

**VALIDATIE VAN DE BEMONSTERING EN  
ANALYSE VAN CHLOOR VOLGENS EPA  
METHOD 26 EN VDI 3488 BLATT2**

**Tussentijds verslag-validatietesten 2003**

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

**Referentiewerk (L1511)**

Projectverantwoordelijke: R. De Fré

**2004/MIM/R/65**

**Augustus 2004**



## SAMENVATTING

In dit verslag zijn de validatieresultaten opgenomen van de bemonsteringsmethodes voor gasvormig chloor EPA 26 en VDI 3488 Blatt 2 en de aansluitende analysemethodes (resp. ionchromatografie en titratie). Met behulp van het generatiesysteem van het referentielaboratorium werden gekende Cl<sub>2</sub>-gasconcentraties aangemaakt. Volgende parameters werden bepaald:

- Juistheid (Recovery)
- Precisie (herhaalbaarheid)
- Kwantificatielimiet

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 momenteel twee verschillende gasconcentraties aangemaakt:

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



# INHOUDSTABEL

<b>SAMENVATTING</b>	<b>3</b>
<b>1 DOEL VAN DE VALIDATIE-STUDIE</b>	<b>7</b>
<b>2 CHLOORGAS GENERATIE-OPSTELLING</b>	<b>7</b>
<b>3 BEMONSTERINGSOPSTELLINGEN</b>	<b>9</b>
<b>3.1 Bemonsteringsopstelling volgens EPA method 26</b>	<b>10</b>
<b>3.2 Bemonsteringsmethode volgens VDI 3488 Blatt 2 (Bromide-Jodide methode)</b>	<b>11</b>
<b>4 ANALYSEMETHODES</b>	<b>12</b>
<b>4.1 EPA methode 26</b>	<b>12</b>
<b>4.2 VDI 3488 Blatt 2</b>	<b>12</b>
4.2.1 Principe	12
4.2.2 Reagentia	13
4.2.2.1 Absorptieoplossing voor de eerste impinger	13
4.2.2.2 Absorptieoplossing voor de tweede en derde impinger	13
4.2.2.3 Reagentia voor titratie	13
<b>5 VALIDATIEPARAMETERS</b>	<b>14</b>
<b>5.1 Juistheid</b>	<b>14</b>
<b>5.2 Precisie (herhaalbaarheid)</b>	<b>14</b>
<b>5.3 Kwantificatielimiet afgeleid vanuit de analysemethode</b>	<b>15</b>
5.3.1 EPA methode 26	15
5.3.2 VDI 3488 Blatt 2	15
<b>6 GENERATIE- EN BEMONSTERINGSGEGEVENS</b>	<b>16</b>
<b>6.1 Generatiegegevens</b>	<b>16</b>
<b>6.2 Bemonsteringsgegevens</b>	<b>16</b>
<b>7 RESULTATEN</b>	<b>18</b>
<b>7.1 EPA methode 26</b>	<b>18</b>
7.1.1 Resultaten juistheid en precisie	18
7.1.1.1 Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ( $\pm 15 \text{ mg/Nm}^3 \text{ Cl}_2$ )	18
7.1.1.2 Concentratie= emissiegrenswaarde ( $\pm 5 \text{ mg/Nm}^3 \text{ Cl}_2$ )	20
7.1.2 Bespreking van de resultaten	21
<b>7.2 VDI 3488 Blatt 2</b>	<b>22</b>
7.2.1 Resultaten juistheid en precisie	22
7.2.1.1 Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ( $\pm 15 \text{ mg/Nm}^3 \text{ Cl}_2$ )	22
7.2.1.2 Concentratie= emissiegrenswaarde ( $\pm 5 \text{ mg/Nm}^3 \text{ Cl}_2$ )	23
7.2.1.3 Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ( $\pm 15 \text{ mg/Nm}^3 \text{ Cl}_2$ ): bemonstering met wasflessen met frit	23
7.2.2 Bespreking van de resultaten	24
<b>8 SAMENVATTING RESULTATEN</b>	<b>25</b>
<b>8.1 EPA methode 26</b>	<b>25</b>
<b>8.2 VDI 3488 Blatt 2 methode</b>	<b>26</b>
<b>9 REFERENTIES</b>	<b>27</b>



## 1 DOEL VAN DE VALIDATIE-STUDIE

Deze studie heeft als doel twee bemonsterings- en aansluitende analysemethodes voor chloor te valideren:

- ✓ 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

## 2 CHLOORGAS GENERATIE-OPSTELLING

Chloorgas wordt gegenereerd vanuit een lecture bottle gevuld met chloor onder druk (=vloeistof). Het chloordebiet wordt met een pomp geregeld. De pomp wordt ten opzichte van een Drycalmeter (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 verdund:

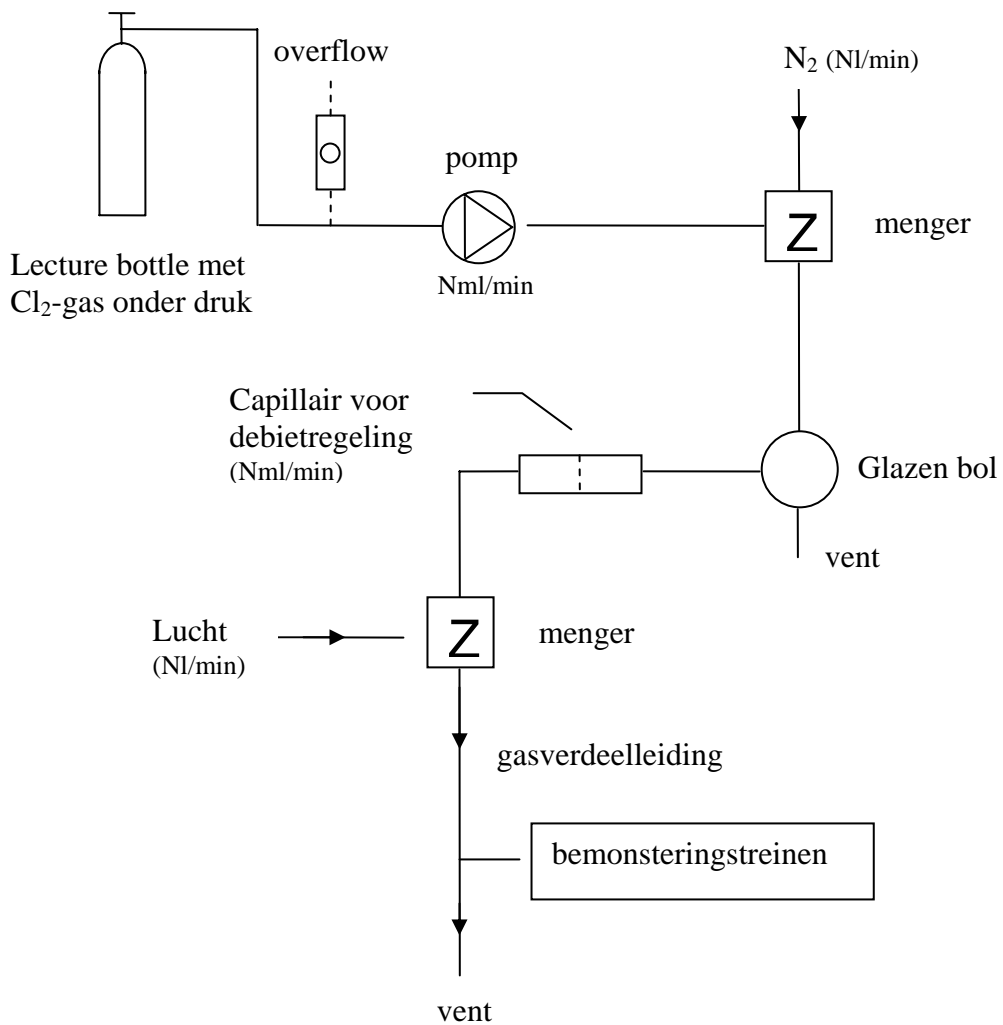
- Een eerste verdunning met stikstof
- Een tweede verdunning met perslucht

