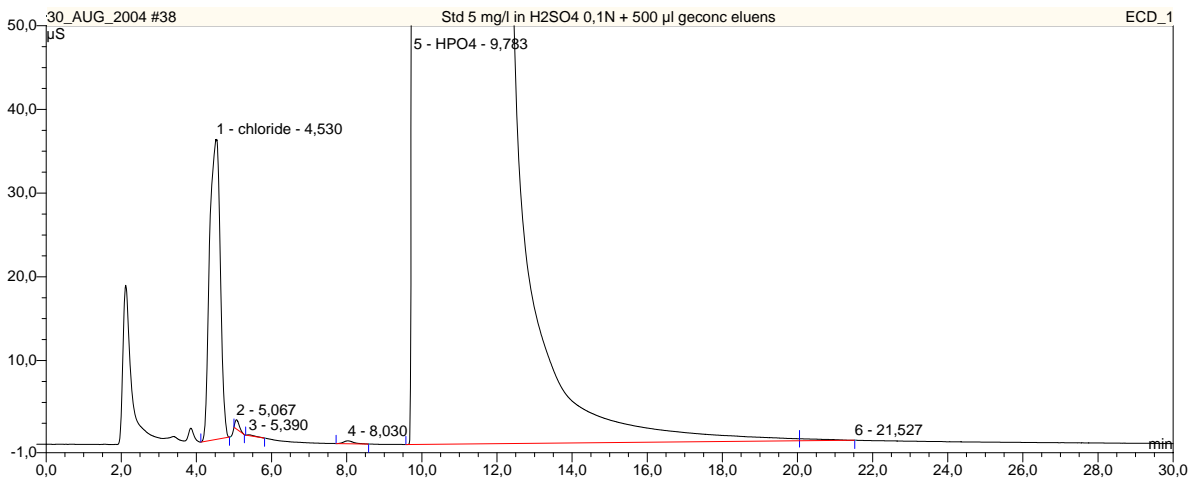
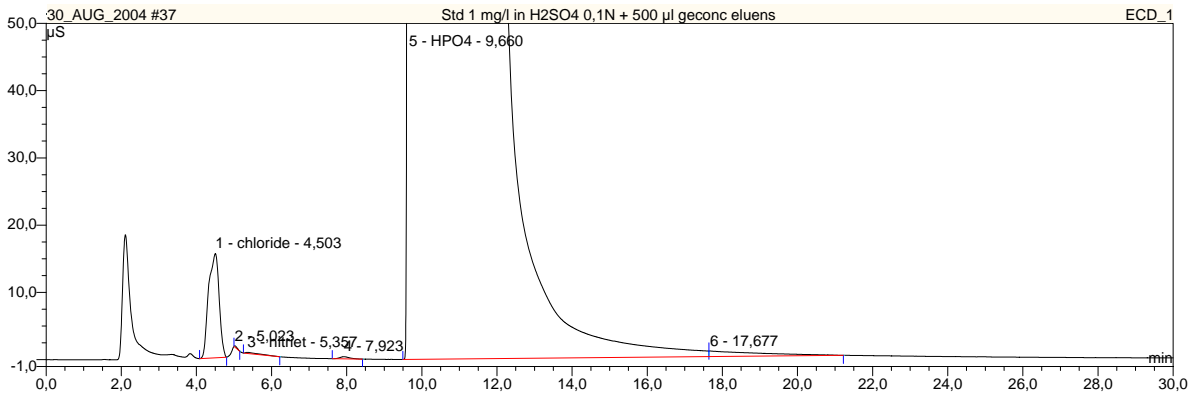
Stalen in 0,1 N NaOH onverdund geïnjecteerd



Chromatogrammen van de H₂SO₄ 0,01 N-stalen zijn goed, die van de NaOH-0,1 N stalen niet.

30/8/04: Dionex AS14A/AG14A kolommen, Eluens 8 mM Na₂CO₃/1 mM NaHCO₃, flow 1 ml/min, injectievolume 125 µl

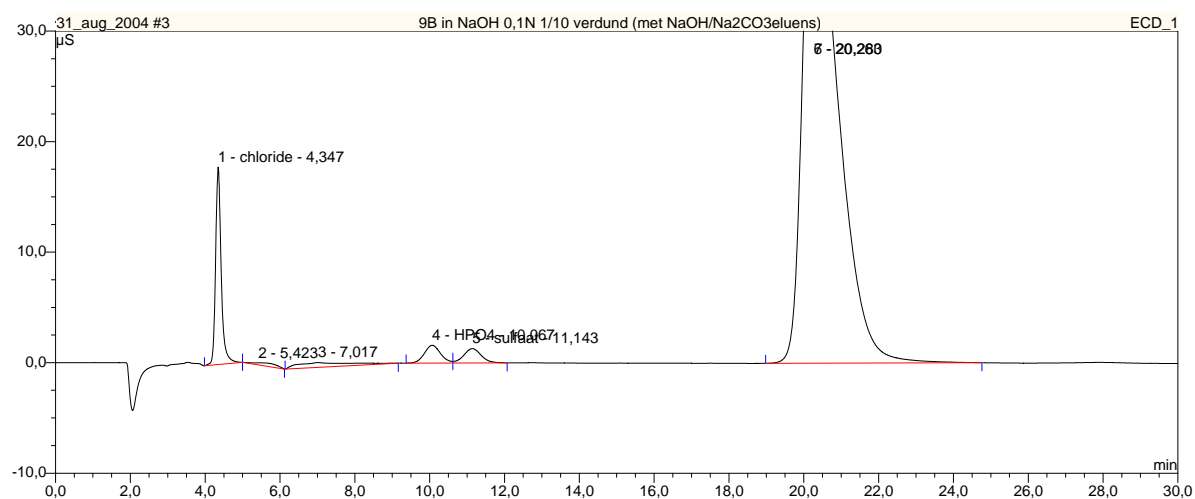
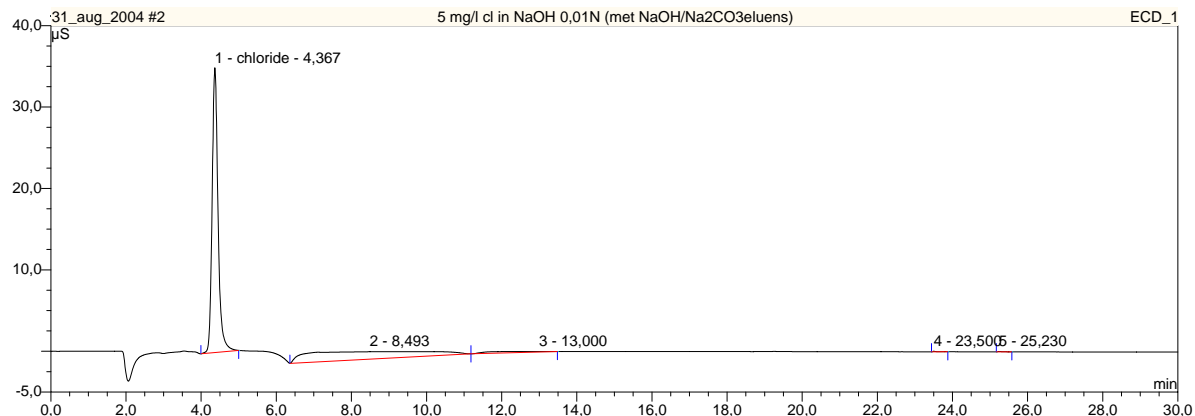
Meer geconcentreerd eluens toegevoegd aan 0,1 N H₂SO₄-stalen



