

Referentiewerk-L15W5

EINDRAPPORT

# TEST VAN DE COMPENDIUMMETHODE VOOR CHLOOR IN AANWEZIGHEID VAN CO<sub>2</sub>

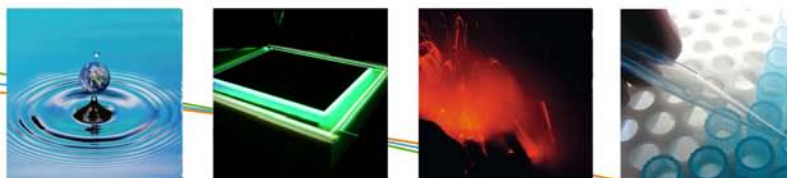
Resultaten validatietesten 2008-2009

Resultaten analytische interlaboratoriumvergelijking

W. Swaans, R. De Fré, G. Otten, W. Aerts, B. Bayens, A. Cluyts, E. Damen

Studie uitgevoerd in opdracht van: LNE  
2009/MRG/R/213

Oktober 2009



**VITO NV**

Boeretang 200 – 2400 MOL – BELGIE  
Tel. + 32 14 33 55 11 – Fax + 32 14 33 55 99  
vito@vito.be – www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)  
Bank 435-4508191-02 KBC (Brussel)  
BE32 4354 5081 9102 (IBAN) KREDBEBB (BIC)



Alle rechten, waaronder het auteursrecht, op de informatie vermeld in dit document berusten bij de Vlaamse Instelling voor Technologisch Onderzoek NV ("VITO"), Boeretang 200, BE-2400 Mol, RPR Turnhout BTW BE 0244.195.916. De informatie zoals verstrekt in dit document is vertrouwelijke informatie van VITO. Zonder de voorafgaande schriftelijke toestemming van VITO mag dit document niet worden gereproduceerd of verspreid worden noch geheel of gedeeltelijk gebruikt worden voor het instellen van claims, voor het voeren van gerechtelijke procedures, voor reclame of antireclame en ten behoeve van werving in meer algemene zin aangewend worden

## SAMENVATTING

Begin 2008 werd door een erkend laboratorium gemeld dat de VITO-compendiummethode voor lage gehalten aan gasvormig chloor op de EMIS-website niet schijnt te werken in een industriële emissie bij aanwezigheid van hoge CO<sub>2</sub>-concentraties in de gasstroom. De compendiummethode schrijft een bemonstering in twee impingers met zwavelzuur 0,1 N en twee impingers met NaOH 0,1 N conform EPA methode 26 met aansluitende ionchromatografische analyse van de absorptievloeistof voor en werd in 2004 onder laboratoriumomstandigheden gevalideerd bij chloorconcentraties van ± 0,5, 5 en 15 mg/Nm<sup>3</sup>. Bij aanwezigheid van hoge concentraties van CO<sub>2</sub> in de gasstroom wordt mogelijk al het NaOH uit de absorptievloeistof geneutraliseerd waardoor de absorptievloeistof zuur kan worden en het eerder geabsorbeerd chloor terug zou vrijgesteld worden. Bedoeling van dit bijkomend validatie-onderzoek is om de compendiummethode (met 0,1 N NaOH) en alternatieve absorptie-vloeistoffen voor bemonstering van chloor te testen in aanwezigheid van hoge CO<sub>2</sub>-concentraties.

In dit rapport zijn de resultaten opgenomen van de bemonstering van een gegenereerde gasstroom met ± 5 mg/m<sup>3</sup> chloor in aanwezigheid van verschillende CO<sub>2</sub>-concentraties (2 en 8 %). Verschillende absorptievloeistoffen voor chloor werden getest:

- 0,1 N NaOH (= absorptievloeistof voor chloor volgens de compendiummethode);
- 0,5 N NaOH;
- 1 N NaOH;
- een natriumarseniet-absorptieoplossing (0,1 N As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 0,2 N NaOH);

Na de gebruikelijke twee impingers met absorptieoplossing, werd bij elke bemonsteringstrein een impinger met kaliumjodide/zetmeelindicator geplaatst om eventuele doorbraak van chloor bij aanwezigheid van CO<sub>2</sub> in de gasstroom te detecteren. De pH van de absorptie-oplossingen werd na de bemonsteringen eveneens gemeten. In totaal werden vier bemonsteringsreeksen met telkens 4 verschillende absorptie-oplossingen uitgevoerd. Bij geen enkele bemonstering is blauwkleuring van de back-up impinger met kaliumjodide/zetmeelindicator opgetreden. Dit wijst erop dat na 60 minuten bemonsteren van een gasstroom met ± 5 mg Cl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> in aanwezigheid van 8 % CO<sub>2</sub> nog geen chloordoorkbraak opgetreden is. Alle absorptieoplossingen waren nog basisch na de bemonsteringen. Bij de laatste bemonsteringsreeks waarbij 8 % CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig was en met een gebruikelijk aanzuigdebiet van ± 5 l/min aangezogen werd, worden pH's tussen 7,9 en 9,2 afhankelijk van de gebruikte absorptie-oplossing gemeten.

In een later experiment werd de pH van absorptie-oplossingen voor chloor volgens de compendium- en arsenietmethode gemeten tijdens bemonsteringen van gasstromen met resp. 8, 10 en 15% CO<sub>2</sub>. Bij aanvang van de bemonsteringen daalt de pH maar de waarde stabiliseert zich na ongeveer 10 minuten tot een waarde boven 7. Zelfs na 60 minuten bemonsteren van een gasstroom met 10% CO<sub>2</sub> aan 5 l/min en na 30 minuten bemonsteren van een gasstroom met 15% CO<sub>2</sub> zijn de oplossingen nog steeds basisch.

Alle stalen werden na de bemonstering eveneens met ionchromatografie geanalyseerd. Bij de bemonstering van de gegenereerde chloorgasstroom met ± 2 of 8% CO<sub>2</sub> volgens de compendiummethode in 0,1 N NaOH, treden bij de ionchromatografische analyse overal storingen ter hoogte van de chloride-piek op. Daardoor worden de gemeten chloorconcentraties overschat en worden terugvindingen van meer dan 100% ten opzichte van aanmaak bekomen. In een voorgaande validatiestudie (2004) werd zowel gebruik gemaakt van een Dionex AS14A als van een AS12A kolom en werden dergelijke storingen bij de analyse niet waargenomen. Tijdens deze eerdere validaties was echter

geen CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig. De datasheet van de Dionex AS12A-kolom vermeldt dat deze kolom chloride scheidt van hoge concentraties aan carbonaat wat deze kolom dus meer geschikt maakt voor analyse van chloorstalen die bemonsterd werden bij aanwezigheid van CO<sub>2</sub> in de gasstroom. Ondanks de problemen bij de kwantificering van chloride, wordt wel nog een belangrijk deel van de aangemaakte chloorconcentratie als chloride in de stalen gemeten. De arsenietmethode levert goede terugvindingen ten opzichte van aanmaak op. Bij deze methode werden geen analytische problemen vastgesteld.

Naar aanleiding van de vastgestelde analytische problemen werden een aantal stalen in natriumhydroxide en natriumarseniet op vrijwillige basis uitgewisseld met andere laboratoria. Voor een aantal stalen wijken de chloride-meetwaarden (ionchromatografie) meer dan 20% af ten opzichte van de gegenereerde waarden en wordt dus niet voldaan aan het criterium dat bij erkenningstesten wordt toegelaten. Voor alle laboratoria wordt bij minstens één staal meer dan 20% afwijking ten opzichte van de generatiewaarde vastgesteld. Voor de stalen in NaOH die door labo 1 en labo 3 resp. met een Metrohm hoge capaciteitskolom Metrosep A supp 5 en een Dionex Ionpac AS12A werden geanalyseerd, worden goede terugvindingen binnen 20% bekomen. Labo 4 dat met een gelijkaardig kolomsysteem en methode meet als labo 3, vindt voor een aantal van deze stalen in NaOH recoveries boven 20% en zelfs boven 30%. Labo 4 heeft dan weer goede recoveries voor de twee stalen in natriumarseniet, terwijl labo 1 voor dit staal veel te weinig chloride terugvindt (18%) en labo 3 voor 1 op 2 stalen te veel meet (158%).

De doorbraaktest voor chloor met een bijkomende impinger met KI/zetmeel-oplossing kan niet toegepast worden bij aanwezigheid van NO<sub>2</sub> in de gasstroom aangezien door reactie met NO<sub>2</sub> eveneens blauwkleuring optreedt. Een tweede chloor-reagens, diethylparafenyleendiamine of DPD dat gebruikt wordt bij controles van zwembadwater, werd eveneens op verkleuring door chloor en NO<sub>2</sub> getest. Dit reagens geeft eveneens een rode kleur in aanwezigheid van zowel chloor als NO<sub>2</sub>.

## INHOUD

<b>Samenvatting</b>	<b>I</b>
<b>Inhoud</b>	<b>III</b>
<b>Hoofdstuk 1 Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>Hoofdstuk 2 Validatieparameter</b>	<b>3</b>
<b>Hoofdstuk 3 Gasgeneratie-opstelling</b>	<b>4</b>
3.1 Beschrijving opstelling	4
3.2 Meetonzekerheid op de chloorgasgeneratie	6
<b>Hoofdstuk 4 Analysemethode</b>	<b>8</b>
<b>Hoofdstuk 5 Bemonstering van chloor in een gasstroom in aanwezigheid van CO<sub>2</sub></b>	<b>9</b>
5.1 Doel van de testen	9
5.2 Generatiegegevens	9
5.3 Bemonsteringsgegevens	11
5.3.1 Bemonsteringsmethodes	11
5.3.2 Bemonsteringsdata	13
5.4 Resultaten	16
5.4.1 Chloor-doorbraak	16
5.4.2 pH-meting van de absorptievloeistoffen	19
5.4.3 Chloor-terugvinding in de absorptievloeistoffen op basis van IC- analyses	21
5.5 Uitwisseling stalen ter vergelijking van enkele analytische methodes	29
<b>Literatuurlijst</b>	<b>36</b>



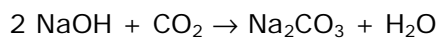
---

## HOOFDSTUK 1 INLEIDING

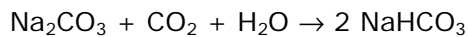
---

In 2004 werd door VITO een compendiummethode voor lage gehalten aan chloor in een gasstroom opgesteld. Deze methode schrijft een bemonstering in twee impingers met zwavelzuur 0,1 N en twee impingers met NaOH 0,1 N conform EPA methode 26 met aansluitende ionchromatografische analyse van de absorptievloeistof voor en werd onder laboratoriumomstandigheden gevalideerd bij chloorconcentraties van  $\pm 0,5$ , 5 en 15 mg/Nm<sup>3</sup>. Halogenen (Cl<sub>2</sub> en Br<sub>2</sub>) hebben volgens de EPA methode een zeer lage oplosbaarheid in de zure oplossing en worden doorgelaten naar de impingers met NaOH waar ze hydrolyseren met vorming van een proton (H<sup>+</sup>), een halide-ion (Cl<sup>-</sup>) en HClO/HBrO (=EPA methode 26).