Beide debieten 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.

De capillair voor regeling van het debiet chloorgas dat uit de glazen bol wordt verder verdund, wordt met een Drycalmeter 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 1 onder §6.1.

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



**Figuur 1: Generatiesysteem voor chloorgas**



### 3 BEMONSTERINGSOPSTELLINGEN

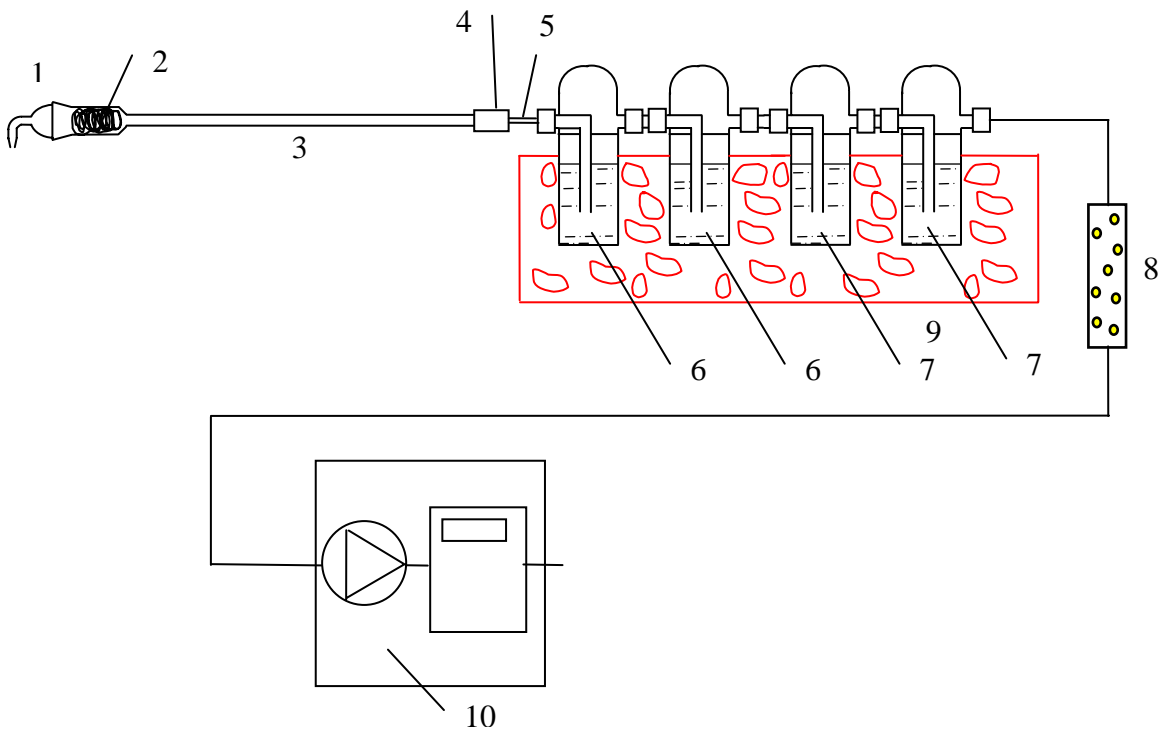
Twee bemonsteringsopstellingen worden in dit onderzoek gevalideerd: de bemonstering volgens EPA methode 26 en de bemonstering volgens VDI 3488 Blatt 2 (Bromide-Jodide methode). De laatste methode berust op de vrijzetting van broom uit een zure kaliumbromide-oplossing door  $\text{Cl}_2$  en een daaropvolgende iodometrische bepaling van het gevormde  $\text{Br}_2$ . Ze is volgens de norm toepasbaar in het concentratiegebied van 0,7 tot 250  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ . Tijdens de bemonstering wordt het afgas bij praktijkmetingen via een glazen sonde achtereenvolgens aangezogen doorheen een impinger met 100 ml absorptievloeistof (zure KBr-oplossing) en twee ijsgekoelde impingers elk gevuld met 90 ml chloroform en 10 ml verzadigd amidozwavelzuur. Na de bemonstering wordt aan de impingers met absorptievloeistof en het mengsel chloroform/amidozwavelzuur 5 ml van een versbereide 5 % KI-oplossing toegevoegd waarna het gevormde  $\text{I}_2$  getitreerd wordt met 0,01 N  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en zetmeel als indicator.

Met de EPA-methode 26 wordt zowel de waterstofchlorideconcentratie (HCl) als de chloorgasconcentratie ( $\text{Cl}_2$ ) gemeten. Tijdens de bemonstering in praktijkomstandigheden wordt het afgas via een glazen sonde achtereenvolgens aangezogen doorheen twee ijsgekoelde impingers gevuld met 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en doorheen twee ijsgekoelde impingers gevuld met 0,1 N NaOH. HCl wordt in de eerste twee impingers met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  opgevangen, terwijl  $\text{Cl}_2$  in de twee laatste impingers met NaOH wordt geabsorbeerd. Na de bemonstering worden de inhouden 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 ( $\text{Cl}^-$ ) om te zetten. Beide stalen worden hierna met behulp van ionenchromatografie geanalyseerd.

### 3.1 Bemonsteringsopstelling volgens EPA method 26

De norm EPA methode 26 voor niet-isokinetische bemonstering van HCl en Cl<sub>2</sub> schrijft voor dat de bemonsteringssonde en filter verwarmd moeten worden zijn om condensatie te vermijden. De temperatuur moet minstens 20°C hoger ingesteld worden dan de gastemperatuur en tenminste 120°C bedragen.

