

12/11/2012

Bepaling van ZVOS in emissies met gaschromatografie - LUC/V/001

G. Lenaers, R. De Fré, R. Bormans

Inhoud

- » Toepassingsgebied
- » Principe
- » Bemonstering
- » Analyse
- » Validatie
- » Veilige bemonstering
- » Meetonzekerheid

Toepassingsgebied

- » ZVOS bemonsterd in gasvorm
- » C1 tot C4-KWS; te vluchtig voor patroonadsorptie
- » Stabiel te bewaren
- » Gevalideerd voor ethaan, etheen, propaan, propeen, butaan, buteen, methyl- en ethylchloride
- » Bemonstering in zakken, canisters, ampoules
- » Meetbereik 0,1 tot 3 x EGW
- » EGW tot 1 mg/Nm³

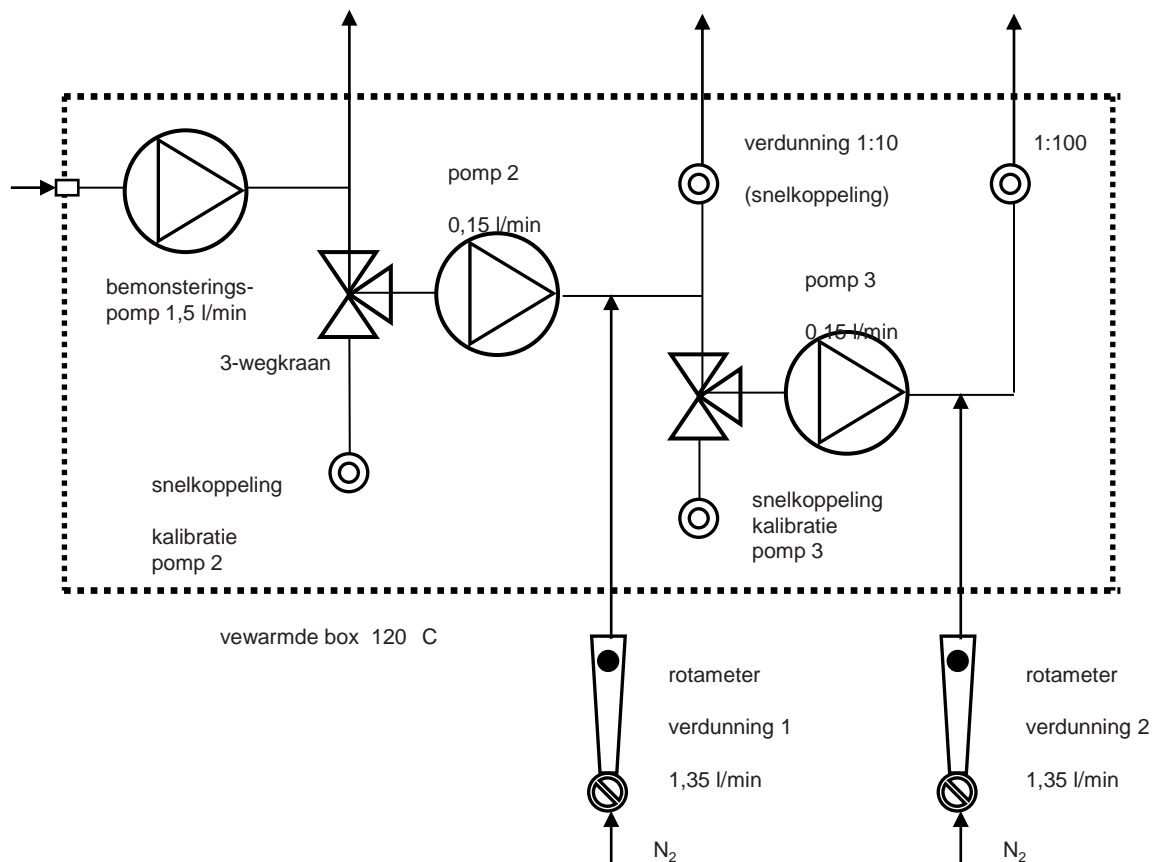
Principe

- » Bemonsteringssysteem met ev. stoffilter, waterafscheider of verdunning
- » Analyse: GC met gasinjectiesysteem
- » GC-kolom met aangepaste retentie en scheidend vermogen
- » Detectie via FID of andere zoals ECD, MS, PID
- » Kwantificatie via ijk-gassen