Begin 2008 wordt door een labo gemeld dat deze compendiummethode niet werkt bij een bedrijf waar hoge CO<sub>2</sub>-concentraties in de gasstroom aanwezig zijn. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat het CO<sub>2</sub> in de gasstroom met het NaOH uit de absorptievloeistof reageert waardoor de inhoud van de wasflessen zuur wordt en het geïmpingeerde chloor terug vrijkomt:



indien alle NaOH is weggereageerd:



Bijkomende validatietesten voor de bemonstering van chloor in aanwezigheid van verschillende CO<sub>2</sub>-concentraties in de gasstroom worden met onderstaande bemonsteringsmethodes met verschillende absorptievloeistoffen uitgevoerd:

- de huidige compendiummethode (0,1 N NaOH; de twee impingers met 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> worden bij deze testen weggelaten);
- de huidige compendiummethode met verhoogde NaOH concentraties (0,5 en 1 N; de twee impingers met 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> worden bij deze testen weggelaten);
- een absorptieoplossing die door de Tessenderlo Group gebruikt wordt (0,1 N As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 0,2 N NaOH)

Het validatieplan is weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1: Validatieplan voor het testen van bemonsteringsmethodes voor chloor in aanwezigheid van CO<sub>2</sub> met verschillende absorptievloeistoffen

GENERATIE		BEMONSTERINGEN				
Cl <sub>2</sub> -concentratie	CO <sub>2</sub> concentratie		Methode 1	Methode 2	Methode 3	Methode 4
± 5 mg/Nm <sup>3</sup> dr	± 2%	Bemonstering 1 (60 min; ± 3 l/min)	2 IMP met 0,1 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 0,5 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 1 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel
		Bemonstering 2 (60 min; ± 3 l/min)	2 IMP met 0,1 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 0,5 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 1 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel
± 5 mg/Nm <sup>3</sup> dr	± 8%	Bemonstering 1 (60 min; ± 3 l/min)	2 IMP met 0,1 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 0,5 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 1 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel
		Bemonstering 2 (60 min; ± 5 l/min)	2 IMP met 0,1 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 0,5 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel	2 IMP met 1 N NaOH + 1 IMP KI/zetmeel

IMP: impingers

Bij elke bemonstering wordt op het laatst een impinger met kaliumjodide en zetmeelindicator geplaatst om eventuele doorbraak van chloor te controleren (chloordoorbraak = kleuromslag van kleurloos naar blauw).



---

## HOOFDSTUK 2      VALIDATIEPARAMETER

---

Tijdens dit onderzoek wordt de terugvinding (recovery) van de compendiummethode voor chloor in aanwezigheid van CO<sub>2</sub> in de gasstroom getest bij de algemene emissiegrenswaarde voor chloor ( $\pm 5 \text{ mg/Nm}^3$ ).

Juistheid is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een reeks meetwaarden en de aanvaarde referentiewaarde. 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:

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

## HOOFDSTUK 3 GASGENERATIE-OPSTELLING

---

### 3.1 Beschrijving opstelling

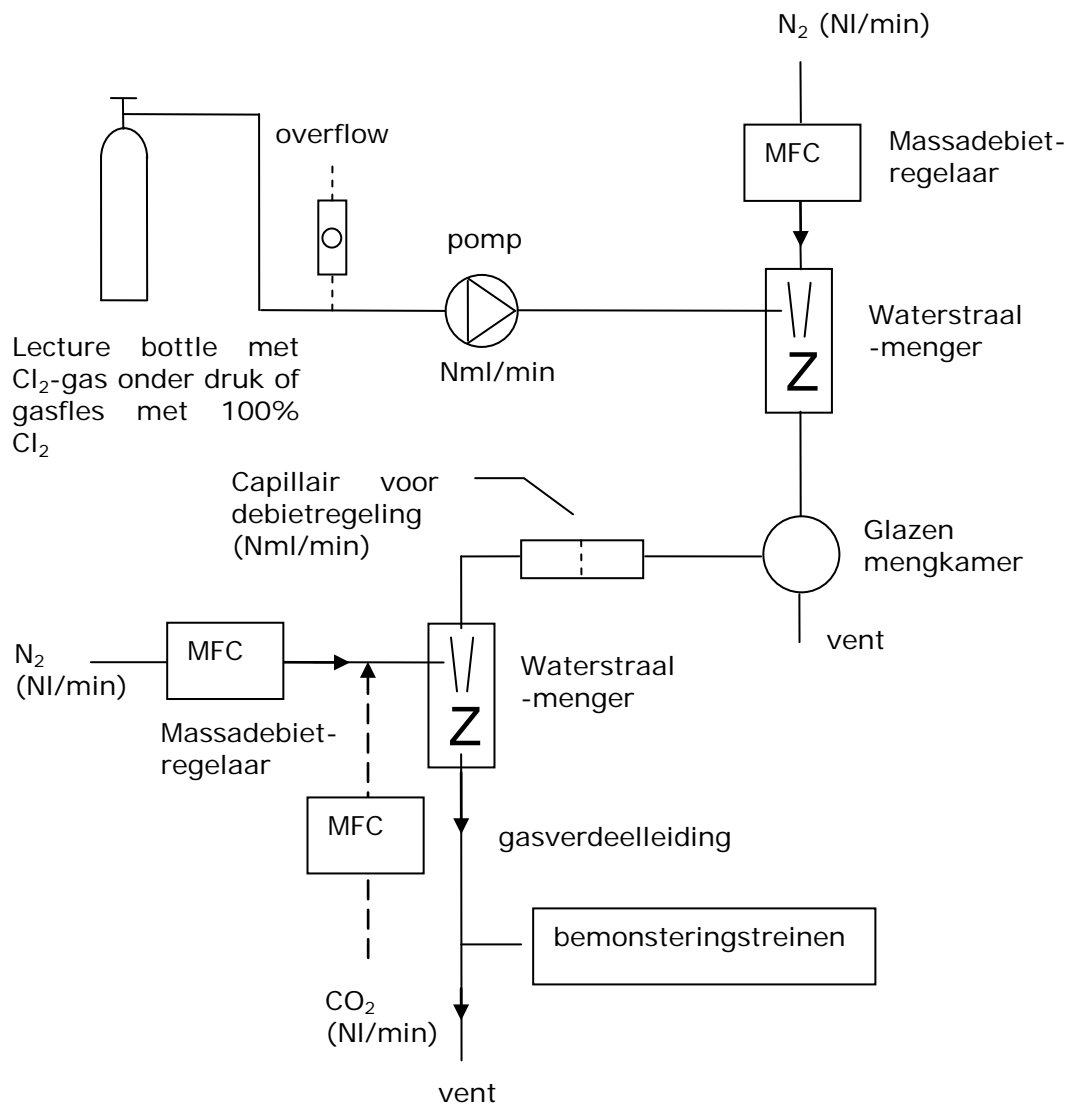
Chloorgas wordt gegenereerd vanuit een lecture bottle gevuld met chloor onder druk (=met een deel vloeistof) of vanuit een gascilinder met 100% chloorgas (B10-technisch chloor X10S van Air Products). Het debiet aan zuiver gasvormig chloor wordt met een pomp geregeld. De pomp wordt ten opzichte van een Drycalkmeter (MIE-ILU-280) met lucht gekalibreerd aangezien het met de pomp geleverde chloordebiet gelijk is aan het luchtdebiet.

De Drycal DC-lite maakt gebruik van praktisch wrijvingsloze zuigertechnologie en foto-optische sensoren om volumetrische debietsmetingen snel en accuraat uit te voeren. Op het moment dat nog geen debietsmeting met de Drycalkmeter plaatsvindt of tussen opeenvolgende debietsmetingen, dan wordt de meetcel overbrugd. Bij het initiëren van een debietsmeting wordt de zuiger van de meetcel in werking gesteld. Een precisielaser zorgt voor de uitzending van twee fijne parallelle lichtstralen. De afstand tussen de twee lichtstralen is exact gekend. Als de zuiger de lichtstralen passeert, worden deze onderbroken. De debietsmeting is afgelopen als de tweede lichtstraal verbroken wordt en een kristalklok meet de tijd tussen de twee onderbrekingen. Daarna komt de zuiger terug in de oorspronkelijke stand terecht. Het gemeten debiet verschijnt rechtstreeks in ml/min of l/min op het scherm van de Drycalkmeter en wordt berekend als het volume tussen de twee sensoren gedeeld door de tijd nodig om de zuiger tussen de twee sensoren te bewegen. Het volume wordt bepaald uit de inwendige diameter van de glazen cilinder en de lengte tussen de twee sensoren.

Het 100%-chloorgas dat gegenereerd wordt vanuit de lecture bottle of gascilinder wordt in twee stappen met stikstof (1ste stap) en perslucht (2de stap) verdund. De debieten aan stikstof en perslucht worden gekalibreerd 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. Een capillair regelt het debiet chloorgas dat uit de glazen mengkamer verder verdund wordt en dit debiet wordt eveneens met een Drycalkmeter gekalibreerd.

Na de twee verdunningsstappen komt het gegenereerde gas terecht in een glazen gasverdeelleiding. De bemonsteringsopstellingen worden aan deze gasverdeelleiding aangesloten.

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



Figuur 1: Generatiesysteem voor een gasstroom met chloorgas en  $\text{CO}_2$

### 3.2 Meetonzekerheid op de chloorgasgeneratie

De gegenereerde chloorgasconcentratie in ppm wordt met volgende formules berekend:

Na verdunningsstap 1 (verdunning vanuit 100% Cl<sub>2</sub>):

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

Na verdunningsstap 2:

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

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

Drycalmeter: 1,2% (herleidbaar naar de kwikringmeter)  
 Bell-prover: 0,2% (primaire standaard)

De standaardonzekerheid op het gemeten pompdebiet wordt bepaald door de onzekerheid op het kalibratietoestel (Drycalmeter) enerzijds en de herhaalbaarheid van de pompdebietsmetingen anderzijds.

Het pompdebiet werd telkens aan het begin en op het einde van een reeks testen bij eenzelfde concentratie gemeten. Uit deze verschillende duplo-metingen die op verschillende dagen werden uitgevoerd, werd volgende variatiecoëfficiënt berekend:

$$\text{CV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_{i1} - x_{i2}}{0.5(x_{i1} + x_{i2})} \right)^2}{2n}} \times 100(\%) \quad [\text{Referentie: CMA/6/A, 2007}]$$

met:

CV: variatiecoëfficiënt, in %  
 n: aantal duplo-bepalingen van het pompdebiet (= 3)  
 x<sub>i1</sub>: eerste resultaat van een duplo-bepaling op staal i  
 x<sub>i2</sub>: tweede resultaat van een duplo-bepaling op staal i

De berekende variatiecoëfficiënt bedraagt 1,9%. De onzekerheid op de meting van het pompdebiet bedraagt dan:

$$\sqrt{(1,9\%)^2 + (1,2\%)^2} = 2,2\%$$

waarbij: 1,9% = herhaalbaarheids-variatiecoëfficiënt CV  
 1,2% = onzekerheid op een debietsmeting met een Drycalmeter

De stabiliteit van een aantal massadebietregelaars werd gedurende ongeveer 24 uur opgevolgd door logging van het signaal. Bij een debiet van 10 l/min en dus in dezelfde grootte-orde van het N<sub>2</sub>-debiet in de eerste verdunningsstap, bedroeg de spreiding op het signaal 0,2% relatief of dus 0,02 l/min. Bij een groter debiet van 20 l/min wordt nog slechts een spreiding van 0,08% bekomen. Aangezien de spreiding bij chloorgeneraties op kortere termijn (maximum 8 uur) nog kleiner zal zijn, wordt de onzekerheid door instabiliteit van de MFC's verwaarloosbaar geacht.

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

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

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

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

#### **Meetonzekerheid op de chloorconcentratie na verdunningsstap 1**

De gecombineerde standaardonzekerheid op de gegenereerde concentratie in ppm na verdunningsstap 1 bedraagt 2,2% (1s-niveau). De meetonzekerheid op het 95% betrouwbaarheidsniveau (2s) is dan gelijk aan 4,4%.

#### **Meetonzekerheid op de gegenereerde chloorconcentratie na verdunningsstap 2 (=eindconcentratie)**

De onzekerheden op de metingen van het capillairdebiet en het bijkomend persluchtverduunningsdebiet moeten nog extra in rekening gebracht worden:

- Meting van het capillairdebiet gebeurt met Drycaldmeter (1s=1,2% standaardonzekerheid op het debiet onder normaalomstandigheden);
- Meting van het verdunningsdebiet gebeurt met Bellprovervat (1s= 0,2% standaardonzekerheid);

$$\text{Totale onzekerheid op 1s-niveau: } \sqrt{2,2\%^2 + 1,2\%^2 + 0,2\%^2} = 2,5\%$$

De totale onzekerheid op 2s-niveau op de gegenereerde chloorconcentratie in ppm na twee verdunningsstappen bedraagt 5%. 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. Dit werd getest bij ingebruikname van de leiding.

