

“Compendium Lucht”

Validatie Dossier De kwantitatieve bepaling van op XAD-7 geadsorbeerde DIOLEN met GC-FID

M. Spruyt, D. Poelmans, L. Verbeke

2005/MIM/R/xxx

Expertisecentrum Milieumetingen

April 2005

INHOUDSTAFEL

0	SAMENVATTING	2
1	DOEL EN TOEPASSINGSGBIED	3
2	PRINCIPE.....	4
3	3. MONSTERNAME.....	5
3.1	CONDITIES MONSTERNAME	5
3.2	STABILITEIT	5
4	MONSTERVEROORBEREIDING	7
4.1	EXTRACTIE.....	7
4.2	DESORPTIERENDEMENT	7
5	ANALYTISCHE PROCEDURE.....	8
5.1	APPARATUUR.....	8
5.2	REAGENTIA	8
5.3	MODELCONDITIES GC-FID	8
5.4	PRECISIE.....	8
5.5	IDENTIFICATIE.....	9
6	BEREKENINGEN.....	11
7	REFERENTIES	12

0 SAMENVATTING

In deze procedure staat de GC-FID-analyse beschreven van op XAD-7 geadsorbeerde diolen.

Voor deze procedure werd een beperkte validatie uitgevoerd van de analysemethode voor 1,2-Propaandiol en 1,4-Butaandiol op specifieke vraag van een externe opdrachtgever. Deze componenten zijn niet opgenomen in bijlage 4.4.2 van Vlarem II.

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

In deze methode staat de bepaling van diolen in emissies (matrix lucht) beschreven.

De diolen waarvoor deze analysemethode van toepassing is, zijn 1,2-Propaandiol en 1,4-Butaandiol en gekozen op specifieke vraag van een externe opdrachtgever. Deze componenten zijn niet opgenomen in bijlage 4.4.2 van Vlarem II.

De concentraties vermeld in deze methode gelden voor een bemonsteringsvolume van 10 Nl, een aanzuigdebiet van 500 Nml/min en een desorptievolume van 2 ml.

In de literatuur staat beschreven dat :

1,2-Propaandiol gebruikt wordt in e.g. de organische synthese, als solvent, in de voedingsindustrie,... (ref. 1)

1,4-Butaandiol gebruikt wordt in de organische synthese (ref. 2)

2 PRINCIPE

De diolen worden op XAD-7 gepreconcentreerd (zie monstername procedure). De extractie-oplossing – verkregen na solventdesorptie (methanol) - wordt m.b.v. GC-FID (gaschromatografie-vlamionistatie detector) geanalyseerd.

3 MONSTERNAME

3.1 Conditie monstername

Adsorbens	:	XAD-7 (SKC-226-57)
Monsternamenvolume	:	10 Nl
Bemonsteringsdebiet	:	500 Nml/min
Overige details	:	zie monstername procedure

3.2 Stabiliteit

De juistheid (=afwijking van de gemeten waarde t.o.v. de exacte waarde) van de experimenteel bepaalde recoveries (stabiliteit) en desorptie-efficiënties bedraagt maximaal 5%.

Zowel de desorptie-efficiënties als de recoveries zijn bepaald door XAD-7-patronen te beladen vanuit een gesimuleerd (dynamisch bereid) afgas waarin de betrokken pollutanten op een gekend concentratieniveau aanwezig waren (ref. 3).

XAD-7-monsters beladen met diolen werden na respectievelijk 1 week en 4 weken stockage in een koelkast ($\pm 4^{\circ}\text{C}$) geanalyseerd. De concentratie bij belading bedroeg $\pm 32\text{ mg/Nm}^3$; het beladingsvolume was gelijk aan 10 Nl. De resultaten van dit stabiliteitsonderzoek zijn samengevat in Tabel 1 en Tabel 2.

