



Validatie van een magnetische suspensie balans-methode

“Validatie van een magnetische suspensie balans- methode.”

Student:

Naam: Andjela Dragovic
Student nummer: 1084977
Specialisatie: Analytische chemie

Opleidingsinstituut:

Naam: Hogeschool Leiden
Afdeling: Applied Sciences
Opleiding: Analytische Chemie
Adres: Zernikedreef 11, 2333 CK Leiden

Stage bedrijf:

Naam: VSL, Dutch Metrology Institute
Afdeling: Research & Development
Adres: Thijsseweg 11, 2629 JA Delft
Tel: 015 269 1500
Email: Info@vsl.nl

Afstudeerstage:

Periode: 12-05-2018 tot 12-11-2018
School supervisor: Mr. Ruud Bakker, Ph. D.
Stage supervisor: Mrs. Heleen Meuzelaar, Ph. D.
Inleverdatum: 8-01-2019

Handtekening:

Mr. Ruud Bakker, Ph. D.

Mrs. Heleen Meuzelaar



Abstract

The demand of renewable energy in the European Union is increasing significantly in order to reduce CO₂ emissions. Efforts are being made for further development of biomethane and hydrogen to use it as a clean and sustainable fuel for vehicles. However, biomethane and hydrogen contains impurities that can damage the fuel cell system. The impurities can ensure the formation of corrosive gases from combustion or reforming, this can affect light metals in combustion engines, it also affects long-term performance of the fuel cell. To make it possible for biofuel to be implemented in the natural gas grid and for use as fuel for vehicles, it's important to minimize the impurities.

A method for quantification of the impurities has previously been developed, but at this point it is not possible to enable SI-traceable calibration and accurate measurements results.

That makes the aim of this research to validate a magnetic suspension balance method and to develop a fit-for-purpose measurement standard for these parameters to enable SI-traceable calibration and accurate measurement results.

The following research questions have been formed: *What is the effect of temperature and flow on the measurements? What are the optimal settings where the least disturbance of the weighing occurs?*

For the validation experiment the parameters repeatability, reproducibility, stability and response time were examined. The results obtained have shown that validation is completed. After completing the validation, preliminary results within one of the application areas of the MSB, the development of standardized method for determining the mole fractions of HF in biomethane will be presented.

Lijst van afkortingen

MSB	Magnetische suspensie balans
CRDS	Cavity ring down spectroscopy
DAS	Directe absorptie spectroscopy
WMS	Wavelength modulation spectroscopy
Pa	Pascal
Oxy-VOC	Oxygenated-Vluchtige organische componenten
MFC	Mass flow controller
PID-regelaar	Proportioneel-integrerende-differentiërende - regelaar
MPa	Mega Pascal
Hz	Hertz
PMT	Fotomultiplicatorbuis
Vdc	Volt direct current
mln./min	Milliliter normal per minuut
OPO	Optical parametric oscillator
F1	Mass flow controller 1
F2	Mass flow controller 2

Lijst van figuren

Figuur 1 Schematische weergave van het principe van de permeatie methode [9]	11
Figuur 2 Verschillende soorten permeatiebuizen [6]	12
Figuur 3 Schematische weergave van het principe van een magnetische suspensie balans [11]	15
Figuur 4 Schematische weergave van de principe van de magnetische veldsterkte bij een MSB	15
Figuur 5 Effect van temperatuur op de permeatiesnelheid, onderzoek [15]	16
Figuur 6 Opstelling magnetische suspensie balans	17
Figuur 7 Schematische weergave van het principe van directe absorptie spectroscopie [19]	19
Figuur 8 Schematische weergave van de experimentele set-up voor DAS [20]	20
Figuur 9 Schematische weergave van het principe van WMS [23]	20
Figuur 10 Schematische weergave van de experimentele set-up voor WMS [20]	21
Figuur 11 Experimentele setup van de CRDS [26]	22
Figuur 12 Schematische weergave van het principe van UV-fluorescentie SO ₂ analyzer [28]	22
Figuur 13 Instrument voor het aanpassen van de flow	25
Figuur 14 Opstelling CRDS voor het analyseren van de standaarden	27
Figuur 15 Fluorescentie analyzer gekoppeld aan de MSB	30
Figuur 16 Spectrum van de standaarden gemeten met CRDS	35
Figuur 17 kalibratielij; CRDS $y=1,856E-8x (\pm 3,900E-10) + 2,643E-8 (\pm 1,572E-10)$, 95% BI, R ² =0,9995, n=435	
Figuur 18 Residuenplot van de kalibratielij verkregen met de standaarden	36
Figuur 19 Permeatiesnelheid, $y= -1.365E-05x (\pm 9.513E-10) + 0.001027 (\pm 9.778E-07)$, 95% BI, R ² = 0.9999, n=3430	38
Figuur 20 Residu plot van de verkregen permeatiesnelheid door MSB	38
Figuur 21 Achtergrond meting van N ₂ voor interferentie bepaling	40
Figuur 22 polynomiaal tweede graad lijn $y; = -0.0425x^2 + 6.78x - 213.32$, r ² =0,9995, 95%BI, n=3	40
Figuur 23 Referentie afbeelding: Het effect van temperatuur op de molfractie [13]	41
Figuur 24 Verkregen spectrum met de CRDS voor bepaling temperatuurafhankelijkheid	41
Figuur 25 Close-up van de verkregen spectrum voor bepaling temperatuur afhankelijkheid	42
Figuur 26 Polynomiaal derdegraads trendlijn; $y= -3E-15x^3 + 8E-12x^2 - 8E-09x + 3E-06$, r ² =1, 95% BI, n=4	43
Figuur 27 CRDS spectrum van de bepaling van flowafhankelijkheid	43
Figuur 28 Responstijd meting gedurende 25 uur op 16 Augustus	44
Figuur 29 Responstijd meting gedurende 29 uur op 16/17 Augustus	44
Figuur 30 Responstijd meting gedurende 50 uur op 20 Augustus	45
Figuur 31 Stabiliteit meting gedurende 52 uur met NH ₃ permeatiebuis op 20 Augustus	45
Figuur 32 Stabiliteit meting gedurende 47 uur met NH ₃ permeatiebuis op 4 September	46
Figuur 33 Stabiliteit meting gedurende 23 uur met NH ₃ permeatiebuis op 3 September	46
Figuur 34 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September	47
Figuur 35 Kalibratielij $y= 0.9458x (\pm 0.02186) + 0.07049 (\pm 0.03495)$, r ² =0,9984, 95% BI, n=5	50
Figuur 36 Residuenplot van de verkregen kalibratielij met molfracties van de MSB en de SO ₂ analyzer ...	50
Figuur 37 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS bij een temperatuur van 49 graden Celsius en flow van 250 ml/min	51
Figuur 38 Amplitude uitgezet tegen concentratie met $y= 0.2843x (\pm 0.01404) + 0.003794 (\pm 0.01547)$, r ² =0,9951, 95% BI, n=4	52
Figuur 39 Residu plot van de kalibratielij	52
Figuur 40 CRDS spectrum van de 30 ppm standaard voor bepaling herhaalbaarheid	58
Figuur 41 CRDS spectrum van de 40 ppm standaard voor bepaling herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid	58
Figuur 42 CRDS spectrum van de 40 ppm standaard voor bepaling reproduceerbaarheid	59

Figuur 43 CRDS spectrum van de meting met MSB bij 60 graden Celsius en flow van 250 ml/min voor bepaling herhaalbaarheid.....	59
Figuur 44 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 2	60
Figuur 45 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 3	60
Figuur 46 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 4	61
Figuur 47 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 5	61
Figuur 48 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 27 September meting 1	62
Figuur 49 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 2	62
Figuur 50 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 3	63
Figuur 51 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de MSB bij 36°C meting 1.....	63
Figuur 52 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de MSB bij 36°C meting 2.....	64
Figuur 53 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de MSB bij 36°C meting 3.....	64
Figuur 54 Permeatiesnelheid bij flow van 600 ml/min; $y = -4.432E-7 \times (\pm 7.558E-9) + 5.397E-6 (\pm 6.573E-7)$, 95% BI, $R^2 = 0.9173$, $n=312$	65
Figuur 55 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS bij een temperatuur van 49 graden Celsius en flow van 600 ml/min	65
Figuur 56 Permeatiesnelheid bij flow 800 ml/min; $y = -4.383E-7 \times (\pm 8.146E-9) + 1.04532E-5 (\pm 7.165E-7)$, 95% BI, $R^2 = 0.9010$, $n=320$	66
Figuur 57 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS bij een temperatuur van 49 graden Celsius en flow van 800 ml/min	66
Figuur 58 Permeatiesnelheid bij flow 1000 ml/min; $y = -4.021E-7 \times (\pm 2.338E-9) + 8.732E-7 (\pm 1.1845E-6)$, 95% BI, $R^2 = 0.9769$, $n=702$	66
Figuur 59 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS bij een temperatuur van 49 graden Celsius en flow van 1000 ml/min	67
Figuur 60 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS; onbekende concentratie meting 1	67
Figuur 61 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS; onbekende concentratie meting 2	67
Figuur 62 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS; onbekende concentratie meting 3	68

Lijst van tabellen

Tabel 1 Metingen uitgevoerd met CRDS voor bepaling herhaalbaarheid.....	28
Tabel 2 Instellingen van de MSB voor het bepalen van de herhaalbaarheid.....	28
Tabel 3 Metingen uitgevoerd met CRDS voor bepaling reproduceerbaarheid.....	28
Tabel 4 Metingen uitgevoerd met de SO ₂ fluorescentie analyzer voor bepaling van de herhaalbaarheid.....	31
Tabel 5 Instellingen van de MSB voor het bepalen van de herhaalbaarheid.....	31
Tabel 6 Instellingen van de MSB bij het bepalen van de lineariteit van de methode.....	32
Tabel 7 Instellingen van de MSB voor het opstellen van een kalibratielij.....	32
Tabel 8 Gemeten piekoppervlakten met CRDS.....	34
Tabel 9 Verkregen resultaten voor de bepaling van herhaalbaarheid van de 40 ppm standaard.....	36
Tabel 10 verkregen resultaten voor de bepaling van herhaalbaarheid van de 30 ppm standaard.....	37
Tabel 11 verkregen resultaten van de meting met MSB en CRDS bij 60 graden Celsius.....	37
Tabel 12 meetgegevens van 40 ppm standaard voor bepaling reproduceerbaarheid.....	39
Tabel 13 Gegevens voor het berekenen van de reproduceerbaarheid voor de 40 ppm standaard.....	39
Tabel 14 Gemeten piekoppervlakten bij verschillende temperaturen met CRDS.....	40
Tabel 15 Meetgegevens verkregen met de CRDS bij flowafhankelijkheid bepaling.....	42
Tabel 11 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 26 September.....	47
Tabel 17 Meetresultaten voor het bepalen van herhaalbaarheid met 2 ppm standaard op 26 september.....	48
Tabel 18 Meetresultaten voor het bepalen van herhaalbaarheid met 2 ppm standaard op 27 september.....	48
Tabel 19 Meetresultaten voor het bepalen van herhaalbaarheid met de MSB bij 36 °C en flow van 750 ml/min.....	48
Tabel 20 Gegevens gebruikt voor bepaling van reproduceerbaarheid van de 2 ppm standaard.....	49
Tabel 21 Meetresultaten verkregen door MSB en fluorescentie analyzer voor bepaling lineariteit.....	49
Tabel 22 Meetresultaten verkregen met DAS-WMS en bijbehorende molfracties verkregen met MSB.....	51
Tabel 23 Meetresultaten van de cilinder verkregen met DAS-WMS en bijbehorende berekende molfractie.....	53
Tabel 24 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 26 September meting 2.....	60
Tabel 25 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 26 September meting 3.....	60
Tabel 26 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 26 September meting 4.....	61
Tabel 27 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 26 September meting 5.....	61

Tabel 28 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 27 September meting 1.....	62
Tabel 29 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 27 September meting 2.....	62
Tabel 30 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 27 September meting 3.....	63
Tabel 31 Data-analyse resultaten verkregen van de herhaalbaarheid meting met MSB bij 36°C meting 1.....	63
Tabel 32 Data-analyse resultaten verkregen van de herhaalbaarheid meting met MSB bij 36°C meting 2.....	64
Tabel 33 Data-analyse resultaten verkregen van de herhaalbaarheid meting met MSB bij 36°C meting 3.....	64

Inhoudsopgave

Abstract	0
Lijst van afkortingen.....	1
Lijst van figuren.....	2
Lijst van tabellen	4
1 Introductie	8
Doel.....	8
Subdoelen	8
2. Introductie	
VSL.....	Error!
Bookmark not defined.9	
3 Theoretische achtergrond	10
3.1 Vervaardiging gasmengsels.....	10
3.1.1 Statische gas generatie	10
3.2.2 Dynamische gas generatie	11
3.3 Magnetische suspensie balans.....	13
3.3.1 Achtergrond.....	13
3.3.2 Applicaties.....	13
3.3.3 Principe	14
3.3.4 Molfractie permeatiegas.....	16
3.4 Directe absorptie spectroscopie	19
3.4.1 Wavelength modulation spectroscopie	20
3.5 Cavity ring down spectroscopie	21
3.6 Fluorescentie SO ₂ analyzer	22
4 Experimenteel.....	23
4.1 Validatiemethode	23
4.1.1 Validatie parameters.....	23
4.1.2 Methode & Materiaal	26
4.2 Toepassingsgebied.....	32
5 Resultaten & Discussie	34
5.1 Validatie	34
5.1.1 NH ₃	34
5.1.2 SO ₂	47
5.2 Toepassingsgebied.....	51
5.2.1 HF.....	51

6 Conclusies & Aanbevelingen	54
6.1 Conclusie.....	54
6.2 Aanbevelingen	54
Referenties.....	56
A Bijlagen	58
A.1 Bijlage CRDS-spectra herhaalbaarheid van de NH ₃ standaarden.....	58
A.2 Bijlage spectra bepaling herhaalbaarheid SO ₂ standaard 2 ppm 26 September	60
A.3 Bijlage spectra bepaling herhaalbaarheid SO ₂ standaard 2 ppm 27 September	62
A.4 Bijlage spectra bepaling herhaalbaarheid SO ₂ van MSB bij 36°C	63
A.5 Bijlage spectra HF met DAS-WMS en de permeatiesnelheden met MSB	65
A.6 Bijlage DAS-WMS Spectra onbekende concentratie HF-cilinder.....	67
B Plan van aanpak.....	69

1 Introductie

Zoals men decennialang weet, raakt het aardgas op. Aardgas is een van de fossiele brandstoffen dat lang geleden is ontstaan uit de resten van planten en dieren. Het aardgas wordt voor vele middelen toegepast, zo wordt het in grootverbruik toegepast voor elektriciteitscentrales, voor het koken, voor verwarming van huizen en als brandstof voor auto's. Vanwege de enorme CO₂-uitstoot is de vraag naar hernieuwbare energie in de EU aan het toenemen om de CO₂-uitstoot significant te verminderen. Om dit probleem aan te pakken, zijn alternatieve brandstoffen zoals biomethaan en waterstof steeds belangrijker aan het worden. Er wordt gestreefd naar het rijden op schone en duurzame brandstof. Wat een probleem kan opleveren bij de alternatieve brandstoffen, zijn de aanwezige vervuilingen van siloxanen, amines en halogenen. [1]; [2]

De reactieve aard van de vervuilingen maakt het niet gemakkelijk om de kwaliteitsmetingen te herleiden. Een veel gebruikte methode voor de bereiding van lage concentraties reactieve gassen is gebaseerd op het gebruik van een permeatiebuisje gevuld met de component dat zich in een tweefasig equilibrium bevindt, namelijk de gasfase en vloeistoffase.

Het permeatiebuisje wordt gehangen in een magnetische suspensie balans aan een permanente magneet die magnetisch gekoppeld is aan een elektromagneet. De magnetische veldsterkte die nodig is om het permeatiebuisje 'zwevend' te houden is een maat voor de massa van het busje. Hierdoor kan het massaverlies van het permeatiebuisje continue gemeten worden zonder verstoringen die optreden bij handmatig wegen.

In dit onderzoek wordt de nadruk gelegd op het genereren van lage concentratie reactieve gassen met de magnetische suspensie balans. Om nauwkeurige en betrouwbare resultaten te verkrijgen voor verdere onderzoek en ontwikkeling van onder andere biobrandstof, is het noodzakelijk om de magnetische suspensie balans te valideren. De validatie wordt uitgevoerd aan de hand van twee verschillende componenten die met behulp van twee verschillende technieken worden geanalyseerd.

Doel

Het doel van dit onderzoek is het valideren van de magnetische suspensie balans zodat deze toegepast kan worden voor de bereiding van lage concentraties reactieve gassen in biomethaan en waterstof. De validatie wordt uitgevoerd door de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van het apparaat te bepalen. Daarnaast wordt gekeken naar de responstijd van het apparaat na het veranderen van de temperatuur en na het verwisselen van een permeatiebuis. De stabiliteit van de meting wordt ook met de validatie meegenomen.

Subdoelen

Na de validatie te hebben uitgevoerd, wordt er gemeten in een van de toepassingsgebieden van de MSB. Een onbekende concentratie van een HF-cilinder wordt bepaald met de gevalideerde MSB.

2. Introductie VSL

Het van Swinden laboratorium (VSL) is het Nationaal Metrologisch Instituut van Nederland. VSL is vernoemd naar een Hoogleraar in Franeker, genaamd Jean Henri van Swinden. Van Swinden maakte een deel uit van een internationale commissie voor het vaststellen van de meter. Van Swinden was degene die de meter, wat een platinastaaf was, voor het eerst introduceerde in 1799.

VSL wat gevestigd is in Delft, werd door de Nederlandse overheid aangewezen als het bedrijf dat verantwoordelijk is voor het verwezenlijken en beheren van nationale meetstandaarden. Deze nationale meetstandaarden zijn direct te herleiden naar de internationale meetstandaarden.

Naast het verwezenlijken en beheren van de nationale meetstandaarden worden op basis van dezelfde meetstandaarden, kalibraties uitgevoerd. Dit leidt tot het leveren van gecertificeerde referentiematerialen. De bijbehorende certificaten zijn internationaal erkend onder de CIPM (Comité Internationale des Poids et Mesures) en MRA (Mutual Recognition Arrangement).

De realisatie van de meetstandaarden vinden plaats binnen negen vakgebieden: Chemie, Elektriciteit, Ioniserende straling, Massa, Druk en Viscositeit, Lengte, Thermometrie en vochtigheid, Optica, Tijd en Frequentie en Volumetrie.

VSL verleent verschillende soorten diensten. Binnen het vakgebied kalibratie en referentiematerialen worden onder andere kalibraties van het meetapparaat uitgevoerd. Vanwege het beheer van de nationale meetstandaarden kunnen de resultaten van de kalibraties direct herleid worden naar de internationale meetstandaarden. VSL werkt met primaire standaarden, waardoor na de kalibratie de meetonzekerheden significant verlaagd worden.

Naast het uitvoeren van kalibraties worden namelijk ook diensten zoals het leveren van certificeringen, het leveren van cursussen en trainingen en het organiseren van ringvergelijkingen uitgevoerd. [3]

3 Theoretische achtergrond

Voor het uitvoeren van validatie van de magnetische suspensie balans (MSB) worden verschillende componenten en meettechnieken gebruikt. De gravimetrische standaarden van NH_3 en SO_2 worden gebruikt voor de validatie van de molfractie van het MSB gegenereerde gas. Nadat de MSB gevalideerd is wordt de balans toegepast voor de analyse van waterstoffluoride (HF) gekoppeld aan directe absorptie met golflengte modulatie spectroscopie (DAS-WMS). Dit hoofdstuk biedt een beschrijving van de principes en applicaties van de gebruikte technieken. Daarnaast wordt beschreven hoe gasmengsels gemaakt worden.

3.1 Vervaardiging gasmengsels

Er zijn verschillende methoden voor het maken van gasmengsels, de statische gas generatie of de dynamische gas generatie worden het meest gebruikt. Zuivere gassen, vloeistoffen of gravimetrisch bereide mengsels van bekende samenstelling worden kwantitatief overgebracht in een metalen cilinder. Tijdens het overbrengen kunnen er chemische reacties tussen de componenten of met de cilinder optreden, hier moet over nagedacht worden. Deze paragraaf geeft een beschrijving van methoden voor het genereren van gas via de statische en dynamische gas generatie.

3.1.1 Statische gas generatie

Statische gas generatie kan worden gebruikt voor binaire gasmengsels die één of meer dan één component in een complementair gas bevatten, meestal stikstof of lucht. Het principe van de statische gasgeneratie is gebaseerd op de injectie van bekende massa's of volumes vloeibare componenten of bekende volumina gasvormige componenten. De bekende hoeveelheid gas (in volume of gewicht) wordt geïnjecteerd met behulp van een injectiespuit in een volume complementair gas dat zich in de mengkamer bevindt, met een druk van ongeveer $1 \cdot 10^5$ Pa. [4]

Het proces voor het maken van een gasmengsel begint met het reinigen en wegen van de lege cilinder. Het wegen van de cilinder moet worden gecompenseerd met een vergelijkbare referentiecilinder voor het corrigeren van de temperatuur- en drukveranderingen. Na het reinigen en wegen van de cilinder, wordt de cilinder aangesloten aan het vulstation en wordt deze meerdere keren doorgespoeld. Vervolgens wordt na het spoelen van het vulstation de gewenste hoeveelheid gas overgebracht, de ingebouwde softwareprogramma adviseert automatisch de hoeveelheid in te brengen gas. Het inbrengen van het gas in de cilinder gaat via geïnstalleerde leidingen onder een juiste druk. Het gas wordt gewogen door middel van een analytische balans. In elke fase van de bereidingsprocedure wordt het mengsel gehomogeniseerd met behulp van een rollerbank. [5]; [6]

Met de statische bereidingsmethode kan de volumesamenstelling van het mengsel worden bepaald. De in te brengen massa gas is met behulp van de ideale gaswet, waarbij wordt uitgegaan van zuiver gas, te bepalen en hangt af van de gewenste molfractie y_i (3.1)

$$m_i = \frac{y_i \cdot p_{\text{mix}} \cdot V_{\text{cyl}} \cdot M_i}{R \cdot T \cdot Z_{\text{mix}}} \quad (3.1)$$

Waarbij:

- Z_{mix} Compressibiliteit van het gas
- T Temperatuur van het gas (K)
- R Gasconstante ($8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
- M_i Molmassa van component i (g mol^{-1})
- V_{cyl} Volume van cilinder (m^3)
- p_{mix} Vuldruk (Pa)
- y_i Gewenste fractie van component i

In dit onderzoek worden de gravimetrische referentiematerialen bereid door de statische gasgeneratie, deze referentiematerialen worden voor de validatie gebruikt. Dit wordt niet gedaan voor het analyseren van HF. Dit komt doordat HF een corrosieve en vluchtige component is dat aan het oppervlak of het apparaat kan plakken. De statische gasgeneratie is voor dit soort gasen niet de beste keus, dat is waar dynamische gas generatie een rol gaat spelen. De volgende paragraaf beschrijft het principe van dynamische gas generatie. [7]

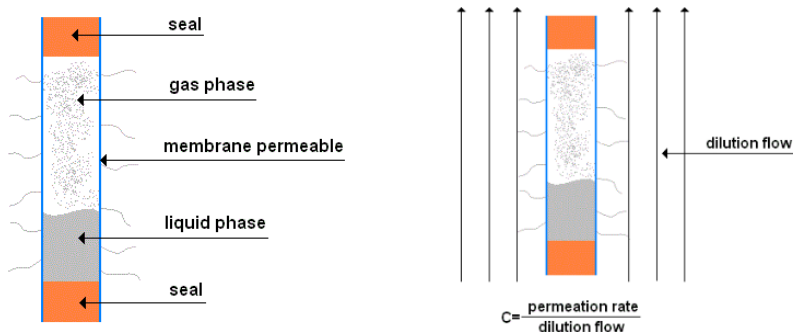
3.2.2 Dynamische gas generatie

Dynamische gas generatie is gebaseerd op het principe van het continu toevoegen van een component aan een stromend gas. Dit kan via verschillende methoden plaatsvinden, zoals diffusie [8], permeatie [9], verzadiging [10] en continue injectie [11]. De permeatiemethode wordt het meest gebruikt voor corrosieve en vluchtige componenten, dit maakt het geschikt voor het analyseren van de gasen gebruikt in dit onderzoek, namelijk HF. De permeatiemethode wordt verder toegelicht om inzicht te krijgen hoe de gasen uit dit onderzoek gegenereerd worden.

Permeatiemethode

De permeatiemethode wordt gebruikt voor componenten die zeer vluchtig zijn en waarvan de molfracties in het bereik liggen van 10^{-9} tot 10^{-6} . De gasmengsels in dit molfractie bereik zijn niet stabiel, daarom is het wenselijk om het gasmengsel direct voor gebruik te maken.