---

## HOOFDSTUK 4 ANALYSEMETHODE

---

De EPA methode 26 schrijft analyse van de NaOH en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-stalen met ionchromatografie voor. Alle analyses worden uitgevoerd met een Dionex DX-120 ionchromatograaf met AS40 automatische sampler. De ionchromatografische condities tijdens de validatietesten van juni 2008 zijn in Tabel 2 weergegeven.

*Tabel 2: Ionchromatografische condities validatietesten juni 2008*

Ionchromatograaf	Dionex DX-120
Beschermingskolom	Dionex AG14A
Scheidingskolom	Dionex AS14A
Suppressor	ASRS-ultra II
Eluens	8,0 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1,0 mM NaHCO <sub>3</sub>
Flow	1,00 ml/min
Injectievolume	25 µl
Staalvoorbereiding stalen in NaOH 0,1 N	Onverdund Verdunning 1/2 of 1/10

Een ijklijn van 1 tot 10 mg/l werd in eluens aangemaakt. De stalen werden afhankelijk van het verwachte niveau 1 op 10 of 1 op 2 keer verdund met ultrapuur water waardoor de NaOH concentratie in de verdunde stalen dus 0,01 N of 0,05 N bedraagt. Tijdens de testen in juni werden een aantal stalen eveneens onverdund geïnjecteerd.

Aangezien de chloride-concentraties in de verdunde stalen bij de analyses in maart beneden het laagste ijkpunt lagen, werd een bijkomende controle-standaard van 0,5 mg chloride/l in eluens aangemaakt en gemeten. De met de eerder opgestelde ijklijn berekende concentratie voor deze standaard bedraagt 0,503 mg chloride/l (= +0,6%). De ijklijn is dus bruikbaar voor concentraties tussen 0,5 mg/l en 10 mg/l.

## HOOFDSTUK 5 BEMONSTERING VAN CHLOOR IN EEN GASSTROOM IN AANWEZIGHEID VAN CO<sub>2</sub>

---

### 5.1 Doel van de testen

Bedoeling van de bijkomende validatietesten waarbij een gasstroom met chloor en CO<sub>2</sub> wordt gegenereerd is:

- Bepalen of de huidige compendiummethode met 0,1 N NaOH voor de bemonstering van chloorgas al dan niet nog werkt bij aanwezigheid van hoge CO<sub>2</sub>-concentraties in de gasstroom. Twee verschillende CO<sub>2</sub> concentraties ( $\pm 2$  en 8%) worden in combinatie met een chloorgasconcentratie gelijk aan de algemene emissiegrenswaarde (5 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>) aangemaakt. Enerzijds wordt getest of een KI/zetmeeloplossing die na de impingers met absorptieoplossing geplaatst wordt na een bepaalde tijd verkleurt wat wijst op chloordoorkbraak. Indien de bemonstering gestopt wordt op het moment van deze verkleuring, dan kan bepaald worden hoeveel CO<sub>2</sub> op dat moment in totaal doorheen de trein gezogen werd. Anderzijds worden de absorptieoplossingen eveneens geanalyseerd na de bemonstering en kan de terugvinding ten opzichte van de generatiewaarde zo bepaald worden. De pH van de impingers met absorptievloeistof wordt na de bemonstering eveneens gemeten om te controleren of de oplossingen al dan niet zuur geworden zijn door het wegereageren van NaOH met CO<sub>2</sub> (tot Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en NaHCO<sub>3</sub>).
- Nagaan of verhoging van de NaOH-concentratie effect heeft op een eventuele chloordoorkbraak. Bij verschillende NaOH-concentraties (0,1, 0,5 en 1 N) wordt bepaald welk volume CO<sub>2</sub> kan doorgezogen worden vooraleer doorbraak van Cl<sub>2</sub> (=verkleuring) optreedt.
- Het uittesten van een alternatieve bemonsteringsmethode met een natriumarseniet-absorptieoplossing die door Tessengerlo Group, Milieucontrolelaboratorium, wordt toegepast.

### 5.2 Generatiegegevens

In Tabel 3 zijn de verschillende instellingen bij de chloorgeneratie alsook de gegenereerde chloor- en CO<sub>2</sub>-concentraties weergegeven. Op Figuur 1 wordt het zuiver CO<sub>2</sub>-gas toegevoegd aan het N<sub>2</sub>-debiet in de tweede verdunningsstap (vóór de tweede menger).

De gasverdeelleiding bevond zich tijdens alle testen op labotemperatuur.

Tabel 3: Instellingen chloor- en CO<sub>2</sub>-generatie

Datum	Verdunningsstap 1		Cl <sub>2</sub> -conc. in glazen mengkamer	Verdunningsstap 2		CO <sub>2</sub> -debiet	Cl <sub>2</sub> -conc. in de verdeelleiding		CO <sub>2</sub> -conc in de verdeelleiding	P atm mbar
	NI/min N <sub>2</sub>	Nml/min pomp Cl <sub>2</sub>		ppm Cl <sub>2</sub>	Nml/min capillair		NI/min N <sub>2</sub>	Nml/min		
26/06/08	8,0	4,32	540	93,9	30,2	646,1	1,64	5,18	<b>2,1</b>	1018,4
	8,3	4,30	520	94,0	30,3	646,1	1,58	4,99 <b>gem: 5,09</b>		
26/06/08	7,7	4,32	560	93,9	30,3	2637,2	1,60	5,06	<b>8,0</b>	1018,1
	7,6	4,30	563	94,0	30,3	2637,2	1,60	5,09 <b>gem: 5,07</b>		



## 5.3 Bemonsteringsgegevens

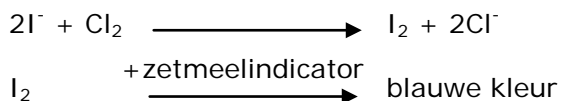
### 5.3.1 Bemonsteringsmethodes



Figuur 2: Bemonstering van een gasroom met chloor en CO<sub>2</sub> met 4 simultane opstellingen met verschillende absorptie-oplossingen (0,1-0,5-1 N NaOH en 0,1 N As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 0,2 N NaOH)

#### → **Gebruik van NaOH als absorptievloeistof voor chloor**

De EPA methode 26 schrijft gebruik van 2 impingers met 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> voor bemonstering van de waterstofhaliden en 2 impingers met 0,1 N NaOH voor de bemonstering van halogenen voor. Aangezien er tijdens deze validatietesten enkel gasvormig chloor en CO<sub>2</sub> gegenereerd wordt, worden de impingers met zwavelzuur weggelaten. Ter controle op eventuele doorbraak van chloor in aanwezigheid van CO<sub>2</sub> in de gasroom, wordt een derde impinger gevuld met 50 ml KI (0,01 mol/l of 1,7 g KI/l) + 1 ml zetmeelindicator (0,2 g oplosbaar zetmeel opgelost in 100 ml kokend water). Bij doorbraak van chloor naar deze derde impinger, treedt volgende reactie op waarbij een blauwe kleur ontstaat:



Naast de gebruikelijke concentratie van 0,1 N NaOH worden eveneens twee meer geconcentreerde absorptie-oplossingen (0,5 en 1 N NaOH) uitgetest. Ook hier wordt telkens een derde impinger met KI/zetmeelindicator op het einde van de bemonsteringstrein geplaatst.

Na de bemonstering wordt 1 ml (bij afzonderlijke analyse van de 2 flessen) of 2 ml (2 flessen samengevoegd tot 1 staal) van een oplossing Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O (10 g/100 ml) aan de stalen in NaOH toegevoegd voor verdere omzetting van HClO tot chloride. De stalen worden vervolgens met ionchromatografie geanalyseerd.

### → **Gebruik van natriumarseniet (NaAsO<sub>2</sub>) als absorptievloeistof voor chloor**

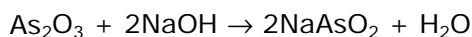
Een emissiemethode die door de Tessenderlo Group wordt toegepast ter bepaling van het gehalte aan waterstofchloride en chloor in procesgassen en rookgassen, werd eveneens opgenomen in het validatieplan. Bij deze methode wordt waterstofchloride geabsorbeerd in een eerste set van 2 absorptieflessen die zwavelzuur 0,1 N bevatten en wordt chloor doorgelaten naar een tweede set van 2 absorptieflessen die 0,1 N arseniet (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in NaOH bevatten. Het arseniet zet de Cl<sub>2</sub> onmiddellijk om in chloride. Ook bij deze methode worden de impingers met zwavelzuur weggelaten aangezien er geen waterstofhaliden in de gegenereerde gasstroom aanwezig zijn en wordt een extra impinger met KI/zetmeelindicator op het einde van de bemonsteringstrein geplaatst om eventuele doorbraak van chloor te controleren.

#### **Reagentia:**

##### **Absorptieoplossing voor Cl<sub>2</sub>: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5 N in 1 N NaOH**

Deze oplossing werd aangekocht (CHEM-LAB natriumarseniet 0,5 mol/l Art. Nr. CLO5.1830.1000); 100 ml 0,5 N As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kan 3550 mg Cl<sub>2</sub> omzetten tot Cl<sup>-</sup>.

De aangekochte natriumarsenietoplossing (NaAsO<sub>2</sub>) werd bereid door het oplossen van 49,46 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of 0,5 N As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 N NaOH:



##### **Absorptieoplossing voor Cl<sub>2</sub>: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH**

De oplossing As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,5 N in 1 N NaOH wordt 5 keer verdund met ultrapuur water

Tijdens deze validatietesten werd gebruik gemaakt van de 5 x verdunde absorptie-oplossing.

### 5.3.2 Bemonsteringsdata

In totaal werden vier bemonsteringsreeksen met telkens 4 bemonsteringsopstellingen met verschillende absorptievloeistoffen uitgevoerd (zie Tabel 4). De geteste absorptievloeistoffen zijn 0,1-0,5-1 N NaOH en 0,5 mol/l natriumarseniet (of 0,5 N As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 N NaOH). De eerste twee bemonsteringsreeksen werden onder identieke omstandigheden uitgevoerd. Vanaf reeks 3 werd de CO<sub>2</sub>-concentratie verhoogd. Tijdens de eerste 3 bemonsteringsreeksen werd het gebruikelijke aanzuigdebiet ( $\pm 5$  l/min) verlaagd tot  $\pm 3$  l/min, omdat verwacht werd dat de doorbraak van chloor en dus blauwkleuring van de KI/zetmeeloplossing snel zou plaatsvinden. Verlaging van het aanzuigdebiet heeft als voordeel dat de duurtijd tot verkleuring en het daarmee overeenkomstige doorgezogen CO<sub>2</sub>-volume, nauwkeuriger te bepalen is. Aangezien tijdens de eerste 3 bemonsteringsreeksen nergens blauwkleuring optrad, werd de laatste bemonsteringsreeks bij het normale aanzuigdebiet van  $\pm 5$  l/min uitgevoerd.

Tabel 4: Uitgevoerde bemonsteringsreeksen

Bemonstering-reeks	Cl <sub>2</sub> -concentratie mg/Nm <sup>3</sup> dr	CO <sub>2</sub> -concentratie %	Aanzuigdebiet l/min	# geteste methodes	Duur min
1	5,09	2,1	$\pm 3$	4	60
2	5,09	2,1	$\pm 3$	4	60
3	5,07	8,0	$\pm 3$	4	60
4	5,07	8,0	$\pm 5$	4	60

De bemonsteringsdata zijn in Tabel 5 opgenomen.