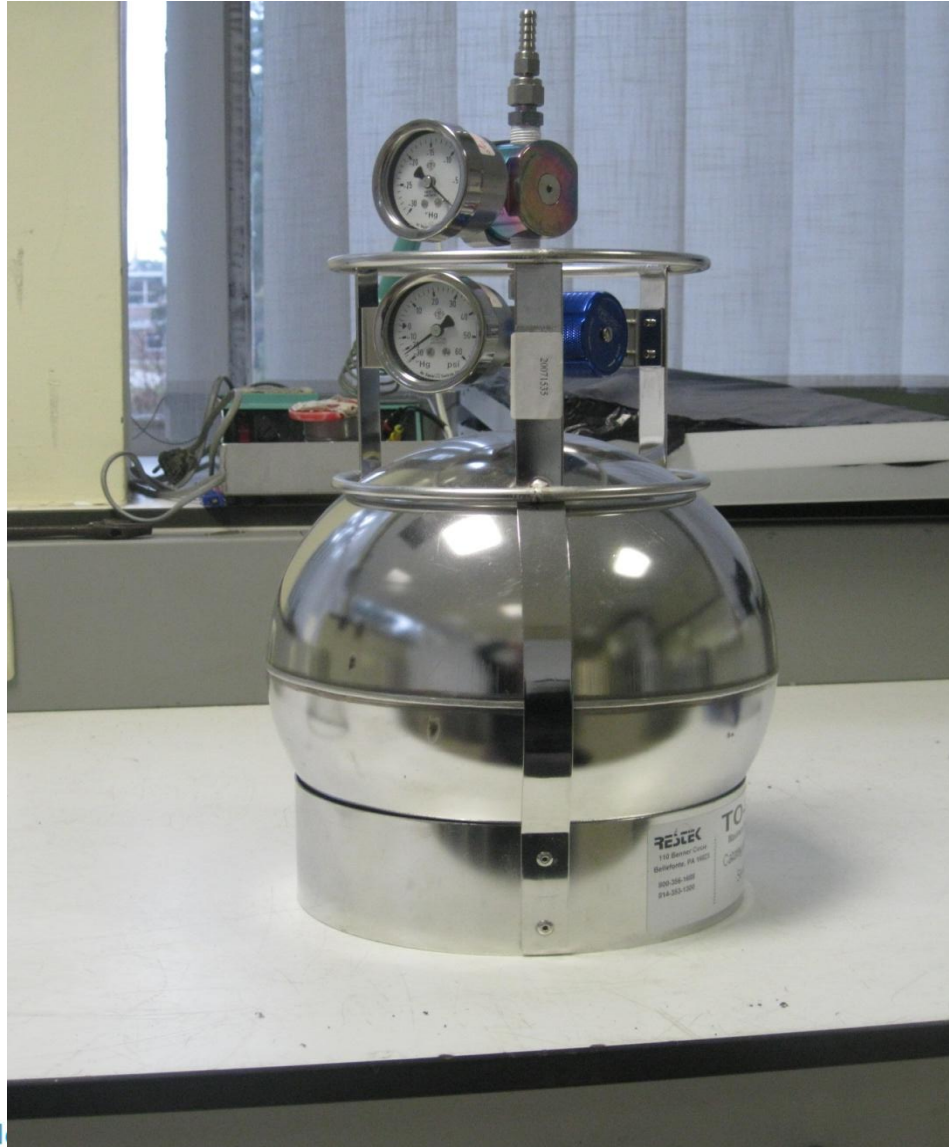
Bemonstering

- » Stoffilter als stof aanwezig
- » Td gas > Tomgeving: water verwijderen via condensatie, verdunning,...
- » Verdunningsstelsiem: EPA 18 of variante met gekende verdunningsfactor
- » Ampoules: glas of metaal met 2 kranen; meerdere stalen voor geldig uursgemiddelde
- » Zakken: stabiel materiaal vb. Tedlar; vulling: half of heel uur
- » Canisters: metaal; vacuumbemonstering via kritisch capillair over half uur