Het principe van de permeatiemethode zoals beschreven in ISO 6145-10 [9] is gebaseerd op penetratie van de component via een permeabel membraan in de stroom van een dragergas. De component waarvan de concentratie bekend is bevindt zich in een permeatiebuis. Deze permeatiebuis met de component wordt met een constante stroom door het dragergas gespoeld. Figuur 1 toont het principe van een permeatiebuis.



Figuur 1 Schematische weergave van het principe van de permeatie methode [12]

De samenstelling van het mengsel wordt bepaald door de permeatiesnelheid. De permeatiesnelheid houdt in, het massaverlies van de component over een bepaalde tijd.

De permeatiesnelheid van de component door het membraan hangt af van een paar factoren, zoals de chemische aard en structuur van het membraan, het oppervlak en de dikte ervan, en de temperatuur en druk van de component door het membraan heen. Deze factoren kunnen constant worden gehouden door een goed functionerend systeem. Het systeem wat gebruikt wordt is de MSB. Het permeatiebuisje met de component wordt niet direct aan een microbalans gehangen maar aan een suspensiemagneet. De permeatiesnelheid wordt zo constant gemeten of gedurende een bepaalde periode. Met de verkregen permeatiesnelheid en de stroomsnelheid van het dragergas kan de massaconcentratie van de component bepaald worden. De formule voor het bepalen van de massaconcentratie staat weergegeven in vergelijking (3.2). [9]

$$\beta(A) = \frac{q_m(A)}{q_v} \quad (3.2)$$

Waarin:

- $\beta(A)$ Massaconcentratie van component 'A' in een gasmengsel in ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- $q_m(A)$ Permeatiesnelheid van component 'A' in ($\mu\text{g}/\text{min}$)
- q_v Totale volume van de flow rate van het dragergas en de component in (m^3/min)

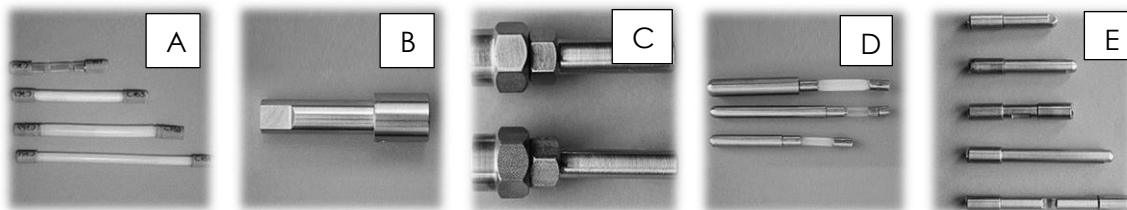
De berekende massaconcentratie kan vervolgens omgezet worden in molfractie, gegeven door vergelijking (3.3) [7].

$$x(A) = \frac{q_m(A) * M_{tot}}{q_v * \rho_{tot} * M(A)} \quad (3.3)$$

Waarin:

- $x(A)$ Molfractie van component 'A' (ppm)
- $M(A)$ Molaire massa van component 'A' in (g/mol)
- M_{tot} Totale molaire massa van de gassen in (g/mol)
- ρ_{tot} Dichtheid van het mengsel onder meetomstandigheden in (g/cm^3)

Een permeatiebuis kan worden beschreven als een buis gevuld met een zuivere chemische verbinding die in een twee-fasen evenwicht is tussen de gasfase en de vloeistoffase. Er zijn verschillende soorten permeatiebuizen, het hangt af van het te analyseren component welk type permeatiebuis zal worden gebruikt. Figuur 2 toont verschillende soorten permeatiebuizen.



Figuur 2 Verschillende soorten permeatiebuizen [6]

Voor corrosieve gassen, zoals HF in dit onderzoek, is de meest gebruikte permeatiebuis de 'Wafer-tube', getoond in figuur 2C. Dit type permeatiebuis is bestand tegen gassen die het materiaal aantasten.

Zoals eerder beschreven, wordt een permeatiebuis met een component op een microbalans gewogen om het massaverlies van de component te bepalen, dit wordt gedaan door een MSB. In de volgende paragraaf wordt beschreven hoe de permeatiebuis in combinatie met de MSB toegepast wordt.

3.3 Magnetische suspensie balans

In deze studie wordt de MSB van Rubotherm gebruikt voor het genereren van lage concentraties gas. Principes en toepassingen van de balans zullen in deze paragraaf worden besproken om meer inzicht te krijgen in de werking van de balans. Eerst zal de achtergrond van de techniek beschreven worden, gevolgd door toepassingen van de balans, als laatst het principe van de balans en de factoren die van invloed zijn op de balans.

3.3.1 Achtergrond

In de jaren vijftig werden vele studies uitgevoerd naar de ontwikkeling van een methode die het mogelijk maakte om een monster in een reactievat met grote nauwkeurigheid onder extreme omstandigheden te wegen. Met extreme omstandigheden wordt bedoeld een hoge temperatuur en hoge druk. Om dit mogelijk te maken, was het meten in een vrij hangende toestand de vereiste. Dit zou verschillende voordelen met zich meebrengen. Namelijk, directe omzetting van het gewicht in een elektrisch signaal, geen wrijving en contactloos meten van de component. Met contactloos meten wordt bedoeld dat de balans niet in contact staat met de meetcel, de component wordt niet direct op de balans gehangen maar aan een suspensiemagneet. Op deze manier worden verstoringen als gevolg van de meetatmosfeer en de nadelige invloed van de meetatmosfeer, denk aan temperatuur en druk verschillen, geëlimineerd. [13]

De Duitse fabrikant Sartorius produceerde de eerste commerciële MSB in 1969, ontwikkeld door de Technische Universiteit van Berlijn. In de daaropvolgende jaren werden verschillende versies van de MBS ontwikkeld, elk beperkt qua meet- en toepassingsbereik, nauwkeurigheid en betrouwbaarheid. Bovendien waren nulpuntregistratie en -correctie niet mogelijk, evenals de kalibratie van de balans. Onderzoekers van de Universiteit van Ruhr in Bochum ontwikkelden in 1980 een nieuwe MSB-methode die geen beperkingen had op het gebied van meten en toepassen, nauwkeurigheid en betrouwbaarheid. Nulpuntregistratie en -correctie en kalibratie van de balans werd mogelijk gemaakt. Nadat er veel vraag was naar de nieuwe methode van de MSB, hadden de onderzoekers besloten om het bedrijf Rubotherm in 1990 te starten. Sindsdien zijn er verschillende soorten methodes uitgevonden die metingen kunnen uitvoeren met een zeer hoge resolutie in de nanogram range. [14]

3.3.2 Applicaties

Verschiedende metingen kunnen worden uitgevoerd met de MSB. Absorptiemetingen, dichtheidsbepalingen en dynamische gas generatie kunnen bijvoorbeeld worden uitgevoerd. Dynamische bereidingsmethode is gebaseerd op het principe van het meten van de diffusie en permeatiesnelheid van een stof. Dit geeft een gelegenheid om verschillende soorten onderzoeken uit te voeren met de balans. In deze paragraaf worden enkele voorbeelden beschreven.

Verschiedende soorten onderzoeken zijn uitgevoerd met de MSB. De MSB is bijvoorbeeld gebruikt voor het meten van de organische damp-sorptie voor het evacueren van het polymeer omzettingsproces. Dit gebeurde met behulp van een gravimetrische analyser bestaande uit een MSB van Rubotherm. De temperatuur van de meetcel en van de microbalans werd geregeld door twee afzonderlijke waterbaden, waarbij het waterbad van de microbalans 5-10 ° C hoger werd ingesteld dan het waterbad van de meetcel. De monsters werden in een roestvrijstalen houder geplaatst of direct aan de weeghaak gehangen. Een constante stroom werd in de meetcel ingebracht om een constante concentratie te verkrijgen. De gevormde damp werd gemengd met droge stikstof door de droge massastroomregelaars. [15]

De MSB kan ook worden gebruikt voor het genereren van sporen in NO₂-mengsels via permeatie. Twee mass flow controllers (MFC) werden bij deze methode gebruikt. Via één MFC werd een stroom van N₂ constant gehouden op 50 ml/ min, de tweede MFC met NO₂-mengsel werd gevarieerd van 300

tot 2000 ml/ min om lage concentraties te verkrijgen. De metingen werden bij verschillende temperaturen uitgevoerd om de relatie tussen temperatuur en permeatiesnelheid te beschrijven. [16]

Zoals beschreven in de inleiding, is een van de doelen het beschrijven van het verband tussen permeatiesnelheid en temperatuur en het variëren van de flow om verschillende molfracties te verkrijgen. Informatie uit de bovengenoemde onderzoeken zijn gebruikt om bij verschillende temperaturen te meten en daarnaast wordt de flow aangepast om verschillende molfracties te verkrijgen en zo het verband tussen flow en molfractie te beschrijven. Hoe dit in zijn werking gaat wordt beschreven in de volgende paragraaf.

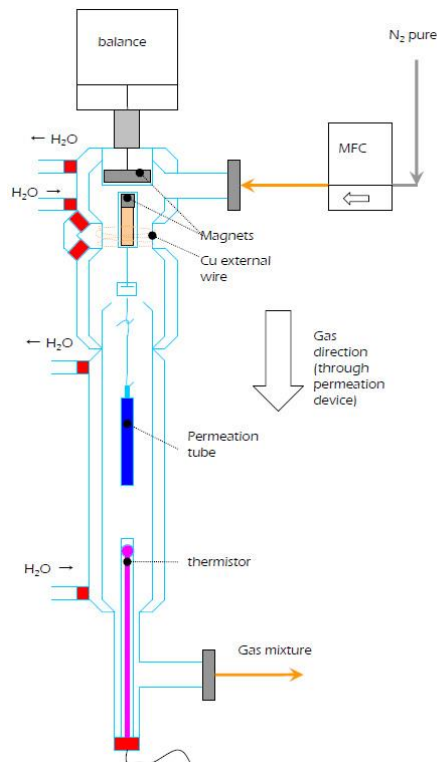
3.3.3 Principe

In deze paragraaf wordt het principe van dynamische gas generatie met een MSB op basis van de permeatiemethode besproken en de factoren die van invloed zijn op de MSB.

De MSB wordt gebruikt om componenten te wegen zonder contact te hebben. Het wordt onder meer gebruikt onder zwaardere omstandigheden, zoals bij hoge temperaturen, hoge druk en bijtende gassen of vloeistoffen. Dit wordt gedaan door de gewichtsveranderingen van de component in een gesloten meetcel van glas of metaal te meten. De weegschaal bevindt zich buiten de meetcel bij omgevingsatmosfeer, dus de component wordt contactloos gewogen via de wand van de meetcel.

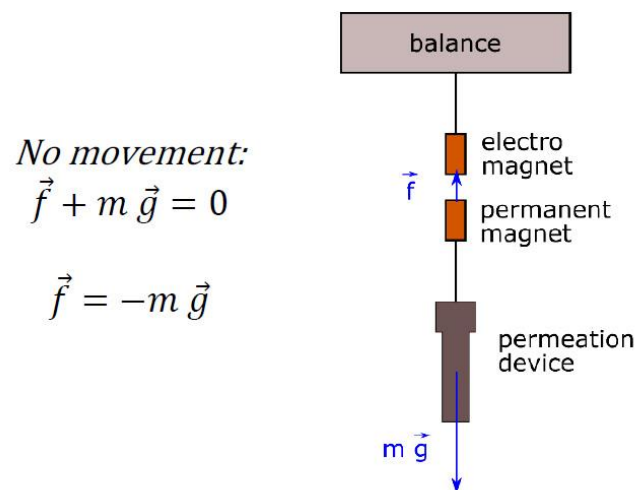
Zoals beschreven hangt de component niet direct aan de balans, maar aan een suspensiemagneet. De suspensiemagneet bestaat uit een permanente magneet, een sensor en een apparaat voor het ontkoppelen van de component die zich in een permeatiebuis bevindt.

Figuur 3 toont het principe van een MSB. Deze figuur laat zien dat de meetcel niet direct aan de balans hangt, maar aan de permanente magneet. De permanente magneet staat in contact met de elektromagneet door middel van een magnetisch veld. De elektromagneet staat weer gekoppeld aan de balans. Het moge duidelijk zijn dat de meetcel is afgesloten van de omgeving en dat de elektromagneet buiten de meetcel hangt. De elektromagneet die zich in een hangende toestand bevindt, wordt bestuurd door de magnetische ontkoppeling. Deze meetkracht wordt contactloos overgebracht van de meetcel naar de microbalans buiten de meetcel onder atmosferische omgevingsomstandigheden. De spanning die over de elektromagneet hangt, wordt gemoduleerd door middel van een PID-regelaar. Dit wordt gedaan om de elektromagneet in een verticale positie te houden. [17]



Figuur 3 Schematische weergave van het principe van een magnetische suspensie balans [16]

De massa afname van het permeatiebuisje is een mate voor de hoeveelheid stof die door de wand van het buisje is gedrongen en dus ook maat voor de concentratie. De ordergrootte is in milligrammen per dag, dit betekent dat het geschikt is voor de generatie van zeer lage concentraties gas.



Figuur 4 Schematische weergave van de principe van de magnetische veldsterkte bij een MSB [17]

Figuur 4 weergeeft het principe van de magnetische veldsterkte wat gecreëerd wordt bij een MSB om het permeatiebuisje 'zwevend' te houden en zo de maat voor de massa van het buisje te verkrijgen. Zoals eerder beschreven bestaat het suspensiemagneet uit een permanente magneet en een elektromagneet. Een permanente magneet bestaat uit ferromagnetisch materiaal, dit betekent dat door het aanleggen van een extern magnetisch veld de permanente magneet gemagnetiseerd is en hierdoor zelf een magnetisch veld zal hebben. De elektromagneet is direct gekoppeld aan de balans en heeft als doel om de permanente magneet op te tillen. De werking van de elektromagneet kan vergeleken worden met het onder stroom zetten van een spoel. Bij de elektromagneet is in de spoel ook een metalen kern aangebracht, het metaal bevat magnetische gebieden die willekeurige kanten op wijzen. Dit zorgt voor een netto magnetisatie van nul. [18]

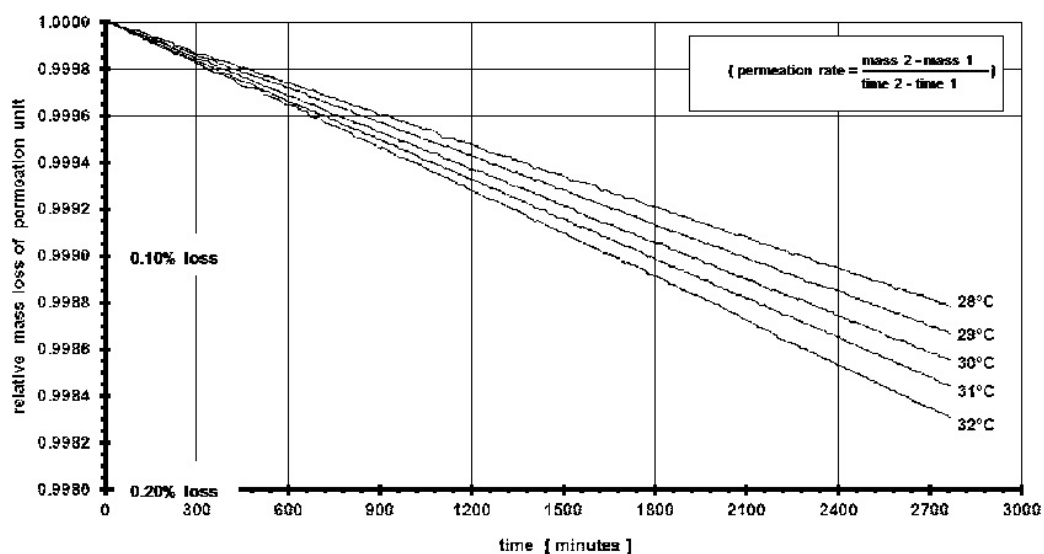
3.3.4 Molfractie permeatiegas

Molfractie van het gegenereerde gas is afhankelijk van een aantal parameters, namelijk temperatuur, flow en druk. In dit onderzoek wordt er gekeken naar temperatuur en flow. Factoren zoals temperatuur en flow hebben een grote invloed op de molfractie van het gegenereerde gas.

3.3.4.1 Temperatuur

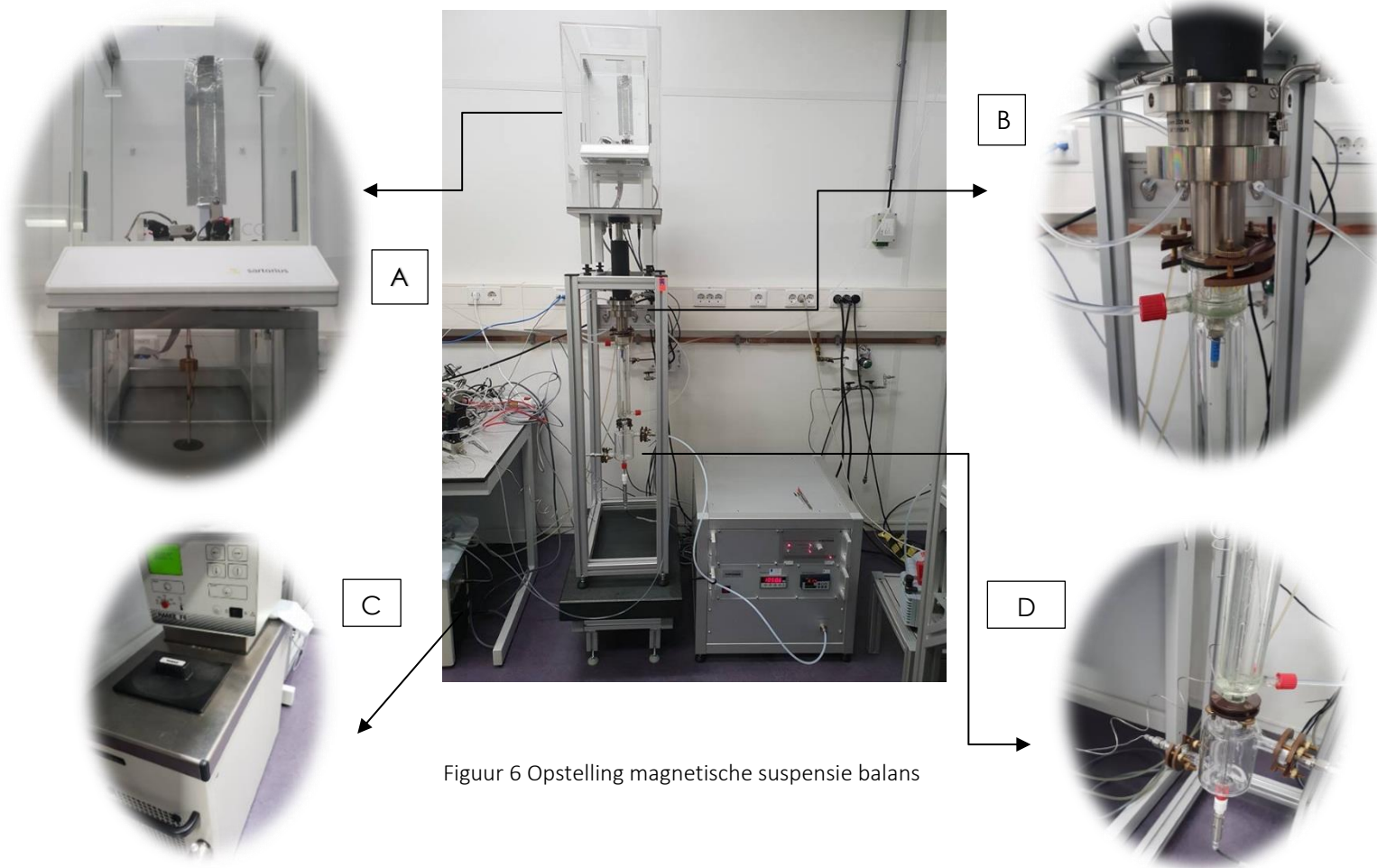
Onderzoek naar het effect van temperatuur op de permeatiesnelheid heeft aangetoond dat de permeatiesnelheid gerelateerd is aan de temperatuur. Verhoging van de temperatuur resulteert in de toename van de permeatiesnelheid of het snellere verlies van massa.

Er zijn verschillende soorten onderzoeken geweest naar het effect van temperatuur op de permeatiesnelheid, onder andere onderzoek [19] naar het effect van temperatuur op het gedrag van permeatie van waterstof van pijpleidingstaal onder 1 MPa H₂S-omgeving en onderzoek [20] naar het effect van temperatuur op permeatie van lipoproteïnedeeftjes met lage dichtheid door weefsels van menselijke halsslagader. Beide onderzoeken hebben aangetoond dat temperatuur gerelateerd is aan de permeatiesnelheid. Het effect van temperatuur op de permeatiesnelheid staat weergegeven in figuur 5.



Figuur 5 Effect van temperatuur op de permeatiesnelheid, onderzoek [21]

In verband met dit verschijnsel is het wenselijk dat de temperatuur tijdens de metingen stabiel blijft. Dit wordt gedaan door een waterbad met cirkelvormige pomp. Dit apparaat pompt het water met een ingestelde temperatuur naar de wanden van de meetcel, zodat de temperatuur constant kan worden gehouden en de buitentemperatuur zo min mogelijk interferentie veroorzaakt. Het is wenselijk om een maximale variatie van 0,05 graden Kelvin te hebben. Figuur 6 toont de opstelling van de MSB.



Figuur 6 Opstelling magnetische suspensie balans

Zoals figuur 6 weergeeft, bestaat de MSB uit een aantal onderdelen. De microbalans, aangegeven door punt A heeft twee massastukjes van titanium, die het Buoyancy effect elimineren. De twee massastukjes hebben hetzelfde volume en dus hetzelfde drijfvermogen, waardoor de invloed van de balans rond de atmosfeer geëlimineerd wordt. Punt B, bestaat uit de suspensiemagneet, waar de component aan gehangen wordt. Zoals te zien staat de suspensiemagneet buiten de meetcel. Daarnaast punt C, waterbad die de temperatuur reguleert zodat deze constant blijft. Het waterbad is aangesloten op de meetcel van de MSB, het zorgt voor constante temperatuur in de meetcel. Als laatste, punt D, helemaal onderaan is de mengkamer te zien en een temperatuursensor. Hier komt het dragergas die reguleert wordt met de MFC, dit is het dynamische gas generatie deel waar verschillende concentraties kunnen worden verkregen. Bovenin, is de meetcel te zien waar de component komt te hangen.

3.3.4.2 Flow

Veranderingen in de flow van het dragersgas verstoren het evenwicht, wat kan resulteren in verstoring van de meting. De snelheid waarmee het dragergas langs de wand van de permeatiebuis stroomt, moet constant worden gehouden, zodat het evenwicht de kans krijgt zich in te stellen. Dit is niet van toepassing als andere concentraties bereikt willen worden, dan wordt de flow aangepast. Dit wordt gedaan door twee MFC te gebruiken. Eén van de MFC is verbonden met de meetcel, waar het dragergas langs zal stromen om zo de component mee te voeren naar een verbindingpunt waar de tweede MFC zal worden aangesloten. Met de eerste MFC wordt de flow van het dragergas constant gehouden, terwijl met de tweede MFC-concentraties kunnen worden verkregen door de flow van het dragergas aan te passen.

3.4 Directe absorptie spectroscopie

Met de MSB kan de permeatiesnelheid bepaald worden, waarmee de molfractie van het permeatiegas afgeleid kan worden. In dit onderzoek wordt als toepassing van de MSB, HF geanalyseerd met behulp van DAS-WMS. Deze hoofdstuk beschrijft het principe van de techniek. De spectroscopische techniek wordt gekoppeld aan de MSB.

DAS is de eenvoudigste vorm van laserabsorptiespectrometrie. Bij DAS wordt een straal van een afstembare laser door het gasmonster gestuurd, waar de transmissie vervolgens wordt gemeten door een detector. Het principe van DAS is gebaseerd op de wet van Lambert-Beer, een elektromagnetische frequentiegolf die door een cel van een bepaalde lengte gaat, waar het absorptiegas zich bevindt.