Ook bij toevoegen van geconcentreerd eluens worden nog slechte chromatogrammen bekomen voor de 0,1 N H₂SO₄-stalen bij een injectievolume van 125 µl.

31/08/2004: Dionex AS14A/AG14A kolommen, Eluens 8 mM Na₂CO₃/1 mM NaHCO₃, flow 1 ml/min, injectievolume 125 µl

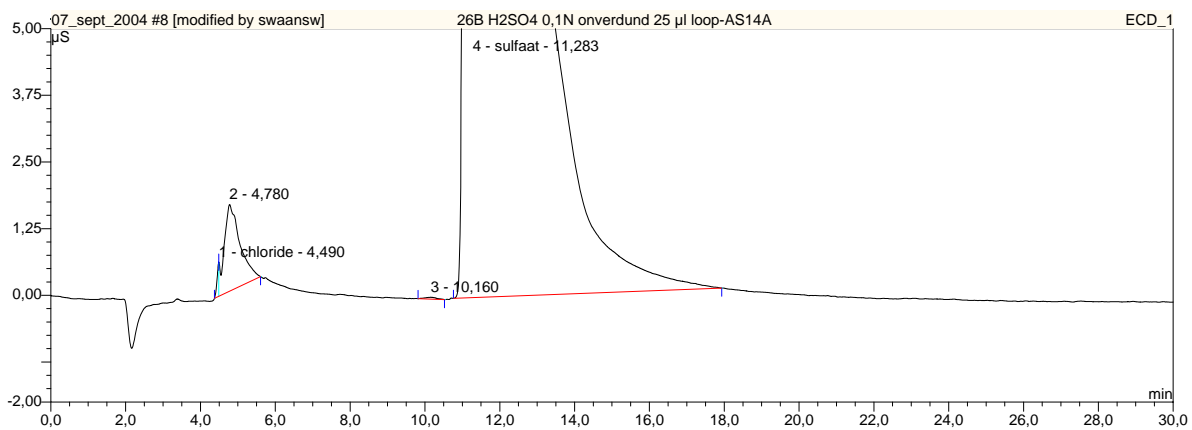
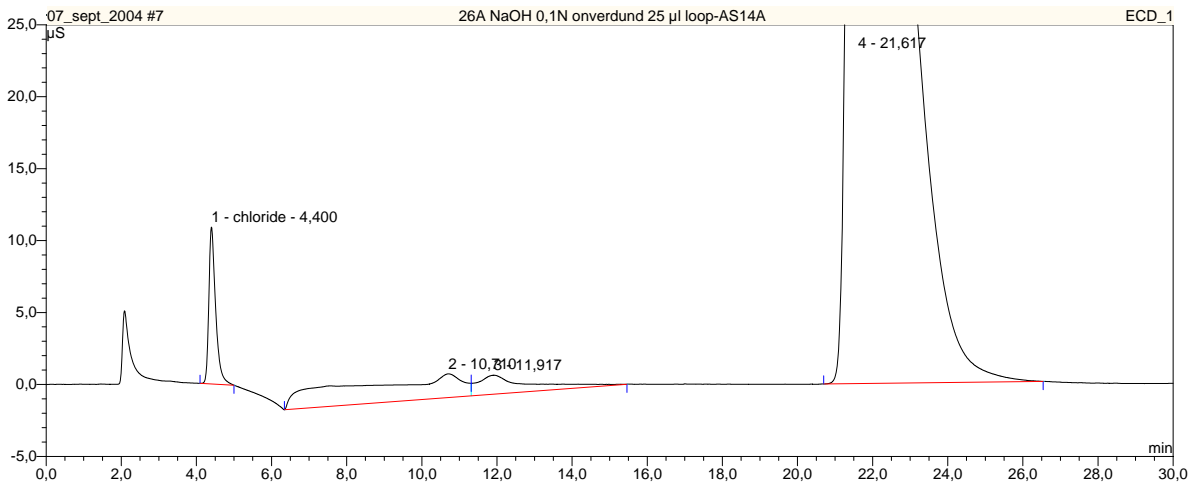
Test met NaOH/Na₂CO₃ eluens in plaats van NaHCO₃/Na₂CO₃-eluens (met als bedoeling om de dip in de chromatogrammen van de NaOH-stalen vlak na de chloride-piek te vermijden)



Gebruik van NaOH/Na₂CO₃ eluens levert iets betere chromatogrammen op bij de 0,1 N NaOH-stalen. Uit vergelijkende analyse met ICP blijken de resultaten met Na₂CO₃/NaHCO₃ eluens ook goed te zijn.