Tabel 5: Bemonsteringsgegevens (26/06/08)

Staalnummer	Aanz. Debiet (l/min)	Absorptie-oplossing	Duur bemonstering (min)	Aangezogen volume (l)	Temperatuur gasteller (°C)	Atmosfeer-druk (mbar)	Aangezogen volume (NI)	Identificatienummer Tecora aanzuig-eenheid	Hoeveelheid absorptievloeistof (g)
<b>Bemonsteringsreeks 1: 26/06/08 10h</b>									
<b>Generatie van 5,09 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr + 2,1% CO<sub>2</sub></b>									
Chloor 1A	± 3	0,1 N NaOH	60	192,00	25,61	1018,07	176,4	MIE-ILU-366	106,71
Chloor 1B									98,49
Chloor 2A	± 3	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	60	188,60	26,46	1018,07	172,8	MIE-ILU-380	104,69
Chloor 2B									99,1
Chloor 3A	± 3	0,5 N NaOH	60	61	26,27	1018,07	164,3	MIE-ILU-397	106,66
Chloor 3B				119	28,35				99,71
Chloor 4A	± 3	1 N NaOH	60	182,4	26,43	1018,07	167,1	MIE-ILU-398	118,93
Chloor 4B									116,99
<b>Bemonsteringsreeks 2: 26/06/08 11h32</b>									
<b>Generatie van 5,09 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr + 2,1% CO<sub>2</sub></b>									
Chloor 5	± 3	0,1 N NaOH	60	192,37	27,43	1018,13	175,7	MIE-ILU-366	202,42
Chloor 6	± 3	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	60	190,20	28,35	1018,13	173,2	MIE-ILU-380	224,67
Chloor 7	± 3	0,5 N NaOH	60	191,40	30,28	1018,13	173,2	MIE-ILU-397	204,54
Chloor 8	± 3	1 N NaOH	60	192,60	28,43	1018,13	175,3	MIE-ILU-398	234,72

**Opmerkingen:**

Ter controle van de goede werking van de zetmeelindicator werd de bemonsteringstrein met 0,5 N NaOH als absorptie-oplossing van de eerste bemonsteringsreeks tussentijds gestopt en werd de KI/zetmeelimpinger rechtstreeks aan de gasverdeelding met chloor/CO<sub>2</sub> gekoppeld. De tussentijdse gastellerstand en temperatuur werd hierbij genoteerd. Na 1 minuut 31 seconden trad een blauwkleuring op. De bemonstering met de oorspronkelijke NaOH impingers en een impinger die hervuld werd met KI/zetmeel oplossing werd vervolgens opnieuw gestart. Het totaal aangezogen volume werd berekend uit de somming van de twee deelvolumes in NI.

Bij de stalen van reeks 1 werden de 2 impingers met absorptievloeistof in afzonderlijke staalpotten overgebracht na bemonstering; bij die van de tweede reeks werden de twee impingers telkens samengegoten.

Tabel 14: Bemonsteringsgegevens (26/06/08) vervolg

Staalnummer	Aanz. Debiet (l/min)	Absorptie-oplossing	Duur bemonstering (min)	Aangezogen volume (l)	Temperatuur gasteller (°C)	Atmosfeer druk (mbar)	Aangezogen volume (NI)	Identificatienummer Tecora aanzuig-eenheid	Hoeveelheid absorptievloeistof (g)
<b>Bemonsteringsreeks 3: 26/06/08 13h03</b>									
<b>Generatie van 5,07 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr +8,0% CO<sub>2</sub></b>									
Chloor 9A	± 3	0,1 N NaOH	60	190,42	27,71	1017,79	173,7	MIE-ILU-366	103,20
Chloor 9B									101,10
Chloor 10A	± 3	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	60	188,60	29,49	1017,79	171,0	MIE-ILU-380	103,62
Chloor 10B									107,01
Chloor 11A	± 3	0,5 N NaOH	60	189,80	30,47	1017,79	171,6	MIE-ILU-397	106,58
Chloor 11B									100,69
Chloor 12A	± 3	1 N NaOH	60	191,40	28,58	1017,79	174,1	MIE-ILU-398	103,87
Chloor 12B									109,77
<b>Bemonsteringsreeks 4: 26/06/08 14h41</b>									
<b>Generatie van 5,07 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr +8,0% CO<sub>2</sub></b>									
Chloor 13	± 5	0,1 N NaOH	60	321,75	24,80	1017,64	296,3	MIE-ILU-366	205,63
Chloor 14	± 5	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	60	311,20	26,11	1017,64	285,3	MIE-ILU-380	203,01
Chloor 15	± 5	0,5 N NaOH	60	308,40	26,56	1017,64	282,3	MIE-ILU-397	218,65
Chloor 16	± 5	1 N NaOH	60	318,20	23,77	1017,64	294,1	MIE-ILU-398	226,08

**Opmerkingen:**

Bij de stalen van reeks 3 werden de 2 impingers met absorptievloeistof in afzonderlijke staalpotten overgebracht na bemonstering; bij die van reeks 4 werden de twee impingers telkens samengegoten.

## 5.4 Resultaten

### 5.4.1 Chloor-doorbraak

#### → *Resultaten bemonsteringen*

Bij geen enkele bemonstering tijdens de vier reeksen is blauwkleuring van de KI/zetmeel opgetreden. Dit wijst erop dat er geen doorbraak van chloor heeft plaatsgevonden.

#### → *Test van de zetmeelindicator*

De goede werking van de zetmeel-indicator werd getest door de impinger met KI/zetmeel rechtstreeks op de gasverdeelleiding met de gegenereerde gasstroom met chloor en CO<sub>2</sub> aan te sluiten. Bij een eerste test werd een gasstroom met 5,09 mg/Nm<sup>3</sup> Cl<sub>2</sub> + 2,1% CO<sub>2</sub> doorheen ±50 ml KI/zetmeel-oplossing gestuurd. Na 1:31 min trad de blauwkleuring op (doorgezogen gasvolume = 4,8 l; temp. gasteller=27,2°C of 4,4 NI). Op dat moment is er 0,0224 mg Cl<sub>2</sub> in de oplossing terechtgekomen. In een tweede test werd een gasstroom met 5,07 mg/Nm<sup>3</sup> Cl<sub>2</sub> + 8,0% CO<sub>2</sub> doorheen ±50 ml KI/zetmeel oplossing gestuurd en trad de verkleuring na 1:51 min op (doorgezogen gasvolume = 5,85 l; temp. gasteller=26,33°C of 5,4 NI). Dit komt overeen met 0,0274 mg Cl<sub>2</sub>. Het resultaat van deze laatste test is zichtbaar op Figuur 3. Bij een bemonsteringsduur van 60 minuten en een aanzuigdebiet doorheen de trein van ± 5 l/min komt dit neer op resp. 0,07 mg Cl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> en 0,09 mg Cl<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Dit wil dus zeggen dat doorbraak van chloor beneden deze concentraties niet wordt opgemerkt indien 60 minuten aan ± 5 l/min bemonsterd wordt.



Figuur 3: *Blauwkleuring van de KI/zetmeel-oplossing na rechtstreekse bemonstering van een chloor/CO<sub>2</sub> gasstroom aan de gasverdeelleiding*

→ **Test van KI/zetmeel in aanwezigheid van NO<sub>2</sub> in de gasstroom**

Er werd ook getest of de oplossing KI/zetmeel eveneens blauwverkleuring geeft bij aanwezigheid van NO<sub>2</sub> in de gasstroom. Een NO<sub>2</sub>-concentratie van 49,9 ppm werd vanuit een gasfles met een debiet van  $\pm 5$  l/min doorheen twee impingers met  $\pm 100$  ml NaOH en 1 impinger met  $\pm 50$  ml KI/zetmeel aangezogen. Na het doorzuigen van een gasvolume van 7,6 l of 8,4 NI (25,7°C en 1028 mbar) trad blauwkleuring op. Dit komt overeen met 0,86 mg NO<sub>2</sub>. Bij een bemonsteringsduur van 60 minuten en een aanzuigdebiet van  $\pm 5$  l/min, komt dit overeen met 2,9 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. De doorbraaktest voor chloor met deze back-up impinger kan dus niet gebruikt worden indien er eveneens een NO<sub>2</sub>-concentraties van meer dan 2,9 mg NO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> in de gasstroom aanwezig is.

→ **Test van een alternatief chloordoorbraak-reagens (DPD)**

Het tijdens de laboratoriumtesten gebruikte KI/zetmeel blijkt niet selectief voor chloor te zijn. Daarom wordt een ander reagens, diethyl-parafenyleendiamine (DPD) getest op reactie met chloor en NO<sub>2</sub>. Dit reagens wordt gebruikt bij de routinecontrole van chloor in zwembadwater.

Volgende reagentia worden aangemaakt:

1) Bereiding bufferoplossing pH 6,5 volgens ISO 7393

30,1 g Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 46 g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> en 0,8 g EDTA dihydraat (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) in vaste vorm worden in ultrapuur water opgelost en er wordt tot 1000 ml aangelengd.

2) Bereiding DPD-oplossing volgens ISO 7393

250 ml water, 2 ml geconcentreerd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (dichtheid 1,84 g/ml) en 0,2 g EDTA (vast) worden gemengd. In dit mengsel wordt vervolgens 1,1 g N, N-diethyl-1,4-phenylendiammoniumsulfaat (Merck 1.03121) opgelost. Er wordt tenslotte tot 1 liter aangelengd met UPW. Deze oplossing wordt in een donkere fles op een koele plaats bewaard.

3) Bereiding DPD-reagens in de impinger (= back-up impinger om doorbraak van chloor te testen)

50 ml UPW + 5 ml bufferoplossing pH 6,5 + 5 ml DPD-oplossing

In eerste instantie werd een gasstroom met een chloorconcentratie van ongeveer 5 mg/Nm<sup>3</sup> gegenereerd en met een debiet van  $\pm 5$  l/min doorheen een impinger met DPD-reagens (3) gezogen totdat verkleuring van het reagens optrad. In tweede instantie werd een gasstroom met 32,8 ppm NO<sub>2</sub> vanuit een gascilinder doorheen het reagens (3) gezogen. De resultaten zijn in Tabel 6 opgenomen. Aan de hand van de resp. Cl<sub>2</sub>- en NO<sub>2</sub>-concentraties van de gasstromen doorheen het reagens en het doorgezogen volume tot verkleuring, kan berekend worden hoeveel Cl<sub>2</sub> of NO<sub>2</sub> doorheen de impinger gestuurd werd op het moment van de verkleuring. Indien ervan wordt uitgegaan dat al dit chloor of NO<sub>2</sub> geabsorbeerd werd in het DPD-reagens, dan kan eveneens berekend worden bij welke Cl<sub>2</sub>- en NO<sub>2</sub>-concentratie in de gasstroom verkleuring optreedt bij een bemonstering gedurende 60 minuten aan 5 l/min.

Indien een gasstroom gedurende 60 minuten aan een debiet van  $\pm 5$  l/min doorheen het DPD-reagens wordt aangezogen, zullen concentraties van resp. 0,01 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> en 0,04 mg NO<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> reeds verkleuring geven. Het DPD-reagens reageert dus eveneens op NO<sub>2</sub>.

Tabel 6: Reactie van DPD met chloor en NO<sub>2</sub>

	Doorgezogen volume tot verkleuring NI	mg NO <sub>2</sub> naar de WF gestuurd bij verkleuring	DL voor resp. chloor of NO <sub>2</sub> * mg/Nm <sup>3</sup>
<b>Chloorconcentratie 5 mg/Nm<sup>3</sup></b>			
Bemonstering 1	0,557	0,0028	0,009
Bemonstering 2	0,742	0,0037	0,012
Bemonstering 3	0,557	0,0028	0,009
		<b>gem</b>	<b>0,010</b>
<b>NO<sub>2</sub>-concentratie 32,8 ppm (67,4 mg/Nm<sup>3</sup>)</b>			
Bemonstering 1	0,19	0,013	0,04
Bemonstering 2	0,19	0,013	0,04
Bemonstering 3	0,19	0,013	0,04
		<b>gem</b>	<b>0,04</b>

\* bij een bemonsteringsduur van 60 minuten en een aanzuigdebiet van ± 5 l/min



### 5.4.2 pH-meting van de absorptievloeistoffen

De pH van de meerderheid van de absorptieoplossingen werd na de bemonstering gemeten. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 7.