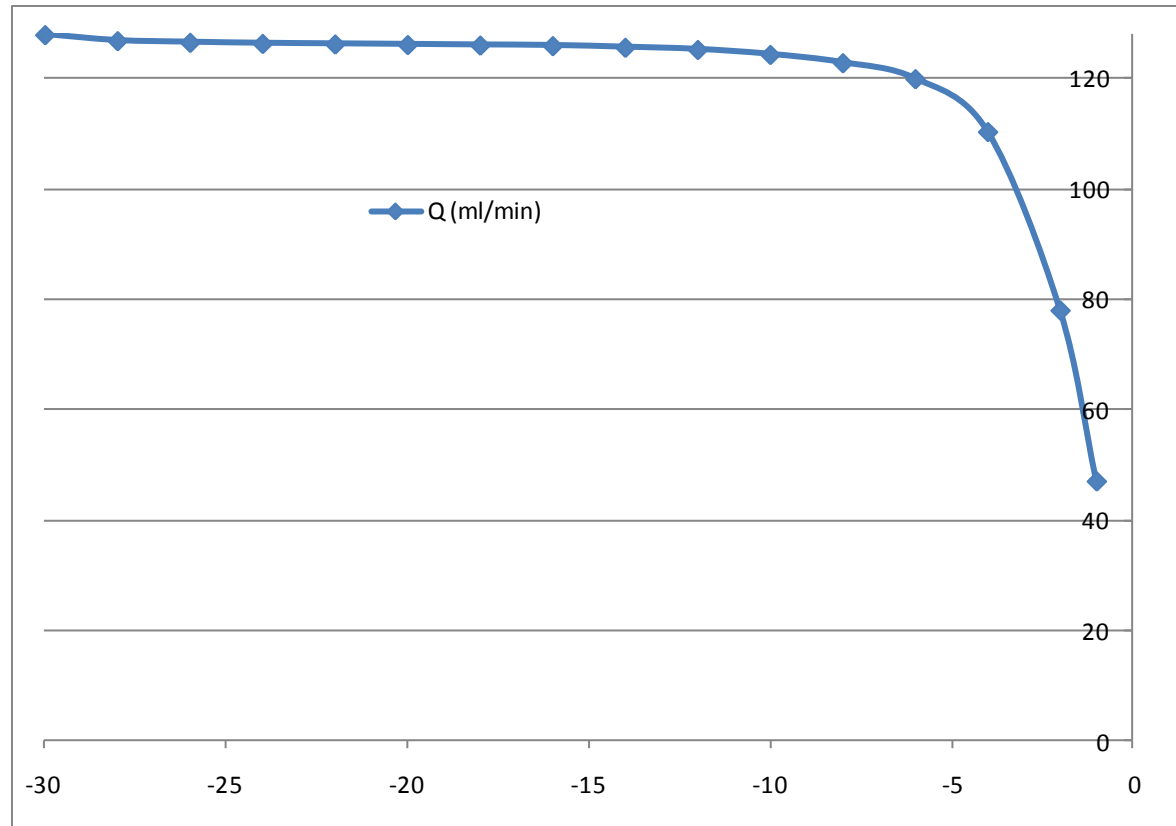
EPA verwarmde verdunningsbox met twee vaste verdunningstrappen volgens EPA 18