7/9/2004: Dionex AS14A/AG14A kolommen, Eluens 8 mM Na₂CO₃/1 mM NaHCO₃, flow 1 ml/min, injectievolume 25 µl

Nagaan effect injectieloop op injectie van onverdunde 0,1 N NaOH-stalen (Tessenderlo Group-milieucontrolelaboratorium gebruikt 25 µl loop in plaats van 125 µl)



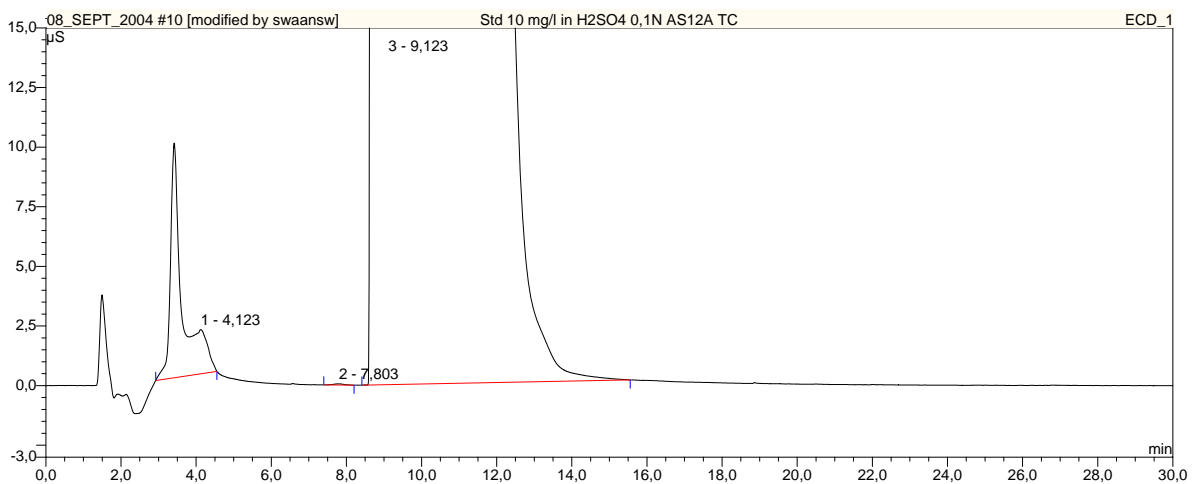
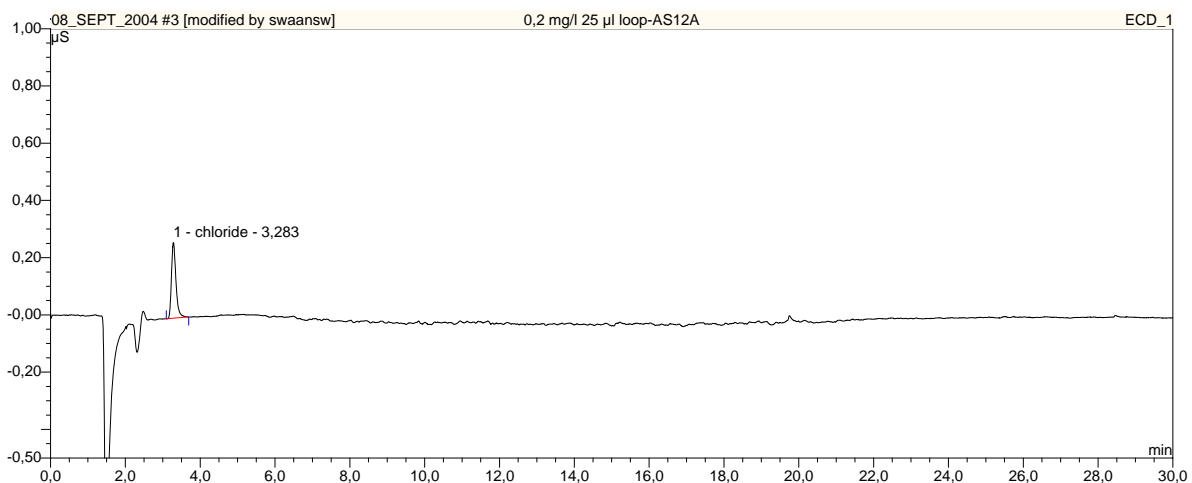
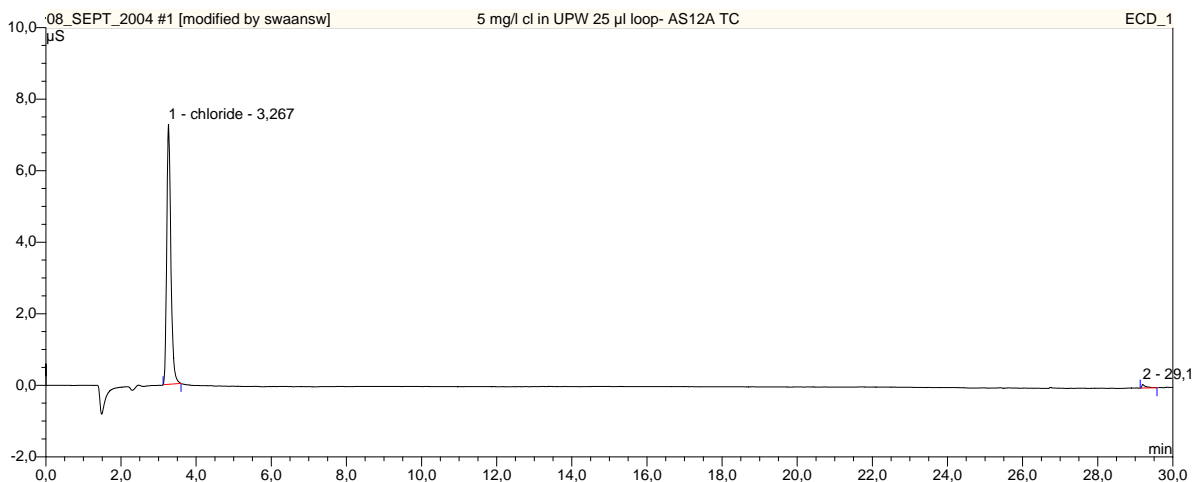
De NaOH 0,1 N-stalen kunnen nu onverdund geïnjecteerd worden. Stalen met zeer lage chlorideconcentraties kunnen nu dus geanalyseerd worden zonder verdere verdunning. Analyse van H₂SO₄ 0,1 N stalen blijft een probleem.