Tabel 1: Stabiliteit na 1 week en 4 weken stockage in een koelkast ($\pm 4^{\circ}\text{C}$) (*) ()**

Component	Recovery (%)	
	na 1 week stockage	na 4 weken stockage
1,2-Propaandiol	± 102	± 101
1,4-Butaandiol	± 101	± 102

Tabel 2: Stabiliteit na 1 week en 4 weken stockage in een koelkast ($\pm 4^{\circ}\text{C}$) (*) (*)**

Component	Recovery (%)	
	na 1 week stockage	na 4 weken stockage
1,2-Propaandiol	± 98	± 97
1,4-Butaandiol	± 95	± 96

(*) recovery : richtwaarde \pm standaarddeviatie (juistheid recovery = 5%)

(**) belading vanuit een droge gasatmosfeer (vochtgehalte = $\pm 0,8\%$ absoluut)

(***) belading vanuit een vochtige gasatmosfeer (vochtgehalte = $\pm 2,1\%$ absoluut) 75% relatieve vochtigheid bij kamertemperatuur

Opmerkingen:

1. Omdat de validatietesten bij welbepaalde condities zijn uitgevoerd, mogen de experimenteel bepaalde recoveries en desorptie-efficiënties (zie 4.2) alleen in die gevallen gebruikt worden waar het aangezogen afgas gekoeld wordt tot $\pm 4^{\circ}\text{C}$ (bv. Peltierkoeler : $\pm 0,8\%$ absolute vochtigheid) of daar waar de temperatuur van het afgas herleid wordt tot $\pm 19^{\circ}\text{C}$ (bv. luchtkoeler : $\pm 2,1\%$ absolute vochtigheid);
2. De stabiliteit kan worden beïnvloed door de bemonsteringscondities en aanwezige interferenten. Het is aan te raden monsters zo kort mogelijk te stockeren en zo vlug mogelijk te desorberen;
3. De monsters dienen in een koelkast gestockeerd te worden.
4. Diolen zijn wateroplosbare verbindingen, indien er bij de bemonstering een vochtvanger gebruikt worden, is het mogelijk dat een ongekende hoeveelheid van de diolen oplost in het condensaat

4 MONSTERVOORBEREIDING

4.1 Extractie

De XAD-7 wordt gedurende 30 minuten op een schudtafel gedesorbeerd met methanol oplossing.

4.2 Desorptierendement

In tabel 5 en 6 worden de desorptie-efficiënties weergegeven i.f.v. de concentratie.

Tabel 3: Desorptierendement op één concentratieniveau, bij belading vanuit een droge gasatmosfeer () (**)*

Component	Desorptie-efficiëntie (%)
1,2-Propaandiol	91
1,4-Butaandiol	79

Tabel 4: Desorptierendement op één concentratieniveau, bij belading vanuit een vochtige gasatmosfeer () (***)*

Component	Desorptie-efficiëntie (%)
1,2-Propaandiol	94
1,4-Butaandiol	84

(*) desorptie-efficiëntie (D.E.) : richtwaarde \pm standaarddeviatie (juistheid D.E. = 5%);

(**) het vochtgehalte van de bemonsterde atmosfeer was gelijk aan $\pm 0,8\%$ absoluut (droog);

(***) het vochtgehalte van de bemonsterde atmosfeer bedroeg $\pm 2,1\%$ absoluut (vochtig) 75% relatieve vochtigheid bij kamertemperatuur

5 ANALYTISCHE PROCEDURE

5.1 Apparatuur

De bepalingen in deze procedure zijn uitgevoerd met volgende analytische apparatuur :

- Thermo Finnigan Focus GC;
- AS3000 Autosampler
- FID

De analyse kan echter ook met equivalente toestellen worden uitgevoerd.

5.2 Reagentia

- 1,2-Propaandiol; 1,4-Butaandiol; met zuiverheid $\geq 99\%$;
- Methanol: kwaliteit voor chromatografie of equivalent;

5.3 Modelcondities GC-FID

Kolomspecificaties	Rtx-35 fused silica capillary, 30 m, 0.53 mm ID, 3 μ m film
Dragergas en debiet:	Helium, 2 ml/min (constant flow mode)
Injectietemperatuur	230 °C
Interfacetemperatuur	250 °C
Injectievolume	1 μ l
Temperatuursprogrammatie	110°C \rightarrow 230°C aan 8° C/min 230° isotherm gedurende 5 minuten

5.4 Precisie

De precisie van de analytische procedure wordt gemeten als de samengestelde variatiecoëfficiënt van de relatieve responsfactoren. De variatiecoëfficiënten worden bepaald op drie concentratieniveaus. Aangezien er geen emissiegrenswaarde is voor de diolen in kwestie, werd gewerkt op volgende concentratieniveaus (± 3 mg/m³; ± 32 mg/m³ ± 96 mg/m³ een laaggebied. Op elk van deze drie concentratieniveaus wordt éénzelfde standaardoplossing 6 x geïnjecteerd.