Canister



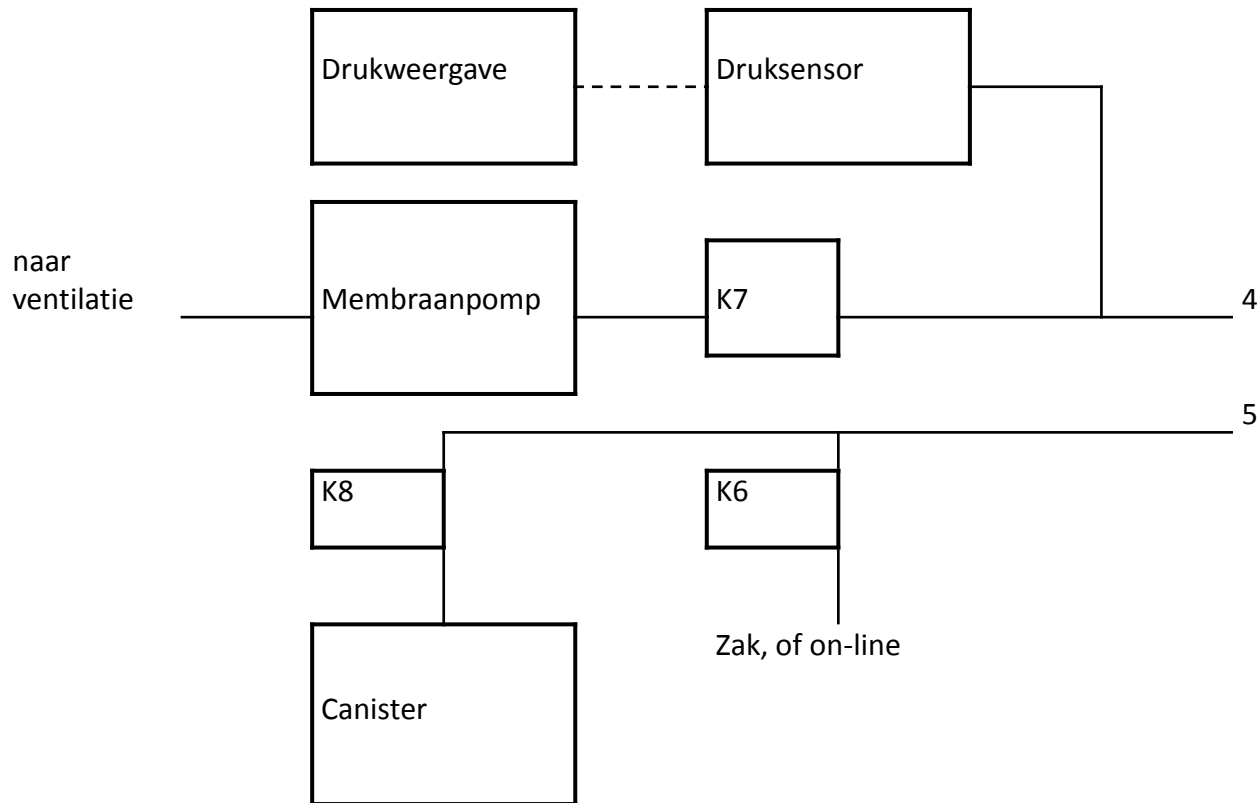
Debiet van een capillair op een 6-liter canister in functie van de onderdruk, uitgedrukt in inches Hg



Analyse

- » Injectie via gaskraan met injectiespiraal (loop) (reproduceerbaar staalvolume) op atmosferische druk; bij canisters inert gas toevoegen en drukken voor en na meten
- » GC-kolom laat loopvolume snel door; liefst < 10s
- » Meestal dikfilmkolom ivm stabiele retentie
- » Selectiviteit: vallei rond piek < 10% van piek
- » Detectie best via FID; MS meestal minder geschikt
- » Kalibratiestandaarden : gascylinders met zuiver 99,5% gas of mengsels; te verdunnen in 2 of 1 trap bv. volgens EPA 18

Gasinjectiesysteem voor zakken en canisters



4 uitgang bemonsteringsspiraal (via valve in GC)