**8/9/2004: Injecties op Dionex AG12A/AS12A kolommen van Tessenderlo Group-
milieucontrolelaboratorium**

Injectievolume: 25 µl

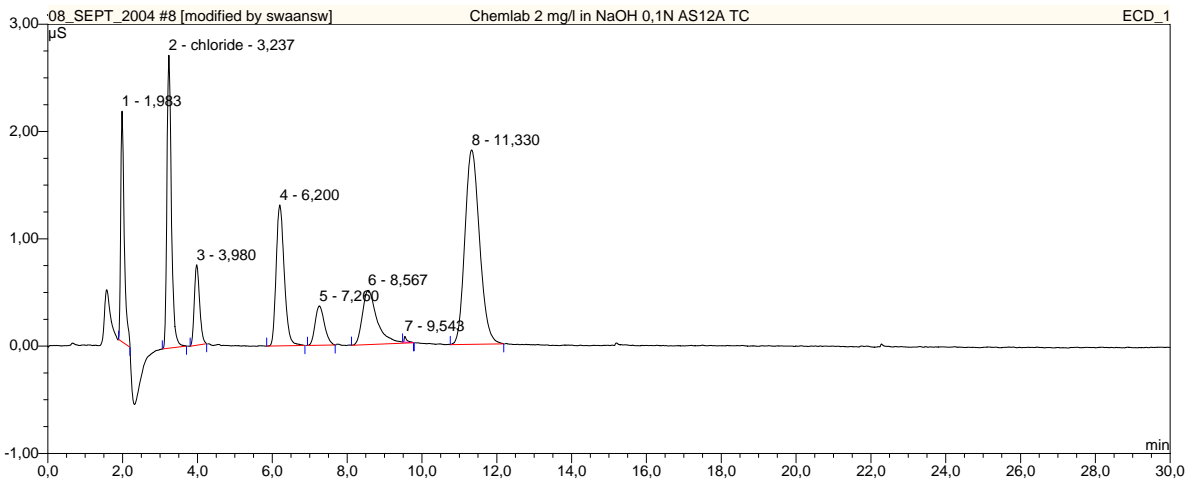
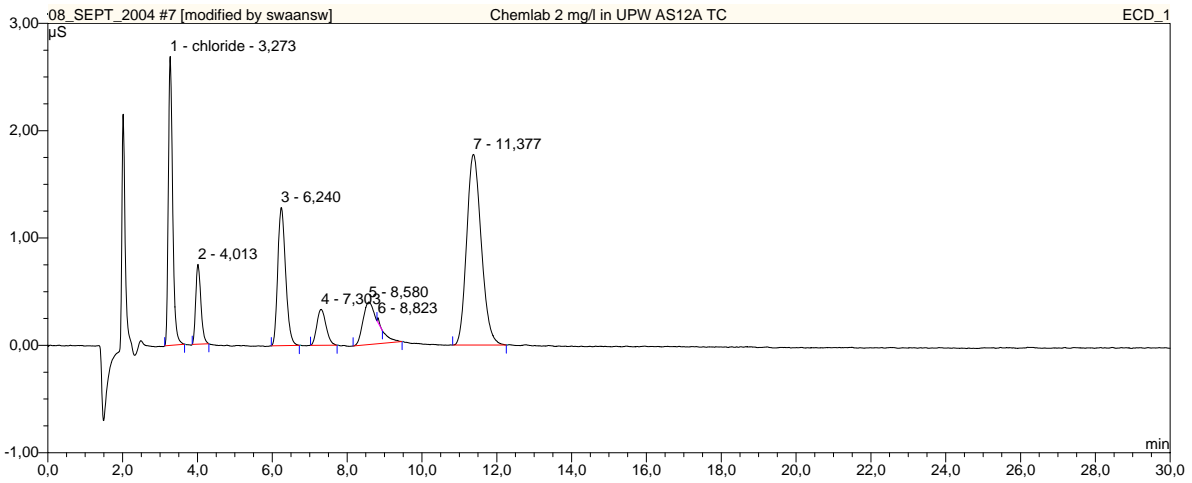
Eluens: 2,1 mM Na₂CO₃/0,8 mM NaHCO₃

STANDAARDEN



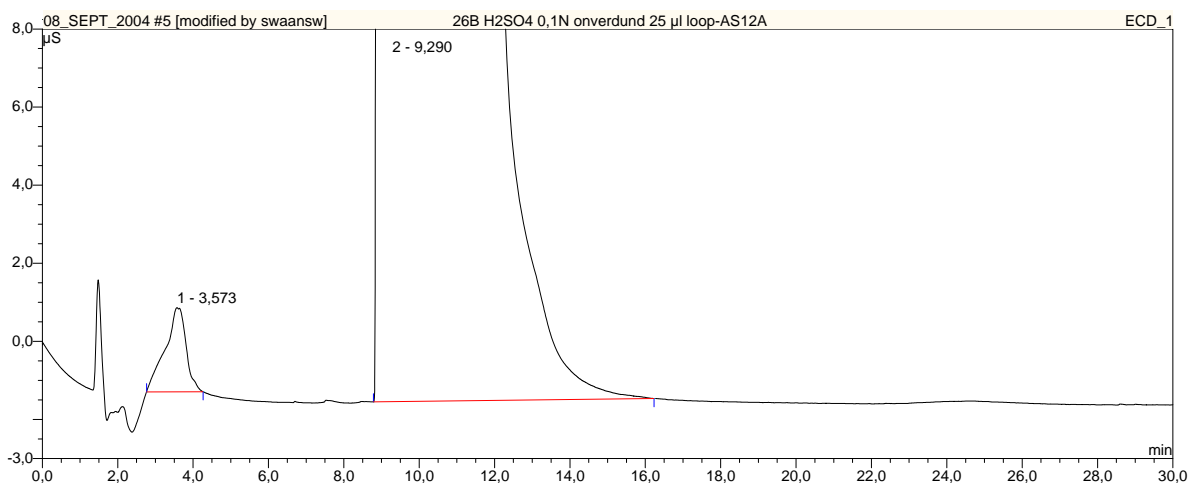
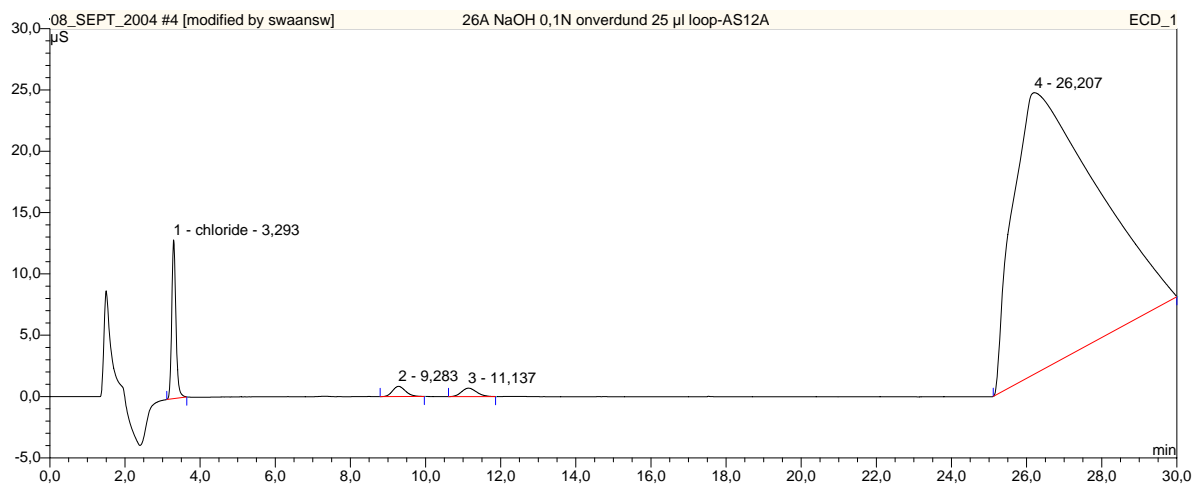
**8/9/2004: Injecties op Dionex kolommen AG12A/AS12A van Tessenderlo Group-
milieucontrolelaboratorium**