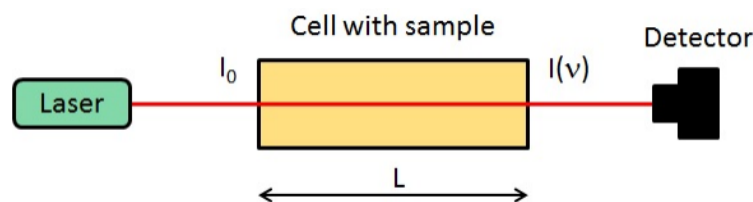
[22]; [23] Figuur 7 weergeeft het principe van DAS, de bijbehorende formule staat weergegeven in vergelijking (3.4)

(3.4)

$$I(\nu) = I_0(\nu) * e^{-\alpha(\nu)*c*L}$$

Waarin:

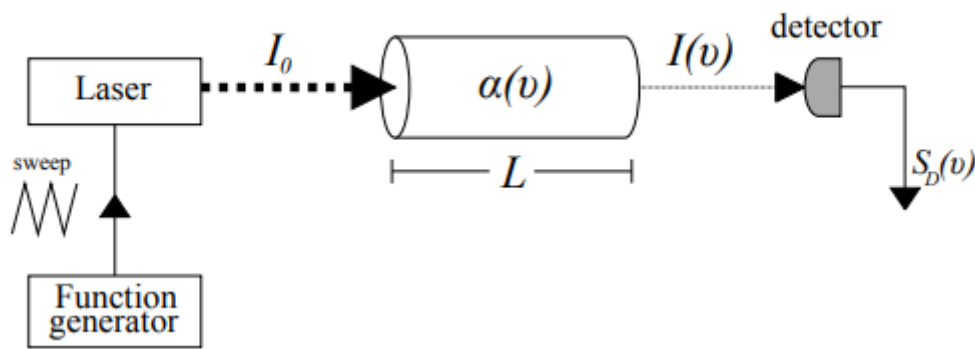
- $I(\nu)$ Intensiteit van het doorgelaten licht
- $I_0(\nu)$ Intensiteit van invallende licht
- $\alpha(\nu)$ Absorptie coëfficiënt van het gas bij frequentie (ν) ($L * mol^{-1} * cm^{-1}$)
- c Molare concentratie van de absorberende component (mol/L)
- L Lengte van de cel (cm)



Figuur 7 Schematische weergave van het principe van directe absorptie spectroscopie [24]

Een nadeel van DAS is de lage gevoeligheid vanwege sterke ruis op het gedetecteerde signaal. Deze ruis kan worden veroorzaakt door detectorruis, fluctuaties in de laserfrequentie, fluctuaties in de laserintensiteit en andere technische ruis. Dit vereist dat de te meten component een sterke absorptie moet hebben, d.w.z. een hoge concentratie. [24]

Figuur 8, weergeeft de schematische experimentele setup voor het gebruik van DAS. Met de laser wordt er een bepaalde intensiteit van invallend licht door het absorptiegas, wat zich in de cel met een bepaalde lengte L bevindt, gezonden. Waar vervolgens de intensiteit van het licht wat doorgelaten is de detector bereikt.



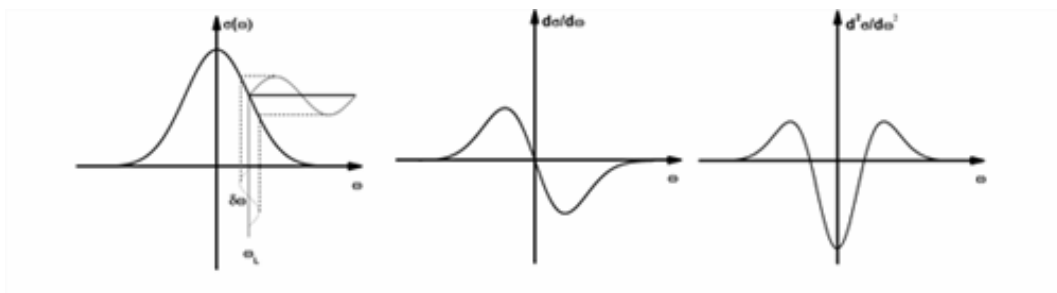
Figuur 8 Schematische weergave van de experimentele set-up voor DAS [22]

De gevoeligheid van DAS wordt bepaald door de signaal-ruisverhouding (SNR). Als het verkregen signaal niet voldoende is, kan een poging worden gedaan om de SNR te verbeteren. Dit wordt gedaan door de ruis te verminderen met behulp van golflengte modulatie spectroscopie (WMS). DAS kan absorptie meten in het bereik van 10^{-2} tot 10^{-3} , terwijl de WMS, absorptie kan meten in het bereik van 10^{-5} tot 10^{-6} . DAS wordt gebruikt om het gas HF te analyseren. Vanwege de lage concentraties HF die er geanalyseerd gaan worden, moet de WMS in combinatie met DAS worden gebruikt om een hogere gevoeligheid te bereiken. [25]

In de volgende paragraaf zal het principe van WMS beschreven worden.

3.4.1 Wavelength modulation spectroscopy

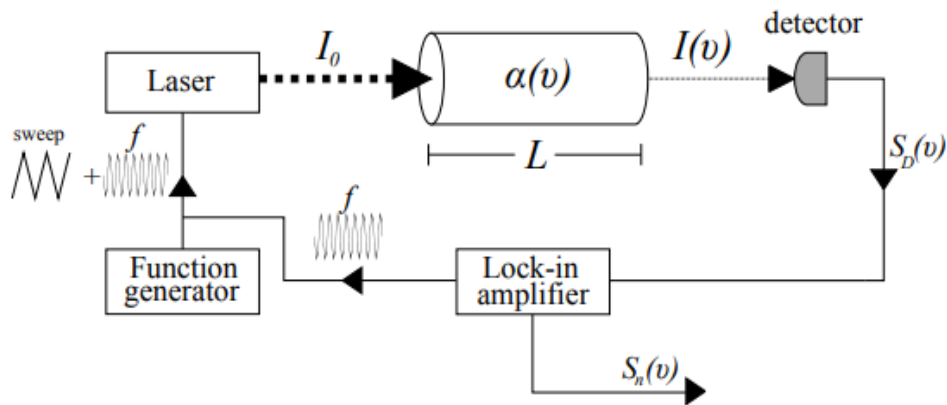
Bij WMS wordt de laserfrequentie gemoduleerd, waarbij de absorptiefunctie afgetast wordt. Een deel van de golflengte modulatie wordt omgezet in een amplitudemodulatie, die vervolgens wordt gedetecteerd met een fotodetector [25]. Met behulp van een lock-in versterker vindt een fasegevoelige detectie plaats van de eerste en tweede harmonische resultaten verkregen met DAS. Deze resultaten resulteren in een WMS-sigitaal dat evenredig is met de eerste en tweede afgeleiden. Deze principe van WMS staat weergegeven in figuur 9.



Figuur 9 Schematische weergave van het principe van WMS [26]

Dit brengt voordelen met zich mee: ten eerste, meet het een verschilsignaal dat recht evenredig is met de concentratie en ten tweede is het mogelijk om een gemeten signaal naar een hoger frequentiegebied te verschuiven, dit levert een grotere signaal-ruisverhouding en dus een hogere gevoeligheid. [26]

De experimentele setup van WMS is hetzelfde als met DAS. Enig verschil is, dat er bij WMS een lock-in amplifier wordt gebruikt, die het mogelijk maakt om een WMS-sigitaal te verkrijgen dat evenredig is met de eerste en tweede afgeleiden van het resultaat dat verkregen is met DAS. De schematische weergave van de experimentele setup van WMS staat weergegeven in figuur 10.



Figuur 10 Schematische weergave van de experimentele set-up voor WMS [22]

3.5 Cavity ring down spectroscopie

De CRDS wordt gebruikt om kleine moleculen met een sterke absorptieband in het midden-infrarood te analyseren. In dit onderzoek wordt het gebruikt om de component NH_3 te meten. De lichtbron van een CRDS bestaat uit een laser gepompte optische parametrische oscillator (OPO). Dit maakt het mogelijk om in een breed bereik van golflengten te kunnen analyseren. Het principe van CRDS is een korte laserpuls die in de cavity gekoppeld wordt en heen en weer gereflecteerd wordt. Telkens bij reflectie van het licht, lekt er een kleine hoeveelheid $(1-R)$ uit, wat leidt tot exponentieel verval van de puls energie in de cavity. Deze kleine hoeveelheid wordt gemeten met een detector. De hoge gevoeligheid van CRDS is het gevolg van de lange weglengten van enkele kilometers die kunnen worden verkregen. Samengevat is CRDS gebaseerd op de meting van exponentiële verval van licht in de cavity in plaats van de absolute absorptie zoals bij DAS. [27]; [28] De temporele intensiteit op de detector wordt gegeven door vergelijking (3.6).

$$I(t) = I_0 * e^{-t/\tau} \quad (3.6)$$

Waarin:

- $I(t)$ temporele intensiteit op de detector
- I_0 de initiële intensiteit op de detector
- τ de vervalconstante (s)

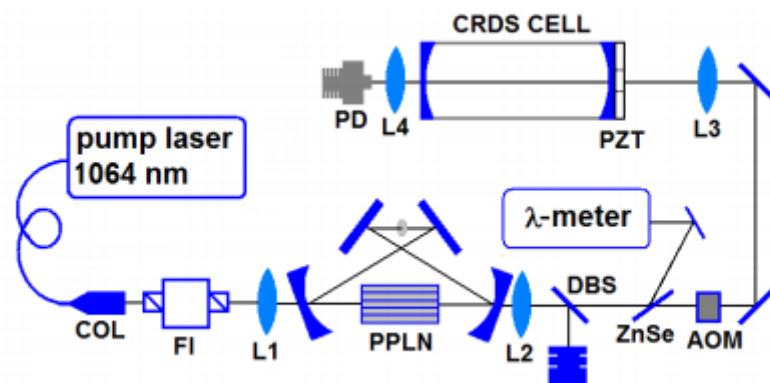
De reflectiviteit van de spiegels is afhankelijk van de golflengte. Bij absorptiebepalingen wordt het gas met en zonder absorberende media geregistreerd. Het berekenen van de verval tijd van de cavity wordt beschreven in vergelijking (3.7).

$$\tau = \frac{d}{c(1-R)} \quad (3.7)$$

Waarin:

- d afstand tussen de spiegels (m)
- c lichtsnelheid (299 792 458 m/s)
- R reflectiviteit van de spiegels (%)

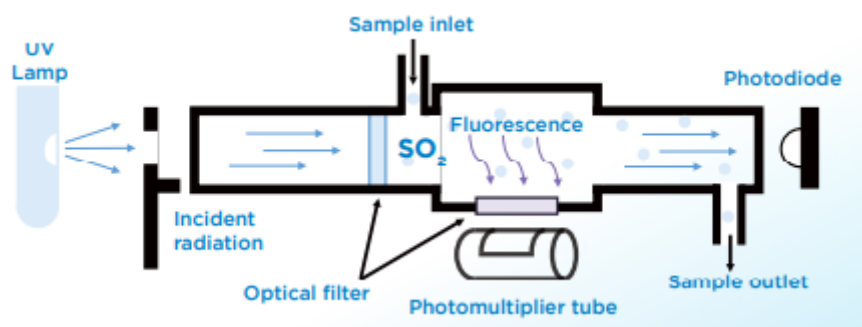
In figuur 11 staat de experimentele setup van de CRDS weergegeven. Zoals te zien bestaat de opstelling uit een detectieschema die gebruikt wordt om de ring down-events te detecteren. Verder bestaat de opstelling uit de 40 cm lange cavity met twee sterk gereflecteerde spiegels om het gewenste golflengtegebied te bereiken. De cel is gecoat met SilcoNert 2000 om corrosie te voorkomen, daarnaast heeft de cel een volume van 150 ml. De cavity lengte wordt gemoduleerd over één vrij spectraal bereik met een frequentie van 20 Hz door middel van piëzo-elektrische transducers bevestigd aan een van de spiegels. [27]



Figuur 11 Experimentele setup van de CRDS [28]

3.6 Fluorescentie SO_2 analyzer

Met de UV-fluorescentie analyzer kan SO_2 gedetecteerd worden. Figuur 12 weergeeft het principe van de SO_2 analyzer. De analyser is gebaseerd op UV-straling met behulp van licht in het 190-230 nm bereik. Het molecuul, SO_2 , absorbeert het licht in een aangeslagen toestand en daalt naar de grondtoestand. Bij het bereiken van de grondtoestand wordt het signaal omgezet in SO_2 concentratie, dit wordt gedaan door een fotomultiplicatorbuis (PMT). Het spectrale UV-gebied wat gebruikt wordt, is zo gekozen dat het de minste hoeveelheid interferentie van andere gassen die aanwezig zijn geeft. [29]



Figuur 12 Schematische weergave van het principe van UV-fluorescentie SO_2 analyzer [29]

De SO_2 -moleculen passeren de koolwaterstof-kicker onaangetaast. Vervolgens stromen de moleculen door naar de fluorescentiekamer, waar pulserend UV-licht de SO_2 -moleculen exciteert. Tijdens dit proces, het vervallen tot een lagere energietoestand van de SO_2 -moleculen, zenden de moleculen UV-licht uit. De intensiteit van het uitgezonden licht is evenredig met de concentratie.

4 Experimenteel

4.1 Validatiemethode

Validatie wordt uitgevoerd om een methode te testen op juistheid. In dit onderzoek werd de validatie van een MSB uitgevoerd met CRDS en een SO₂ fluorescentie analyzer. Er werd gekozen voor de componenten NH₃ en SO₂ vanwege de aanwezigheid van referentiecilinders. Met de gravimetrische referentiecilinders werden de molfracties van het permeatiegas verifieerd. Met de CRDS en de SO₂ analyzer werden de molfracties vastgesteld. De molfracties die gegenereerd werden met de MSB werden beschouwd als de theoretische molfracties, de molfracties verkregen met de CRDS en SO₂ analyzer werden beschouwd als de experimentele molfracties. Dit hoofdstuk beschrijft de verschillende methoden en materialen die gebruikt werden voor de validatie.

4.1.1 Validatie parameters

De validatieparameters waarnaar gekeken werd, waren de herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid, temperatuurafhankelijk, flowafhankelijkheid, responstijd en de stabiliteit.

Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid

De herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid bepalen de precisie van een methode. De herhaalbaarheid is een maat voor de spreiding van meetwaarden die onder dezelfde omstandigheden zijn uitgevoerd; dezelfde meetmethode en dezelfde meetapparatuur. Voor het bepalen van de herhaalbaarheid waren de experimenten op dezelfde dag uitgevoerd. Het berekenen van de herhaalbaarheid van de methode werd uitgevoerd conform ISO 5725-2:1994. Weergegeven in vergelijking (4.1) wordt als eerst de herhaalbaarheidsvariatie berekend.

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_i - 1) s_i^2}{\sum_{i=1}^p n_i - p} \quad (4.1)$$

Waarin:

- n_i Meting component i
- s_i Standaarddeviatie component i
- s_r Herhaalbaarheid
- p Aantal deelnemende laboratoria ($p=1$)

Vervolgens met vergelijking (4.1.1) wordt de standaarddeviatie van de herhaalbaarheidsvariatie berekend.

$$s_r = \sqrt{s_r^2} \quad (4.1.1)$$

De relatieve standaarddeviatie (RSD) werd berekend om de herhaalbaarheid als een percentage van het gemiddelde te weergeven. Dit werd gedaan door de standaarddeviatie te delen door het gemiddelde en vervolgens te vermenigvuldigen met 100%. Weergegeven door vergelijking (4.1.2).

$$RSD = \frac{s_r}{\bar{x}} \quad (4.1.2)$$

Waarin:

- $\bar{x}$ Gemiddelde van de metingen

Om uiteindelijk de reproduceerbaarheid te kunnen bereken, moet de tussentijdse herhaalbaarheid berekend worden. Dit wordt gedaan door vergelijking (4.1.3)

$$s_L^2 = \frac{s_d^2 - s_r^2}{\bar{n}} \quad (4.1.3)$$

Waarin de S_d wordt berekend met vergelijking (4.1.4).

$$s_d^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_i (\bar{y}_i - \bar{\bar{y}})^2 \quad (4.1.4)$$

Vervolgens werd er gekeken naar de reproduceerbaarheid. Onder reproduceerbaarheid wordt er verstaan het steeds opnieuw kunnen bereiken van een vergelijkbaar resultaat van de methode. Bij reproduceerbaarheid worden experimenten onder andere omstandigheden uitgevoerd, er wordt geanalyseerd op verschillende dagen. Het bepalen van de reproduceerbaarheid wordt net als de herhaalbaarheid conform ISO 5725-2:1994 gedaan. De reproduceerbaarheid variantie wordt berekend met vergelijking (4.2).

$$s_R = \sqrt{s_r^2 + s_L^2} \quad (4.2)$$

Om de reproduceerbaarheid als percentage van het gemiddelde te weergeven wordt de reproduceerbaarheid in percentage berekend met vergelijking (4.2.1)

$$RSD = \frac{s_R}{\bar{x}} \quad (4.2.1)$$

Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid bepalen de precisie van de methode. De relatieve onzekerheid van de componenten SO_2 en NH_3 is gesteld op een maximum van 3%. De relatieve onzekerheid van de component HF mag maximaal 10% bedragen in biomethaan. [REF]

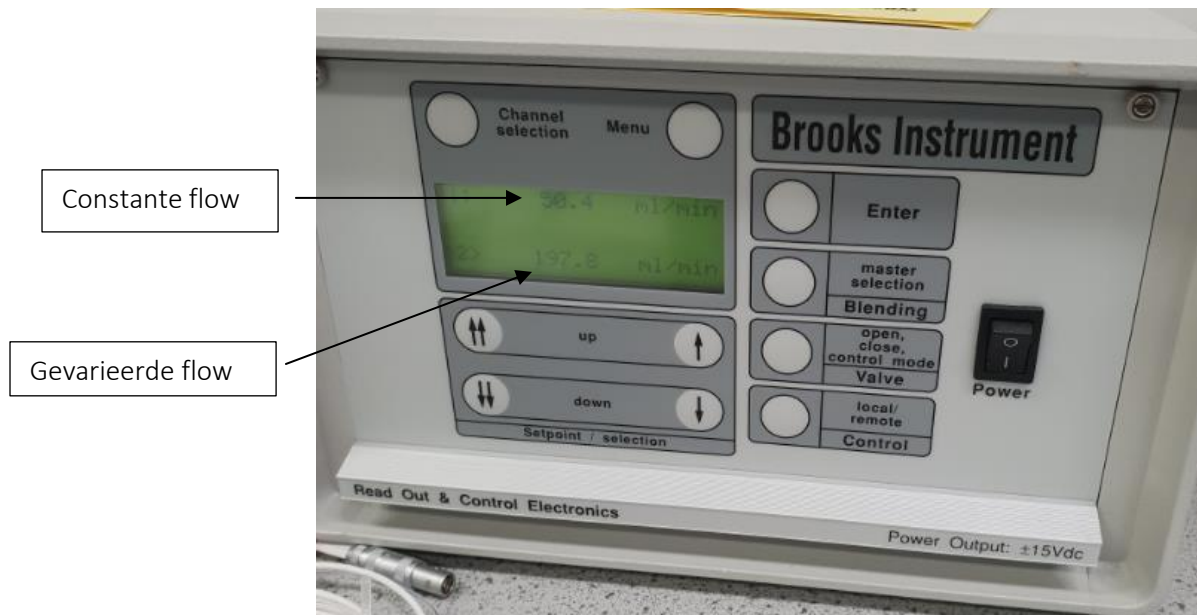
Temperatuurafhankelijkheid

Zoals eerder beschreven bestaat er een verband tussen temperatuur en de molfractie van het gegenereerde gas. Om dit verband te beschrijven werd er een experiment uitgevoerd, waarbij er met de MSB-CRDS bij verschillende temperaturen gemeten werd. Met het waterbad wat aangesloten stond op de MSB werd de temperatuur gereguleerd. De MSB werd aan CRDS met behulp van een tubing gekoppeld, zodat het permeatiegas geleid werd naar de meetcel van de CRDS. Dit werd bij een constante flow gedaan. Met de verkregen spectra van de CRDS waren de piekoppervlakten bepaald met behulp van de software OriginLabs. Vervolgens werden de piekoppervlakten gebruikt om de molfracties te berekenen met behulp van de formules verkregen met de opgestelde kalibratielijn van de standaarden. De molfracties waren tegen de temperatuur uitgezet om zo het verband te beschrijven.

Flowafhankelijkheid

Net als bij de parameter temperatuur, bestaat er ook een verband tussen de flow en de molfractie van het gegenereerde gas. Voor het bepalen van de flowafhankelijkheid werden er verschillende concentraties gas gegenereerd met de MSB. Dit werd gedaan door twee MFC. Door de ene MFC werd N_2 met een constante flow van 50 ml/min geleid naar de MSB. Door de andere MFC werden verschillende concentraties gegenereerd van het permeatiegas door de flow te variëren van 250

ml/min tot 1000 ml/min. Net als bij temperatuurafhankelijkheid werd de MSB gekoppeld aan de CRDS om piekoppervlakten te bepalen. Met de piekoppervlakten werden de molfracties berekend met behulp van de formule verkregen met de opgestelde kalibratielijns van de standaarden. Om het verband te weergeven werden de molfracties uitgezet tegen de flow. Figuur 13 weergeeft het systeem waarmee de flow gevarieerd werd. MFC 1 werd constant gehouden op 50 ml/min, terwijl MFC 2 gevarieerd werd.



Figuur 13 Instrument voor het aanpassen van de flow

Responstijd

Met de responstijd werd er bedoelt hoeveel tijd het apparaat/methode nodig had om stabiel te worden na het veranderen van temperatuur en permeatiebuis. Voor het bepalen van de responstijd van de parameter temperatuur, werd een willekeurige MSB-meting gestart. De meting werd bij een constante flow uitgevoerd. Met het waterbad wat aangesloten was aan de MSB werd de temperatuur gevarieerd. Het bepalen van de responstijd na het aanpassen van de temperatuur werd met een stopwatch bepaald. De tijd ging in na het aanpassen van temperatuur met het waterbad en werd stopgezet nadat de balans dezelfde temperatuurwaarde aangaf als het waterbad.

Het bepalen van de responstijd na het verwisselen van een permeatiebuis werd bepaald door een meting met de MSB te starten. De tijd ging in nadat de meting gestart was en werd gestopt nadat de meting stabiel was. Een meting werd als stabiel gezien wanneer de permeatiesnelheid geen grote verstoringen en of standaarddeviatie had.

Stabiliteit

De stabiliteitsmeting werd uitgevoerd door een meting met de MSB te starten. Zowel de temperatuur als de flow werden gedurende metingen aangepast. Het bepalen van stabiliteit werd gedaan door te kijken naar hoelang een meting duurde zonder enige verstoringen te vertonen. Er werden metingen gedurende 23, 47 en 52 uur uitgevoerd om de stabiliteit van de MSB te weergeven.

4.1.2 Methode & Materiaal

Deze paragraaf beschrijft per component wat de opstellingen en methoden voor de experimenten waren en de materialen die gebruikt werden.

4.1.2.1 NH_3

Materiaal

De MSB werd van het merk Rubotherm gebruikt, waarvan de microbalans van het merk Sartorius speciale versie CC111, no. 40023223. Aan de MSB werd een waterbad van HAAKE C25 aangesloten, type 002-8936 met een max. van 10 A. Het temperatuurbereik van dit waterbad werd gekalibreerd van 0 tot 100 graden Celsius. De flow werd gevarieerd en gereguleerd door twee MFC van het merk Brooks. Eerste MFC had een signaal van 0-5 Vdc, vloeistof range van 1-50 mln./min N_2 en kon een druk van 2 bar tot maximaal 100 bar aan. Tweede MFC had een signaal van 0-5 Vdc, een vloeistof range van 0-5 mln./min N_2 en kon een druk aan van 2 bar tot 100 bar. Een permeatiebuis met NH_3 werd gebruikt voor de bepaling van de permeatiesnelheid. Daarnaast werden VSL-standaarden van NH_3 in N_2 gebruikt voor de bepaling van de lineariteit.

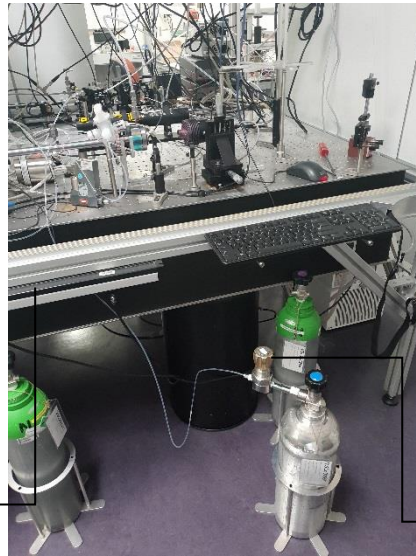
De MSB werd gekoppeld aan de CRDS. De CRDS was OPO gebaseerd, wat Optical parametrisch oscillator betekend. De werking van OPO -cavity ligt tussen 2.8 en 4 μm . In dit onderzoek werd het ingesteld op 3 μm golflengte voor NH_3 , er werd in het near-infrared spectrum geanalyseerd. De CRD-cel waar de component in kwam werd met SilcoNert 2000 gecoat, om wandinteractie voor reactieve en adsorberende componenten te verminderen. De fotodetector (type: PVI-2TE-5, fabrikant: Vigo) had een responstijd van 20 ns. De detector werd thermo-elektrisch gekoeld met een temperatuurstabiliteit van 0.01 graden Celsius. Detectiviteit bedroeg $D^* = 5,9 \cdot 10^{10} \text{ cm Hz}^{1/2} / \text{W}$. De golflengte meter was van het merk Bristol instruments (model 621 A) en had een nauwkeurigheid van $\pm 0.2 \text{ ppm}$. Er werd een diafragmapomp met een pompsnelheid tot 40 l/min (Pfeiffer, type MVP 035 - 2) gebruikt. Spectra werden opgenomen tussen 3217.2 en 3218.6 cm^{-1} .