De door Vito in de praktijk gebruikte opstelling voor niet-isokinetische bemonstering van HCl en Cl<sub>2</sub> wordt weergegeven op onderstaande figuur. Chloorgas wordt aangezogen met een glazen sonde voorzien van een kwartswolfilter, twee impingers met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N (of 0,01N), twee impingers met NaOH 0,1N, en een Tecora aanzuigenheid bestaande uit pomp en gasteller. De kwartswolfilter bevindt zich in de schouw en is dus verwarmd. Na de bemonstering wordt de filter verwijderd en wordt de glazen sonde en leiding tot aan de eerste impinger met water uitgespoeld. Dit spoelwater wordt bij in de eerste impinger opgevangen. Indien de gastemperatuur lager is dan 120°C, moet een verwarmde sonde gebruikt worden.



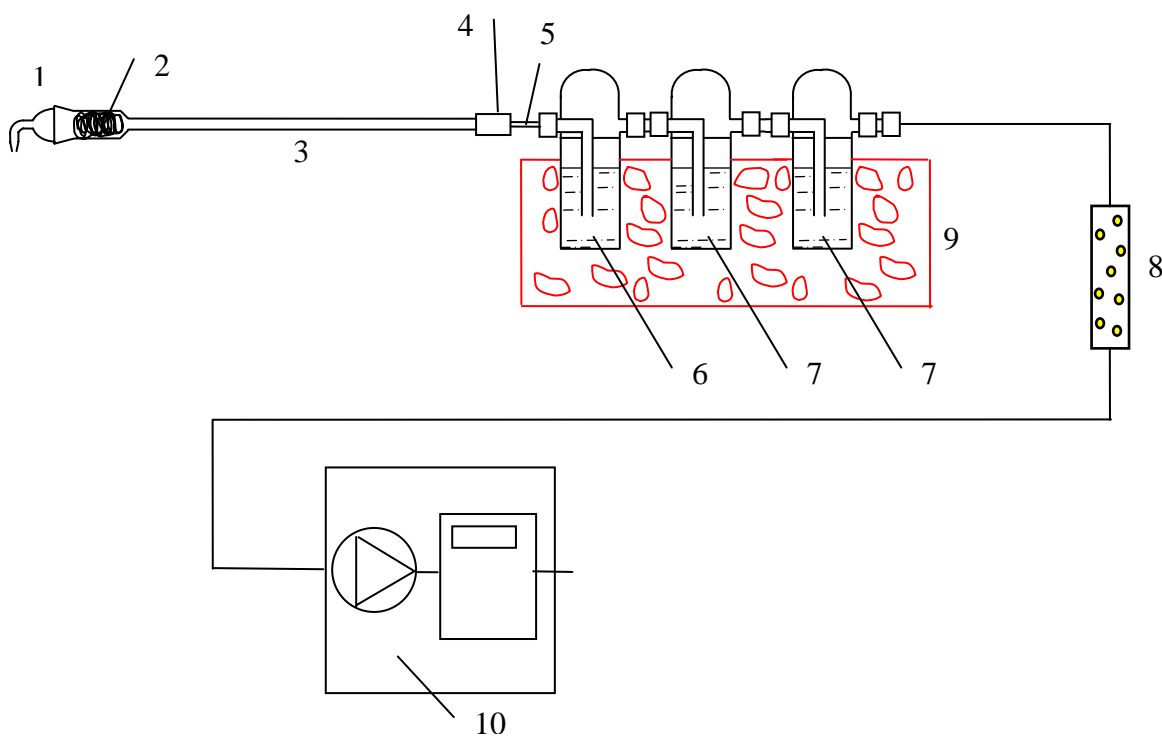
- |   |                        |    |                                                                                            |
|---|------------------------|----|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | glazen nozzle          | 6  | impinger met insteekstuk gevuld met ± 50 ml 0,01 N of 0,1 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| 2 | kwartswol              | 7  | impinger met insteekstuk gevuld met ± 50 ml 0,1 N NaOH                                     |
| 3 | rechte glazen sonde    | 8  | silicagelpatroon                                                                           |
| 4 | teflon verbindingsstuk | 9  | ijsbad                                                                                     |
| 5 | teflonleiding          | 10 | aanzuigenheid                                                                              |

**Figuur 2: Vito-opstelling voor de niet-isokinetische bemonstering van Cl<sub>2</sub> in een gasstroom volgens EPA method 26**

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

### 3.2 Bemonsteringsmethode volgens VDI 3488 Blatt 2 (Bromide-Jodide methode)



1	glazen nozzle	6	100 ml zure kaliumbromide-oplossing
2	kwartswol	7	100 ml oplossing 90 ml chloroform/10 ml verzadigde amidozwavelzuuroplossing
3	rechte glazen sonde	8	silicagelpatroon
4	teflon verbindingstuk	9	ijsbad
5	teflonleiding	10	aanzuigenheid

**Figuur 3: Opstelling voor de niet-isokinetische bemonstering van  $\text{Cl}_2$  in een gasstroom volgens VDI 3488 Blatt 2**

Het aanzuigdebiet van de Tecora wordt ingesteld op  $\pm 3$  l/min en er werd gedurende 60 minuten bemonsterd. De aangezogen volumes in de validatie-experimenten lagen rond  $0,200 \text{ Nm}^3$ .

## 4 ANALYSEMETHODES

### 4.1 EPA methode 26

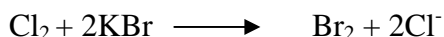
HCl wordt in de eerste twee impingers met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> opgevangen, terwijl Cl<sub>2</sub> in de twee laatste impingers met NaOH wordt geabsorbeerd. Halogenen hebben namelijk een zeer lage oplosbaarheid in de zure absorptieoplossing en worden gewoon doorgelaten voor absorptie in de NaOH. Na de bemonstering worden de inhouden van de eerste twee en de laatste twee impingers afzonderlijk opgevangen in twee staalnamepotten. Aan de NaOH-oplossing wordt vervolgens natriumthiosulfaat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5 H<sub>2</sub>O) toegevoegd om het gevormde HClO naar Cl<sup>-</sup>-ionen om te zetten. Beide stalen worden hierna met behulp van ionenchromatografie geanalyseerd.

De EPA methode 26 schrijft normaal een concentratie van het zwavelzuur van 0,1N voor. Aangezien uit voorgaande analyses reeds gebleken is dat de 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-absorptieoplossing slecht chromatografeerbaar is, zal bij de validatie-testen eveneens een concentratie van 0,01N gebruikt worden.

### 4.2 VDI 3488 Blatt 2

#### 4.2.1 Principe

De methode berust op de vrijzetting van broom uit een zure kaliumbromide-oplossing door Cl<sub>2</sub> en een daaropvolgende iodometrische titratie van het gevormde Br<sub>2</sub>:



Na de bemonstering wordt aan elke impinger met absorptievloeistof en het mengsel chloroform/amidozwavelzuur 5 ml van een versbereide 5 % KI-waterige oplossing toegevoegd. De impingers worden terug afgesloten en kort geschud.