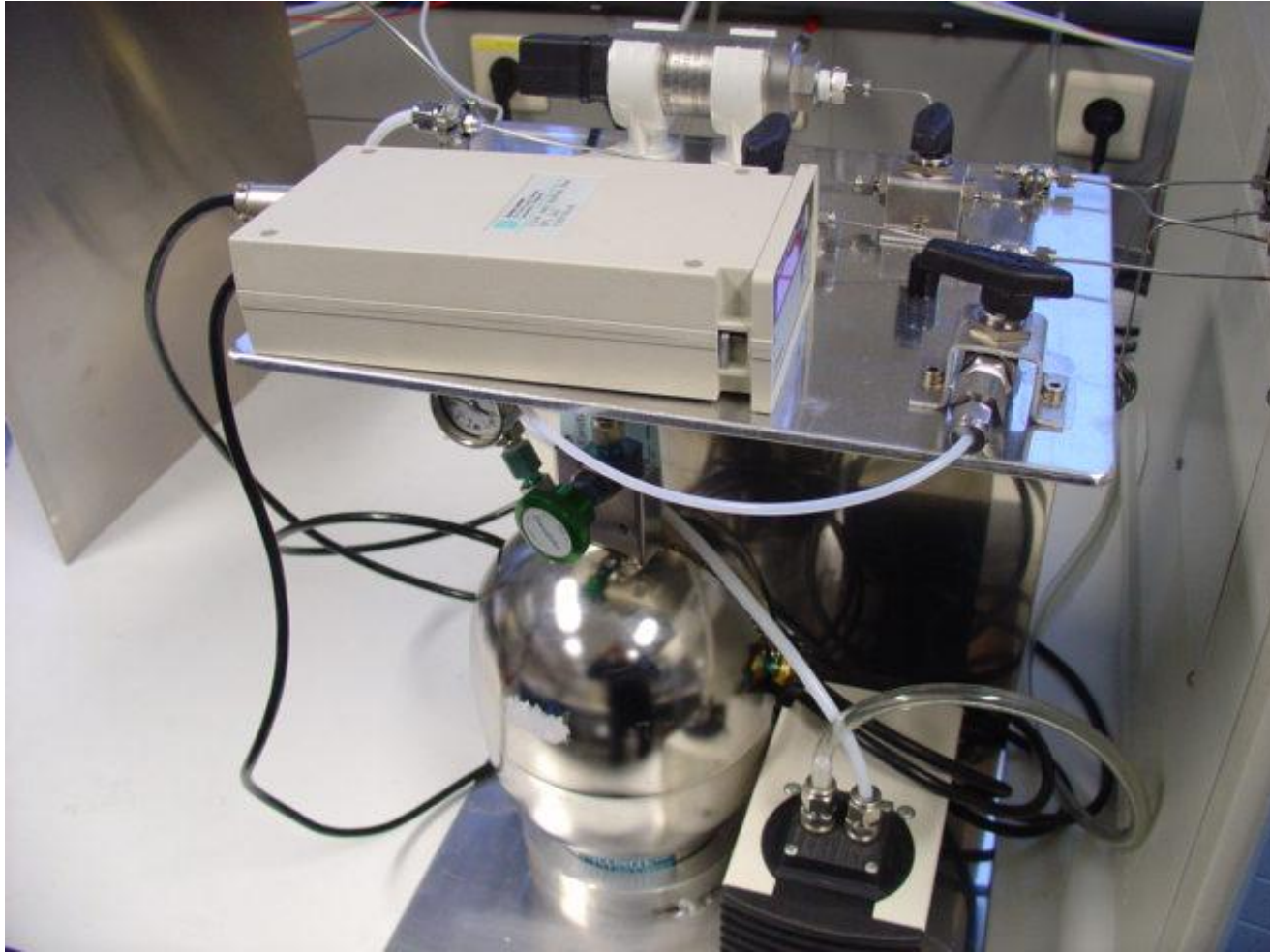
5 ingang bemonsteringsspiraal (via valve in GC)