CONTROLESTANDAARD CHEMLAB



**8/9/2004: Injecties op Dionex kolommen AG12A/AS12A van Tessenderlo Group-
milieucontrolelaboratorium**

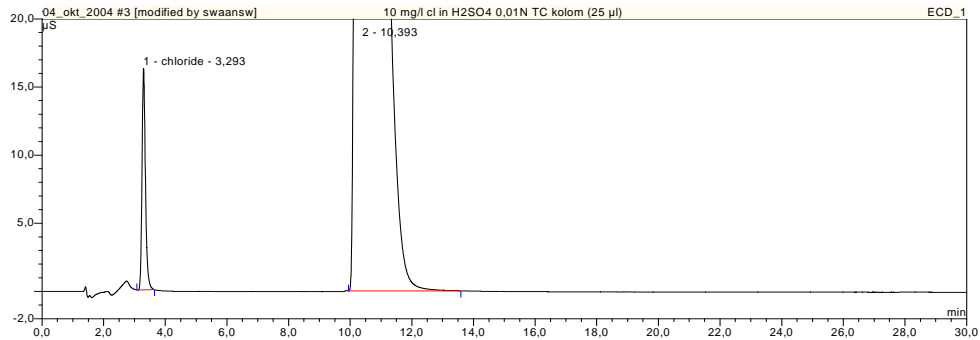
STALEN CHLOORVALIDATIE



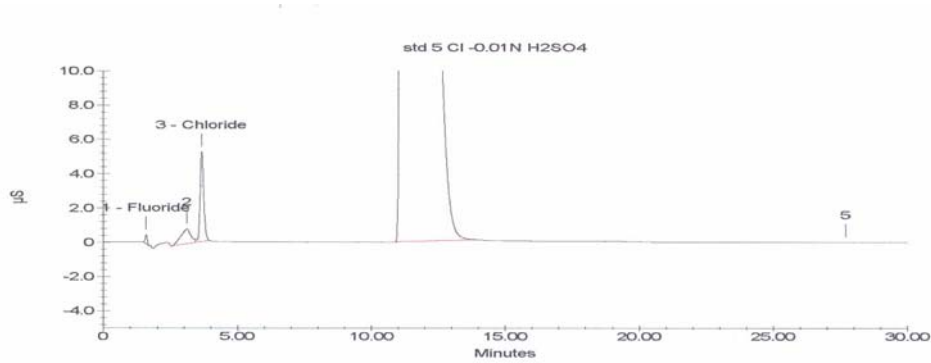
Vergelijkende analyses Vito-LKM/ Vito-AN en Tessenderlo Group-milieucontrolelaboratorium

1 Standaard van chloride in H₂SO₄ 0,01 N (5 of 10 mg/l)

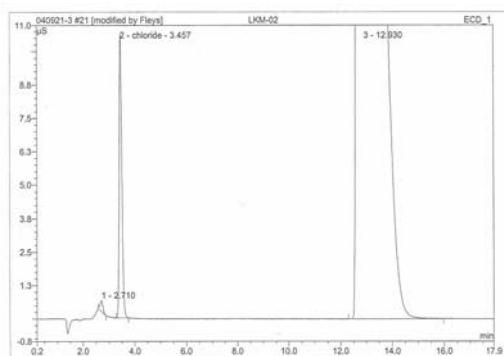
VITO-LKM (standaard 10 mg/l aangemaakt door LKM)



VITO-AN (standaard 5 mg/l aangemaakt door AN)

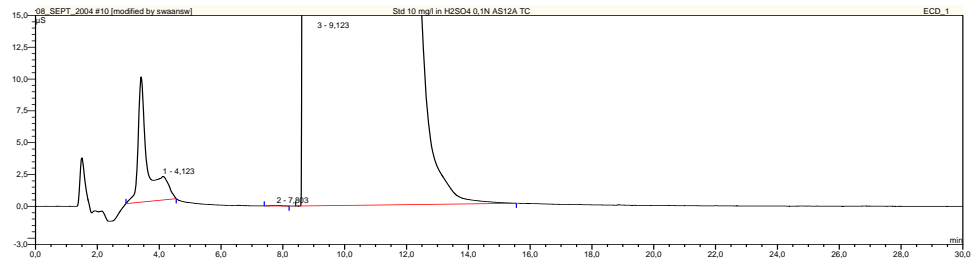


Tessenderlo Group-milieucontrolelaboratorium (standaard 10 mg/l aangemaakt door LKM)