De inhoud van de drie impingers wordt samengevoegd waarna het gevormde I<sub>2</sub> onder krachtig schudden getitreerd wordt met Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01 N met zetmeel als indicator.



## 4.2.2 Reagentia

### 4.2.2.1 Absorptieoplossing voor de eerste impinger

- ✓ 5 g KBr oplossen in 1N HCl
- ✓ 5 ml verzadigde waterige amidozwavelzuuroplossing toevoegen
- ✓ met HCl 1N tot 100 ml aanlengen

Deze oplossing is minstens één week houdbaar.

HCl 1N: titrisol

Amidozwavelzuuroplossing: amidozwavelzuur oplossen in gedeïoniseerd water totdat verzadiging optreedt.

### 4.2.2.2 Absorptieoplossing voor de tweede en derde impinger

90 ml chloroform en 10 ml verzadigde amidozwavelzuuroplossing worden achtereenvolgens rechtstreeks in de impingers gebracht.

### 4.2.2.3 Reagentia voor titratie

#### ✓ **Zetmeeloplossing**

0,2 g zetmeel volgens Zulkowsky oplossen in 100 ml gedeïoniseerd water. (0,2% oplossing)

#### ✓ **Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,01 N**

Titrisoloplossing 0,01N overbrengen in een 1000 ml-kolf een aanlengen tot de maatstreep met gedeïoniseerd water.

#### ✓ **Kaliumjodide 5%**

5 g KI oplossen in 100 ml gedeïoniseerd water

## 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 twee verschillende concentratieniveaus nl. op de EGW (5 mg/Nm<sup>3</sup>) en op 3xEGW (15 mg/Nm<sup>3</sup>).

### 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:

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

De relatieve standaardafwijking wordt dikwijls in % uitgedrukt:

$$Rsd (\%) = Rsd \times 100$$

### 5.3 Kwantificatielimiet afgeleid vanuit de analysemethode

#### 5.3.1 EPA methode 26

Rekening houdend met de algemene grenswaarde voor chloor van 5 mg/Nm<sup>3</sup>dr bedraagt de laagste concentratie Cl<sub>2</sub> die volgens Vlarex gemeten moet kunnen worden 0,5 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr. Indien een emissiegrenswaarde van 2 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr van toepassing is, moet tot 0,2 mg/Nm<sup>3</sup>dr kunnen gemeten worden.

De laagste concentratie die in dit validatie-onderzoek getest werd bedraagt 5 mg/Nm<sup>3</sup>dr. De kwantificatielimiet van analyse- plus bemonsteringsmethode kan dus momenteel enkel vanuit de kwantificatielimiet van de analysemethode berekend worden. Voor waterstalen bedraagt deze 0,25 mg chloride /l bij volgende ionchromatografische condities die ook hier van toepassing zijn:

Guard kolom:	AG14A
Scheidingskolom:	AS14A
Suppressor:	ASRS-ultra II
Injectie-volume:	125 µl
Eluens:	8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /1mM NaHCO <sub>3</sub>

De stalen in NaOH 0,1 N moeten bij deze condities 1 op 10 verdund worden om een goede chromatografie te bekomen wat betekent dat de kwantificatielimiet voor dit soort stalen 10 keer hoger ligt. Voor een aangezogen volume van 0,300 Nm<sup>3</sup>dr (1 uur bemonsteren aan een debiet van 5 l/min) en een hoeveelheid absorptievloeistof na spoelen van de impingers van ± 150 ml bedraagt de berekende kwantificatielimiet voor 1/10 verdunde NaOH 0,1 N stalen dan 0,0375 mg Cl<sup>-</sup>/0,300 Nm<sup>3</sup>dr x 10 = 1,3 mg Cl<sup>-</sup>/Nm<sup>3</sup>dr of 1,3 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr. De analysemethode dient dus nog verder aangepast te worden zodat de stalen in NaOH 0,1 N (alsook de stalen in 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) onverdund geanalyseerd kunnen worden en de 0,5 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr gehaald wordt. De berekende kwantificatielimiet van analyse- en bemonsteringsmethode moet ook nog geverifieerd worden door generatie van een concentratie in de buurt van deze 0,5 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr.

#### 5.3.2 VDI 3488 Blatt 2

Indien een titratietoestel met een afleesbaarheid tot op 0,01 ml gebruikt wordt, dan kan gesteld worden dat een aflezing op 0,2 ml goed mogelijk moet zijn. De daarmee overeenstemmende chloorconcentratie bij gebruik van een 0,01N natriumthiosulfaatoplossing

bij de titratie en bij een bemonsteringsduur van één uur, een aangezogen volume van 0,180 Nm<sup>3</sup>dr en bedraagt dan:  $(0,355 \times 0,2)/0,180 = 0,4 \text{ mg Cl}_2/\text{Nm}^3\text{dr}$ .

## 6 GENERATIE- EN BEMONSTERINGSGEGEVENS

### 6.1 Generatiegegevens

Onderstaande tabel geeft de verschillende instellingen weer tijdens de chloorgeneratie.

**Tabel 1: Instellingen tijdens de chloorgeneratie**

Datum	Verdunningsstap 1		Cl <sub>2</sub> -conc in bol	Verdunningsstap 2		Cl <sub>2</sub> -conc verdeeliding		mbar	Labo temp. (°C)
	Nl/min N <sub>2</sub>	Nml/min pomp Cl <sub>2</sub>		ppm Cl <sub>2</sub>	Nml/min capillair	Nl/min lucht	ppm Cl <sub>2</sub>		
6/5/03	13,8	8,4	604	883,7	132,8	3,99	12,7	1020,3	22,5
7/5/03	13,6	15,9	1167	178,1	133,1	1,56	4,94	1020,4	24,3
8/5/03	13,6	8,8	648	846,6	134,5	4,05	12,8	1015,1	24,2

### 6.2 Bemonsteringsgegevens

In tabellen 2 en 3 zijn de bemonsteringsgegevens weergegeven voor de twee methodes VDI 3488 Blatt 2 en EPA 26.