Tabel 7: pH van de absorptievloeistoffen na de bemonstering

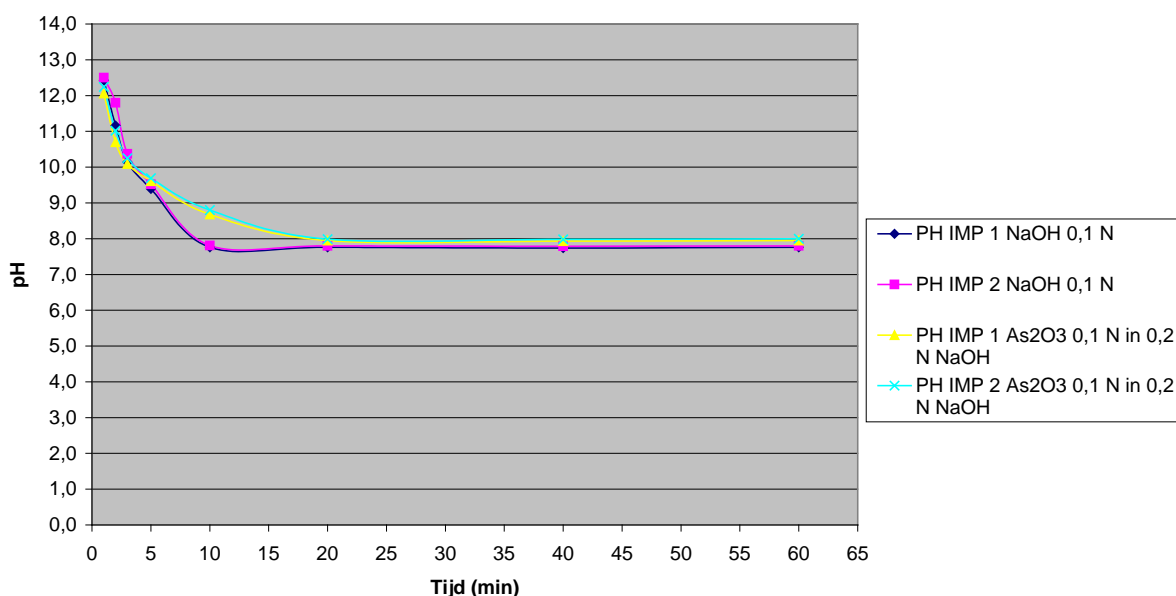
Staalnummer	Absorptievloeistof	Gegeneerde CO <sub>2</sub> -concentratie %	pH van de oplossing
Chloor 1A	0,1 N NaOH	2,1	8,465
Chloor 1B			8,652
Chloor 2A	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	2,1	9,122
Chloor 2B			9,192
Chloor 3A	0,5 N NaOH	2,1	10,685
Chloor 3B			11,063
Chloor 4A	1 N NaOH	2,1	13,027
Chloor 4B			13,136
Chloor 5	0,1 N NaOH	2,1	Niet gemeten
Chloor 6	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	2,1	Niet gemeten
Chloor 7	0,5 N NaOH	2,1	Niet gemeten
Chloor 8	1 N NaOH	2,1	Niet gemeten
Chloor 9A	0,1 N NaOH	8,0	8,490
Chloor 9B			8,415
Chloor 10A	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	8,0	8,192
Chloor 10B			8,189
Chloor 11A	0,5 N NaOH	8,0	8,592
Chloor 11B			8,753
Chloor 12A	1 N NaOH	8,0	9,512
Chloor 12B			9,665
Chloor 13	0,1 N NaOH	8,0	7,916
Chloor 14	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	8,0	7,967
Chloor 15	0,5 N NaOH	8,0	8,341
Chloor 16	1 N NaOH	8,0	9,244

Alle absorptie-oplossingen zijn nog steeds basisch na de 60 minuten durende bemonsteringen. Zelfs bij de laatste bemonsteringsreeks waarbij 8,0% CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig is en met het gebruikelijke aanzuigdebiet van 5 l/min werd aangezogen worden pH's tussen 7,916 en 9,244 afhankelijk van de gebruikte absorptievloeistof bekomen.

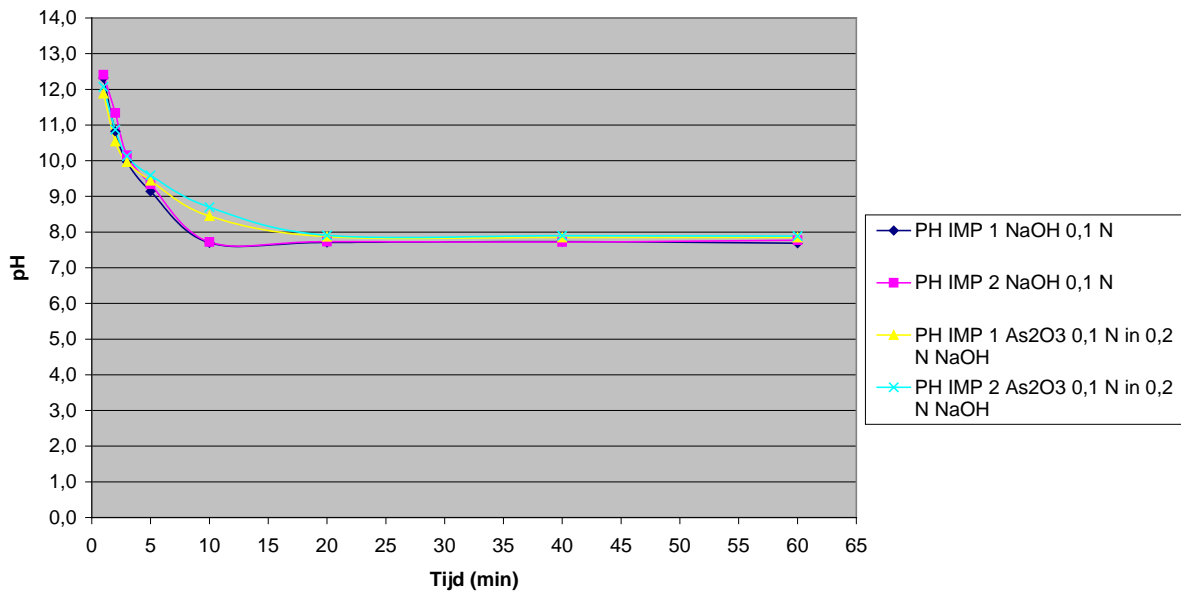
In een later experiment werden eveneens bemonsteringen van gasstromen met resp. 8, 10 en 15% CO<sub>2</sub> (zonder chloor) met de compendiummethode en de arsenietmethode uitgevoerd. De bemonsteringstreinen werden telkens gestopt en de pH van de absorptie-oplossingen werd in functie van de bemonsteringstijd opgevolgd. De resultaten zijn in Tabel 8 weergegeven.

Tabel 8: Verloop van de pH van verschillende absorptie-oplossingen bij bemonstering van gasstromen met verschillende CO<sub>2</sub>-concentraties

Tijd monstername	Trein met NaOH 0,1 N Compendiummethode		Trein met As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH Arsenietmethode	
	PH IMP 1	PH IMP 2	PH IMP 1	PH IMP 2
<b>8% CO<sub>2</sub></b>				
1 minuut	12,43	12,50	12,06	12,24
2 minuten	11,16	11,80	10,70	11,02
3 minuten	10,14	10,37	10,09	10,25
5 minuten	9,39	9,52	9,61	9,69
<b>10 minuten</b>	<b>7,76</b>	<b>7,81</b>	8,68	8,80
20 minuten	7,76	7,80	<b>7,95</b>	<b>7,99</b>
40 minuten	7,74	7,79	7,93	7,98
60 minuten	7,76	7,80	7,95	8,00
<b>10% CO<sub>2</sub></b>				
1 minuut	12,32	12,41	11,88	12,07
2 minuten	10,82	11,34	10,54	10,87
3 minuten	9,97	10,15	9,96	10,13
5 minuten	9,14	9,34	9,44	9,59
<b>10 minuten</b>	<b>7,70</b>	<b>7,72</b>	8,45	8,70
20 minuten	7,71	7,73	<b>7,87</b>	<b>7,91</b>
40 minuten	7,73 (temp=19,6°C)	7,72 (temp=24,7°C)	7,85 (temp =18,1°C)	7,90 (temp=23,2°C)
60 minuten	7,69	7,77	7,85	7,89
<b>15% CO<sub>2</sub></b>				
30 minuten	7,51	7,54	7,68	7,72



Figuur 4: Verloop van de pH van verschillende absorptie-oplossingen bij bemonstering van een gasstroom met 8% CO<sub>2</sub>



Figuur 5: Verloop van de pH van verschillende absorptie-oplossingen bij bemonstering van een gasstroom met 10% CO<sub>2</sub>

Uit de pH-metingen van de verschillende absorptie-oplossingen tijdens bemonstering van gasstromen met CO<sub>2</sub>-gehaltes van 8 en 10% blijkt dat de pH na ± 10 minuten stabiliseert tot een waarde van ongeveer 7,7 à 7,9. Zelfs bij bemonstering van een gasstroom met 15% CO<sub>2</sub> wordt na 30 minuten bemonsteren nog steeds een pH boven 7 bekomen. Onder de laboratorium-omstandigheden blijkt dus geen verzuring van de oplossingen ten gevolge van hoge CO<sub>2</sub>-concentraties in de gasstroom op te treden.

#### 5.4.3 Chloor-terugvinding in de absorptievloeistoffen op basis van IC-analysen

Na bemonstering werd aan alle NaOH-stalen Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O toegevoegd. De stalen in NaOH en natriumarseniet werden met ionchromatografie op chloride geanalyseerd. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 9. De analytische rapporteergrens die bij routinematige-analysen gehanteerd wordt (< 1 mg/l) bleek achteraf te hoog te liggen voor dit type van stalen. Daarom werd in tweede instantie met de werkelijke meetwaarden gerekend voor concentraties die beneden deze rapporteergrens lagen (zie Tabel 10), alhoewel dit een grotere onzekerheid op die meetwaarden tot gevolg heeft. Aangezien de werkelijke meetwaarden in alle gevallen veel lager lagen dan de rapporteergrens, zullen de gemeten concentraties in geval van gebruik van 0,5 keer de rapporteergrens (Tabel 9) overschat zijn. De in Tabel 10 gerapporteerde terugvindingen ten opzichte van aanmaak geven daarom een meer realistisch beeld.