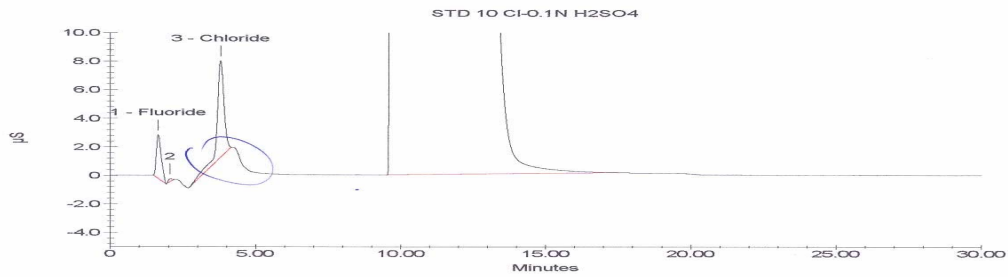


2 Standaard van 10 mg/l chloride in H₂SO₄ 0,1 N

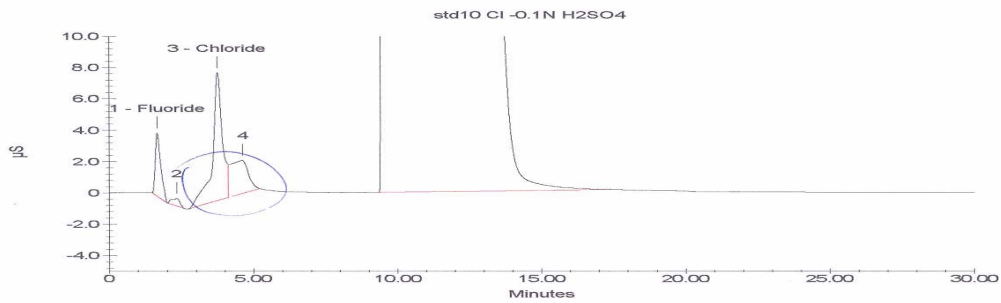
VITO-LKM



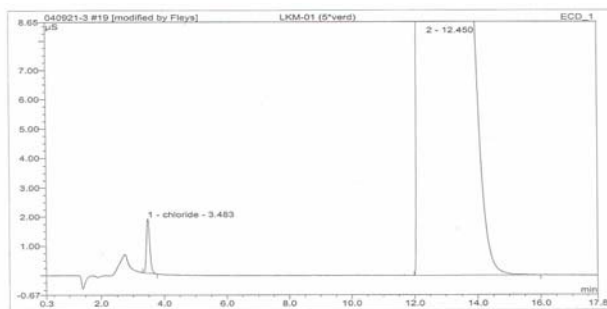
VITO-AN (standaard aangemaakt door LKM)



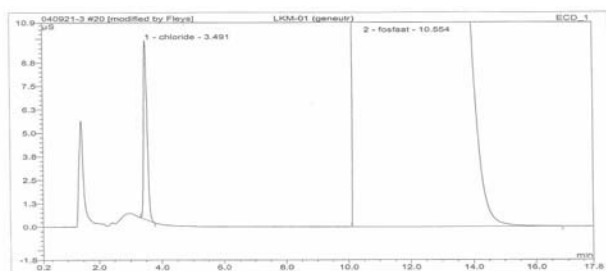
VITO-AN (standaard aangemaakt door AN)



Tessengerlo Group-milieucontrolelaboratorium LKM-01 a: 5x verdund

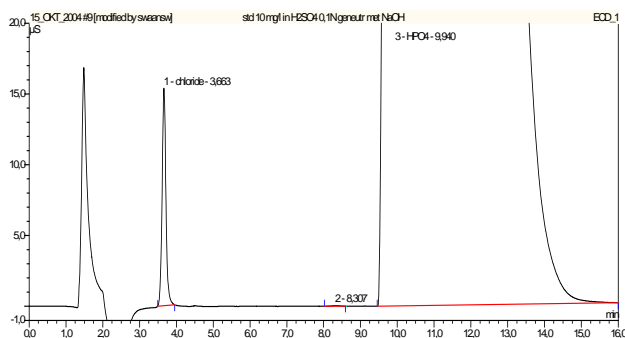


LKM-01b: geneutraliseerd



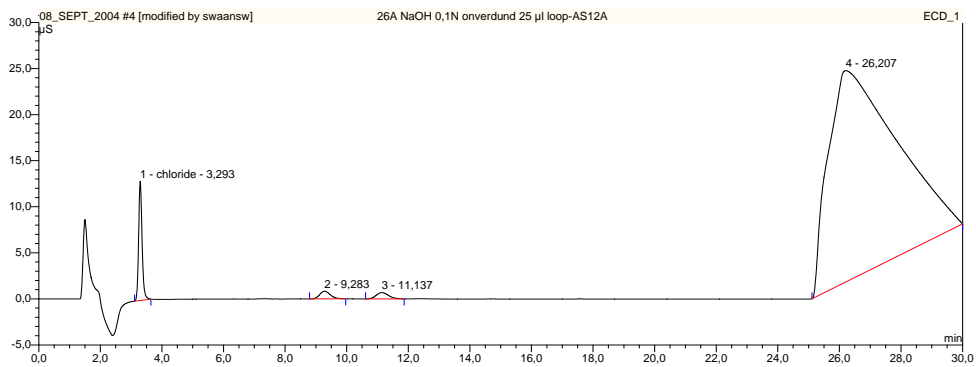
VITO-LKM (injecties op nieuwe Dionex AS12A/AG12A kolommen van 15/10/04)