Methode

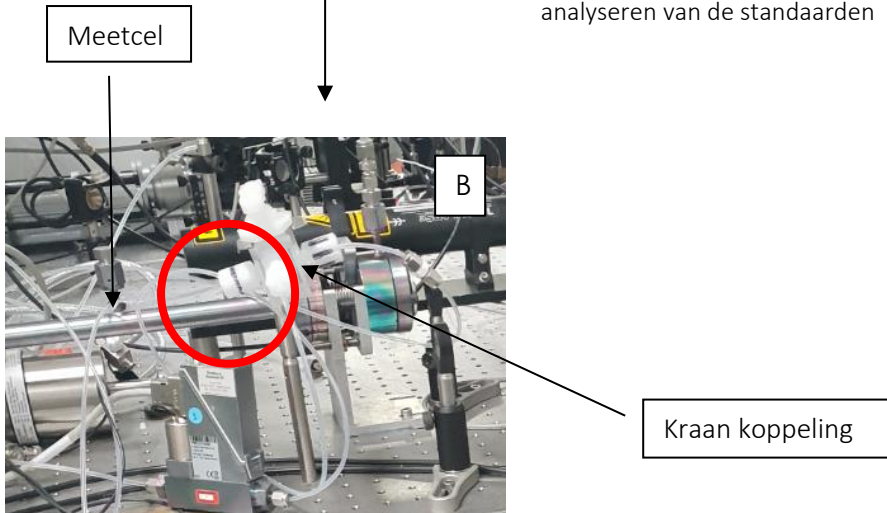
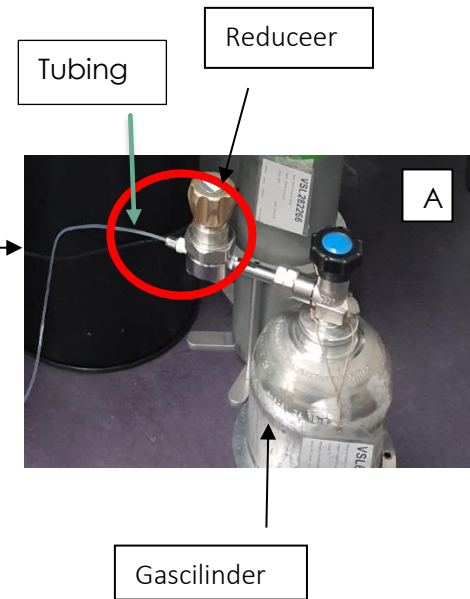
Kalibratielijijn

Voor het opstellen van de kalibratielijijn werden vier gravimetrisch bereide referentiecilinders van NH_3 in N_2 gebruikt. De gravimetrische waarden van de cilinders waren 20, 30, 40 en 60 ppm. Voordat de referentiecilinders aangesloten werden op de CRDS, werd er eerst gespoeld en ontvlucht. Het spoelen met de cilinder werd gedaan om aangeplakte vervuilingen binnenin het reduceer en de tubing (slangetje gekoppeld aan het reduceer) te verwijderen, weergegeven in figuur 13A. De spoelingprocedure werd uitgevoerd door de gaskraan van de cilinder kort open en dicht te draaien. Het kort open en dicht draaien werd driemaal uitgevoerd. Na het spoelen werd er ontvlucht, zodat er geen luchtbelletjes in de tubing aanwezig zouden zijn. Het ontvluchten werd gedaan door de gaskraan eenmaal iets langer dan bij het spoelen open te draaien en vervolgens weer dicht draaien. Na dit proces, werd de gascilinder met behulp van het reduceer en de tubing gekoppeld aan de CRDS, weergegeven in figuur 13B. De tubing werd aangesloten aan een driewegkraan koppeling die vervolgens gekoppeld was aan de meetcel van de CRDS. De driewegkraan koppeling werd gebruikt om te wisselen tussen de referentie gasstandaarden en de MSB. Zo hoefde er niet telkens met de tubing gewisseld te worden wanneer er een meting met de MSB werd uitgevoerd. Na het aansluiten van de gascilinder werd de meting met CRDS gestart. De standaarden werden in enkelvoud gemeten. Nadat de meting was afgelopen werden de verkregen resultaten bewerkt met het software OriginLabs. Met de verkregen spectrum werd de piekoppervlakte bepaald. Het spectrum werd opgenomen bij 3217,2 tot 3218,8 cm^{-1} . Om een kalibratielijijn op te stellen, werden de verkregen piekoppervlakten van de standaarden uitgezet tegen de gravimetrische waarden van de cilinders. De formule verkregen met het opstellen van de kalibratielijijn werd gebruikt om molfracties te berekenen.

De molfracties die gegenereerd werden door de MSB, werden beschouwd als de theoretische waarden (C_{cal}) terwijl de molfracties verkregen met de CRDS werden beschouwd als de experimentele waarden.



Figuur 14 Opstelling CRDS voor het analyseren van de standaarden



Herhaalbaarheid:

Voor het bepalen van de herhaalbaarheid werden experimenten onder zelfde omstandigheden uitgevoerd. De standaarden van 30 en 40 ppm werden driemaal geanalyseerd met de CRDS. De gascilinders werden op dezelfde wijze, als de standaarden met het opstellen van de kalibratielijijn, gekoppeld aan de CRDS. Het gas uit de gascilinder werd met een flow van 200 ml/min geleid naar de meetcel van de CRDS. De piekoppervlakte verkregen uit de CRDS-spectra werden gebruikt voor het bepalen van de standaarddeviatie en het gemiddelde van de metingen. De herhaalbaarheid werd berekend met vergelijkingen (4.1) tot (4.1.2). In tabel 1 staan de uitgevoerde metingen van de 30 en 40 ppm standaarden samengevat.

Tabel 1 Metingen uitgevoerd met CRDS voor bepaling herhaalbaarheid

Datum	Meting	Gasstandaard (ppm)		Flow (ml/min)
23-aug	1	40	30	200
	2	40	30	200
	3	40	30	200

Een permeatiebuis met NH_3 werd in de MSB gehangen en de meting met de balans werd gestart gedurende 29 uur. De temperatuur werd ingesteld op 60°C en met een totale flow van 250 ml/min werd het permeatiegas via een tubing naar de CRDS-meetcel geleid. Met de verkregen CRDS-spectra werden de piekoppervlakten bepaald. Met de standaarddeviatie en het gemiddelde van de piekoppervlakten werd de herhaalbaarheid berekend met de vergelijkingen (4.1) tot (4.1.2). De meting werd driemaal uitgevoerd. In tabel 2 staan de uitgevoerde metingen samengevat.

Tabel 2 Instellingen van de MSB voor het bepalen van de herhaalbaarheid

Meting	Temperatuur ($^\circ\text{C}$)	F1 (ml/min)	F2 (ml/min)
1	60	50	200
2	60	50	200
3	60	50	200

Reproduceerbaarheid:

Voor het bepalen van de reproduceerbaarheid werd de 40 ppm standaard op drie verschillende dagen gemeten. De standaard werd aangesloten op de CRDS en driemaal per dag geanalyseerd. De metingen hadden geen temperatuurinstellingen. De flowsnelheid van het gas werd ingesteld op 200 ml/min. Vervolgens werd de reproduceerbaarheid berekend met de vergelijkingen (4.2) en (4.2.1). In tabel 3 staan de uitgevoerde metingen samengevat.

Tabel 3 Metingen uitgevoerd met CRDS voor bepaling reproduceerbaarheid

Datum	Meting	Gasstandaard (ppm)	Flow (ml/min)
23-aug	1	40	200
	2	40	200
	3	40	200
24-aug	1	40	200
	2	40	200
	3	40	200
6-sep	1	40	200
	2	40	200
	3	40	200

Temperatuurafhankelijkheid:

Om de temperatuurafhankelijkheid te bepalen werden er metingen uitgevoerd met de MSB gekoppeld aan de CRDS. De flow werd ingesteld op MFC 1, 50 ml/min N_2 terwijl de tweede MFC 2, ingesteld werd op 950 ml/min NH_3 , dit gaf een totale flow van 1000 ml/min. De meting met de MSB werd gedurende 52 uur gestart. Via tubing werd het permeatiegas naar de CRDS-meetcel geleid. Vervolgens werden de temperaturen gevarieerd met behulp van de aangesloten waterbad aan de MSB. Er werd bij 50°C , 52°C en 54°C gemeten. De metingen werden in enkelvoud uitgevoerd en met de verkregen spectra konden de piekoppervlakten bepaald worden. Met behulp van de piekoppervlakten konden de molfracties berekend worden met de formule verkregen uit de opgestelde kalibratielijijn. Het verband

tussen temperatuur en de molfractie van het gegenereerde gas werd beschreven door de molfracties uit te zetten tegen de temperatuur.

Flowafhankelijkheid:

Voor het bepalen van de flowafhankelijkheid werd een meting gedurende 15 uur met de MSB gestart. Aan de balans werd een permeatiebuis met NH_3 gehangen. Het permeatiegas werd met een tubing geleid naar de CRDS-meetcel. Temperatuur van het waterbad werd constant gehouden op 60°C . Met de MFC werd de flow gevarieerd van 250, 500, 750 en 1000 ml/min. De metingen werden in enkelvoud geanalyseerd. Met de CRDS-spectra werden de piekoppervlakten bepaald, met de piekoppervlakten werden de molfracties berekend. Dit werd gedaan met de formule verkregen uit de kalibratielijn van de standaarden. Het verband tussen molfractie en de flow werd beschreven door, de molfracties uit te zetten tegen de flow. Met een goede fit van een curve werd een derde graad polynomiaal lijn verkregen.

Responstijd:

Voor het bepalen van de responstijd van de parameter temperatuur werd een meting met de MSB gestart. De starttemperatuur werd ingesteld op 50°C met het waterbad dat gekoppeld aan de MSB was. De tijd die nodig was voor het apparaat om stabiel te worden en dezelfde temperatuur aan te geven als de temperatuur van het waterbad werd beschouwd als de responstijd. Nadat de temperatuur naar 52°C werd aangepast, begon de tijd op de stopwatch in te gaan, na het stabiel worden van de temperatuur werd de tijd gestopt.

Voor het bepalen van de responstijd nadat het permeatiebuis met NH_3 aan de balans werd gehangen, werden er drie metingen uitgevoerd. De eerste meting werd met de MSB gestart gedurende 25 uur. De meting werd uitgevoerd bij 50°C en bij een totale flow van 250 ml/min. De tweede meting werd gestart nadat de eerste meting afgelopen was, de meting werd gedurende 29 uur uitgevoerd. Dezelfde temperatuur en flow instellingen werden gebruikt als bij de eerste meting. Laatste meting werd gedurende 50 uur uitgevoerd. Er werd gemeten bij 50°C en een flow van 950 ml/min. De flow werd verhoogd om een lagere concentraties te behalen. Het massaverlies van de permeatiebuis werd uitgezet tegen de tijd. Zo kon het verloop van de permeatiesnelheid weergegeven worden om te kunnen constateren na hoeveel tijd de meting stabiel werd. De meting werd als stabiel verklaard bij geen verstoringen en een lage standaarddeviatie.

4.1.3.2 SO₂

Materiaal

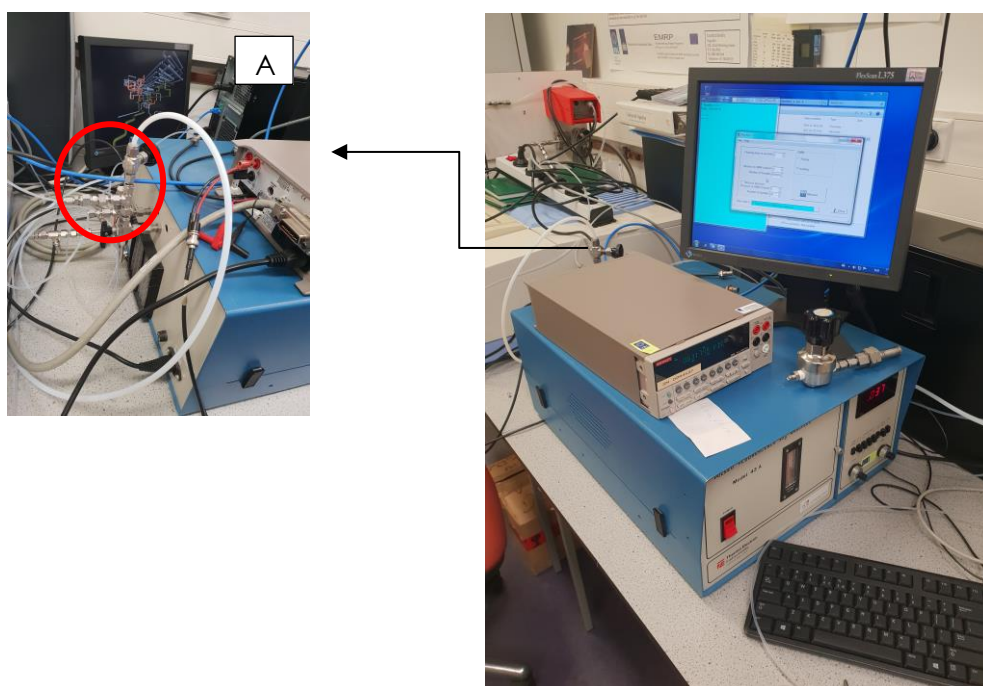
Voor de analyse van SO₂ werd een fluorescentie SO₂ analyzer (model 43A) gebruikt van de fabrikant Thermo Electron instruments. De analyzer was aangesloten aan een multimeter van Keithley (model 2000) met een signaal van 05.66 Vdc. De fluorescentie analyzer werd gekoppeld aan de MSB. Een SO₂ permeatiebuis werd in de MSB gehangen.

Methode

Bij de validatie met de component SO₂ werd een 2 ppm referentiecylinder SO₂ in N₂ gebruikt. Met de referentiecylinder en de resultaten verkregen met de MSB werden de resultaten met elkaar vergeleken. De resultaten van de fluorescentie analyzer, de experimentele waarden, werden uitgezet tegen de resultaten van de MSB, wat beschouwd werd als de theoretische waarden. Dit werd gedaan om de lineariteit van de methode te bepalen. Daarnaast werd de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid van de methode bepaald.

Herhaalbaarheid:

Voor het bepalen van herhaalbaarheid werd de referentiestandaard van 2 ppm gebruikt. De opstelling van de fluorescentie analyzer staat weergegeven in figuur 15. Aan de achterkant van de fluorescentie analyzer werd via een kraan koppeling en een tubing de cilinder aangesloten, figuur 15A. Het spoelen en ontluichten werd op dezelfde wijze uitgevoerd als met de standaarden die aangesloten werden op de CRDS. De standaard werd op twee verschillende dagen gemeten. De eerste dag werd er bij een constante flow van 750 ml/min gemeten, de meting werd in vijfvoud geanalyseerd. Op de tweede dag werd de meting in drievoud geanalyseerd. Dit werd bij een constante flow van 750 ml/min uitgevoerd. Het signaal werd gegeven in Voltage van de meting. Hiervan werd de standaarddeviatie en het gemiddelde berekend, waarmee de herhaalbaarheid bepaald werd. Tabel 4 weergeeft een samenvatting van de uitgevoerde metingen.



Figuur 15 Fluorescentie analyzer gekoppeld aan de MSB

Tabel 4 Metingen uitgevoerd met de SO₂ fluorescentie analyzer voor bepaling van de herhaalbaarheid

Datum	Meting	Gasstandaard (ppm)	Flow (ml/min)
26-aug	1	2	750
	2	2	750
	3	2	750
	4	2	750
	5	2	750
27-aug	1	2	750
	2	2	750
	3	2	750

Daarnaast werd de herhaalbaarheid bepaald van een MSB-meting bij 36°C en een flow van 750 ml/min. Via tubing werd het permeatiegas vanuit de meetcel aangesloten op de fluorescentie analyzer wat staat weergegeven in figuur 15A. De meting werd in drievoud geanalyseerd. Het signaal in voltage werd getoond via de software. Hiervan werd de standaarddeviatie berekend en het gemiddelde om de herhaalbaarheid te bepalen. De instellingen van de MSB staan weergegeven in tabel 5.

Tabel 5 Instellingen van de MSB voor het bepalen van de herhaalbaarheid

Meting	Temperatuur (°C)	F1 (ml/min)	F2 (ml/min)
1	36	50	700
2	36	50	700
3	36	50	700

Reproduceerbaarheid:

Voor de reproduceerbaarheid werden de metingen van de 2 ppm standaard uit tabel 4 gebruikt.

Vervolgens werd de reproduceerbaarheid berekend met de vergelijkingen (4.2) en (4.2.1).

De metingen zoals beschreven werden uitgevoerd bij een totale flow van 750 ml/min. Er waren geen temperatuurstellingen bij het analyseren van de referentiestandaard. De reproduceerbaarheid werd over twee verschillende dagen bepaald. De reproduceerbaarheid gaf samen met de herhaalbaarheid de precisie aan van het apparaat.

Lineariteit:

De lineariteit van de methode werd bepaald door de experimentele waarden uit te zetten tegen de theoretische waarde. Zoals eerder beschreven, de theoretische waarden werden verkregen met de MSB en de experimentele waarden met de SO₂ analyzer. Om een lijn op te stellen werd er gekozen om bij verschillende temperaturen te meten. Er werd gemeten bij 30°C, 32°C, 34°C, 36°C en 38°C. Dit werd bij een constante flow van 750 ml/min uitgevoerd. Het signaal dat werd verkregen met de fluorescentie analyzer werd gebruikt om de molfracties te berekenen. Dit werd gedaan met behulp van vergelijking (4.3):

$$V = V_{N_2} + V_{std}/C_{std} * C \quad (4.3)$$

Waarin:

- V Gemeten Voltage (mV)
- V_{N₂} Gemeten Voltage van stikstof (mV)
- V_{std} Gemeten Voltage van de standaard (mV)
- C_{std} Molfractie van de standaard (ppm)
- C Onbekende molfractie van een meting (ppm)

De berekende molfracties werden uitgezet tegen de MSB gegenereerde molfracties. De instellingen van de MSB staan weergegeven in tabel 6.

Tabel 6 Instellingen van de MSB bij het bepalen van de lineariteit van de methode

Meting	Temperatuur (°C)	Flow (ml/min)
1	30	750
2	32	750
3	34	750
4	36	750
5	38	750

4.2 Toepassingsgebied

4.2.1 HF

Het analyseren van HF werd gedaan met behulp van de MSB gekoppeld aan DAS-WMS.

Materiaal

Voor de DAS-WMS werd een lock-in amplifier gebruikt met een integratietijd van 30 microseconden, 20mV sens en een filter van 24 db. De functiegenerator bevatte een laser scan van 50 Hz, 1.2 Vpp ampl en 800 mV offset driehoek. De modulatie werd uitgevoerd met 21 kHz 10 mVpp (DA) 2.0 Vpp (WM), sinus => 30 dB verzwakt via kastje, onverzwakte signaal naar lock-in als referentie. De inkoppeling werd gedaan via 3.1 kOhm weerstanden. De laser diode stroom werd gezet op 116.45 mA en het signaal van de detector was +/- 15 mV. Het permeatiebuis met HF werd gemaakt door FINE metrology fabricant. Permeatiebuis had een diameter van 16.4 mm en een lengte van 46.5 mm. De range van de permeatiesnelheid was $\pm 25\%$. De permeatiebuis had een nauwkeurigheid van 5%. Dezelfde opstelling van de MSB als beschreven bij de analyse van NH₃ werd gebruikt voor HF.

Methode

Lineariteit:

Voor het bepalen van lineariteit van de methode werd een MSB-meting gestart. Temperatuur werd ingesteld op 49 graden Celsius, deze werd constant gehouden. De totale flow werd de eerste 332 minuten op 250 ml/min gezet, vervolgens werd er 149 minuten lang gemeten bij een flow van 600 ml/min. Daarna werd de flow gedurende 151 minuten op 800 ml/min gezet. Als laatst, werd er 329 minuten lang gemeten bij een flow van 1000 ml/min. De component werd naar DAS-WMS-cel geleid met behulp van een tubing dat aangesloten werd op de flow uitgang van de MSB. Het aanpassen van de flow resulteerde in verschillende molfracties. De verkregen amplitude met DAS-WMS is recht evenredig met de molfractie van de gegenereerde gas met MSB. De amplitude die verkregen werd met DAS-WMS werd uitgezet tegen de molfractie om een lineair verband te krijgen. Met de bijbehorende formule, verkregen met regressie, werd de onbekende molfractie van de HF-cilinder bepaald. In figuur 4 staan de instellingen van de MSB weergegeven.

Tabel 7 Instellingen van de MSB voor het opstellen van een kalibratielij

Meting	Flow (ml/min)	Temperatuur (°C)
1	250	49
2	600	49
3	800	49
4	1000	49

Onbekende concentratie HF-cilinder

De HF-cilinder werd driemaal geanalyseerd, dit was een onverdunde standaard cilinder van 10 liter. Dit werd gedaan met DAS-WMS. De cilinder werd met behulp van tubing aangesloten op de DAS-WMS meetcel. Het verkregen signaal werd gebruikt om met behulp van de kalibratielijn de onbekende molfractie van de cilinder te bepalen.

5 Resultaten & Discussie

5.1 Validatie

In dit hoofdstuk worden de verkregen resultaten van de uitgevoerde validatie met NH_3 en SO_2 besproken. Bij de validatie uitgevoerd met NH_3 zal herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid, temperatuur en- flowafhankelijkheid en responstijd besproken worden. Daarnaast zal ook de lineariteit van de molfracties verkregen met de CRDS weergegeven worden. Vervolgens de validatie met SO_2 , waarin de resultaten van de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid beschreven zullen worden en de lineariteit van de gegenereerde molfracties met de MSB.

Ten slotte worden de eerste resultaten binnen een van de toepassingsgebieden van de MSB gepresenteerd, namelijk het ontwikkelen van gestandaardiseerde methoden voor het monitoren van de gehalten van HF in biomethaan. Hiertoe is de MSB ingezet voor de bereiding van lage concentraties HF in stikstof. Paragraaf 4.2 beschrijft de resultaten van de lineariteit van de DAS-WMS respons waarmee de onbekende HF concentratie van een cilinder mee bepaald wordt.

5.1.1 NH_3

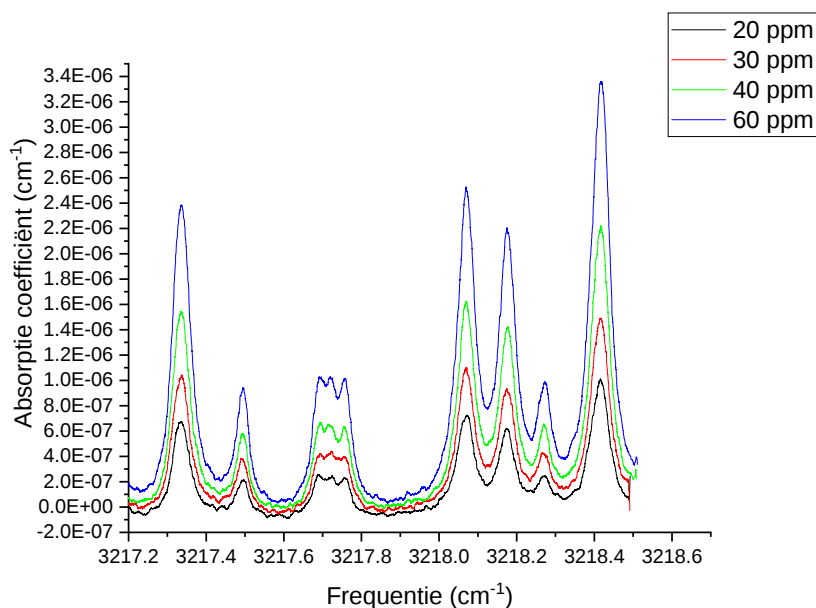
Kalibratielijn van de standaarden

De lineariteit werd bepaald om het verband te bepalen tussen het meetsignaal en de molfractie van het permeatiegas. In dit geval werd de verkregen piekoppervlakte van de CRDS uitgezet tegen molfracties van de standaarden. Figuur 16 laat het spectrum zien dat verkregen is met CRDS.

De piekoppervlaktes van de verkregen absorptiepieken werden bepaald door integratie van het desbetreffende golflengtegebied. In tabel 8 staan de piekoppervlaktes weergegeven per standaard. Deze waarden werden gebruikt voor het verkrijgen van de kalibratielijn in figuur 17.