De gemiddelde variatiecoëfficiënt wordt berekend met volgende formule (ref. 4) :

$\overline{CV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^3 f_i \cdot (CV_i)^2}{\sum_{i=1}^3 f_i}}$	
CV	gemiddelde variatiecoëfficiënt;
i	index voor de 3 concentratieniveaus
CV _i	variatiecoëfficiënt van het i ^e concentratieniveau
f _i	vrijheidsgraad; komt overeen met het aantal injecties min één op het i ^e concentratieniveau

Tabel 5: Precisie van de analytische procedure

Component	Variatiecoëfficiënt				Gemiddelde variatiecoëfficiënt (%)
	± 3 mg/m ³	± 32 mg/m ³	± 96 mg/m ³	Gem.	
1,2- Propaandiol	0,030	0,018	0,014	0,02	2
1,4- Butaandiol	0,014	0,021	0,012	0,02	2

5.5 Identificatie

Identificatie gebeurt op basis van (relatieve) retentietijden (chromatografische scheiding). In de praktijk worden de (relatieve) retentietijden van de componenten experimenteel bepaald. Hiertoe worden calibratiestandaarden in analysereeksen met onbekende extractie-oplossingen geplaatst. Monsters en standaardoplossingen worden in identieke omstandigheden geanalyseerd.

5.6 Kwantitatieve bepaling

Bij de kwantitatieve bepaling wordt gebruik gemaakt van lineaire regressie op basis van de geïntegreerde piekoppervlakken van de ijklijn.

In tabel 10 zijn de relatieve responsfactoren van de respectievelijke diolen weergegeven in functie van de concentratie.

Tabel 6: Relatieve responsfactoren i.f.v. de concentratie

Component	Relatieve responsfactoren					Gemiddelde
	$\pm 3 \text{ mg/m}^3$	$\pm 16 \text{ mg/m}^3$	$\pm 32 \text{ mg/m}^3$	$\pm 64 \text{ mg/m}^3$	$\pm 96 \text{ mg/m}^3$	
1,2-Propaandiol	0,477	0,504	0,514	0,484	0,463	0,489 \pm 0,021
1,4-Butaandiol	0,742	0,642	0,627	0,571	0,539	0,595 \pm 0,048

Opmerkingen:

- De relatieve respons factor van het laagste ijkpunt voor 1,4-Butaandiol is te afwijkend van de andere RRF'en om te kunnen gebruiken in de lineaire regressie. Om op dit concentratieniveau te meten dient of verdere validatie te gebeuren, of dienen de bemonsteringscondities aangepast te worden.
- Relatieve responsfactoren zijn toestelafhankelijk;

Het alzo bekomen resultaat wordt gecorrigeerd voor het desorptierendement.

6 BEREKENINGEN

$m_x = \frac{1}{RF_x} \cdot \frac{A_x}{A_{IS}} \cdot \frac{m_{IS}}{D.E._x} \cdot 100$	
m_x	massa component x op XAD-7 (μg)
A_x	piekoppervlakte van het diol x ($\mu\text{V.s}$)
m_{IS}	massa inwendige standaard in de extractieoplossing (μg)
A_{IS}	piekoppervlakte van de inwendige standaard ($\mu\text{V.s}$)
$D.E._x$	desorptie-efficiëntie (%) diol x
RF_x	responsfactor diol x, uit de lineaire regressie

Gemeten concentratie in emissie

$C_x = \frac{m_x}{V} \cdot \frac{101.3}{p} \cdot \frac{T}{273} \cdot k$	
C_x	concentratie diol x in emissie (matrix lucht) (mg/Nm^3)
m_x	massa diol x op XAD-7 (μg)
V	monstervolume (L) (bij P en T)
P	druk gemeten bij monstervolume (kPa)
T	temperatuur gemeten bij monstervolume (K)
k	correctiefactor voor het vochtgehalte

Opmerking: Normaalcondities zijn gerefereerd naar 101.3 kPa, 273 K, droog gas

7 REFERENTIES

(1) OSHA Method PV2051

(2) BASF (1997) Technical Data Sheet

(3) E. Goelen, M. Lambrechts, F. Geyskens en T. Rymen, VITO (April 1991), Een nieuwe techniek en vernieuwde infrastructuur voor het genereren en bemonsteren van werkplaatsatmosferen

(4) OSHA (1990), Method Evaluation Guidelines of the Organic Methods Evaluation Branch, p 13

(5) OSHA (1990), Method Evaluation Guidelines of the Organic Methods Evaluation Branch, p 14