Na neutralisatie van alle H₂SO₄ met NaOH

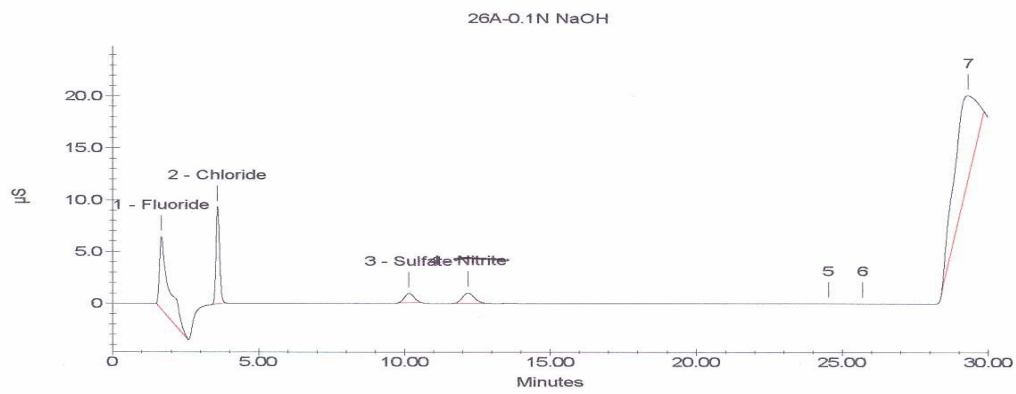


Staal 26A in 0,1 N NaOH

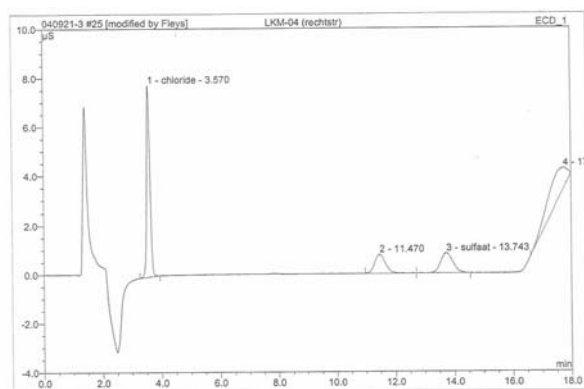
VITO-LKM



VITO-AN (staal LKM)

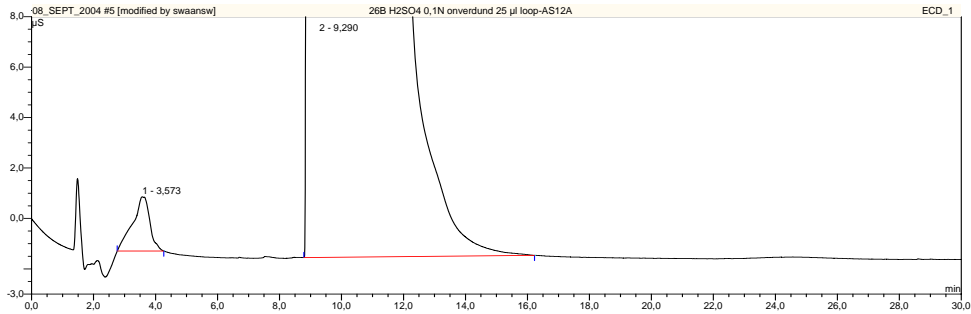


Tessengerlo Group-milieucontrolelaboratorium

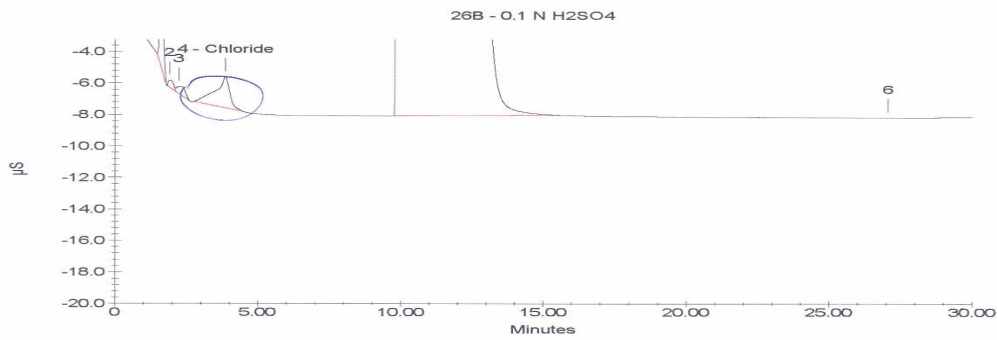


3 Staal 26B in 0,1 N H₂SO₄

VITO-LKM

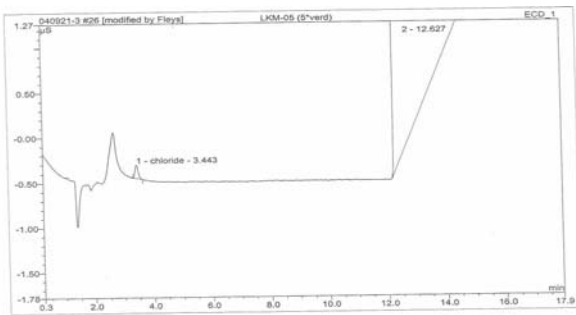


VITO-AN (staal LKM)