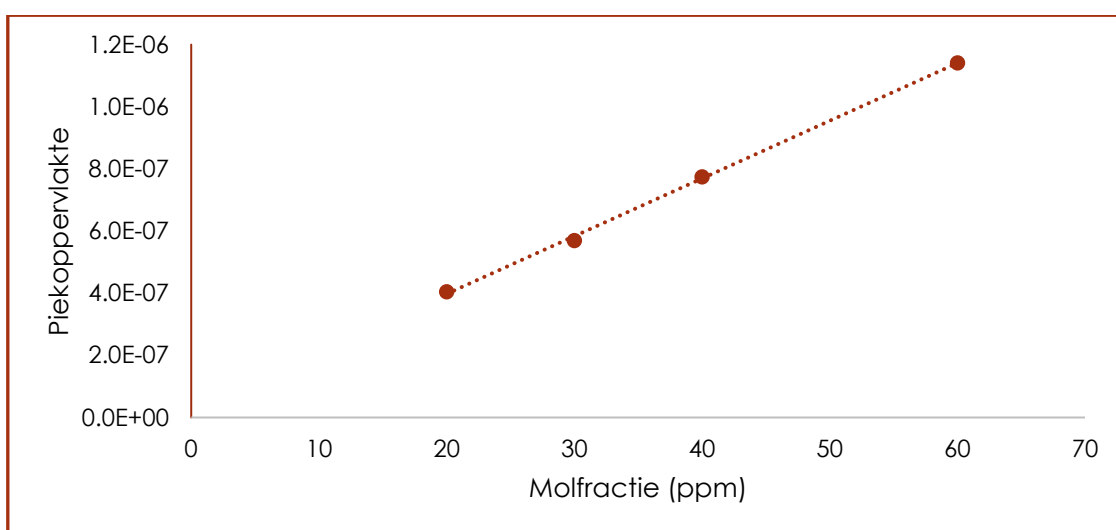
Tabel 8 Gemeten piekoppervlakten met CRDS

Standaard	Temperatuur °C	Flow (ml/min)	Piekoppervlakte
vsl602658 (20ppm)	-	200	4,050E-07
vsl143684 (30ppm)	-	200	5,698E-07
vsl400044 (40ppm)	-	200	7,745E-07
vsl243450 (60ppm)	-	200	1,141E-06

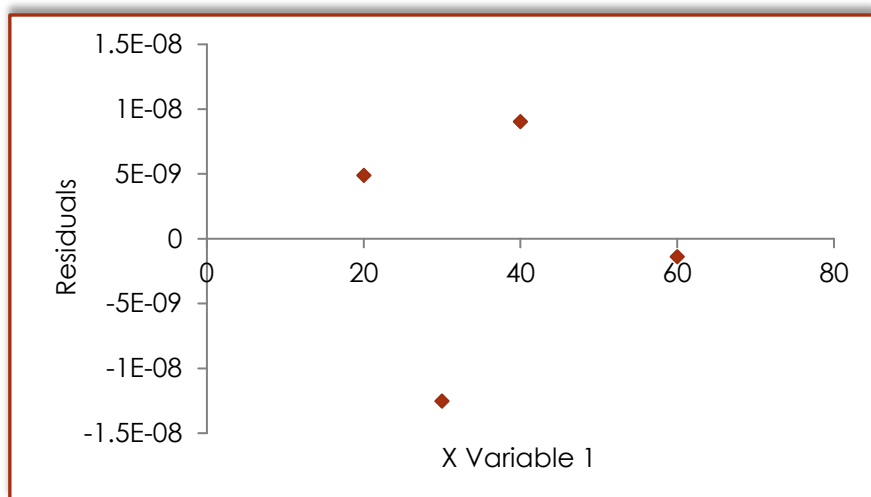


Figuur 16 Spectrum van de standaarden gemeten met CRDS

De piekoppervlakten zijn recht evenredig met de molfracties van de standaarden wanneer de kalibratielijns linear is. Figuur 17 geeft de verkregen kalibratielijns weer. Om vast te stellen of een kalibratielijns linear is, moet deze voldoen aan twee bepaalde voorwaarden. Voorwaarde één is dat de correlatiecoëfficiënt een waarde moet hebben tussen de 0,950 en 0,999, ook wel gezien als de R^2 van de lijn. Zoals te zien in figuur 17, heeft de kalibratielijns een R^2 van 0,9995, deze voldoet aan de eerste voorwaarde. De tweede voorwaarde is dat de verschillen tussen de werkelijke waarden van de meetpunten en de verwachte waarden willekeurig verdeeld moeten zijn. Voor het bepalen of de lijn voldoet aan de tweede waarde, wordt regressie uitgevoerd. Bij de regressie wordt een residuenplot verkregen. Het verkregen residuenplot staat weergegeven in figuur 18. De punten blijken geen patroon te hebben, maar zijn willekeurig verdeeld. Dit betekent dat de kalibratielijns aan beide voorwaarden voldoet en dat het verband tussen de molfractie en piekoppervlakten als linear beschouwd kan worden.



Figuur 17 kalibratielijns; CRDS $y = 1,856E-8 \times (\pm 3,900E-10) + 2,643E-8 (\pm 1,572E-10)$, 95% BI, $R^2 = 0,9995$, $n = 4$



Figuur 18 Residuenplot van de kalibratielijns verkregen met de standaarden

Wanneer de kalibratielijns als lineair beschouwd kan worden, wordt deze gebruikt om onbekende concentraties te berekenen met de verkregen formule. De concentraties zullen betrouwbaar zijn, mits de metingen onder dezelfde omstandigheden uitgevoerd zijn.

Herhaalbaarheid

Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid bepalen de precisie van het meetmethode Tabel 9, 10 en 11 weergeven de resultaten voor het bepalen van de herhaalbaarheid. De herhaalbaarheid werd bepaald voor de metingen van de 40 ppm standaard, 30 ppm standaard en voor de meting met de MSB bij 60 °C.

Tabel 9 Verkregen resultaten voor de bepaling van herhaalbaarheid van de 40 ppm standaard

Datum	Gasstandaard	Piekoppervlakte	Molfractie (ppm)
23-aug	40 ppm	5,893E-07	40,48
	40 ppm	5,853E-07	40,27
	40 ppm	5,908E-07	40,56
Standaarddeviatie		2,807E-09	0.1493
Gemiddelde		5,885E-07	40,44

Zoals te zien in tabel 9, is de standaard met een molfractie van 40 ppm driemaal gemeten. De RSD bedraagt 0,48%. Dit betekent dat de meetwaarden strak geclusterd rond het gemiddelde zijn. De RSD geeft een idee over de nauwkeurigheid van de gegevens. Hoe nauwkeuriger de gegevens, hoe kleiner de RSD. In dit geval betekent dat de verkregen resultaten uit tabel 5 nauwkeurig zijn. Vanwege de plakkerige eigenschap van NH₃, kan het zijn dat er wat van de component blijft plakken aan het materiaal, hiermee wordt de meetcel of de tubing bedoelt. Dit kan teruggezien worden in de verschillen tussen de meetgegevens en dus zojuist hogere RSD %. Zoals eerder beschreven is de maximale limiet van NH₃ in biomethaan 3%. De herhaalbaarheid van 0,48% ligt onder de grens.

Tabel 10 verkregen resultaten voor de bepaling van herhaalbaarheid van de 30 ppm standaard

Datum	Gasstandaard	Piekoppervlakte	Molfractie (ppm)
23-aug	30 ppm	3,798E-07	29,33
	30 ppm	3,803E-07	29,36
	30 ppm	3,809E-07	29,40
Standaarddeviatie		5,873E-10	0,03125
Gemiddelde		3,803E-07	29,36

In tabel 10 staan de resultaten samengevat van de standaard met een molfractie van 30 ppm. De standaard is driemaal geanalyseerd en heeft een standaarddeviatie van $5,873 \cdot 10^{-10}$. De RSD is berekend en bedraagt 0,15%. De standaard van 30 ppm heeft een lager RSD% dan de standaard van 40 ppm. Zoals eerder besproken kan dit verschil het gevolg zijn van het plakkerige eigenschap van de component. Het is mogelijk dat er meer component is blijven plakken bij de standaard van 40 ppm dan bij de standaard van 30 ppm, vanwege de hogere concentratie NH_3 . Ook de herhaalbaarheid van de 30 ppm standaard ligt onder de toegestane grens van 3%.

Tabel 11 verkregen resultaten van de meting met MSB en CRDS bij 60 graden Celsius

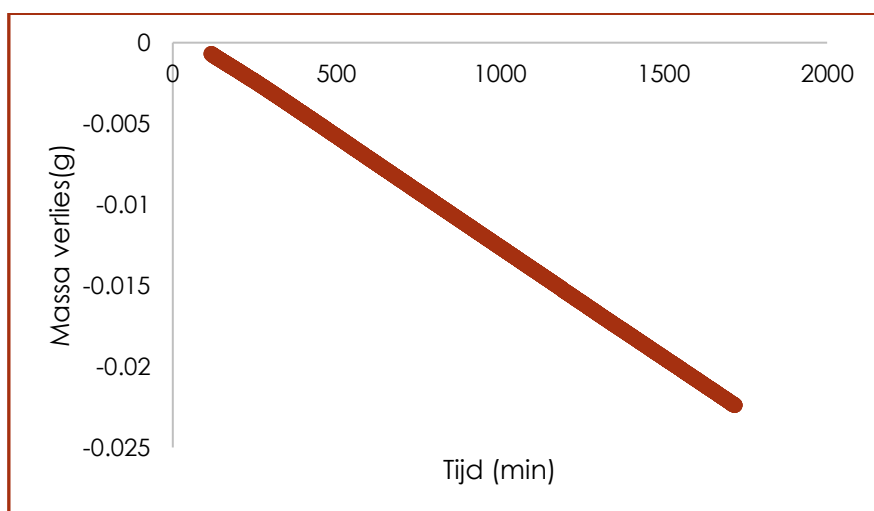
Datum	Temperatuur (°C)	Piekoppervlakte	C _{CRDS} (ppm)	C _{MSB} (ppm)	PR (µg/min)	Δ (%)
22-aug	60	1,27E-06	76,72	72,89	13,64	-4,989
	60	1,25E-06	75,77	72,89	13,64	-3,803
	60	1,25E-06	75,76	72,89	13,64	-3,789
Standaarddeviatie		1,03E-08	0,5493			
Gemiddelde		1,26E-06	76,08			

In tabel 11 staan de resultaten samengevat van de metingen die zijn uitgevoerd met de MSB gekoppeld aan CRDS. Dit is gedaan bij een temperatuur van 60 °C en een flow van 250 ml/min. De standaarddeviatie tussen de gemeten piekoppervlakte bedraagt $1,03 \cdot 10^{-8}$ en het gemiddelde $1,26 \cdot 10^{-6}$ dit geeft een RSD% van 0,82%. De hoge RSD% kan verklaard worden, doordat de concentratie NH_3 veel hoger is, dit geeft een grotere kans op het plakken van de component aan het materiaal. Dit resulteert weer in grotere verschillen tussen de meetwaarden. Zoals te zien in tabel 11 liggen de verkregen molfracties rond de 75 ppm. Zoals eerder beschreven, het toenemen van temperatuur resulteert in een hogere permeatiesnelheid, wat een hogere molfractie betekent. Daarnaast geeft een lagere flow een toename in de molfractie. Deze twee factoren zijn van grote invloed op de gegenereerde gas. Zowel de hoge temperatuur van 60°C als de flow van 250 ml/min zorgen voor een hogere molfractie. Ondanks de hogere percentage RSD, ligt de herhaalbaarheid van de meting onder de toegestane grens van 3%.

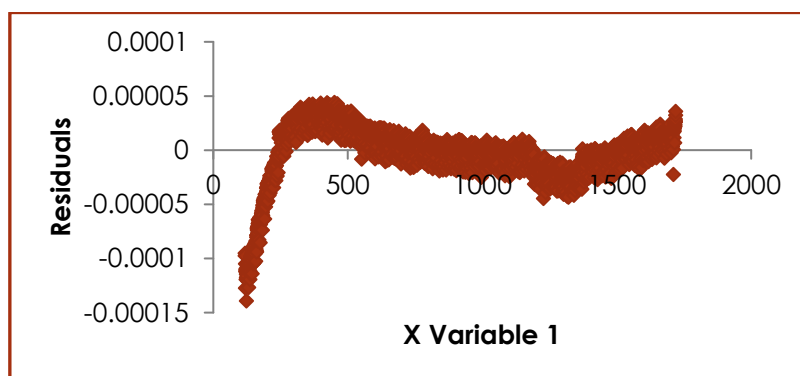
Wanneer de molfracties van de MSB vergeleken worden met de molfracties van CRDS, is er een duidelijk verschil te zien. De molfractie van NH_3 met de MSB bedraagt 72,89 ppm, deze molfracties zijn berekend met behulp van de permeatiesnelheid conform ISO 6145-10, terwijl CRDS voor dezelfde meting een molfractie van gemiddeld 76,08 ppm geeft. Bij CRDS zijn twee factoren van sterke invloed, temperatuur en druk. De kleinste veranderingen in druk en of de temperatuur, kunnen al foutieve molfracties leveren. In het lab wordt de temperatuur constant gehouden op 20 °C, ondanks het constant houden van de temperatuur op het lab, kunnen er schommelingen optreden. Dit kan het verschil verklaren tussen de verkregen molfracties van de CRDS en MSB.

Daarnaast kan het verschil ook veroorzaakt worden door foutieve aanname van de permeatiesnelheid verkregen met de MSB. Figuur 19 weergeeft de permeatiesnelheid verkregen met de MSB. Op het eerste gezicht lijkt het een stabiele permeatiesnelheid te zijn. Om te beoordelen of de permeatiesnelheid stabiel is, wordt er gekeken naar het residuenplot. De maximale residu moet onder de 40 µg zijn. Echter als er naar het residuenplot gekeken wordt, figuur 20, blijkt het geen stabiele permeatiesnelheid te zijn. Het residu heeft een waarde van boven de 40 µg. Dit betekent dat de molfracties hoogstwaarschijnlijk minder nauwkeurig zijn. Deze aanname kan het verschil tussen de molfracties verklaren.

Andere oorzaak kan zijn dat voor het bepalen van de molfracties, de gravimetrische waarden genomen zijn. De gravimetrische waarden liggen veel hoger dan de gecertificeerde waarden. Wanneer de gecertificeerde waarden bepaald zijn, kunnen deze gebruikt worden voor het opstellen van de kalibratielijnen. De waarde voor molfractie zal dan ook lager liggen en nauwkeuriger zijn.



Figuur 19 Permeatiesnelheid, $y = -1.365E-05x (\pm 9.513E-10) + 0.001027 (\pm 9.778E-07)$, 95% BI, $R^2 = 0.9999$, $n=3430$



Figuur 20 Residu plot van de verkregen permeatiesnelheid door MSB

De bijbehorende CRDS-spectra voor de bepaling van de herhaalbaarheid, staan weergegeven in bijlage A.1

Reproduceerbaarheid

De reproduceerbaarheid laat zien hoeveel spreiding er in de gehele analyse zit. Metingen werden over twee dagen in drievoud geanalyseerd. Voor het bepalen van reproduceerbaarheid zijn de meetgegevens van de 40 ppm standaard gebruikt die gemeten zijn met de CRDS. In tabel 12 staan de meetgegevens van beide dagen samengevat.

Tabel 12 meetgegevens van 40 ppm standaard voor bepaling reproduceerbaarheid

Datum	Gasstandaard (ppm)	Piekoppervlakte	Molfractie (ppm)
23-aug	40	5,893E-07	40,48
	40	5,853E-07	40,27
	40	5,908E-07	40,56
24-aug	40	6,100E-07	41,35
	40	6,320E-07	42,74
	40	6,240E-07	42,32

In tabel 9 staan de gegevens samengevat die gebruikt zijn voor de berekening. Zoals te zien heeft de ondergrens een waarde van $5,562 \cdot 10^{-7}$ en de bovengrens $6,543 \cdot 10^{-7}$. Ondanks de hoge RSD%, vallen de meetgegevens wel binnen het betrouwbaarheidsinterval. De RSD waarde ligt aan de grens van het maximum van 3%.

Tabel 13 Gegevens voor het berekenen van de reproduceerbaarheid voor de 40 ppm standaard

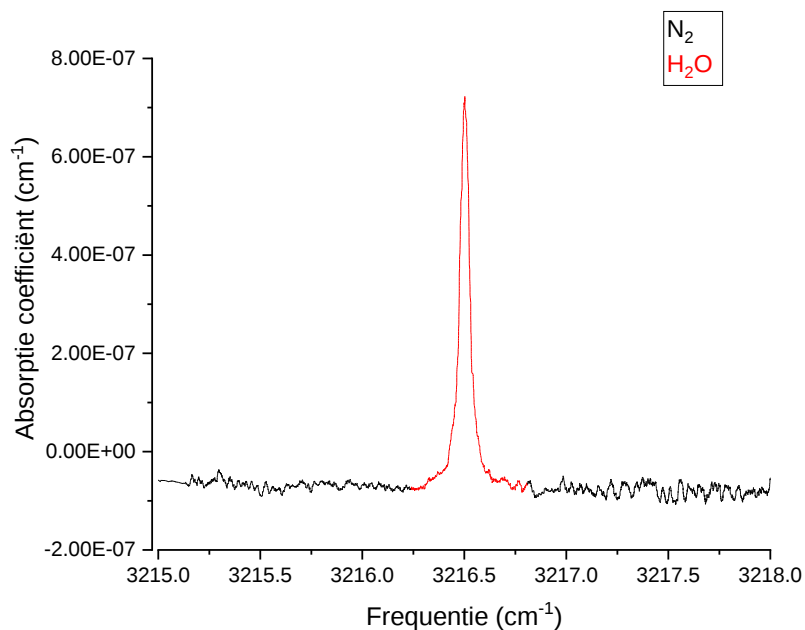
Standaard (40 ppm)	
Gemiddelde	6,052E-07
Standaarddeviatie	1,975E-08
RSD%	2,99%
Betrouwbaarheidsinterval	95%
Ondergrens	5,562E-07
Bovengrens	6,543E-07

De hoge RSD% kan veroorzaakt worden door schommelingen in druk en of de temperatuur. Zoals eerder besproken kunnen deze twee factoren van groot invloed zijn op de concentratie en daardoor kunnen er grotere verschillen optreden tussen de meetwaarden. De temperatuur wordt wel constant gehouden bij de MSB, maar bij CRDS is dat lastiger. Er is namelijk geen waterbad die de temperatuur reguleert. Als er kleine temperatuurveranderingen in het laboratorium plaatsvinden, dan is dat al genoeg om impact te hebben op de metingen.

De reproduceerbaarheid van de permeatiesnelheid kan niet bepaald worden. Zoals eerder beschreven wordt de permeatiemethode gebruikt. De methode is gebaseerd op penetratie van de component via een permeabel membraan in de stroom van een dragergas. Door het penetreren van de component, wordt de hoeveelheid component met de tijd minder. Het afnemen van de component in het permeatiebuisje resulteert in steeds kleine molfracties. Door dit effect kan de reproduceerbaarheid niet bepaald worden, omdat dit geen betrouwbare resultaten zou geven. Door dit effect, is de 40 ppm standaard gebruikt om de reproduceerbaarheid te bepalen.

Temperatuurafhankelijkheid

De temperatuurafhankelijkheid wordt bepaald om het verband tussen temperatuur en de molfractie van het gegenereerde gas te beschrijven. Bij permeatie is het gewenst om bij een constante temperatuur te meten voor nauwkeurigere bepalingen. Om te kijken of er geen interferentie is, werd een achtergrondmeting met N₂ uitgevoerd. Figuur 17 weergeeft de verkregen spectrum, zoals te zien geeft de spectrum één piek. Dit is een H₂O piek. Om de juiste piekoppervlakten te bepalen wordt de piekoppervlakte van de H₂O piek niet meegenomen.

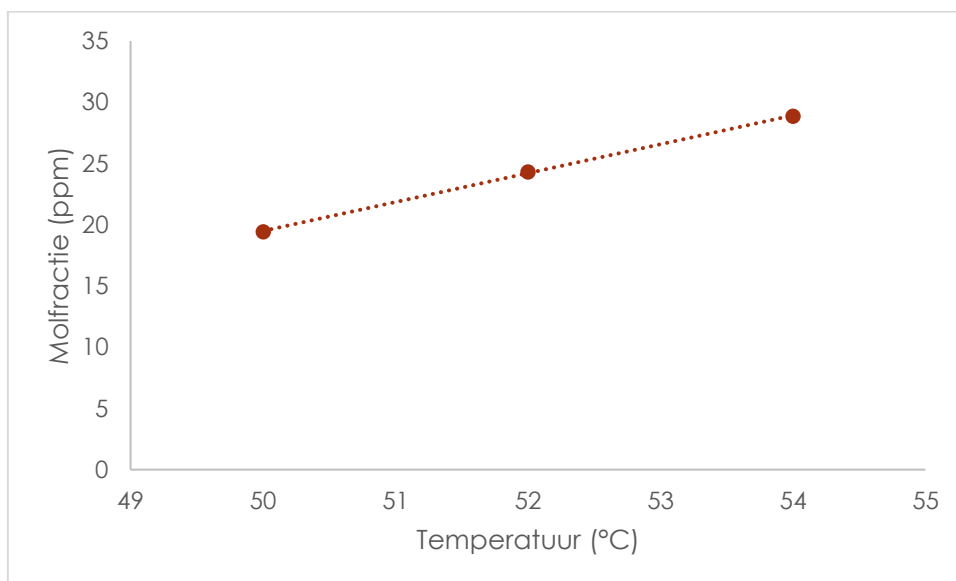


Figuur 21 Achtergrond meting van N₂ voor interferentie bepaling

Tabel 14 weergeeft de verkregen piekoppervlakten zonder de H₂O piek uit figuur 21. De bijbehorende temperaturen staan ernaast weergegeven. Het is duidelijk dat met toenemende temperatuur de molfractie toeneemt. Met deze gegevens is een kalibratielijns opgesteld. Voor een goede fit van de lijn wordt een polynomiaal tweede graad lijn opgesteld, deze staat weergegeven in figuur 22.

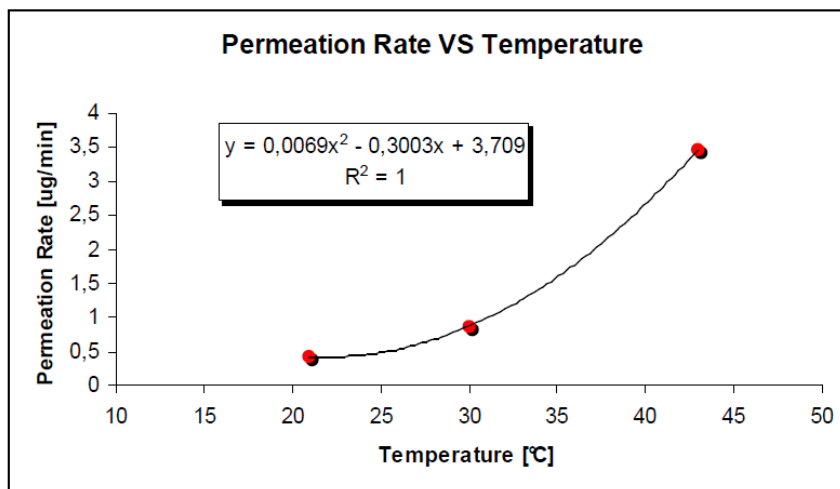
Tabel 14 Gemeten piekoppervlakten bij verschillende temperaturen met CRDS

Datum	Temperatuur (°C)	Piekoppervlakte	Molfractie (ppm)
20-aug	50	1,9E-07	19,43
	52	2,86E-07	24,32
	54	3,71E-07	28,87



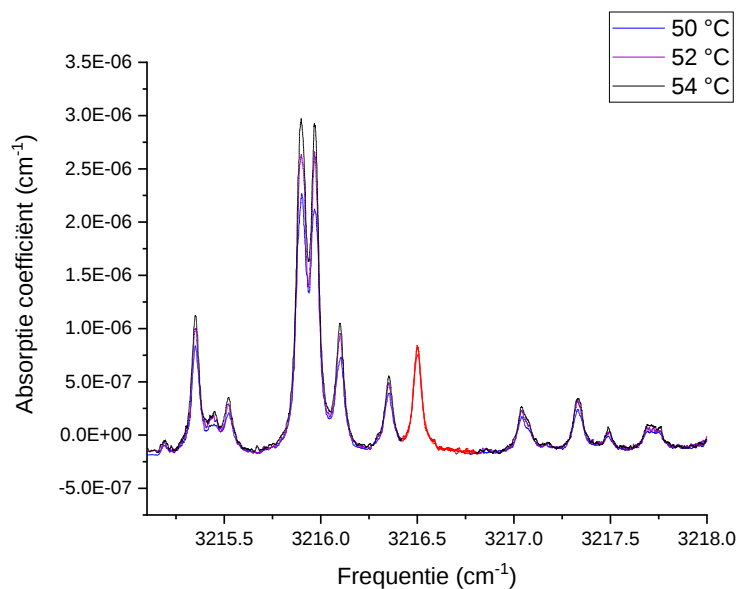
Figuur 22 polynomiaal tweede graad lijn $y = -0,0425x^2 + 6,78x - 213,32$, $r^2=0,9995$, 95%BI, $n=3$

Het verband tussen temperatuur en de molfractie uit figuur 22 lijkt op een lineaire verband. Echter hoort dit een exponentieel verband te zijn. Dit komt omdat het verschil tussen de temperaturen maar 2°C bedraagt. Onderzoek [13] toont het duidelijke polynomiaal verband van temperatuur en de molfractie, het verband staat weergegeven in figuur 23.