**Tabel 2: Gegevens van de bemonsteringen volgens de VDI 3488 Blatt 2 methode**

Staalnummer	Bemonstering duur	Aangezogen V (l)	Temperatuur (°C)	Druk (mbar)	Aangezogen V (Nl)
<b>6/05/2003: bemonsteringen bij een Cl<sub>2</sub>-concentratie van 12,7 mg/Nm<sup>3</sup>dr</b>					
Staal 1	09.00-10.00	241,5	23,4	1016,0	223,1
Staal 2	10.03-11.03	238,5	24,4	1017,0	219,8
Staal 3	11.05-12.05	228,5	24,4	1018,0	210,8
Staal 4	12.07-13.07	238,5	24,4	1019,0	220,2
Staal 5	13.10-14.10	248,0	24,4	1019,0	229,0
Staal 6	14.13-15.13	246,5	24,4	1019,0	227,6
<b>7/05/2003: bemonsteringen bij een Cl<sub>2</sub>-concentratie van 4,94 mg/Nm<sup>3</sup>dr</b>					
Staal 7	09.20-10.20	230,5	24,0	1024,0	214,2
Staal 8	10.23-11.23	226,5	24,9	1023,5	209,7
Staal 9	11.25-12.25	217,0	25,6	1023,0	200,4
Staal10	12.27-13.27	227,5	25,9	1022,5	209,7
Staal11	13.30-14.30	233,0	26,5	1021,5	214,2
Staal 12	14.33-15.33	232,0	26,3	1021,0	213,3
<b>8/05/2003: bemonsteringen bij een Cl<sub>2</sub>-concentratie van 12,8 mg/Nm<sup>3</sup>dr</b>					
Staal 13 (*)	09.00-10.00	155,5	23,1	1015,5	143,7
Staal 14 (*)	10.03-11.03	160,0	23,8	1015,5	147,5
Staal 15 (*)	11.05-12.05	158,5	24,6	1015,0	145,7

(\*) wasflessen met frit gebruikt ipv impingers met insteekstuk



**Tabel 3: Gegevens van de bemonsteringen volgens de EPA method 26**

Staalnummer	Bemonstering duur	Aangezogen V (l)	Temperatuur (°C)	Druk (mbar)	Aangezogen V (nl)
<b>6/05/2003: bemonsteringen bij een Cl<sub>2</sub>-concentratie van 12,7 mg/Nm<sup>3</sup> dr</b>					
Staal 1	09.00-10.00	294,0	23,2	1016,0	271,8
Staal 2	10.03-11.03	300,0	24,9	1017,0	276,0
Staal 3	11.05-12.05	286,0	24,9	1018,0	263,4
Staal 4	12.07-13.07	300,0	24,7	1019,0	276,7
Staal 5	13.10-14.10	297,0	24,5	1019,0	274,2
Staal 6 (*)	14.13-15.13	292,0	24,6	1019,0	269,4
<b>7/05/2003: bemonsteringen bij een Cl<sub>2</sub>-concentratie van 4,94 mg/Nm<sup>3</sup> dr</b>					
Staal 7 (*)	09.20-10.20	303,5	24,5	1024,0	281,5
Staal 8	10.23-11.23	299,0	25,6	1023,5	276,2
Staal 9	11.25-12.25	293,5	26,7	1023,0	270,0
Staal10	12.27-13.27	305,5	27,1	1022,5	280,5
Staal11	13.30-14.30	297,0	27,5	1021,5	272,1
Staal 12	14.33-15.33	290,0	27,2	1021,0	265,8
<b>8/05/2003: bemonsteringen bij een Cl<sub>2</sub>-concentratie van 12,8 mg/Nm<sup>3</sup> dr</b>					
Staal 13 (*)	09.00-10.00	300,5	23,3	1015,5	277,6
Staal 14 (*)	10.03-11.03	302,5	24,6	1015,5	278,2
Staal 15 (*)	11.05-12.05	296,5	25,2	1015,0	272,0

(\*) bemonsteringen in 2 impingers met 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ipv 0,01N) en 2 impingers met 0,1N NaOH

## 7 RESULTATEN

### 7.1 EPA methode 26

#### 7.1.1 Resultaten juistheid en precisie

Bij de twee gegeneerde concentraties werd gedurende een uur bij een aanzuigdebiet van  $\pm 5$  l/min bemonsterd. In het totaal wordt dus telkens ongeveer 300 l gas bemonsterd.

##### 7.1.1.1 Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ( $\pm 15$ mg/Nm<sup>3</sup> Cl<sub>2</sub>)

Onderstaande tabel geeft de resultaten van de ionchromatografische analyses weer bij een gegeneerde chloorconcentratie van ongeveer drie keer de emissiegrenswaarde (12,7 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr werd werkelijk aangemaakt). Bij de eerste 5 bemonsteringen werd een H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-concentratie van 0,01N gebruikt in de eerste twee impingers. Dit is een 10 keer minder geconcentreerde oplossing dan voorgeschreven door de EPA-methode 26. Uit voorgaande analyses bleek reeds dat bij analyse van stalen in 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> slechte chromatogrammen bekomen werden: de chloridepiek vertoont een sterke tailing in dat geval. Bedoeling was om te testen of bij gebruik van een lagere zwavelzuurconcentratie geen chloor achterblijft in de eerste impingers en zodoende als HCl gemeten wordt.

Aan de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-stalen 1 tem 6 werd na de bemonstering een sulfietoplossing toegevoegd, aan de NaOH-stalen een natriumthiosulfaatoplossing.

Stalen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 13 en 14: geen toevoeging van een reagens na bemonstering

Staal 15: toevoeging van natriumthiosulfaat aan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-staal na de bemonstering

**Tabel 4: Gemeten chloorconcentraties in de impingers met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en NaOH en precisie**

Staalnummer	mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> gemeten in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -oplossing (IMP 1+2)	mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> gemeten in NaOH-oplossing (IMP 3+4)	mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> totaal gemeten in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en NaOH
<b>2 impingers met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01N + 2 impingers met 0,1N NaOH</b>			
1	1,95 (*)	11,6	13,6
2	1,88 (*)	10,8	12,7
3	1,87 (*)	10,6	12,5
4	1,78 (*)	11,4	13,2
5	2,04 (*)	11,1	13,1
<b>Gem</b>	<b>1,90 (*)</b>	<b>11,1</b>	<b>13,0</b>
<b>Stdev</b>	<b>0,10</b>	<b>0,4</b>	<b>0,4</b>
<b>Rsd(%)</b>	<b>5,1</b>	<b>3,7</b>	<b>3,3</b>
<b>2 impingers met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N + 2 impingers met 0,1N NaOH</b>			
6	2,24 (*)	12,0	14,2
13	0,54 (**)	11,8	12,3
14	0,35 (**)	11,8	12,2
15	0,36 (**)	12,8	13,2
<b>Gem</b>	<b>St 13-14-15: 0,42</b>	<b>12,1</b>	<b>St 13-14-15: 12,6</b>
<b>Stdev</b>	<b>0,11</b>	<b>0,5</b>	<b>0,6</b>
<b>Rsd(%)</b>	<b>25,7</b>	<b>3,9</b>	<b>4,4</b>

(\*) indien het H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-staal onverdund wordt geïnjecteerd, wordt een dubbele piek bij de retentietijd van chloride bekomen. Uit bijspijken van een staal met een chloride-standaard lijkt het erop dat enkel de eerste piek chloride is, maar dit is niet 100% duidelijk. De 2 pieken zijn niet van mekaar te scheiden. Bij verdunning van het staal wordt nog slechts één piek bekomen bij de retentietijd van chloride. Deze piek bevat mogelijk nog steeds een interfererende piek die mee geïntegreerd wordt als chloride. De chloorconcentraties gemeten in het H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zijn dus mogelijk overschat. In ieder geval wordt een kleine hoeveelheid chloride in de impingers met zwavelzuur teruggevonden, maar deze hoeveelheid kan niet goed gekwantificeerd worden. De resultaten in bovenstaande tabel geven de maximum hoeveelheid chloride die teruggevonden wordt (soms van beide pieken).