6 afsluitkraan voor punt 2

7 afsluitkraan naar vacuüm membraanpomp

8 afsluitkraan naar canister

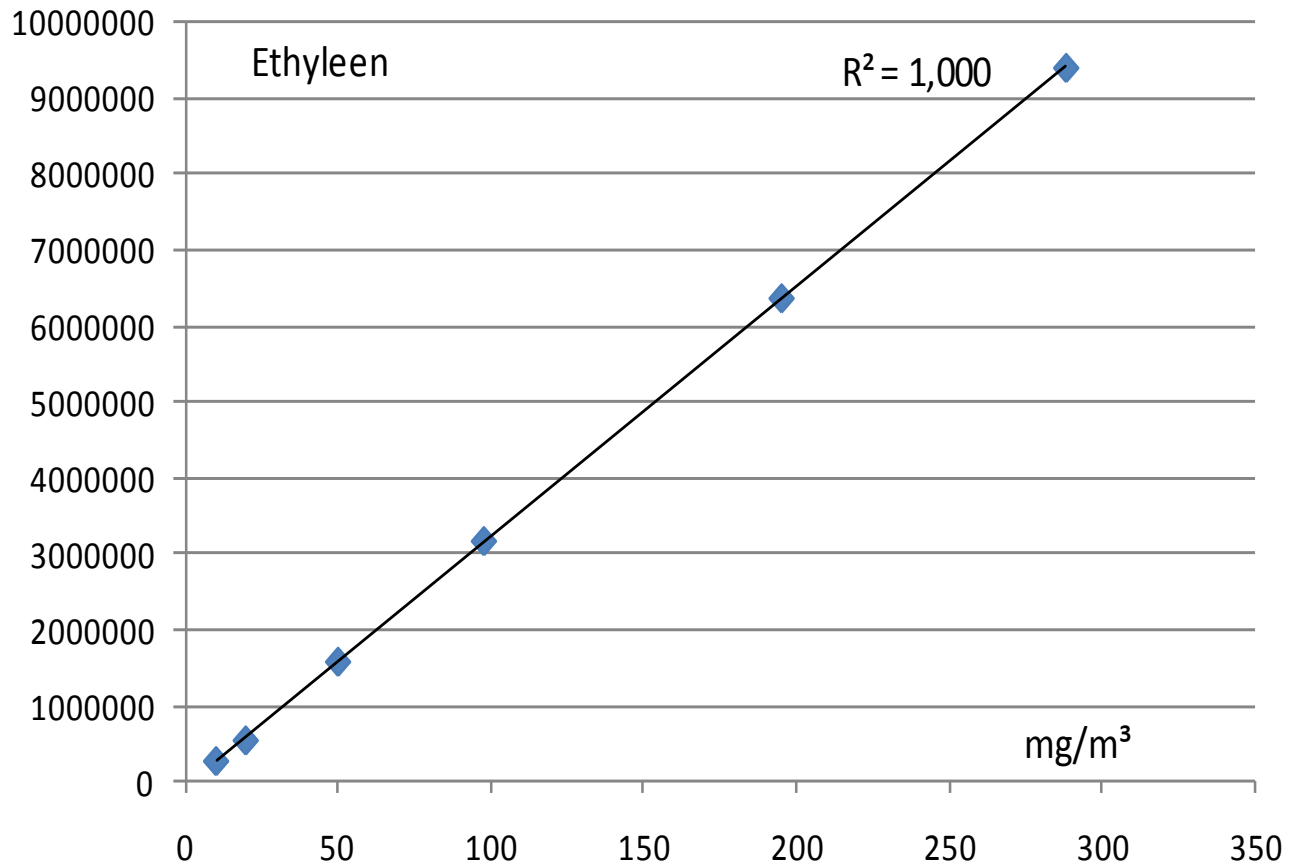
Gasinjectiesysteem voor zakken en canisters