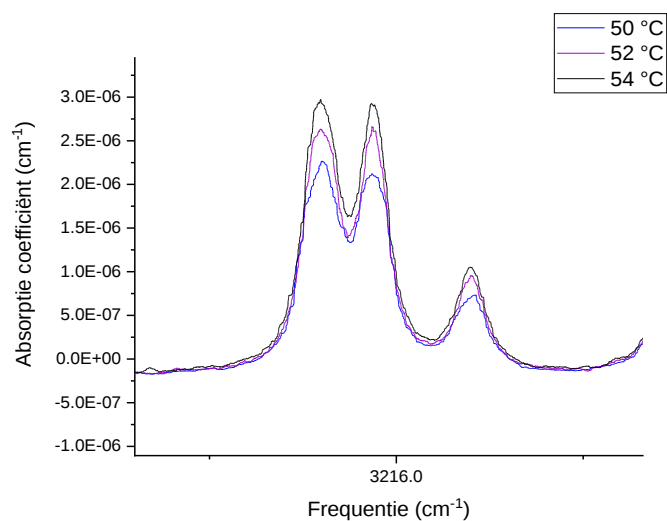


Figuur 23 Referentie afbeelding: Het effect van temperatuur op de molfractie [13]

Dit effect van temperatuur op concentratie is ook te zien in de verkregen spectrum met de CRDS weergegeven in figuur 24. De rode piek staat voor de H_2O piek. Omdat het om kleine temperatuursveranderingen gaat, staat de close-up van het spectrum weergegeven in figuur 25. In dit spectrum is de temperatuurafhankelijkheid zichtbaar.



Figuur 24 Verkregen spectrum met de CRDS voor bepaling temperatuurafhankelijkheid



Figuur 25 Close-up van de verkregen spectrum voor bepaling temperatuur afhankelijkheid

Vanwege de temperatuur afhankelijkheid is het gewenst om bij een constante temperatuur te meten. Zoals figuur 25 weergeeft worden de pieken smaller en beter naarmate de temperatuur stijgt. Hierdoor werd er besloten om bij een temperatuur van 60°C de metingen uit te voeren.

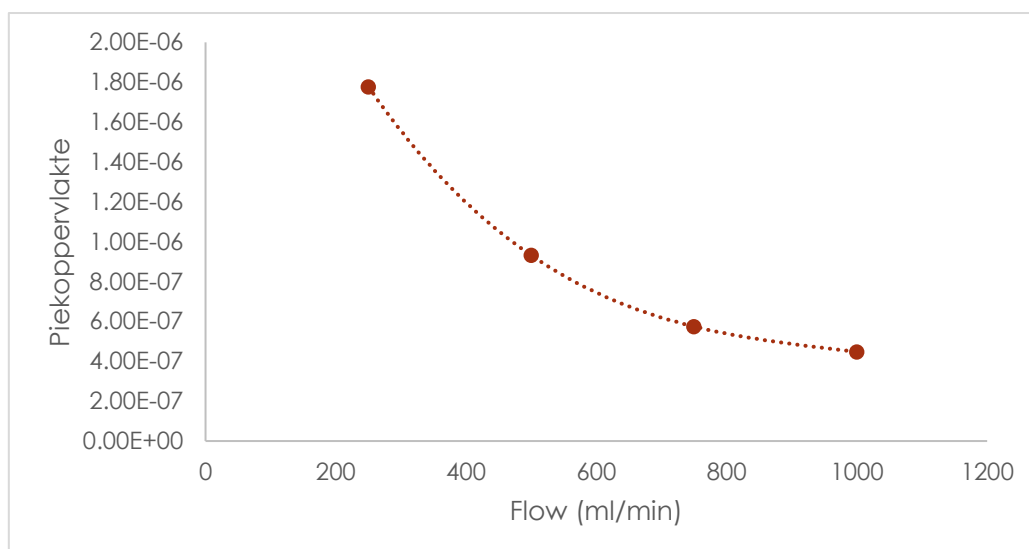
Flowafhankelijkheid

Het verhogen van flow betekent het verlagen van de molfractie, om dit effect aan te tonen werd de flow gevarieerd om zo het verband tussen flow en de molfractie te beschrijven. De meetgegevens van de flowafhankelijkheid bepaling staan weergegeven in tabel 15.

Tabel 15 Meetgegevens verkregen met de CRDS bij flowafhankelijkheid bepaling

Temperatuur	Flow (ml/min)	Piekoppervlakte	Molfractie (ppm)
60	250	1,78E-06	87,33
60	500	9,31E-07	45,07
60	750	5,75E-07	27,23
60	1000	4,47E-07	20,86

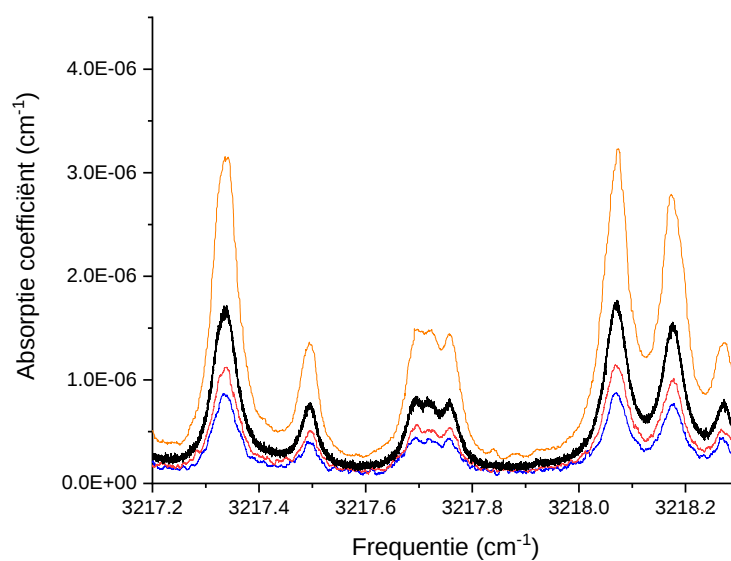
Als de piekoppervlakten uitgezet wordt tegen de flow, kan het verband beschreven worden door een polynomiaal derde graad trendlijn. Figuur 26 beschrijft de relatie tussen de molfractie en de flow.



Figuur 26 Polynomiaal derdegraads trendlijn; $y = -3E-15x^3 + 8E-12x^2 - 8E-09x + 3E-06$, $r^2=1$, 95% BI, $n=4$

Het variëren van de flow wordt toegepast wanneer er verschillende molfracties verkregen willen worden. Om lagere molfracties te verkrijgen wordt meestal een hogere flow gebruikt.

De bijbehorende CRDS spectrum staat weergegeven in figuur 27. Het spectrum laat duidelijk zien dat bij een lagere flow de molfractie hoger is.



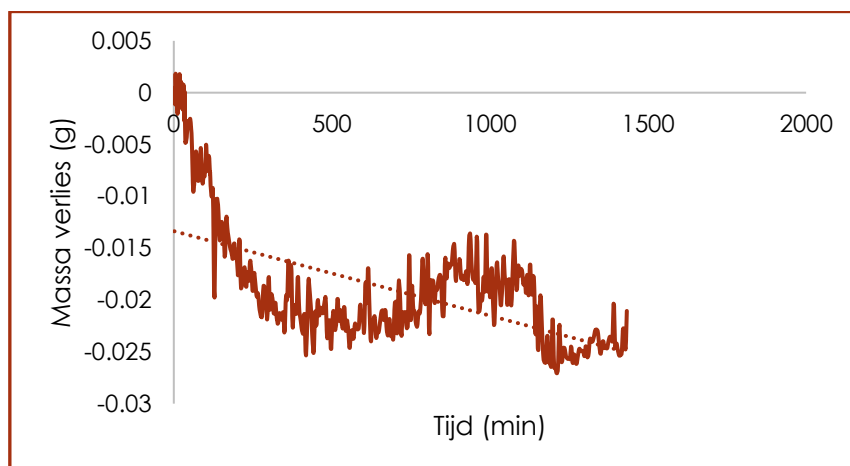
Figuur 27 CRDS spectrum van de bepaling van flowafhankelijkheid

Responstijd

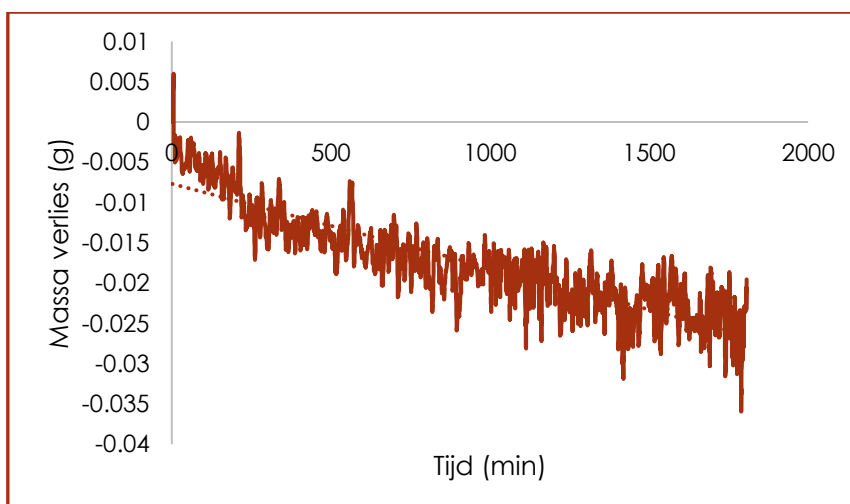
Met de responstijd wordt bedoeld de tijd die nodig is voor de MSB om stabiel te worden na het veranderen van een permeatiebuis of temperatuur.

Permeatiebuis

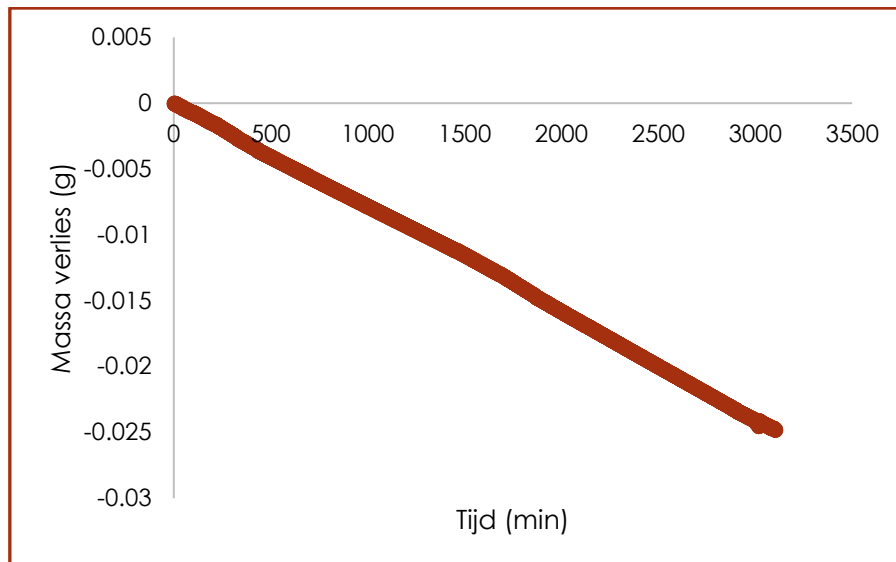
Na het ophangen van de permeatiebuis met NH_3 heeft het ± 4 dagen geduurd totdat de metingen stabiel werden. Figuur 28, 29 en 30 tonen de permeatiesnelheden nadat de permeatiebuis geplaatst werd. De eerste dag heeft de balans gedurende periode van 25 uur gemeten, zoals figuur 28 weergeeft is de permeatiesnelheid zeer onstabiel. Dit kan veroorzaakt worden, doordat het evenwicht zich nog moet instellen. Zoals eerder beschreven, kan de balans verkeerde waarde aangeven wanneer het evenwicht zich niet ingesteld heeft. Figuur 29 weergeeft de daaropvolgende dag, de balans heeft gedurende 29 uur gemeten. Dit figuur laat zien, dat de permeatiesnelheid steeds stabiel wordt als laatst weergeeft figuur 30 een meting wat gedurende een periode van 50 uur gemeten heeft en stabiel is. Na ongeveer 4 dagen is de meting stabiel. Dit geldt niet voor alle componenten, het kan voorkomen dat de responstijd soms langer dan één week is. Dit hangt per component af.



Figuur 28 Responstijd meting gedurende 25 uur op 16 Augustus



Figuur 29 Responstijd meting gedurende 29 uur op 16/17 Augustus



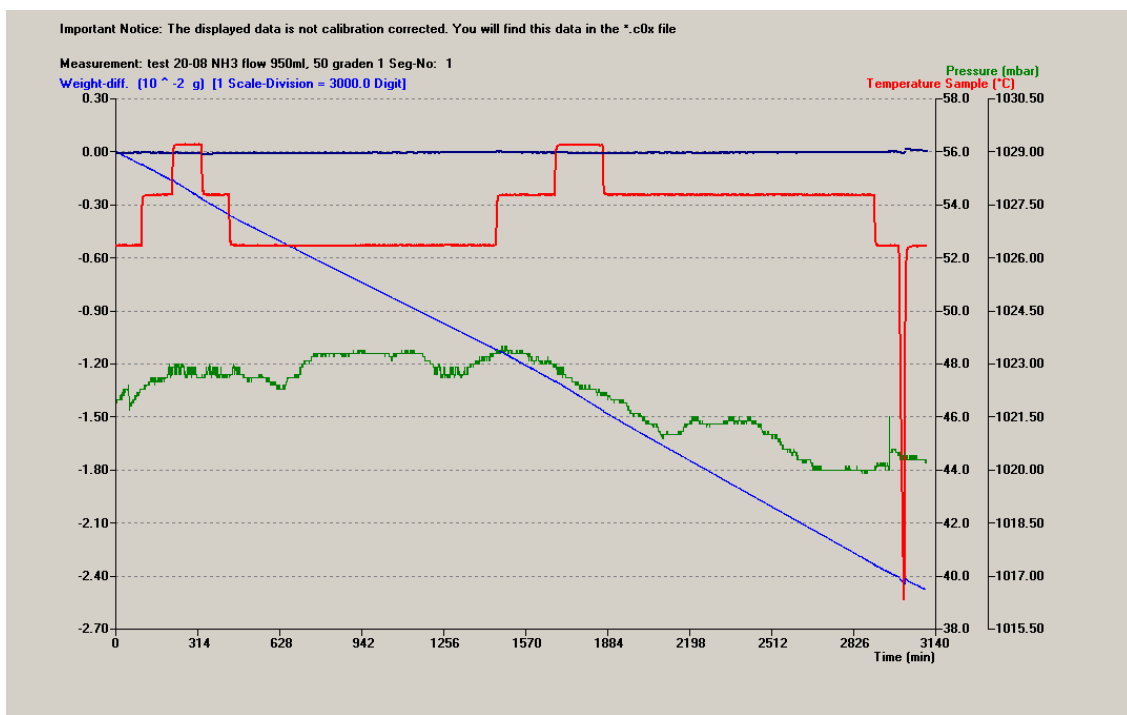
Figuur 30 Responstijd meting gedurende 50 uur op 20 Augustus

Temperatuur

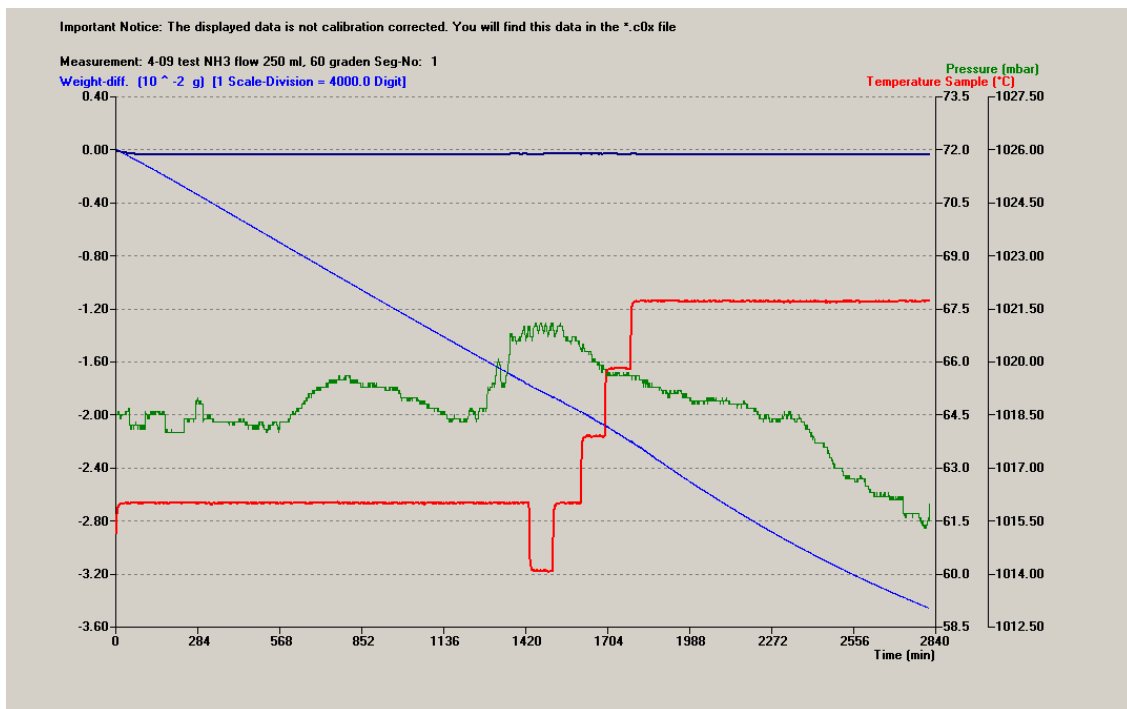
De responstijd na het veranderen van de temperatuur werd bijgehouden door gebruik van een stopwatch. De tijd die nodig was voor de balans om stabiel te worden na het veranderen van de temperatuur met het waterbad bedroeg ± 6 minuten, dit geldt bij een temperatuursverandering van 2°C .

Stabiliteit

De stabiliteit van de balans werd bepaald door te kijken naar hoe stabiel de metingen waren zonder enige verstoringen te vertonen. Figuur 31 en 32 weergeeft een langdurige stabiliteit van de MSB namelijk, een periode van 52 uur en 47 uur zonder verstoringen.

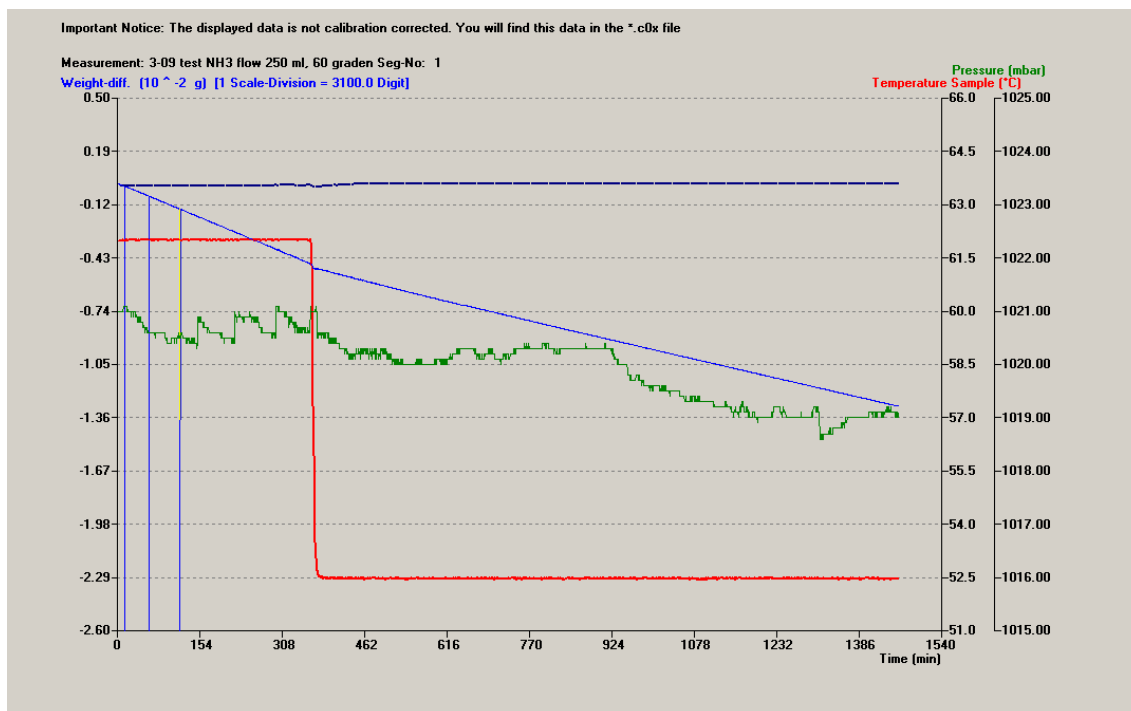


Figuur 31 Stabiliteit meting gedurende 52 uur met NH3 permeatiebuis op 20 Augustus



Figuur 32 Stabiliteit meting gedurende 47 uur met NH₃ permeatiebuis op 4 September

Naast de langdurige stabiliteit waren er metingen die al na korte tijd verstoringen kregen. Figuur 33 laat de korte stabiliteit meting van de MSB zien. Zoals figuur 33 weergeeft had de meting al na enkele minuten verstoring. Daaropvolgend nog twee verstoringen. Deze verstoringen kunnen veroorzaakt worden door invloeden van buitenaf. Vanwege de grote gevoeligheid van de balans, kon er al verstoringen optreden wanneer er te dicht op de balans gestaan of gelopen werd. Daarnaast wanneer de opstelling aangeraakt werd tijdens de metingen, kon er al direct een verstoord signaal vernomen worden. Andere verklaring kan zijn dat de twee massa stukjes die het Buoyancy effect elimineren af en toe niet juist op hun plek liggen, waardoor de balans verkeerde waarde aangeeft.



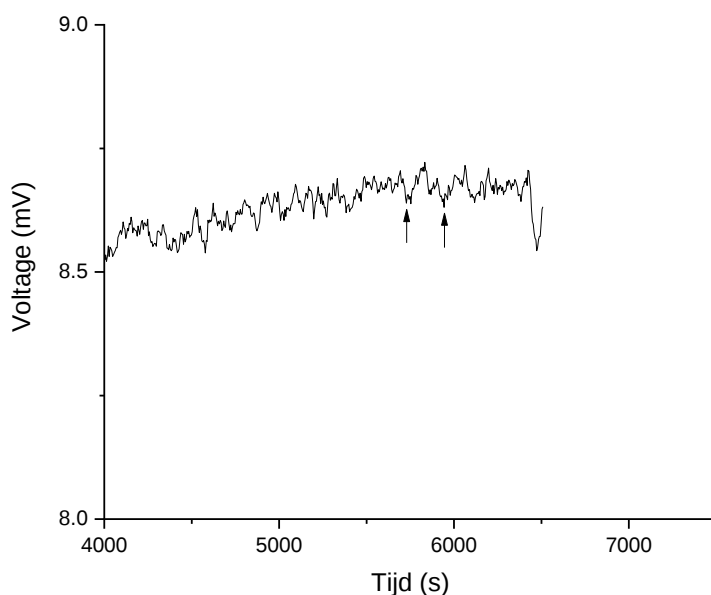
Figuur 33 Stabiliteit meting gedurende 23 uur met NH₃ permeatiebuis op 3 September

5.1.2 SO₂

Bij de validatie met SO₂ werd er gekeken naar de herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid en de resultaten verkregen met de MSB werden vergeleken met de resultaten verkregen met de fluorescentie SO₂ analyzer.

Herhaalbaarheid

Voor het bepalen van herhaalbaarheid, werd de 2 ppm standaard gebruikt. Er werd op twee verschillende dagen gemeten. De meetresultaten staan weergegeven in tabel 17 en 18. De voltage van een meting werd bepaald door het gemiddelde van de meting te bepalen. Figuur 34 toont een meting van de 2 ppm standaard op 26 September. Om het gemiddelde van een meting te berekenen wordt er een stuk uit het spectrum genomen waar de meting het stabielst is. De pijltjes in het figuur geven aan waartussen de gemiddelde van de meting bepaald is. Met de software volgt een data-analyse waaruit onder andere de gemiddelde berekend wordt. Tabel 16 laat de meetresultaten van de data-analyse zien behorende bij de 2 ppm standaard meting.