Bij spijken van een verdund zwavelzuurstaal met een chloride-standaard verschijnt eveneens slechts één piek.

(\*\*) dit gemeten piekje is vermoedelijk alleen chloride

Bij bemonsteringen 6, 13 tem 15 werd een H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-concentratie van 0,1N gebruikt zoals de EPA-methode voorschrijft.

**Tabel 5: Recovery bij 12,7 mg/Nm<sup>3</sup> dr chloor**

Staal-nummer	mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> aangemaakt	mg Cl <sub>2</sub> /Nm <sup>3</sup> gemeten in NaOH+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% recovery in NaOH+H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% recovery in NaOH (tov theoretische aanmaakwaarde)	% recovery in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (tov theoretische aanmaakwaarde)
<b>2 impingers met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01N + 2 impingers met 0,1N NaOH</b>					
Staal 1	12,7	13,6 (**)	106,7 (*)	91,3	15,4 (**)
Staal 2	12,7	12,7 (**)	99,8 (*)	85,0	14,8 (**)
Staal 3	12,7	12,5 (**)	98,2 (*)	83,5	14,7 (**)
Staal 4	12,7	13,2 (**)	103,8 (*)	89,8	14,0 (**)
Staal 5	12,7	13,1 (**)	103,5 (*)	87,4	16,1 (**)
<b>Gem</b>			<b>102,4 (*)</b>	<b>87,4</b>	<b>14,7 (**)</b>
<b>Stdev</b>			3,4	3,2	0,8
<b>Rsd (%)</b>			3,3	3,7	5,2
<b>2 impingers met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N + 2 impingers met 0,1N NaOH</b>					
Staal 6	12,7	14,2 (**)	112,1 (*)	94,5	17,6 (**)
Staal 13	12,8	12,3	96,4	92,2	4,2
Staal 14	12,8	12,2	94,9	92,2	2,7
Staal 15	12,8	13,2	102,8	100,0	2,8
<b>Gem</b>			<b>St 13-15: 98,1</b>	<b>94,7</b>	<b>St 13-15: 3,26</b>
<b>Stdev</b>			St 13-15: 4,5	3,7	St 13-15: 0,8
<b>Rsd (%)</b>			St 13-15: 4,6	3,9	St 13-15: 26

Staal 1-5: 2 impingers 0,01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 impingers NaOH

Staal 6: 2 impingers 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 impingers NaOH

(\*) de totale recovery is mogelijk overschat door de eventuele overschatting van de chloorresultaten van de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-stalen

(\*\*) deze resultaten zijn mogelijk overschat doordat een interfererende piek (?) nagenoeg samenvalt met de chloride-piek

De recovery van chloor in NaOH is beter bij gebruik van 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan bij 0,01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in de voorafgaande twee impingers. De stalen in 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kunnen echter niet onverdund geanalyseerd worden met ionchromatografie (slechte chloride-piekvorm en slecht voor de kolom).

7.1.1.2 Concentratie= emissiegrenswaarde ( $\pm 5 \text{ mg/Nm}^3 \text{ Cl}_2$ )

Onderstaande tabel geeft de resultaten van de ionchromatografische analyses weer bij een gegenereerde chloorconcentratie van ongeveer de emissiegrenswaarde. Een concentratie van  $4,94 \text{ mg Cl}_2/\text{Nm}^3$  dr werd werkelijk aangemaakt.

**Tabel 6: Gemeten chloorconcentraties in de impingers met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en NaOH en precisie**

Staalnummer	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3$ gemeten in $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oplossing (IMP 1+2)	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3$ gemeten in NaOH-oplossing (IMP 3+4)	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3$ totaal gemeten in $\text{H}_2\text{SO}_4$ en NaOH
<b>2 impingers met <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,1N + 2 impingers met 0,1N NaOH</b>			
7	0,56 (*)	4,39	4,95
<b>2 impingers met <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,01N + 2 impingers met 0,1N NaOH</b>			
8	(**)	4,07	4,07
9	0,94 (*)	4,16	5,10
10	0,91 (*)	4,43	5,34
11	0,93 (*)	4,42	5,35
12	0,92 (*)	4,63	5,55
<b>Gem</b>	<b>0,93 (*)</b>	<b>4,34</b>	<b>5,08</b>
<b>Stdev</b>	<b>0,01</b>	<b>0,23</b>	<b>0,59</b>
<b>Rsd (%)</b>	<b>1,4</b>	<b>5,2</b>	<b>11,6</b>

(\*) indien het  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -staal onverdund wordt geïnjecteerd, wordt een dubbele piektop bekomen. De pieken liggen echter zo dicht tegen elkaar, dat een scheiding onmogelijk is. De resultaten in bovenstaande tabel geven de maximum hoeveelheid chloride die kan aanwezig zijn.

(\*\*) achter de piek van chloride zit hier een grote stoepiek vermoedelijk van een vorig chromatogram waardoor de chloride-piek niet integreerbaar is

**Tabel 7: Recovery bij  $4,94 \text{ mg/Nm}^3$  dr chloor**

Staalnummer	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3$ aangemaakt	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3$ gemeten in NaOH+ $\text{H}_2\text{SO}_4$	% recovery in NaOH+ $\text{H}_2\text{SO}_4$	% recovery in NaOH (tov theoretische aanmaakwaarde)	% recovery in $\text{H}_2\text{SO}_4$ (tov theoretische aanmaakwaarde)
<b>2 impingers met <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,1N + 2 impingers met 0,1N NaOH</b>					
Staal 7	4,94	4,95	100,3 (*)	88,9	11,4 (**)
<b>2 impingers met <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 0,01N + 2 impingers met 0,1N NaOH</b>					
Staal 8	4,94	4,07	82,5	82,5	-
Staal 9	4,94	5,10	103,3 (*)	84,3	19,0 (**)
Staal 10	4,94	5,34	108,1 (*)	89,6	18,5 (**)
Staal 11	4,94	5,35	108,3 (*)	89,5	18,8 (**)
Staal 12	4,94	5,55	112 (*)	93,7	18,6 (**)
<b>Gem</b>			<b>Stalen 9-12: 108,0 (*)</b>	<b>Stalen 8-12: 87,9</b>	<b>Stalen 9-12: 18,7 (**)</b>
Stdev	-		3,7	4,5	0,2
Rsd (%)	-		3,4	5,1	1,2

(\*) de totale recovery is mogelijk overschat door de overschatting van de chloorresultaten van de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -stalen

(\*\*) deze resultaten zijn mogelijk overschat doordat een interfererende piek samenvalt met de chloride-piek

Bij deze bemonsteringen zijn de recovery's van chloor in NaOH bij gebruik van 0,1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en bij 0,01N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in de voorafgaande twee impingers nagenoeg hetzelfde (resp. 88,9% bij

0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 87,9% bij 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Er werd wel maar slechts één meting in 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uitgevoerd.