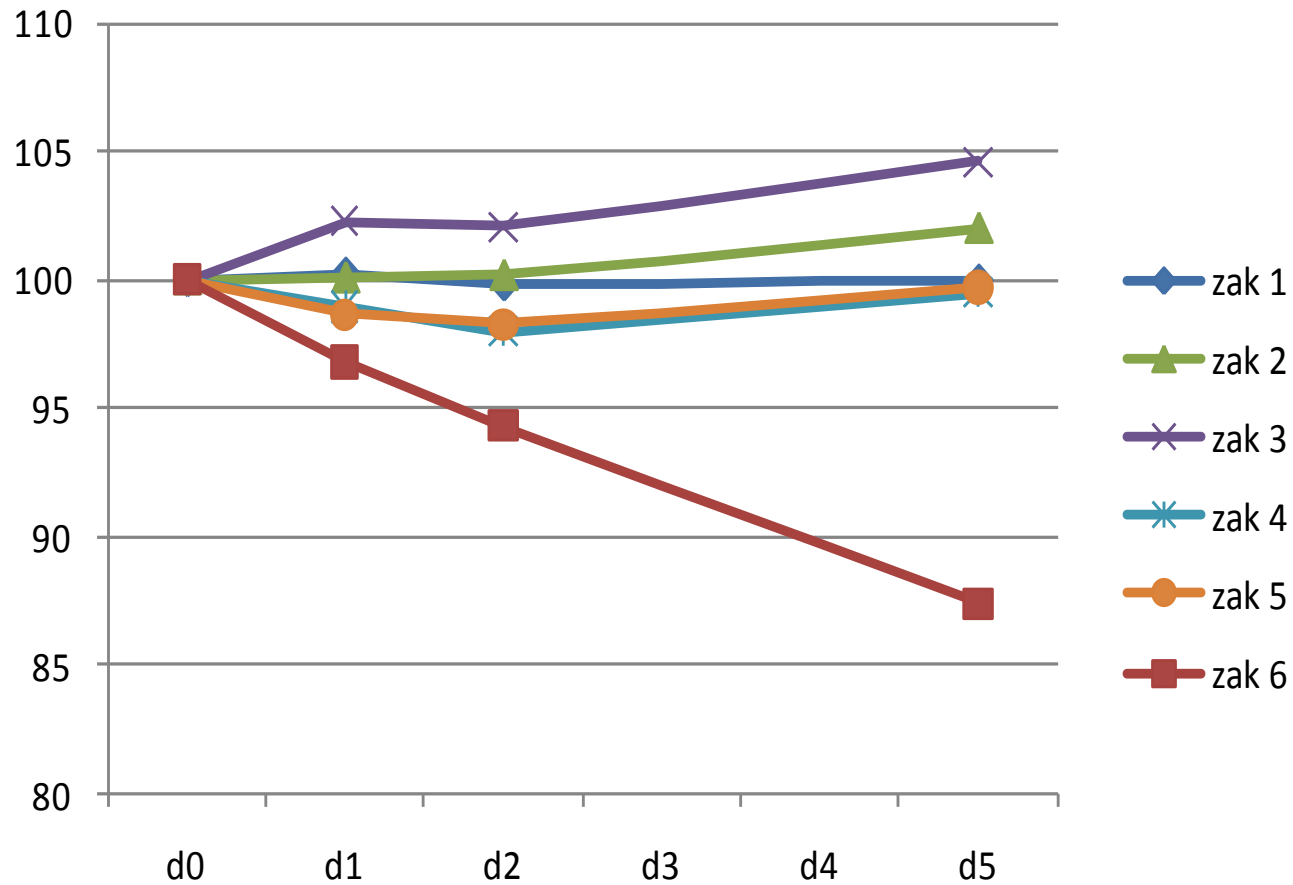
Validatie

- » Interferenties: componenten mogen niet onstabiel zijn of reageren bij bemonstering en bewaring
- » Vereisten: prestatiekenmerken lineariteit, herhaalbaarheid, bepalingsgrenzen en meetonzekerheid te valideren door combinatie van bemonstering en analyse indien mogelijk; anders minimaal op de analysemethode via CMA/6/A
- » Lineariteit op 5 conc. + zero tussen 0,1 en 3x EGW
- » Componenten met afzonderlijke EGW dienen gescheiden door vallei < 10% voor een conc. overeenkomstig de EGW
- » Bewaring: max. 10% verlies per component