Figuur 34 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September

Tabel 16 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 26 September

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	44	8.6738	0.02255	381.64705	8.63078	8.6709	8.72186

De overige spectra van de standaarden staan weergegeven in bijlage A4 en A5.

Vervolgens werd de RSD berekend.

De RSD bedroeg voor de meetresultaten op 26 september, 2,18%. Dit is redelijk hoog, dit kan door enkele oorzaken komen. Het is bekend dat de methode bij de SO₂ analyzer interferenties kan bevatten van andere gassen die fluoresceren. Gassen die op een vergelijkbare manier als SO₂ fluoresceren bij blootstelling aan UV-licht zijn koolwaterstoffen of polynucleaire aromaten. De andere oorzaak kan zijn dat er interferentie van waterdampen plaatsvindt. De stabiliteit van de meting is van groot belang om nauwkeurige meetwaarden te verkrijgen, spectra in bijlage A2 en A3 laten zien dat de meting niet altijd stabiel loopt. Dit kan het verschil tussen de meetwaarden verklaren.

Tabel 17 Meetresultaten voor het bepalen van herhaalbaarheid met 2 ppm standaard op 26 september

Datum	Flow (ml/min)	Voltage
26-sep	750	8,67
	750	9,13
	750	9,12
	750	9,12
	750	9,08
Standaarddeviatie		0,1969
Gemiddelde		9,024

De standaard op 27 september heeft een RSD van 0,60%. Dit is lager dan de RSD op de voorafgaande dag. Op dag één werd er vijfmaal gemeten en op dag twee werd er driemaal gemeten.

Tabel 18 Meetresultaten voor het bepalen van herhaalbaarheid met 2 ppm standaard op 27 september

Datum	Flow (ml/min)	Voltage
27-sep	750	9,1125
	750	9,09269
	750	9,19598
Standaarddeviatie		0,0548
Gemiddelde		9,134

Voor het bepalen van de MSB herhaalbaarheid werden de meetgegevens uit tabel 19 gebruikt. De meting werd uitgevoerd bij 36 °C en bij een flow van 750 ml/min. Met behulp van vergelijking (4.1) is de RSD berekend. De RSD voor de herhaalbaarheid van de MSB bedraagt 1,44%. Zoals de tabel laat zien kan er al enig verschil tussen de meetwaarden geobserveerd worden. Dit kan verklaard worden door de eerder beschreven oorzaken, onder andere het fluoresceren van andere gassen op vergelijkbare manier als SO₂. Daarnaast als er naar de spectra gekeken wordt in bijlage A4, zijn sommige spectra niet heel stabiel dit kan een verstoring geven in de meting en daardoor het verschil in de meetwaarden verklaren.

Tabel 19 Meetresultaten voor het bepalen van herhaalbaarheid met de MSB bij 36 °C en flow van 750 ml/min

Datum	Temperatuur (°C)	Flow (ml/min)	Voltage (mV)
20-sep	36	750	8,024
	36	750	7,840
	36	750	8,126
Standaarddeviatie			0,1449
Gemiddelde			7,997

Reproduceerbaarheid

De reproduceerbaarheid werd bepaald en had een RSD van 1,79%. Daarnaast is het betrouwbaarheidsinterval berekend. De gegevens uit tabellen 17 en 18 werden gebruikt voor de bepaling van reproduceerbaarheid. Tabel 20 weergeeft de gegevens voor het berekenen van het betrouwbaarheidsinterval. De ondergrens is 8,663 mV en de bovengrens 9,468 mV. Als er naar de gemeten waarde wordt gekeken in tabel 17 en 18, dan is er te zien dat alle waarden binnen dit

betrouwbaarheidsinterval vallen. Ondanks de hogere RSD%, vallen de meetwaarden binnen de 95% betrouwbaarheidsinterval en ligt de RSD onder de limit van 3%.

Tabel 20 Gegevens gebruikt voor bepaling van reproduceerbaarheid van de 2 ppm standaard

Standaard (2 ppm)	
Gemiddelde	9,065
Standaarddeviatie	0,1619
RSD%	1,79
Betrouwbaarheidsinterval	95%
Ondergrens	8,663
Bovengrens	9,468

Lineariteit

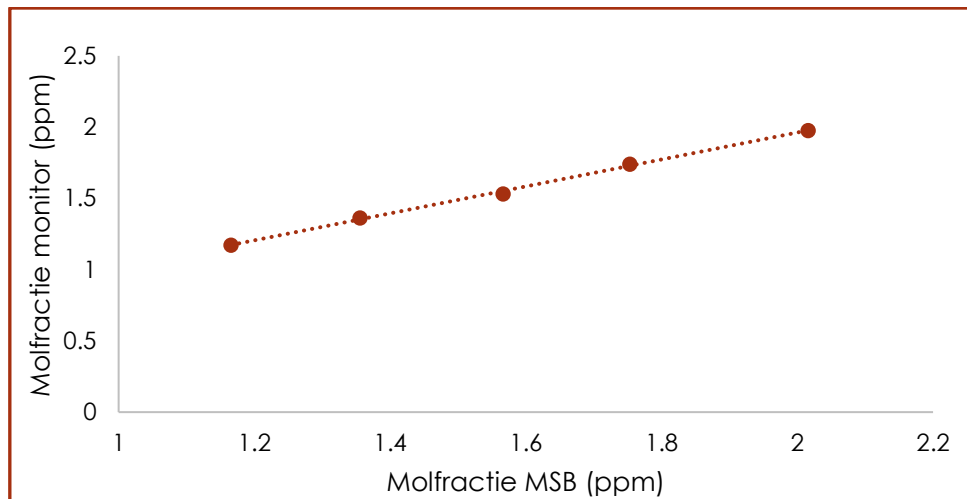
Om de juistheid te bepalen worden de experimentele molfracties uitgezet tegen de theoretische molfracties. De molfracties van de MSB worden beschouwd als de theoretische molfracties, terwijl de molfracties van de fluorescentie analyzer beschouwd worden als de experimentele molfracties. De molfracties van de MSB werden berekend met behulp van de verkregen permeatiesnelheden. Hiervoor zijn vergelijkingen (2.2) en (2.3) gebruikt. De molfracties van de fluorescentie analyzer werden berekend met vergelijking (4.3). De monitor gaf een voltage aan, met de voltage en de vergelijking kon de molfractie berekend worden.

De meetresultaten met de berekende molfracties staan samengevat in tabel 21.

Tabel 21 Meetresultaten verkregen door MSB en fluorescentie analyzer voor bepaling lineariteit

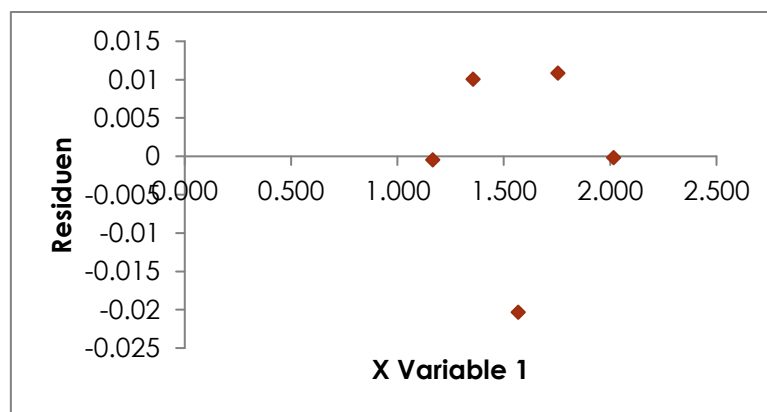
Temperatuur (°C)	Voltage (mV)	Voltage N ₂ (mV)	Molfractie MSB (ppm)	Molfractie monitor (ppm)
30	5,33	0,04468	1,165	1,172
32	6,20	0,04468	1,356	1,363
34	6,97	0,04468	1,566	1,532
36	7,91	0,04468	1,753	1,740
38	9,00	0,04468	2,016	1,977

De molfractie verkregen met de monitor werd uitgezet tegen de molfractie verkregen met MSB. Figuur 35 weergeeft de verkregen trendlijn.



Figuur 35 Kalibratielij $y = 0.9458x (\pm 0.02186) + 0.07049 (\pm 0.03495)$, $r^2=0,9984$, 95% BI, $n=5$

Zoals eerder beschreven is een lijn lineair als de lijn aan twee voorwaarden voldoet. Namelijk, het moet een R^2 hebben tussen de 0,950 en 0,999 en de punten moeten willekeurig verdeeld zijn. Zoals figuur 35 laat zien, heeft de lijn een r^2 van 0,9984, dus aan de eerste voorwaarde voldoet de kalibratielij. Daarnaast laat figuur 36 de residuenplot van de lijn zien, de punten zijn willekeurig verdeeld, de lijn voldoet ook aan de tweede voorwaarde. Er kan vanuit worden gegaan dat het een lineair verband betreft en de meetresultaten betrouwbaar zijn.



Figuur 36 Residuenplot van de verkregen kalibratielij met molfracties van de MSB en de SO_2 analyzer

Als er gekeken wordt naar de resultaten van de validatie kan er vernomen worden dat de validatie voltooid is. De herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid zitten onder de limit van 3%. Nadat de validatie voltooid is, is er gemeten in een van de toepassingsgebieden van de MSB. De volgende paragraaf zal de resultaten van het toepassingsgebied met HF bespreken.

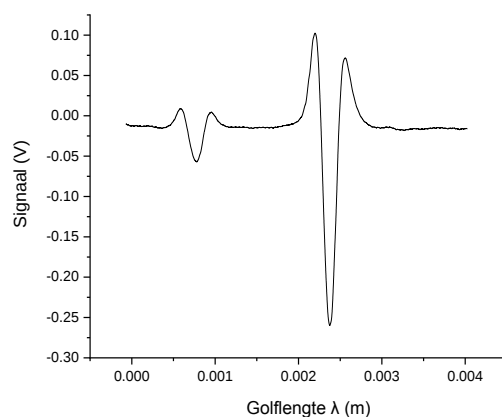
5.2 Toepassingsgebied

Nadat de validatie voltooid is met de CRDS en de fluorescentie SO_2 analyzer wordt HF in stikstof geanalyseerd. Dit is een toepassingsgebied van de MSB. Zoals eerder beschreven wordt dit ingezet voor de bereiding van lage concentraties HF in stikstof. De analyse wordt uitgevoerd met de MSB gekoppeld aan DAS-WMS. De lineariteit van de DAS-WMS-respons zal worden beschreven waarmee de verkregen kalibratielijn wordt gebruikt voor het toekennen van een onbekende molfractie HF aan cilinder.

5.2.1 HF

Lineariteit

Voor het bepalen van de lineariteit van het DAS-WMS respons werd de amplitude uitgezet tegen de verkregen molfracties van de MSB. De amplitude werd berekend door de hoogste waarde van de piek in figuur 37 min de laagste waarde van de piek te doen. Dit werd bij verschillende flow waarden gedaan. De overige spectra staan weergegeven in bijlage A.5 samen met de plots van de permeatiesnelheid verkregen met MSB. In tabel 22 staan de meetresultaten samengevat samen met de berekende amplitude en bijbehorende molfractie.

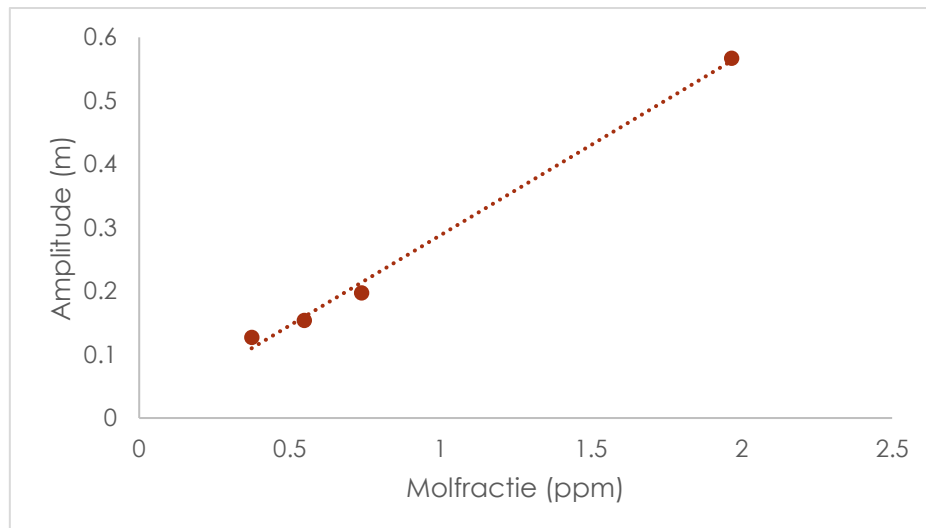


Figuur 37 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS bij een temperatuur van 49 graden Celsius en flow van 250 ml/min

Tabel 22 Meetresultaten verkregen met DAS-WMS en bijbehorende molfracties verkregen met MSB

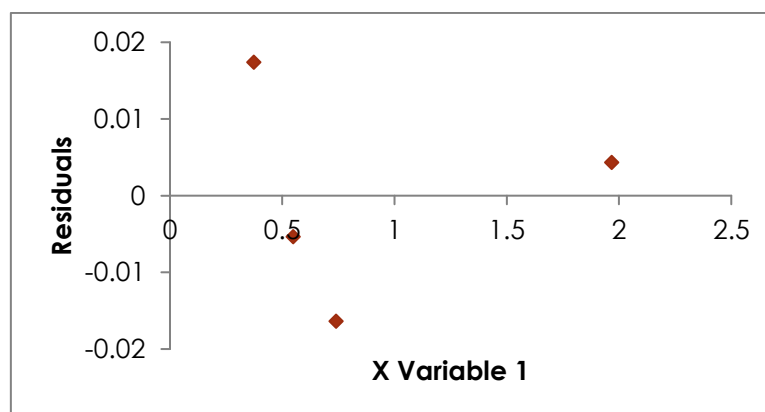
Flow (ml/min)	Maximum piek	Minimum piek	Amplitude (m)	Molfractie MSB (ppm)
250	0,1645	-0,4027	0,5672	1,967
600	0,04691	-0,1505	0,1974	0,7386
800	0,03391	-0,1202	0,1541	0,5477
1000	0,02417	-0,1031	0,1273	0,3731

Wanneer de amplitude uitgezet wordt tegen de molfractie van de MSB, wordt figuur 38 verkregen.



Figuur 38 Amplitude uitgezet tegen concentratie met $y = 0,2843x (\pm 0,01404) + 0,003794 (\pm 0,01547)$, $r^2=0,9951$, 95% BI, $n=4$

Voordat de molfractie van de cilinder berekend gaat worden met de formule uit de kalibratielijn, moet er gecontroleerd worden of het een lineair verband is. Dezelfde voorwaarden als beschreven hiervoor gelden, de R^2 is 0,9951 en de punten liggen willekeurig verdeeld volgens de residuenplot in figuur 25. De lijn kan als lineair beschouwd worden, omdat het aan beide voorwaarden voldoet.



Figuur 39 Residu plot van de kalibratielijn

Vervolgens kan er met de formule de onbekende molfractie van de cilinder bepaald worden. De cilinder is driemaal gemeten. De meetgegevens staan samengevat in tabel 23 en de spectra weergegeven in bijlage A.6. De onbekende concentraties bedragen 1,599 ppm, 1,648 ppm en 1,750 ppm. De standaarddeviatie van de metingen is 0,07704, dit is wat aan de hogere kant. Dit kan verklaard worden doordat er contaminatie van voorafgaande metingen plaatsvindt. Vanwege de zeer plakkerige eigenschap van HF, kunnen overgebleven deeltjes van de meting ervoor de meting vervuilen. Zoals tabel 23 laat zien, wordt de molfractie van de component steeds hoger na elke meting.

Tabel 33 Meetresultaten van de cilinder verkregen met DAS-WMS en bijbehorende berekende molfractie

Meting	Maximum piek	Minimum piek	Amplitude	Molfractie berekend (ppm)
1	0,1302	-0,3284	0,4585	1,599
2	0,13516	-0,3370	0,4722	1,648
3	0,14566	-0,3557	0,5013	1,750

Het meten van componenten in het toepassingsgebied van de MSB moet verder ontwikkeld worden. De verkregen resultaten met HF zijn nog niet optimaal en de metingen hebben een hogere standaarddeviatie. Ondanks de hoge standaarddeviatie valt de RSD van de metingen, namelijk 4,62% onder de limit van de maximale hoeveelheid HF in biomethaan ;10%.

6 Conclusies & Aanbevelingen

6.1 Conclusie

Het doel van het onderzoek was om een validatie uit te voeren van een bestaande magnetische suspensie balans methode. Bij de validatie werd er gekeken naar de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van de methode, de responstijd na het vervangen van een permeatiebuis of het veranderen van de temperatuur en ten slotte de stabiliteit van de meting. Daarnaast was het subdoel om in het toepassingsgebied van de MSB een onbekende molfractie van HF in N₂ te bepalen.

De validatie werd uitgevoerd met NH₃ en SO₂. De herhaalbaarheid van de methode wat gevalideerd was met NH₃ had een RSD-waarde van 0,48%, 0,15% en 0,82%. De herhaalbaarheid met SO₂ een RSD-waarde van 0,60% en 2,18%. Deze waarden liggen onder het toegestane limit <3%. De reproduceerbaarheid van NH₃ had een RSD van 2,99% en van SO₂ 1,79%. Beide RSD waarden liggen onder de limit van 3%. De responstijd na het vervangen van een permeatiebuis duurde gemiddelde ±4 dagen voor beide componenten. De responstijd na het veranderen van temperatuur bedroeg ±6 minuten. Uitgaande van de resultaten kan er geconcludeerd worden dat de validatie voltooid is. De MSB kan worden toegepast voor analyses.

In het toepassingsgebied van de MSB ging het om het bepalen van een onbekende concentratie HF in een onverdunde cilinder. De bepaalde concentraties waren 1.599 ppm, 1.648 ppm, 1.750 ppm. De RSD waarde van de metingen was 4.62%, deze RSD waarde valt onder de limit van de maximale toegestane hoeveelheid HF in biomethaan <10%.

6.2 Aanbevelingen

Voor verdere onderzoek wordt het aanbevolen om de balans elke dag te kalibreren voor gebruik. Dit kan schommelingen in de waarden verminderen. Het elke dag kalibreren is noodzakelijk omdat de balans heel erg gevoelig is voor factoren van buitenaf. Temperatuursveranderingen en drukveranderingen op het lab, kunnen al resulteren in verkeerde waarden afgeven van de balans. De kalibratie wordt eenvoudig via de Rubotherm software gedaan.

Daarnaast wordt het aanbevolen om de massastukjes die zich in de balans bevinden te controleren. Het kan voorkomen dat de massastukjes niet goed op hun plek liggen, waardoor de aangegeven massa op de balans niet stabiel wordt. Dit resulteert weer in zeer onstabiele meting en enorme deviatie tussen de meetwaarden. Wanneer dit probleem zich voortdoet, wordt er aanbevolen om via de software de massastukjes langzaam op en neer te laten gaan, totdat ze weer hun juiste positie hebben aangenomen.

Andere aanbeveling is om een werkblad onder de magnetische suspensie balans te leggen. Dit wordt aanbevolen, omdat de balans zoals eerder beschreven gevoelig is en zelfs door trillingen wanneer er voorbij gelopen wordt beïnvloed kan worden.

Na het veranderen van de permeatiebuis wordt er aanbevolen dat de magnetische suspensie balans ten minste drie dagen tot één week stabiliseren moet om nauwkeurigere resultaten te verkrijgen. Het kan voorkomen dat het meer dan één week stabiliseren moet. Geef de magnetische suspensie balans alle tijd hiervoor.

Ten slotte wordt er aanbevolen om de permeatiebuizen direct in gebruik te nemen. In dit onderzoek werden de permeatiebuizen drie maanden in de koeling gelegd, na het eruit halen en het in gebruik willen nemen van de permeatiebuizen, was er al corrosie aan het materiaal te zien. Wanneer de

permeatiebuizen niet gelijk in gebruik genomen gaan worden, wordt er aanbevolen om deze echter niet in de koeling te plaatsen, maar in te vriezen.

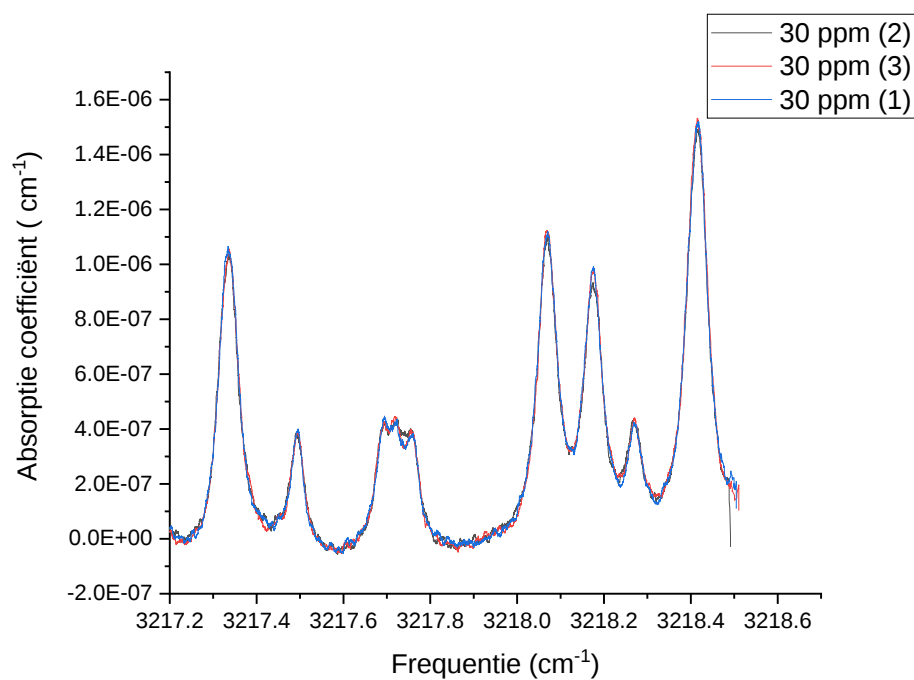
Referenties

- [1] C. Plombin, "Biogas as Vehicle Fuel," Stockholm Environment and Health Administration, Stockholm, Zweden, 2003.
- [2] D. P. a. S. Ahmed, "Biogas impurities and cleanup for fuel cells," Argonne National Laboratory , 13 Juni 2012. [Online]. Available: https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/june2012_biogas_workshop_ahmed.pdf. [Geopend 21 Juni 2018].
- [3] Dutch metrology institute, VSL, [Online]. Available: <https://www.vsl.nl/>. [Geopend 9 11 2018].
- [4] N.-E.-I. 6144, "Gas analysis-preparation of calibration gas mixtures-static volumetric method," NEN-EN-ISO 6144, 2006.
- [5] VSL, "Instructie vervaardiging gasmengsels," VSL, Delft, 2015.
- [6] VSL, "GGL-00 instruction gas generation lab," VSL, Delft, 2014.
- [7] I. 6142-1, "Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures-part 1: Gravimetric method for Class 1 mixtures," International standard, Zwitserlan, 2015.
- [8] I. 6145-8, "Gas analysis , Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods, part 8; Diffusion method," ISO, Zwitserland, 2005.
- [9] ISO-6145-10, "Gas analysis-preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods part 10: Permeation Method," International Standard, Zwitserland, 2002.
- [10] I. 6145-9, "Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods, part 9; Saturation method," ISO, Zwitserland, 2001.
- [11] I. 6145-4, "Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods; part 4: Continuous syringe injection method," ISO, Zwitserland, 2004.
- [12] W. P. Th. Gast, "A new magnetic suspension coupling for microbalances," a ZfS-GZB Gesellschaft für Znnovationsforschung und Beratung mbH, Znstitut für Me/C und Regelungstechnik der Technischen Universitit, Berlijn, 1993.
- [13] T. Gast, "Development of the magnetic suspension balance," Institut for Mess- und Regelungstechnik, Berlin, 1986.
- [14] M. R. Y.Qin, "Use of a magnetic suspension microbalance to measure organic vapor sorption for evaluating the impact of polymer converting process," Ontario, Canada, 2007.
- [15] A. Demichelis, "Generation of trace-NO2-mixtures via permeation," N.M.I. , 2008.
- [16] Rubotherm, "Magnetic suspension balance manual," Rubotherm, 2009.
- [17] N. G. M. A. S. David Williams, "Electricity and magnetism," *Elsevier*, 2011.
- [18] C. Z. P. W. C. C. a. L. C. Shuqi Zheng, "Effects of temperature on the hydrogen permeation behaviours of L360NCS Pipeline Steel in 1Mpa H2S environments," Beijing, 2013.
- [19] M. L. A. V. P. R. J. D. a. K. V. Mohamad G. Ghosn, "Effects of temperature on permeation of low density lipoprotein particles through human Carotid Artery Tissues," Weinheim, 2009.