## Hoofdstuk 5 Bemonstering van chloor in een gasstroom in aanwezigheid van CO<sub>2</sub>

Tabel 9: Terugvindingen (bemonsteringen van 26/06/08) tov aanmaak op basis van analyses van de absorptie-oplossingen (waarden beneden de rapportteergrens voor de helft meegerekend)

Staalnummer	mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> gegegeneerd	Absorptievloeistof	Aanzuigdebiet (l/min)	Duurmonstername (min)	Analyse-methode	Verduningsfactor	Maximum NaOH conc. verdunde opl.	Conc. in het onverdund staal in mg Cl <sup>-</sup> /l	Meetwaarde mg Cl <sup>-</sup> /Nm <sup>3</sup>	Meetwaarde mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup>	% recovery tov aanmaak
<b>2,1% CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig, aanzuigdebiet ± 3 l/min</b>											
Chloor 1A	5,09	0,1 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,05	11,4 <sup>a</sup>	6,9 <sup>a</sup>	6,9 <sup>a</sup>	<b>135<sup>a</sup></b> IMP A
Chloor 1B						1,00	0,10	*	*	*	*
Chloor 2A	5,09	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,10	6,8	4,1	4,1	<b>87</b> IMP A+B
Chloor 2B						1,00	0,20	<1,0	<0,6	<0,6	
Chloor 3A	5,09	0,5 N NaOH	± 3	60	IC	0,20	0,10	7,8	5,1	5,1	<b>105</b> IMP A+B
Chloor 3B						1,00	0,50	<1,0	<0,6	<0,6	
Chloor 4A	5,09	1 N NaOH	± 3	60	IC	0,20	0,20	7,2	5,1	5,1	<b>114</b> IMP A+B
Chloor 4B						0,50	0,50	<2,0	<1,4	<1,4	
<b>2,1% CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig, aanzuigdebiet ± 3 l/min</b>											
Chloor 5	5,09	0,1 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,05	7,7 <sup>a</sup>	8,9 <sup>a</sup>	8,9 <sup>a</sup>	<b>174<sup>a</sup></b>
Chloor 6	5,09	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,10	3,8	4,9	4,9	<b>97</b>
Chloor 7	5,09	0,5 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,25	7,1 <sup>a</sup>	8,4 <sup>a</sup>	8,4 <sup>a</sup>	<b>165<sup>a</sup></b>
Chloor 8	5,09	1 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,50	3,8	5,1	5,1	<b>100</b>
<b>8,0% CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig, aanzuigdebiet ± 3 l/min</b>											
Chloor 9A	5,07	0,1 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,05	10,4 <sup>a</sup>	6,2 <sup>a</sup>	6,2 <sup>a</sup>	<b>122<sup>a</sup></b> IMP A
Chloor 9B						1,00	0,10	*	*	*	*
Chloor 10A	5,07	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,10	8,4	5,1	5,1	<b>107</b> IMP A+B
Chloor 10B						1,00	0,20	<1,0	<0,6	<0,6	
Chloor 11A	5,07	0,5 N NaOH	± 3	60	IC	0,20	0,10	26 <sup>a</sup>	16,2 <sup>a</sup>	16,2 <sup>a</sup>	<b>319<sup>a</sup></b> IMP A
Chloor 11B						1,00	0,50	**	**	**	**
Chloor 12A	5,07	1 N NaOH	± 3	60	IC	0,20	0,20	29 <sup>a</sup>	17,3 <sup>a</sup>	17,3 <sup>a</sup>	<b>545<sup>a</sup></b> IMP A+B
Chloor 12B						0,50	0,50	16,4 <sup>a</sup>	10,3 <sup>a</sup>	10,3 <sup>a</sup>	
<b>8,0% CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig, aanzuigdebiet ± 5 l/min</b>											
Chloor 13	5,07	0,1 N NaOH	± 5	60	IC	0,50	0,05	11 <sup>a</sup>	7,6 <sup>a</sup>	7,6 <sup>a</sup>	<b>151<sup>a</sup></b>
Chloor 14	5,07	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	± 5	60	IC	0,50	0,10	7,3	5,2	5,2	<b>102</b>
Chloor 15	5,07	0,5 N NaOH	± 5	60	IC	0,20	0,10	25 <sup>a</sup>	19,4 <sup>a</sup>	19,4 <sup>a</sup>	<b>382<sup>a</sup></b>
Chloor 16	5,07	1 N NaOH	± 5	60	IC	0,20	0,20	31 <sup>a</sup>	23,8 <sup>a</sup>	23,8 <sup>a</sup>	<b>470<sup>a</sup></b>

\* ter hoogte van de retentietijd van chloride zit een vervormde piek; het is niet duidelijk of dit chloride is, maar vermoedelijk niet

\*\* zeer sterke storing op chloride-piek waardoor geen goede chromatografie

<sup>a</sup> storing op de chloride-piek

Tabel 10: Terugvindingen (bemonsteringen van 26/06/08) tov aanmaak op basis van analyses van de absorptie-oplossingen (gerekend met echte meetwaarden voor resultaten beneden rapporteergrens)

Staal-nummer	mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> gege-nereerd	Absorptie-vloeistof	Aanzuig-debiet (l/min)	Duur-monster-name (min)	Analyse-methode	Verdun-nings-factor	Maximum NaOH conc. verdunde opl.	Conc. in het onverdund staal in mg Cl <sup>-</sup> /l	Meetwaarde mg Cl <sup>-</sup> /Nm <sup>3</sup>	Meetwaarde mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup>	% recovery tov aanmaak
<b>2,1% CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig, aanzuigdebiet ± 3 l/min</b>											
Chloor 1A	5,09	0,1 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,05	11,4 <sup>a</sup>	6,9 <sup>a</sup>	6,9 <sup>a</sup>	<b>135<sup>a</sup></b> IMP A
Chloor 1B						1,00	0,10	*	*	*	*
Chloor 2A	5,09	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,10	6,8	4,1	4,1	<b>82</b>
Chloor 2B						1,00	0,20	0,10 <sup>b</sup>	0,06	0,06	IMP A+B
Chloor 3A	5,09	0,5 N NaOH	± 3	60	IC	0,20	0,10	7,8	5,1	5,1	<b>104</b>
Chloor 3B						1,00	0,50	0,38 <sup>b</sup>	0,23	0,23	IMP A+B
Chloor 4A	5,09	1 N NaOH	± 3	60	IC	0,20	0,20	7,2	5,1	5,1	<b>105</b>
Chloor 4B						0,50	0,50	0,30 <sup>b</sup>	0,20	0,20	IMP A+B
<b>2,1% CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig, aanzuigdebiet ± 3 l/min</b>											
Chloor 5	5,09	0,1 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,05	7,7 <sup>a</sup>	8,9 <sup>a</sup>	8,9 <sup>a</sup>	<b>174<sup>a</sup></b>
Chloor 6	5,09	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,10	3,8	4,9	4,9	<b>97</b>
Chloor 7	5,09	0,5 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,25	7,1 <sup>a</sup>	8,4 <sup>a</sup>	8,4 <sup>a</sup>	<b>165<sup>a</sup></b>
Chloor 8	5,09	1 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,50	3,8	5,1	5,1	<b>100</b>
<b>8,0% CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig, aanzuigdebiet ± 3 l/min</b>											
Chloor 9A	5,07	0,1 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,05	10,4 <sup>a</sup>	6,2 <sup>a</sup>	6,2 <sup>a</sup>	<b>122<sup>a</sup></b> IMP A
Chloor 9B						1,00	0,10	*	*	*	*
Chloor 10A	5,07	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	± 3	60	IC	0,50	0,10	8,4	5,1	5,1	<b>102</b>
Chloor 10B						1,00	0,20	0,14 <sup>b</sup>	0,09	0,09	IMP A+B
Chloor 11A	5,07	0,5 N NaOH	± 3	60	IC	0,20	0,10	26 <sup>a</sup>	16,2 <sup>a</sup>	16,2 <sup>a</sup>	<b>319<sup>a</sup></b> IMP A
Chloor 11B						1,00	0,50	**	**	**	**
Chloor 12A	5,07	1 N NaOH	± 3	60	IC	0,20	0,20	29 <sup>a</sup>	17,3 <sup>a</sup>	17,3 <sup>a</sup>	<b>545<sup>a</sup></b>
Chloor 12B						0,50	0,50	16,4 <sup>a</sup>	10,3 <sup>a</sup>	10,3 <sup>a</sup>	IMP A+B
<b>8,0% CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig, aanzuigdebiet ± 5 l/min</b>											
Chloor 13	5,07	0,1 N NaOH	± 5	60	IC	0,50	0,05	11 <sup>a</sup>	7,6 <sup>a</sup>	7,6 <sup>a</sup>	<b>151<sup>a</sup></b>
Chloor 14	5,07	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	± 5	60	IC	0,50	0,10	7,3	5,2	5,2	<b>102</b>
Chloor 15	5,07	0,5 N NaOH	± 5	60	IC	0,20	0,10	25 <sup>a</sup>	19,4 <sup>a</sup>	19,4 <sup>a</sup>	<b>382<sup>a</sup></b>
Chloor 16	5,07	1 N NaOH	± 5	60	IC	0,20	0,20	31 <sup>a</sup>	23,8 <sup>a</sup>	23,8 <sup>a</sup>	<b>470<sup>a</sup></b>

\* ter hoogte van de retentietijd van chloride zit een vervormde piek; het is niet duidelijk of dit chloride is, maar vermoedelijk niet

\*\* zeer sterke storing op chloride-piek waardoor geen goede chromatografie

<sup>a</sup> storing op de chloride-piek

<sup>b</sup> de echte meetwaarden lagen eigenlijk ver beneden de rapporteergrens van de analyse (<1 mg/l); door gebruik van 0,5 x de rapporteergrens wordt daardoor een sterke overschatting tov de reële concentraties bekomen; de rapporteergrens van de analyse die hier gehanteerd werd voldoet niet voor dit type stalen; bij volgende analysereeksen moet de kalibratiecurve in het lagere bereik worden uitgebreid (laagste ijkpunt bv 0,2 mg/l)

Tabel 11: Overzicht terugvindingen tov aanmaak bij alle uitgevoerde testen (gerekend met echte meetwaarden voor resultaten beneden de rapporteergrens van de analyse)

Generatie van een gasstroom met 5,09 mg Cl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> + 2,1 % CO <sub>2</sub> Aanzuigdebiet bemonsteringstrein ± 3 l/min			
Staalidentificatie	Absorptievloeistof	mg Cl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> gemeten	% terugvinding tov aanmaak
IMP1 (Chloor 1A)	0,1 N NaOH	6,9	135 <sup>a</sup>
IMP2 (Chloor 1B)	0,1 N NaOH	*	*
IMP1 (Chloor 2A)	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	4,1	81
IMP2 (Chloor 2B)	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	0,06	1
		<b>Σ=4,2</b>	<b>82</b>
IMP1 (Chloor 3A)	0,5 N NaOH	5,1	99
IMP2 (Chloor 3B)	0,5 N NaOH	0,23	5
		<b>Σ=5,3</b>	<b>104</b>
IMP1 (Chloor 4A)	1 N NaOH	5,1	101
IMP2 (Chloor 4B)	1 N NaOH	0,20	4
		<b>Σ=5,3</b>	<b>105</b>
Generatie van een gasstroom met 5,09 mg Cl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> + 2,1 % CO <sub>2</sub> Aanzuigdebiet bemonsteringstrein ± 3 l/min Herhaling bemonsteringsreeks 1, geen afzonderlijke analyse van absorptievloeistoffen uit beide impingers			
Staalidentificatie	Absorptievloeistof	mg Cl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> gemeten	% terugvinding tov aanmaak
IMP1+2 (Chloor 5)	0,1 N NaOH	8,9	174 <sup>a</sup>
IMP1+2 (Chloor 6)	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	4,9	97
IMP1+2 (Chloor 7)	0,5 N NaOH	8,4	165 <sup>a</sup>
IMP1+2 (Chloor 8)	1,0 N NaOH	5,1	100

\* ter hoogte van de retentietijd van chloride zit een vervormde piek (is vermoedelijk geen chloride)

<sup>a</sup> storing op de chloride-piek

Schuine waarden: deze waarden liggen sterk beneden de rapporteergrens van de analytische methode van 1 mg/l, maar hier wordt met de eigenlijke meetwaarden gerekend omdat bij gebruik van de rapporteergrens een overschatting bekomen wordt

IMP: impinger

Tabel 12: Overzicht terugvindingen tov aanmaak bij alle uitgevoerde testen (gerekend met echte meetwaarden voor resultaten beneden de rapporteergrens van de analyse) vervolg