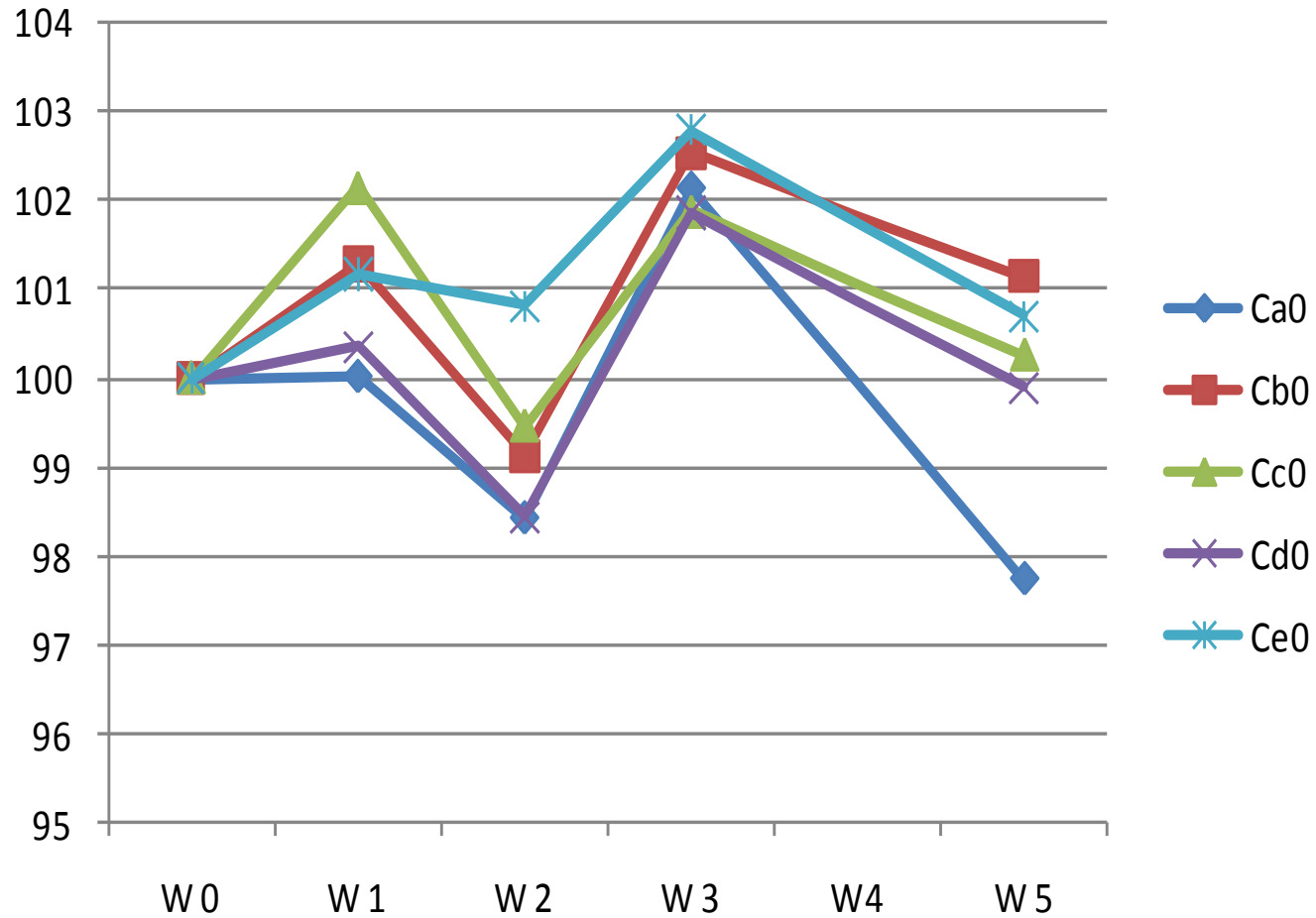
Lineariteit Etheen



Stabiliteit zakken



Stabiliteit canisters



Veldvalidatie

- » Bij BASF Antwerpen op de ingaande stroom van een katalytische afgasreiniging
- » Vergelijking BASF/VITO ratio mogelijk voor (2 testen):
 - » Ethaan: 1,11 en 1,05
 - » Etheen: 1,09 en 1,01
 - » Propaan: 1,14 en 1,07
 - » Butaan: 1,28 en 1,21
 - » conc. 2500 mg/Nm³
 - » Ijking maar tot 605 mg/Nm³ !!

Veilige bemonstering

- » Ex-proof indien vereist
- » Alternatief: lange bemonsteringsleidingen tot buiten de Ex-perimeter
- » Bij verdunningssystemen de eventueel toxische of ontvlambare overflow afvoeren

Meetonzekerheid

- » Evaluatie MO-bijdrage apart voor bemonstering en voor analyse en voor verdunningssysteem indien gebruikt
- » Berekening MO via GUM of via CMA/6/B