Ook bij deze chloorconcentratie wordt een dubbele piek bij de retentietijd van chloride bekomen. De recovery van chloor in zwavelzuur is dus mogelijk overschat. In de NaOH wordt gemiddeld 87,9% van de theoretische aanmaak teruggevonden. Voor het staal waarbij eerst twee impingers met 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geplaatst werden zoals de EPA norm voorschrijft wordt 88,9% chloor teruggevonden in de NaOH.

### 7.1.2 Bespreking van de resultaten

De EPA-methode 26 werd in deze validatie-studie in eerste instantie op twee concentratieniveaus getest: bij ± de algemene emissiegrenswaarde en bij ± 3x de algemene emissiegrenswaarde. Aangezien bij voorgaande bemonsteringen volgens deze methode werd vastgesteld dat de stalen in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1N slecht chromatografeerbaar zijn door splitten/tailing van de chloride-piek, werd getest of een vermindering van de zwavelzuurconcentratie naar 0,01N een effect heeft op de terugvinding van chloor in de NaOH-impingers. Gebruik van een minder geconcentreerde zwavelzuuroplossing kan namelijk tot gevolg hebben dat een gedeelte van de chloor in de impingers met zwavelzuur achterblijft en dus verkeerdelijk als "HCl" gekwantificeerd wordt. De chloorconcentratie in de NaOH-impingers wordt hierdoor dan weer onderschat.

Uit de analyses van de NaOH-stalen bij gebruik van twee voorgaande impingers gevuld met 0,01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bleek dat bij de hoogste gegenereerde concentratie van 12,7 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr gemiddeld 87,4% van de theoretisch aangemaakte chloorconcentratie in de NaOH teruggevonden wordt. Hoewel de totaal gemeten chloorconcentratie in de NaOH+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-stalen iets boven de 100% ligt, is dit getal mogelijk een overschatting. Bij de retentietijd van chloride komt een dubbele piek in de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-stalen voor. Het is niet duidelijk of de chloridepiek gewoon gesplitst is of dat er een interfererende piek in de nabijheid van de chloridepiek voorkomt die niet te scheiden is. Chloride kan dus momenteel niet gekwantificeerd worden in de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-stalen.

Bij gebruik van een 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oplossing in de impingers vóór de met NaOH-gevulde impingers zoals de EPA methode 26 voorschrijft, wordt een hogere recovery van chloor in het NaOH-staal bekomen: de gemiddelde terugvinding van 4 bemonsteringen is gelijk aan 94,7%.

Bij de laagste gegenereerde concentratie van 4,94 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sub>3</sub>dr wordt gemiddeld 87,9% gemeten in NaOH bij gebruik van 0,01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, terwijl de totaal gemeten Cl<sub>2</sub>-concentraties in de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaOH-impingers de 100% weer overschrijden. Ook hier werd een vergelijkende bemonstering met 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uitgevoerd. Dit leverde voor de NaOH-stalen wel een vergelijkbaar rendement van 88,9% op.

Aangezien de chloride-piek in de zwavelzuurstalen op dit moment toch niet voldoende gekwantificeerd kan worden met behulp van ionchromatografie ongeacht of nu een lage of hoge concentratie aan zwavelzuur gebruikt wordt, wordt geopteerd om bij praktijkmetingen momenteel toch met de 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oplossing te werken zoals de norm voorschrijft. Bij gebruik van de 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oplossing blijkt de chloridepiek in het zwavelzuurstaal op zicht namelijk toch kleiner dan bij gebruik van een 0,01N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-oplossing. Bij de hoogste chloorconcentratie wordt bovendien een beter rendement voor chloor in NaOH bekomen bij gebruik van de sterkere zwavelzuuroplossing.

## 7.2 VDI 3488 Blatt 2

De chloorconcentratie volgens de norm VDI 3488 Blatt 2 wordt uit de titratiegegevens berekend met volgende formule:

$$C_m(\text{Cl}_2) = \frac{x \cdot k}{V_n}$$

met  $C_m$ : chloorconcentratie in  $\text{mg}/\text{Nm}^3$   
x: verbruik van de natriumthiosulfaatoplossing tijdens titratie (in ml)  
k: 0,355 mg/ml bij gebruik van 0,01 N natriumthiosulfaat

### 7.2.1 Resultaten juistheid en precisie

#### 7.2.1.1 Concentratie = 3 x emissiegrenswaarde ( $\pm 15 \text{ mg}/\text{Nm}^3 \text{ Cl}_2$ )

De gegevens van de titratie van de hoogstgeconcentreerde stalen zijn opgenomen in tabel 8. Tabel 9 geeft de recovery en precisie van de methode.

**Tabel 8: Toegevoegde hoeveelheid  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bij de titraties**

Staalnummer	Concentratie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3\text{dr}$
Staal1	0,01	7,21	11,5
Staal2	0,01	7,24	11,7
Staal3	0,01	7,28	12,3
Staal4	0,01	7,01	11,3
Staal5	0,01	7,00	10,9
Staal6	0,01	7,03	11,0

**Tabel 9: Recovery en precisie bij  $12,7 \text{ mg}/\text{Nm}^3\text{dr}$  chloor**

Staalnummer	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3\text{dr}$ aangemaakt	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3\text{dr}$ gemeten	Recovery (%)
Staal1	12,7	11,5	90,3
Staal2	12,7	11,7	92,1
Staal3	12,7	12,3	96,5
Staal4	12,7	11,3	89,0
Staal5	12,7	10,9	85,4
Staal6	12,7	11,0	86,3
	<b>Gem</b>	<b>11,4</b>	<b>90,0</b>
	<b>Stdev</b>	<b>0,5</b>	<b>4,1</b>
	<b>Rsd (%)</b>	<b>4,5</b>	<b>4,5</b>

7.2.1.2 Concentratie= emissiegrenswaarde ( $\pm 5 \text{ mg/Nm}^3 \text{ Cl}_2$ )

In tabellen 10 en 11 zijn resp. de gegevens van de titratie en de precisie/recovery van de methode opgenomen.