Generatie van een gasstroom met 5,07 mg Cl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> + 8,0 % CO <sub>2</sub> Aanzuigdebiet bemonsteringstrein ± 3 l/min			
Staalidentificatie	Absorptievloeistof	mg Cl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> gemeten	% terugvinding tov aanmaak
IMP1 (Chloor 9A)	0,1 N NaOH	6,2	122 <sup>a</sup>
IMP2 (Chloor 9B)	0,1 N NaOH	*	*
IMP1 (Chloor 10A)	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	5,1	100
IMP2 (Chloor 10B)	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	0,09	2
		Σ=5,2	102
IMP1 (Chloor 11A)	0,5 N NaOH	16,2	319 <sup>a</sup>
IMP2 (Chloor 11B)	0,5 N NaOH	**	**
IMP1 (Chloor 12A)	1 N NaOH	17,3	341 <sup>a</sup>
IMP2 (Chloor 12B)	1 N NaOH	10,3	204 <sup>a</sup>
		Σ=27	545 <sup>a</sup>
Generatie van een gasstroom met 5,07 mg Cl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> + 8,0 % CO <sub>2</sub> Aanzuigdebiet bemonsteringstrein ± 5 l/min			
Staalidentificatie	Absorptievloeistof	mg Cl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> gemeten	% terugvinding tov aanmaak
IMP1+2 (Chloor 13)	0,1 N NaOH	7,6	151 <sup>a</sup>
IMP1+2 (Chloor 14)	0,1 N As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in 0,2 N NaOH	5,2	102
IMP1+2 (Chloor 15)	0,5 N NaOH	19,4	382 <sup>a</sup>
IMP1+2 (Chloor 16)	1,0 N NaOH	23,8	470 <sup>a</sup>

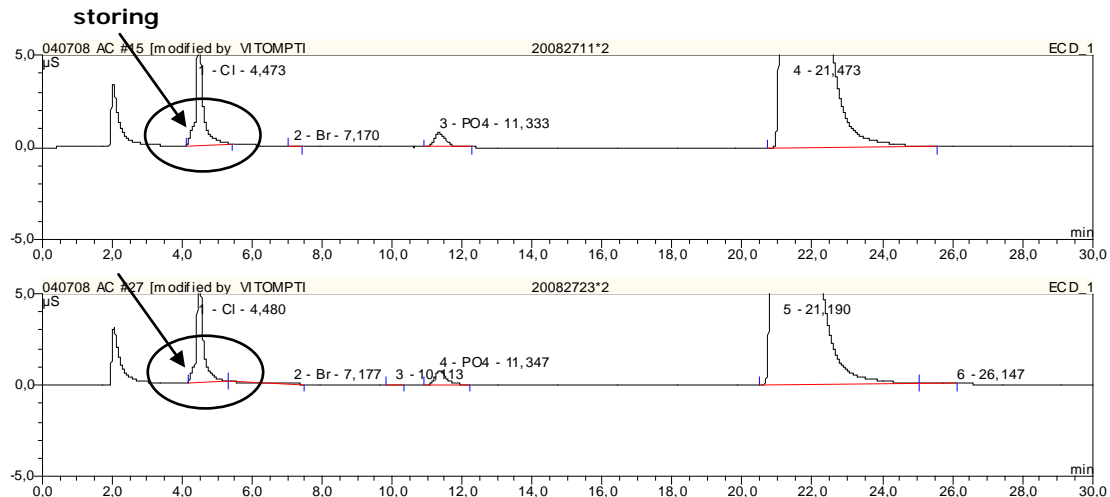
\* ter hoogte van de retentietijd van chloride zit een vervormde piek (is vermoedelijk geen chloride)

\*\*sterke storing op chloride-piek

<sup>a</sup> storing op de chloride-piek

Schuine waarden: deze waarden liggen sterk beneden de rapporteergrens van de analytische methode van 1 mg/l, maar hier wordt met de eigenlijke meetwaarden gerekend omdat bij gebruik van de rapporteergrens een overschatting bekomen wordt

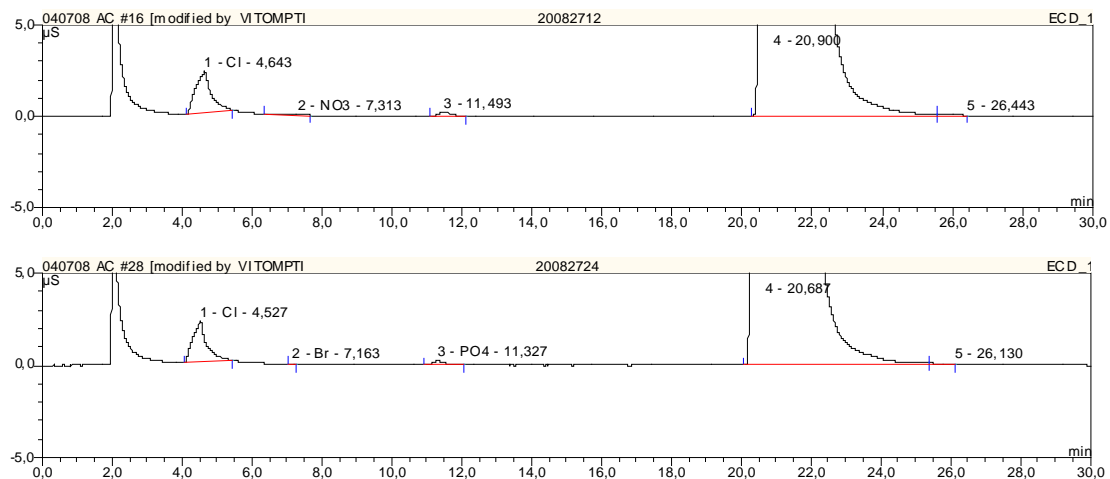
Bij de bemonstering van de gegenereerde chloorgasstroom met ± 2 of 8% CO<sub>2</sub> volgens de compendiummethode in 0,1 N NaOH, treden bij de ionchromatografische analyse overal storingen ter hoogte van de chloride-piek op waardoor een overschatting van de gemeten chloor-concentraties bekomen wordt (zie Figuur 6). Bij alle stalen worden terugvindingen ten opzichte van aanmaak van meer dan 100% bekomen (stalen 1, 5, 9, 13).



Figuur 6: Chromatogrammen 15 (staal 1A) en 27 (staal 9A)

Deze storingen zijn waarschijnlijk afkomstig van de gevormde carbonaationen. Uit voorgaande validaties bleek dat stalen in 0,1 N NaOH zelfs onverdund zonder problemen op een AS12A of AS14A geanalyseerd kunnen worden. Hier werden de absorptievloeistoffen van de eerste impinger zelfs nog een factor 1 op twee verdund. Een standaard van 8 mg/l in 0,1 N NaOH leverde wel een terugvinding ten opzichte van een ijklijn in water van praktisch 100% op.

Bij afzonderlijke analyse van de twee impingers (stalen 1 en 9) wordt in de tweede impinger ook telkens een signaal ter hoogte van de retentietijd van chloride gemeten. Gezien de slechtere piekvorm (scheef) is dit vermoedelijk geen chloride (zie Figuur 7). In Tabel 11 werd dit signaal in de tweede impinger niet als chloride beschouwd en dus niet meegerekend.



Figuur 7: Chromatogrammen 28 (staal 9B) en 16 (staal 1B)

Mogelijk bevindt deze (stoor)piek zich eveneens onder de chloridepiek op de chromatogrammen van de absorptievloeistoffen in de eerste impinger. Voor stalen 1 en 9 die bemonsterd werden volgens de compendiummethode, werd de absolute hoeveelheid chloride in de absorptievloeistof van de eerste impinger gecorrigeerd voor de absolute hoeveelheid chloride in de absorptievloeistof van de tweede impinger. De aldus bekomen terugvindingen ten opzichte van de gegenereerde chloorconcentraties zijn in Tabel 13 weergegeven.

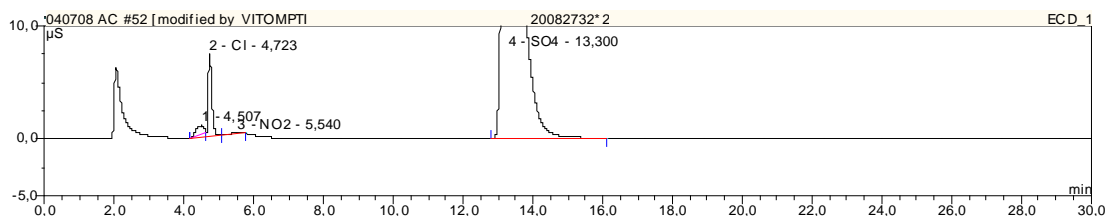


Tabel 13: Correctie van de chloridehoeveelheden uit de eerste impingers voor de hoeveelheden gemeten in de tweede impinger (=waarschijnlijk geen chloride)

Absorptievloeistof	Gemeten chloride-concentratie in mg/l	g absorptievloeistof	Absolute hoeveelheid chloride in mg	Conc. Chloor mg/m <sup>3</sup>	% tov aanmaak
1A	11,429	106,71	1,220		
1B	4,409	98,49	0,434		
1A-1B			<b>0,785</b>	<b>4,4</b>	<b>87</b>
9A	10,459	103,2	1,079		
9B	3,907	101,1	0,395		
9A-9B			<b>0,684</b>	<b>3,9</b>	<b>78</b>

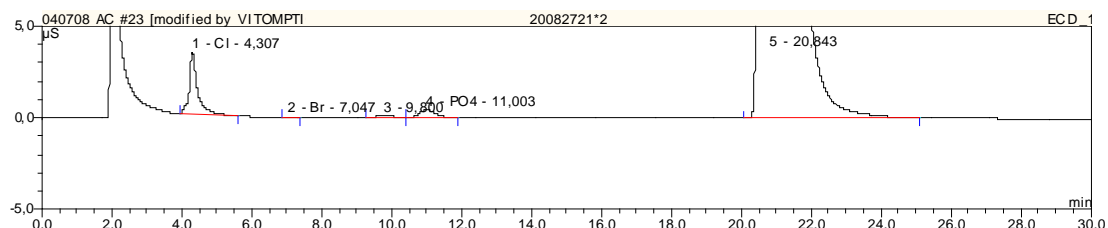
Alhoewel de chloride-concentratie in de absorptie-oplossingen bij de compendiummethode dus niet nauwkeurig bepaald kon worden door storingen op de chloride-piek, lijkt er via die redenering toch een belangrijk deel van de gegenereerde chloorconcentraties teruggevonden te worden.

Met de arsenietmethode die door de Tessenderlo Group toegepast wordt, worden goede terugvindingen ten opzichte van de aangemaakte chloorconcentraties bekomen. Op Figuur 8 is een voorbeeld-chromatogram van dit type stalen weergegeven.



Figuur 8: Chromatogrammen 52 (staal 14A-arsenietmethode)

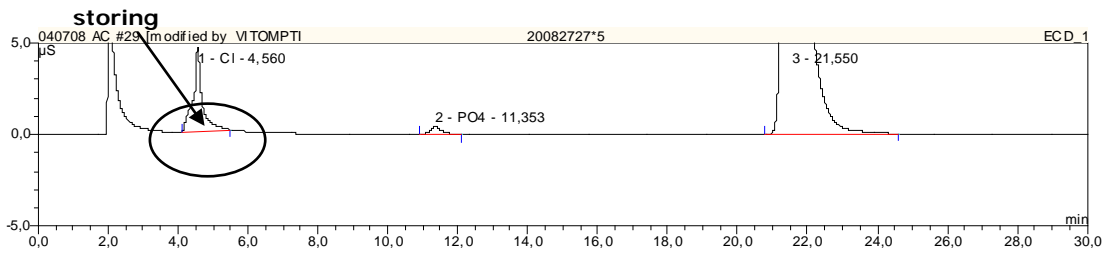
Met de bemonsteringsmethodes waarbij gebruik gemaakt werd van de meer geconcentreerde NaOH oplossingen (0,5 en 1 N), worden bij de lagere CO<sub>2</sub>-concentratie in 3 op 4 stalen terugvindingen rond 100% bekomen. Bij staal 7 dat op identieke wijze bemonsterd werd als staal 3, bedraagt de terugvinding echter 165%. Het chromatogram van dit staal wordt op Figuur 9 getoond.