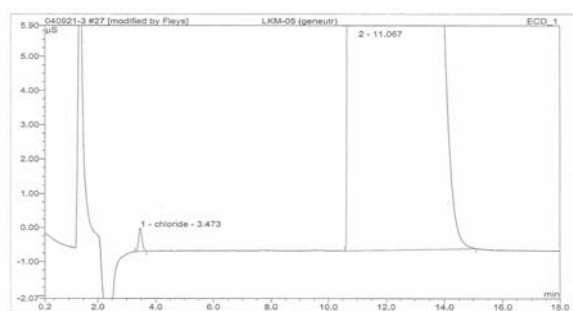


Tessenderlo Group-milieucontrolelaboratorium

5x verdund

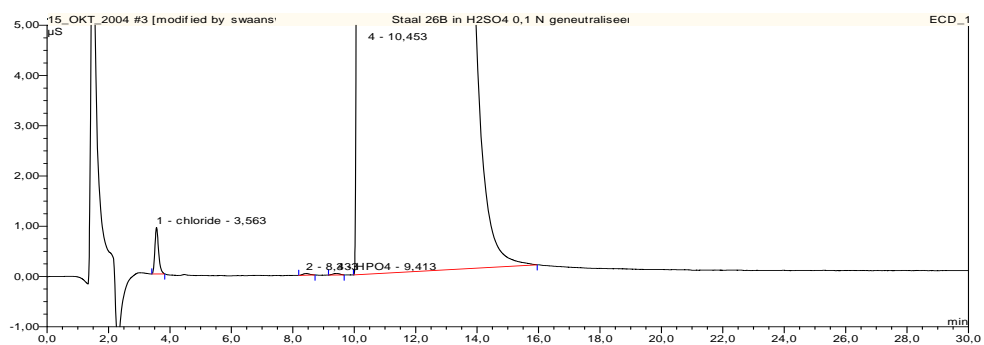


geneutraliseerd met NaOH



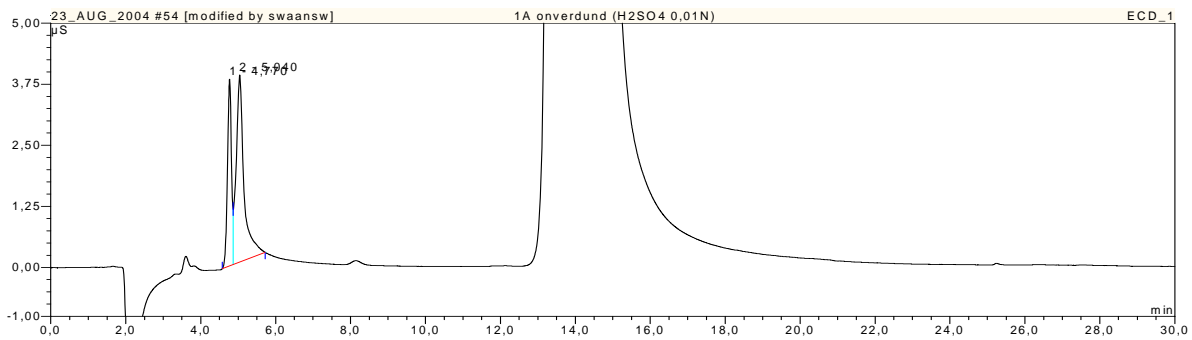
VITO-LKM (injecties op nieuwe Dionex AS12A/AG12A kolommen van 15/10/04)

Na neutralisatie van alle H_2SO_4 met NaOH

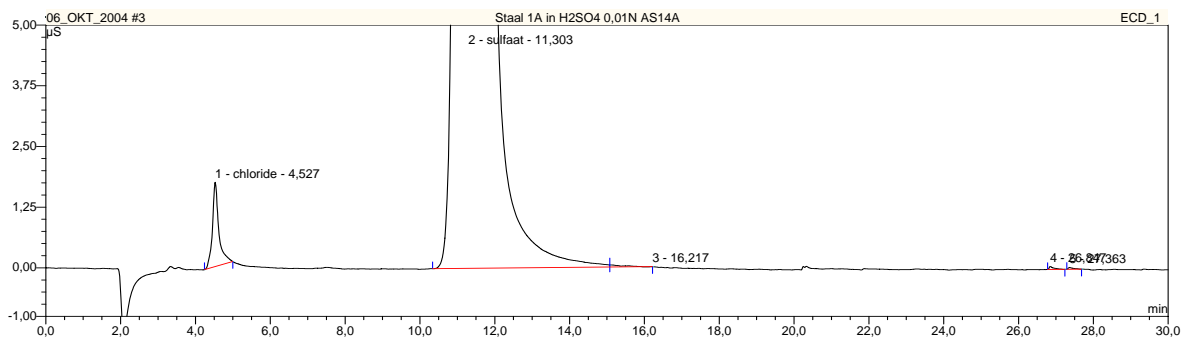


5 Staal 1A in 0,01 N H₂SO₄

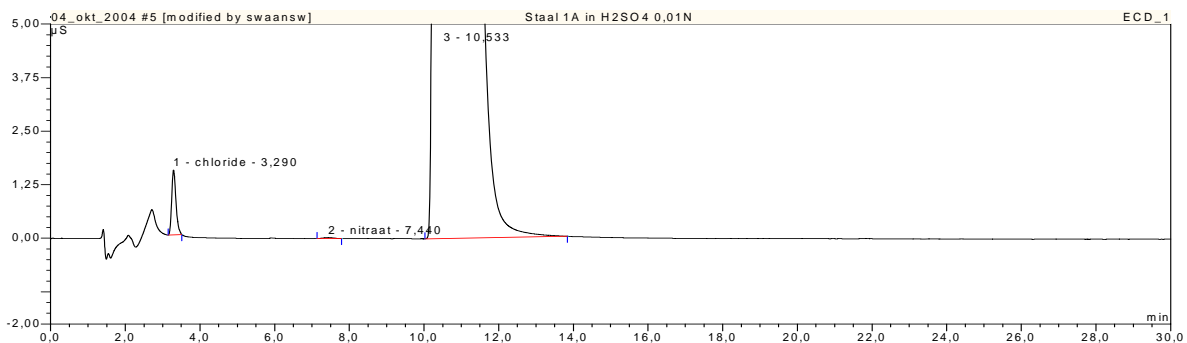
VITO-LKM (op AS14A kolom-injectievolume 125 µl)



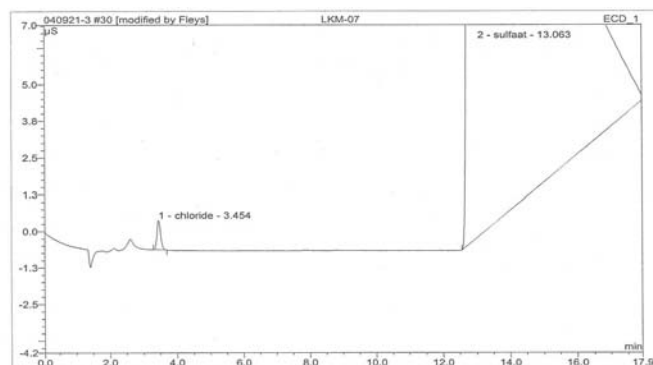
VITO-LKM (op AS14A kolom-injectievolume 25 µl)



VITO-LKM (op AS12A-kolom Tessenderlo Group, injectievolume 25 µl)



Tessenderlo Group-milieucontrolelaboratorium (Rechtstreekse analyse-25 µl)



BIJLAGE III: Schets van de gebruikte impingers