**Tabel 10: Toegevoegde hoeveelheid  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bij de titraties**

Staalnummer	Concentratie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3\text{dr}$
Staal7	0,01	2,54	4,21
Staal8	0,01	2,49	4,21
Staal9	0,01	2,43	4,31
Staal10	0,01	2,45	4,15
Staal11	0,01	2,00	3,32
Staal12	0,01	1,90	3,16

**Tabel 11: Recovery en precisie bij  $4,94 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$  chloor**

Staalnummer	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3\text{dr}$ aangemaakt	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3\text{dr}$ gemeten	Recovery (%)
Staal7	4,94	4,21	85,2
Staal8	4,94	4,21	85,3
Staal9	4,94	4,31	87,2
Staal10	4,94	4,15	83,9
Staal11	4,94	3,32	67,1
Staal12	4,94	3,16	64,0
	<b>Gem</b>	<b>3,89</b>	<b>78,8</b>
	<b>Stdev</b>	<b>0,51</b>	<b>10,3</b>
	<b>Rsd (%)</b>	<b>13</b>	<b>13</b>

7.2.1.3 Concentratie= 3 x emissiegrenswaarde ( $\pm 15 \text{ mg/Nm}^3 \text{ Cl}_2$ ): bemonstering met wasflessen met frit

Bij drie bemonsteringen op het concentratieniveau van drie keer de emissiegrenswaarde werd gebruik gemaakt van wasflessen met frit ipv impingers. De resultaten zijn weergegeven in volgende tabellen.

**Tabel 12: Toegevoegde hoeveelheid  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  bij de titraties**

Staalnummer	Concentratie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	ml $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	mg $\text{Cl}_2/\text{Nm}^3\text{dr}$
Staal13	0,01	3,52	8,69
Staal14	0,01	3,48	8,37
Staal15	0,01	3,87	9,43

**Tabel 13: Recovery en precisie bij 12,8 mg/Nm<sup>3</sup>dr chloor en gebruik van wasflessen met frit**

<b>Staalnummer</b>	<b>mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr aangemaakt</b>	<b>mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr gemeten</b>	<b>Recovery (%)</b>
Staal13	12,8	8,69	67,9
Staal14	12,8	8,37	65,4
Staal15	12,8	9,43	73,7
	<b>Gem</b>	<b>8,83</b>	<b>69,0</b>
	<b>Stdev</b>	<b>0,54</b>	<b>4,2</b>
	<b>Rsd (%)</b>	<b>6,1</b>	<b>6,1</b>

### 7.2.2 Bespreking van de resultaten

Bij 3x de emissiegrenswaarde wordt een aanvaardbare gemiddelde recovery van 90% bekomen. Op het niveau van de emissiegrenswaarde wordt gemiddeld slechts 79% van de aanmaakwaarde teruggevonden en het is opmerkelijk dat de recovery bij de laatste twee bemonsteringen (stalen 11 en 12) slecht is.

Drie bemonsteringen werden uitgevoerd met wasflessen met frit in plaats van met impingers, omdat wasflessen met frit door de norm worden voorgeschreven. Gemiddeld wordt slechts een rendement van 69% bekomen.

Er zou verder onderzocht moeten worden waaraan de slechtere recovery van chloor bij de emissiegrenswaarde te wijten is. Aangezien de methode geen goede recovery opleverde bij de emissiegrenswaarde, werden nog geen metingen bij 0,1 x de emissiegrenswaarde uitgevoerd.



## 8 SAMENVATTING RESULTATEN

### 8.1 EPA methode 26

De EPA-methode schrijft een bemonstering voor in twee impingers met 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gevolgd door twee impingers met 0,1N NaOH. HCl wordt gemeten in de impingers met zwavelzuur en chloor in de impingers met natriumhydroxide. Uit vroegere bemonsteringen volgens deze methode is gebleken dat onverdunde stalen in 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> slecht chromatografeerbaar zijn (splitten van de piek en tailing). In deze validatie-studie werd daarom een vergelijking gemaakt tussen bemonsteringen met 0,1 en 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vóór de impingers met NaOH. Bij twee concentratieniveaus namelijk 12,7 en 4,94 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup> dr werd de hoeveelheid chloride in de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en de NaOH-stalen gemeten. Volgende conclusies volgen uit de metingen:

- Bij de hoogst gegenereerde Cl<sub>2</sub>-concentratie nl. 12,7 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr wordt bij gebruik van 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in de eerste twee impingers een gemiddelde recovery van chloor in de NaOH-stalen van 94,7% bekomen. Indien 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebruikt wordt dan daalt de gemiddelde recovery van chloor in NaOH tot 87,4%. Bij een gegenereerde concentratie van 4,94 mg/Nm<sup>3</sup>dr in de buurt van de algemene emissiegrenswaarde worden met beide zwavelzuurconcentraties recovery's van 88 à 89% bekomen. Bij deze laagste concentratie moet wel opgemerkt worden dat er slechts één bemonstering met 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> werd uitgevoerd. Voor een goede vergelijking van beide methodes zijn normaal minstens 6 bemonsteringen met elke methode nodig.
- De kwantificatie van chloride in de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-stalen wordt bemoeilijkt door splitten van de chloridepiek (of interferentie van een stoorpiek). In 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> treedt bovendien een slechte piekvorm van chloride op (tailing!).
- Aangezien de zwavelzuurstalen slecht analyseerbaar zijn met het huidig ionchromatografisch syteem onafhankelijk van de hoge of lage concentratie en de recovery voor chloor in NaOH het hoogst ligt indien de EPA-norm gevolg wordt, wordt aanbevolen om bij praktijkmetingen conform de norm te meten en zodus 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in de eerste twee impingers te gebruiken.
- De NaOH 0,1 N-stalen moeten bij de huidige ionchromatografische condities 1/10 verdund worden om een goede chromatografie te bekomen. Door deze verdunningsfactor kan een concentratie van 0,1 x de algemene emissiegrenswaarde voor chloor of dus 0,5 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr momenteel niet gemeten worden. De analysemethode moet dus in eerste instantie aangepast worden zodat analyse van onverdunde NaOH 0,1 N-stalen en 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-stalen mogelijk wordt.
- Indien de analysemethode verder geoptimaliseerd is, moet de EPA methode 26 nog bij een concentratie in de buurt van 0,5 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr getest worden. Bij de concentraties van 5 en 15 mg/Nm<sup>3</sup>dr kunnen eveneens nog best 6 bemonsteringen volgens de EPA methode 26 met 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gebeuren, aangezien bij deze validatietesten momenteel minder dan 6 bemonsteringen met 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> per concentratie uitgevoerd werden.

## 8.2 VDI 3488 Blatt 2 methode

Bij de hoogste concentratie van 12,7 mg Cl<sub>2</sub>/Nm<sup>3</sup>dr wordt een gemiddelde recovery voor chloor van 90% bekomen, bij de concentratie in de buurt van de emissiegrenswaarde daalt het gemiddeld rendement naar 79%. De oorzaak hiervan is niet gekend.

## 9 REFERENTIES

EPA method 26

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

VDI 3488 Blatt 2

Messen der Chlorkonzentration Bromid-Jodid Verfahren

November 1980

Validatie van analysemethoden

Compendium voor monsterneming en analyse (CMA)

<http://www.vito.be>