Figuur 9: Chromatogram 23 (staal 7 in 0,5 N NaOH)

Bij de bemonsteringen van de gasstroom met 8% CO<sub>2</sub> waarbij gebruik gemaakt werd van deze meer geconcentreerde NaOH-oplossingen, wordt de chlorideconcentratie eveneens sterk overschat. Ook hier is de piek ter hoogte van de retentietijd van chloride verstoord

(zie Figuur 10), hoewel de NaOH concentratie van het verdunde staal dat op de kolom geïnjecteerd wordt slechts 0,1 N NaOH bedraagt.



Figuur 10: Chromatogram 29 (staal 11A in 0,5 N NaOH)

## 5.5 Uitwisseling stalen ter vergelijking van enkele analytische methodes

Naar aanleiding van de vastgestelde analytische problemen vond in oktober 2008 een uitwisseling van een aantal stalen die op 26/06/08 bemonsterd werden tussen verschillende laboratoria plaats. In totaal namen 5 laboratoria op vrijwillige basis deel aan deze vergelijkende metingen. Van één labo dat een nieuwe analysetechniek voor chloride wou testen, werden door het labo uiteindelijk geen resultaten doorgegeven.

De ionchromatografische condities van de verschillende laboratoria zijn in Tabel 14 weergegeven. Als controle op de houdbaarheid werden een aantal stalen eveneens door VITO geheranalyseerd. Uit deze heranalyse bleek dat de chloride-concentraties in de stalen stabiel gebleven waren.

De resultaten werden door de laboratoria in mg/l chloride gerapporteerd en vervolgens door VITO met de bemonsteringsgegevens naar concentraties in mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> omgerekend. Deze concentraties zijn voor de verschillende laboratoria weergegeven in Tabel 15. De terugvindingen ten opzichte van de gegenereerde chloorconcentraties zijn in Tabel 16 opgenomen. Terugvindingen die binnen de 20% ten opzichte van de gegenereerde chloorconcentratie liggen, zijn in deze tabel in een groene kleur weergegeven. Indien de gemeten concentraties meer dan 20% ten opzichte van de gegenereerde concentratie afwijken, wordt dit in een oranje kleur aangeduid.

Tabel 14: Ionchromatografische condities van de verschillende laboratoria

	<b>VITO</b>	<b>Labo 1</b>	<b>Labo 2</b>	<b>Labo 3</b>	<b>Labo 4</b>
Ionchromatograaf	Dionex DX120	Metrohm compact IC	Dionex	Dionex	Dionex DX120
Scheidingskolom	Ionpac AS14A	Hoge capaciteitskolom Metrosep A supp 5 25 cm	AS9-HC	Ionpac AS12A (1 injectie op AS9-HC, maar meer storing van CO <sub>2</sub> )	Ionpac AS12A 4x200 mm
Prékolom	Ionpac AG14A	Bijhorende prékolom	Bijhorende prékolom	Ionpac AG12A	Ionpac AG12A 4x5 mm
Eluens	8,0 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 1,0 mM NaHCO <sub>3</sub>	3,5 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 1,0 mM NaHCO <sub>3</sub>	0,009 M Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,1 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0,8 mM NaHCO <sub>3</sub>	2,1 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0,8 mM NaHCO <sub>3</sub>
Flow eluens (ml/min)	1,0 ml/min	0,7 ml/min	1,0 ml/min	1,5 ml/min	1,5 ml/min
Injectievolume	25 µl	20 µl	1 µl	25 µl	25 µl
Suppressor	ASRS-ULRA II	Standaardmodel van de Metrohm compact IC			SRS-controller stand 50 mA
Voorbehandeling stalen	geen	Geen			
Verdunning	Onverdund tot een factor 5 verdund	Eventueel verdund tot een max. conc. van 0,1 N NaOH op kolom	Alle stalen een factor 2 verdund		Onverdund tot een factor 10 verdund

Tabel 15: Resultaten uitgewisselde stalen (in mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr)

Staalnr	Abs.vloeistof	Gegeneerde conc. mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup>	% CO <sub>2</sub> in gegeneerde gasstroom	Resultaten mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> dr					
				VITO	Labo 1	Labo 2	Labo 3	Labo 4	Labo 5
Chloor 1A	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09	2,1	6,9*	4,4	6,7		6,4	
Chloor 1B	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			-*	0,1	0,1		0,2	
Chloor 9A	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,07	8,0	6,2*	4,3		4,9		
Chloor 9B	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			-*	0,2		0,4		
Chloor 5A	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09	2,1	8,9*	4,3	6,7	5,1	4,8	Geen resultaat
Chloor 13A	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,07	8,0	7,6*	4,6	6,6	5,4	6,9	
Chloor 7A	0,5 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09	2,1	8,4*	4,9	7,0	5,6	6,7	Geen resultaat
Chloor 8A	1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09	2,1	5,1	5,6	5,5	5,0	5,5	Geen resultaat
Chloor 16A	1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,07	8,0	23,8*	5,0	4,0*	5,3	7,4	Geen resultaat

Tabel 15: Resultaten uitgewisselde stalen (in mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr) vervolg

Staalnr	Abs.vloeistof	Gegenereerde conc. mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup>	% CO <sub>2</sub> in gegenereerde gasstroom	Resultaten mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> dr					
				VITO	Labo 1	Labo 2	Labo 3	Labo 4	Labo 5
Chloor 2A	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	5,09	2,1	4,1			5,3		Geen resultaat
Chloor 2B	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH			0,1			0,5		Geen resultaat
Chloor 6A	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	5,09	2,1	4,9		5,2*	8,0	4,4	Geen resultaat
Chloor 14A	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	5,07	8,0	5,2	0,9			5,4	Geen resultaat

\*storing op chloride-piek

Tabel 16: Resultaten uitgewisselde stalen (in terugvinding ten opzichte van aanmaak)

Staalnr	Abs.vloeistof	Gegeneerde conc. mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup>	% CO <sub>2</sub> in gegeneerde gasstroom	Resultaten % terugvinding ten opzichte van aanmaak					
				VITO	Labo 1	Labo 2	Labo 3	Labo 4	Labo 5
Chloor 1A	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09	2,1	135 <sup>*</sup>	87	131		126	
Chloor 1B	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			- <sup>*</sup>	2	3		3	
				<b>135<sup>*</sup></b>	<b>89</b>	<b>133</b>		<b>129</b>	
Chloor 9A	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,07	8,0	122 <sup>*</sup>	85		96		
Chloor 9B	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			- <sup>*</sup>	4		7		
				<b>122<sup>*</sup></b>	<b>89</b>		<b>103</b>		
Chloor 5A	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09	2,1	<b>174<sup>*</sup></b>	<b>85</b>	<b>131</b>	<b>100</b>	<b>95</b>	-
Chloor 13A	0,1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,07	8,0	<b>151<sup>*</sup></b>	<b>90</b>	<b>130</b>	<b>107</b>	<b>137</b>	
Chloor 7A	0,5 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09	2,1	<b>165<sup>*</sup></b>	<b>96</b>	<b>137</b>	<b>109</b>	<b>132</b>	-
Chloor 8A	1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,09	2,1	<b>100</b>	<b>109</b>	<b>108</b>	<b>97</b>	<b>108</b>	-
Chloor 16A	1 N NaOH + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,07	8,0	<b>470<sup>*</sup></b>	<b>98</b>	<b>79<sup>*</sup></b>	<b>105</b>	<b>146</b>	-

Tabel 16: Resultaten uitgewisselde stalen (in terugvinding ten opzichte van aanmaak) vervolg

Staalnr	Abs.vloeistof	Gegenereerde conc. mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup>	% CO <sub>2</sub> in gegeneerde gasstroom	Resultaten % terugvinding ten opzichte van aanmaak					
				VITO	Labo 1	Labo 2	Labo 3	Labo 4	Labo 5
Chloor 2A	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	5,09	2,1	81			105		-
Chloor 2B	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH			1			10		-
				82			115		-
Chloor 6A	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	5,09	2,1	97		102*	158	87	-
Chloor 14A	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,1 N in 0,2 N NaOH	5,07	8,0	102	18			107	-

\*storing op chloride-piek

	Cl <sub>2</sub> -aanmaakwaarde
	Terugvinding tov aanmaak <20%
	Terugvinding tov aanmaak >20%



Voor een aantal stalen worden terugvindingen met meer dan 20% afwijking (=criterium bij erkenningstesten) ten opzichte van aanmaak bekomen. Hoewel geen enkel labo goed scoort op alle stalen, situeren de resultaten van labo 1 en labo 3 zich voor al de in NaOH bemonsterde stalen wel overal binnen de 20% afwijking ten opzichte van de gegenereerde waarde. Deze twee laboratoria maken resp. gebruik van een Metrohm hoge capaciteitskolom en een Dionex Ionpac AS12A kolom. Bij het staal dat bemonsterd werd in natriumarseniet werd na analyse door Labo 1 echter wel een zeer lage terugvinding van 18% bekomen. Labo 3 vindt bij 1 van beide uitgewisselde stalen in natriumarseniet een te hoge recovery van 158%. Aangezien de chromatografie wel goed bleek is hiervoor geen onmiddellijke verklaring te vinden. Labo's die met een gelijkaardig kolomsysteem meten, bekomen toch verschillende terugvindingen (Labo 3 versus labo 4).

Uit de doorgestuurde chromatogrammen blijkt dat bij de deelgenomen labo's eveneens bij bepaalde stalen een stoorpiek (volgens labo 1 systeempiek ten gevolge van carbonaationen) vóór de chloridepiek zit, maar in de meeste gevallen is de scheiding wel beter dan op het VITO-systeem met AS14A kolom. Labo 3 bekomt met een Dionex AS12A kolom goede resultaten voor de NaOH stalen. In een voorgaande VITO-validatiestudie (2004) werd zowel gebruik gemaakt van een AS14A als van een AS12A kolom en werden dergelijke storingen bij de analyse niet waargenomen. Tijdens deze studie werden vergelijkbare resultaten met beide kolommen bekomen maar was er echter geen CO<sub>2</sub> in de gasstroom aanwezig. In de datasheet van de Dionex AS12A-kolom wordt vermeld dat deze kolom chloride van hoge concentraties aan carbonaat scheidt wat deze kolom dus meer geschikt maakt voor analyse van chloorstalen die bemonsterd werden bij aanwezigheid van CO<sub>2</sub> in de gasstroom.

Het door VITO voor dit onderzoek gebruikte kolomsysteem was niet nieuw maar werd reeds voor andere toepassingen gebruikt. Zowel de aanwezigheid van CO<sub>2</sub> in de gasstroom als het gebruik van een kolomsysteem dat reeds voor andere toepassingen werd ingezet, kunnen aan de basis liggen van de slechtere scheidingen die door VITO met AS14A kolom bekomen werden.

Bij de kolom die labo 1 toepast, komt de systeempiek later namelijk ter hoogte van de retentietijd van bromide.

## LITERATUURLIJST

EPA method 26  
Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources non isokinetic method

VDI 3488 Blatt 1  
Messen gasförmiger Emissionen  
Messen der Chlorkonzentration Methyloranje-Verfahren  
Dezember 1979

NEN-EN-ISO 7393-2, februari 2000  
Water-bepaling van het vrije chloorgehalte en het totale chloorgehalte  
Deel 2: Colorimetrische methode met gebruik van N, N-diethyl-1,4-phenylenedimaine voor routine controledoeleinden

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 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  
2005/MIM/R/009, januari 2005

Methode emissie-2.02 uitgave 5, datum 01.10.04  
HCl en Cl<sub>2</sub> via absorptie in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HAsO<sub>2</sub>  
Tessengerlo Chemie-Milieucontrolelaboratorium  
Auteur Ludo Verdegem

CRC  
Handbook of chemistry and physics  
56th edition  
1975-1976

Compendium voor monsterneming en analyse (CMA)  
CMA/6/A Prestatiekenmerken-versie 12/2007  
CMA/6/B Meetonzekerheid-versie 01/2005  
<<http://www.emis.vito.be/>>