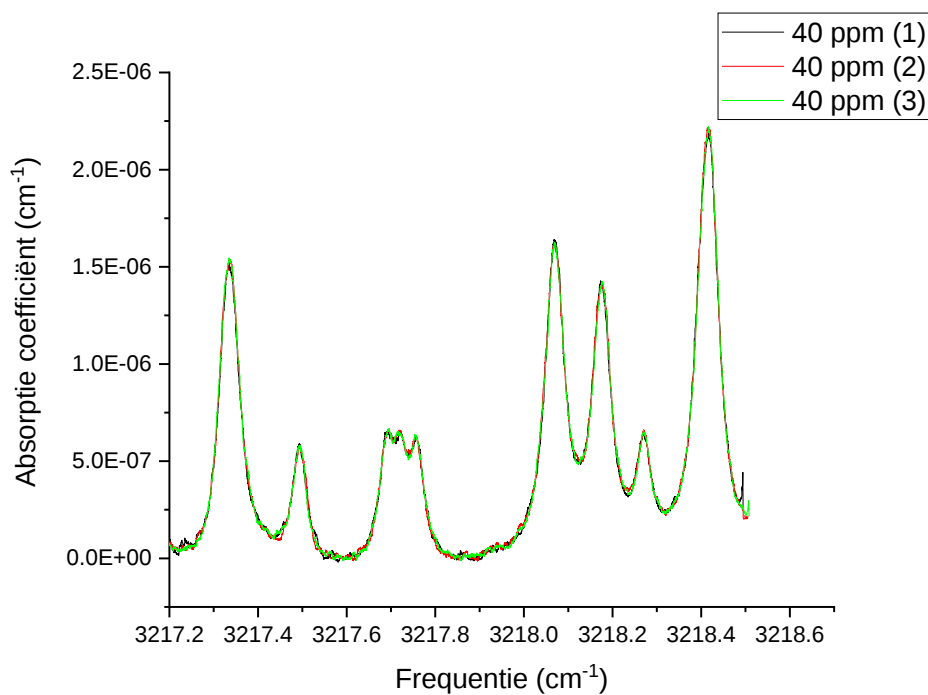
- [20] B. Pascale, "Preparation of SI traceable calibration gases by gravimetric measurement of a permeation process," Rubotherm, 2015.
- [21] D. o. Physics, "Direct absorption and wavelength modulation spectroscopy-detection of CO₂," Umea University, Zweden, 2013.
- [22] O. W. a. V. E. Alexander Klein, "Rapid time-division multiplexed, direct absorption-and wavelength modulation-spectroscopy," Duitsland, 2014.
- [23] E. M. Jim Larsson, "Absorption spectroscopy," LUND, department of Physics, Zweden, 2014.
- [24] G. P. G. R. A. S. Anna Chiara De Luca, "Detection of HCl and HF by TTFMS and WMS," Elsevier B.V., Napoli, 2005.
- [25] "Life Science Trace Gas Facility & Trace Gas Research Group," Radboud University, [Online]. Available: <https://www.ru.nl/tracegasfacility/research/spectroscopic/wavelength/>. [Geopend 25 Oktober 2018].
- [26] P. M. V. H. J. B. Y. Chen, "Near infrared cavity ring-down spectroscopy for isotopic analyses," Elsevier Ltd, 2014.
- [27] S. Persijn, "Description of the OPO-based CRDS facility and instructions for its use for specific gases," VSL dutch metrology institute, Delft, 2018.
- [28] E. s.a, "UV Fluorescent sulfur dioxide analyzer," Environnement s.a, [Online]. Available: http://www.avensysolutions.com/data_AS/File/Solutions/ESA/AF22e_SO2_analyzer_e-Series_EN_1116-min.pdf. [Geopend 25 Oktober 2018].
- [29] L. E. J. Mohn, "Determination of Sulphur Dioxide by Pulsed UV-Fluorescence," Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), Dübendorf.

A Bijlagen

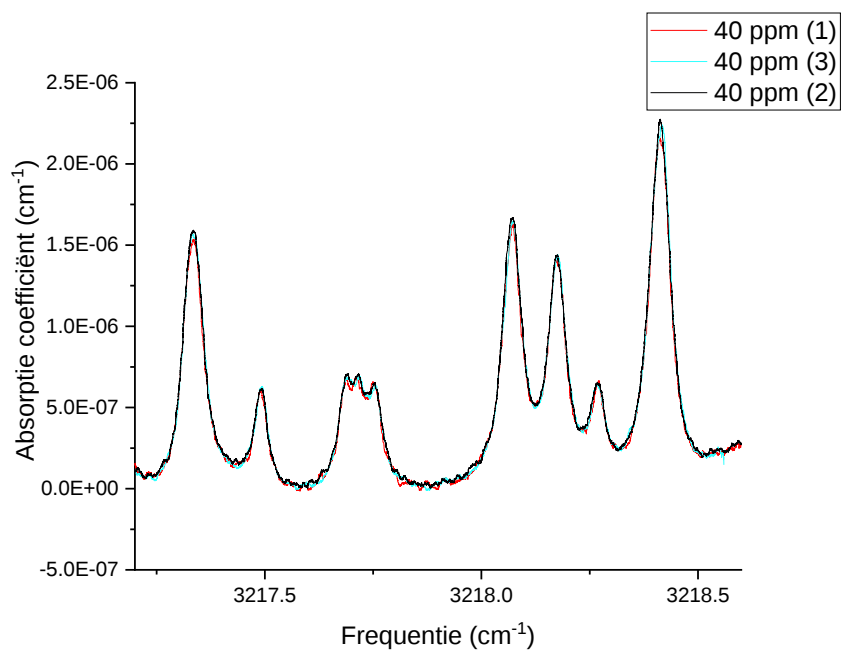
A.1 Bijlage CRDS-spectra herhaalbaarheid van de NH_3 standaarden



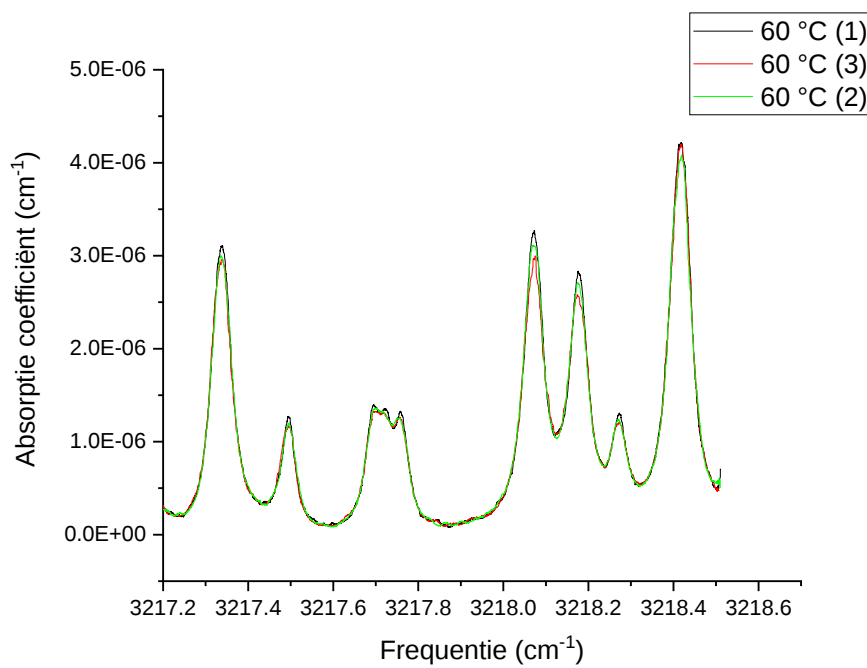
Figuur 40 CRDS spectrum van de 30 ppm standaard voor bepaling herhaalbaarheid



Figuur 41 CRDS spectrum van de 40 ppm standaard voor bepaling herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid

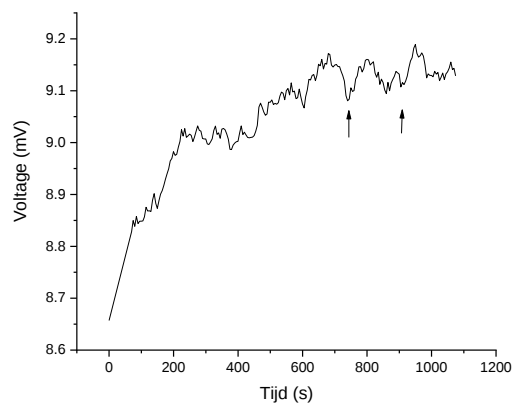


Figuur 42 CRDS spectrum van de 40 ppm standaard voor bepaling reproduceerbaarheid



Figuur 43 CRDS spectrum van de meting met MSB bij 60 graden Celsius en flow van 250 ml/min voor bepaling herhaalbaarheid

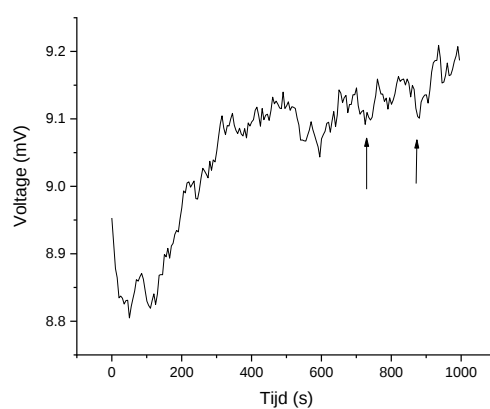
A.2 Bijlage spectra bepaling herhaalbaarheid SO_2 standaard 2 ppm 26 September



Figuur 44 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 2

Tabel 24 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 26 September meting 2

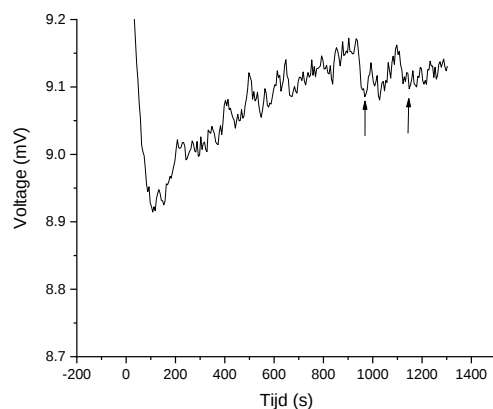
	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	25	9.12684	0.02456	228.17095	9.08061	9.12861	9.16051



Figuur 45 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 3

Tabel 25 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 26 September meting 3

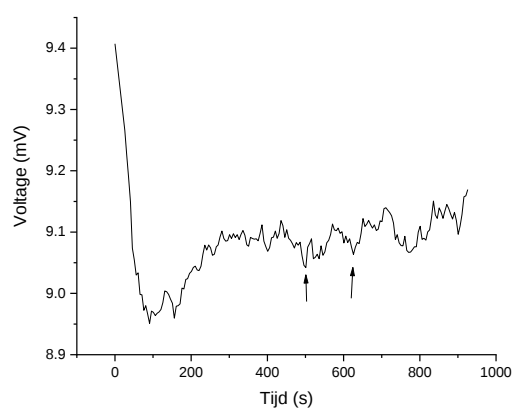
	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	14	9.12227	0.0199	127.71181	9.09179	9.12368	9.15919



Figuur 46 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 4

Tabel 26 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 26 September meting 4

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	31	9.11871	0.0203	282.67991	9.08061	9.11316	9.16215

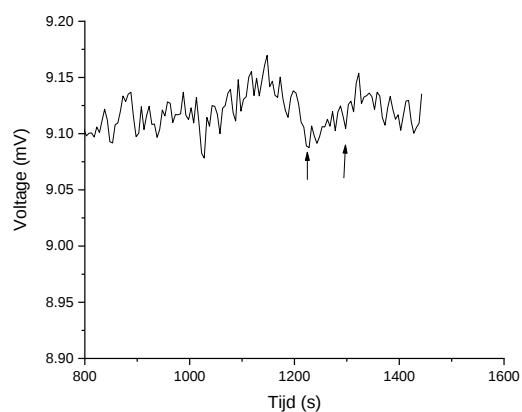


Figuur 47 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 5

Tabel 27 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 26 September meting 5

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	26	9.08106	0.0182	236.10759	9.04213	9.08241	9.11316

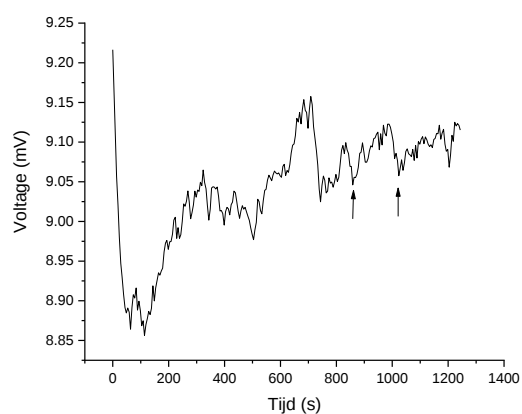
A.3 Bijlage spectra bepaling herhaalbaarheid SO_2 standaard 2 ppm 27 September



Figuur 48 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 27 September meting 1

Tabel 28 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 27 September meting 1

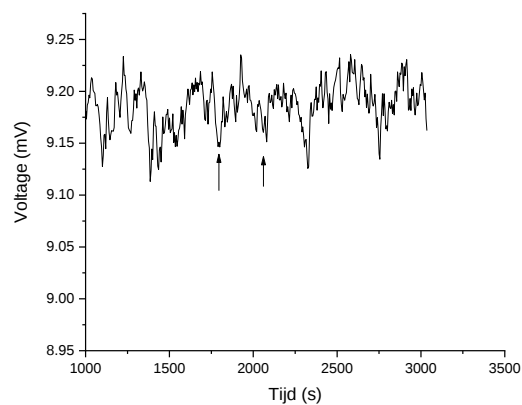
	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	27	9.1125	0.01374	246.03754	9.0783	9.11579	9.13683



Figuur 49 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 2

Tabel 29 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 27 September meting 2

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	37	9.09296	0.01498	336.43949	9.05759	9.09573	9.12138

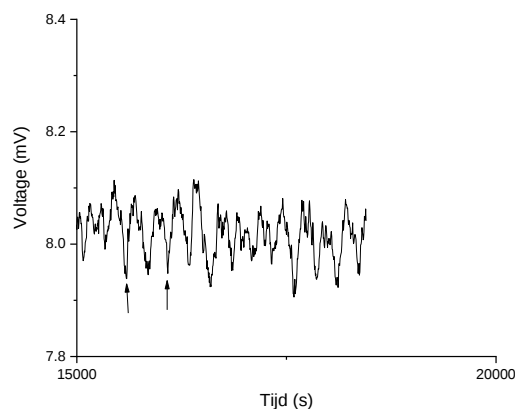


Figuur 50 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de 2 ppm standaard op 26 September meting 3

Tabel 30 Data-analyse resultaten verkregen van de 2 ppm standaard op 27 September meting 3

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	87	9.19598	0.02204	800.04997	9.12565	9.19701	9.23548

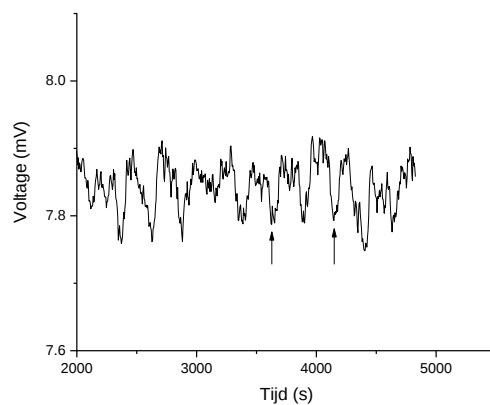
A.4 Bijlage spectra bepaling herhaalbaarheid SO₂ van MSB bij 36°C



Figuur 51 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de MSB bij 36°C meting 1

Tabel 31 Data-analyse resultaten verkregen van de herhaalbaarheid meting met MSB bij 36°C meting 1

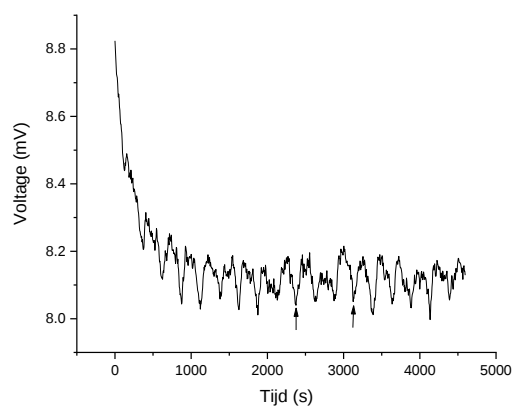
	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	99	8.02353	0.03738	794.32922	7.93862	8.03167	8.08659



Figuur 52 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de MSB bij 36°C meting 2

Tabel 32 Data-analyse resultaten verkregen van de herhaalbaarheid meting met MSB bij 36°C meting 2

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	103	7.84039	0.04064	807.56013	7.75876	7.84655	7.91133

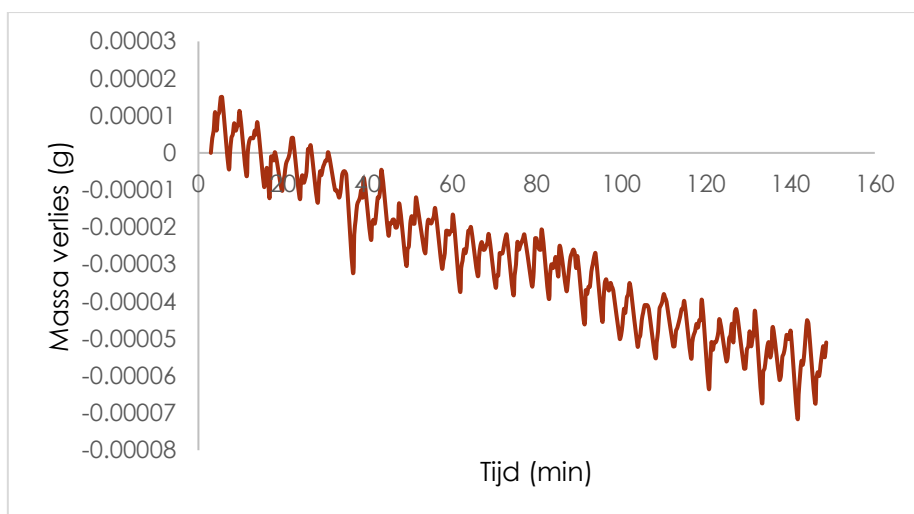


Figuur 53 Spectrum van de herhaalbaarheid meting van de MSB bij 36°C meting 3

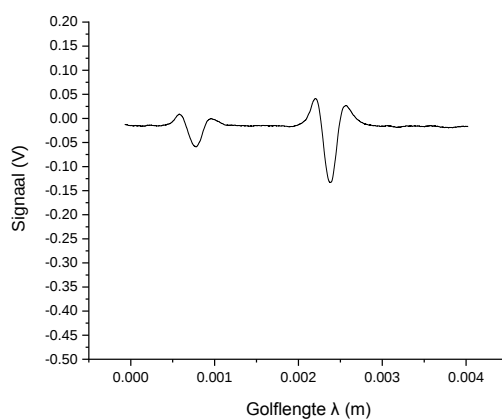
Tabel 33 Data-analyse resultaten verkregen van de herhaalbaarheid meting met MSB bij 36°C meting 3

	N total	Mean	Standard Deviation	Sum	Minimum	Median	Maximum
B	151	8.12546	0.04276	1226.94506	8.03989	8.1221	8.21515

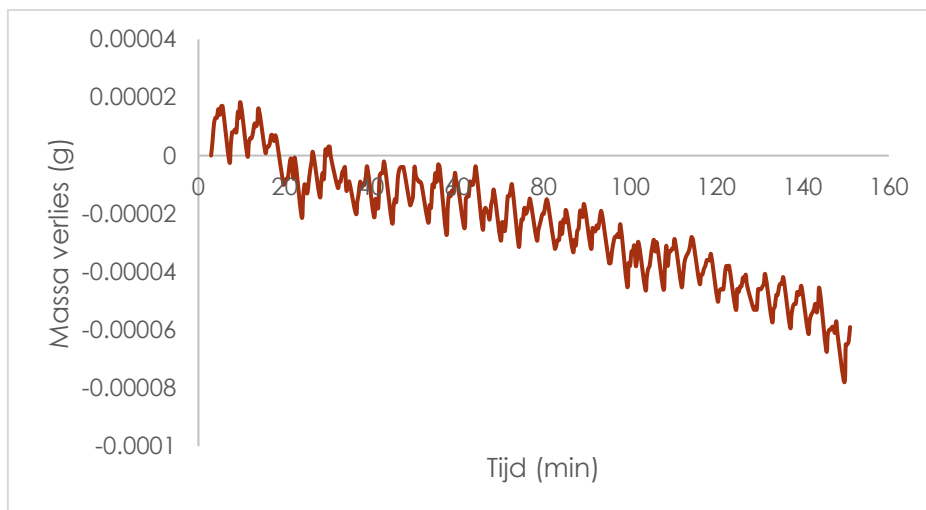
A.5 Bijlage spectra HF met DAS-WMS en de permeatiesnelheden met MSB



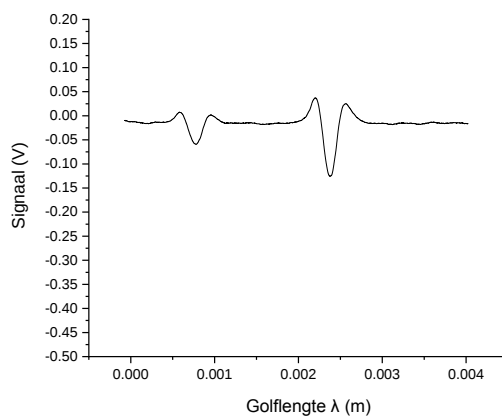
Figuur 54 Permeatiesnelheid bij flow van 600 ml/min; $y = -4.432\text{E-}7 \times (\pm 7.558\text{E-}9) + 5.397\text{E-}6 (\pm 6.573\text{E-}7)$, 95% BI, $R^2 = 0.9173$, $n=312$



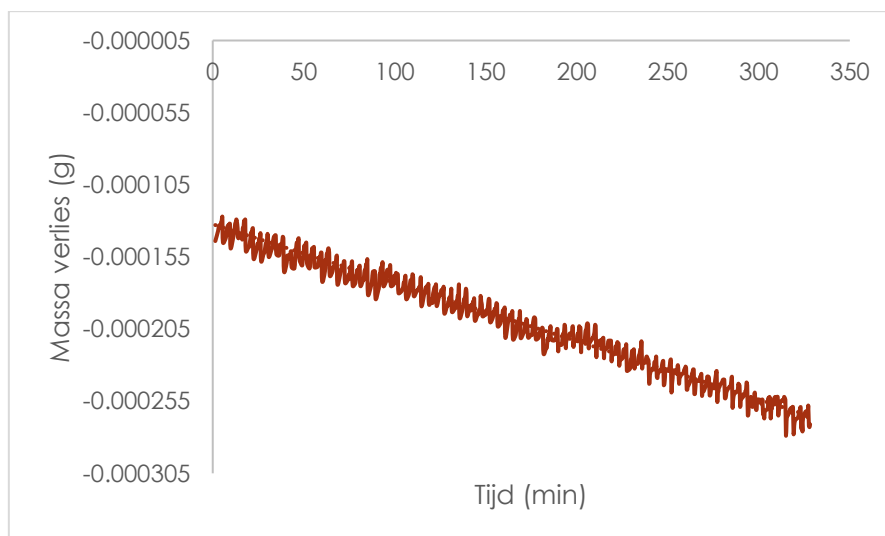
Figuur 55 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS bij een temperatuur van 49 graden Celsius en flow van 600 ml/min



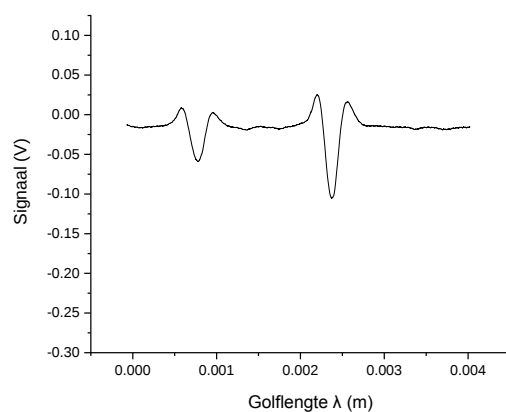
Figuur 56 Permeatiesnelheid bij flow 800 ml/min; $y = -4.383E-7 \times (\pm 8.146E-9) + 1.04532E-5 (\pm 7.165E-7)$, 95% BI, $R^2 = 0.9010$, $n = 320$



Figuur 57 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS bij een temperatuur van 49 graden Celsius en flow van 800 ml/min

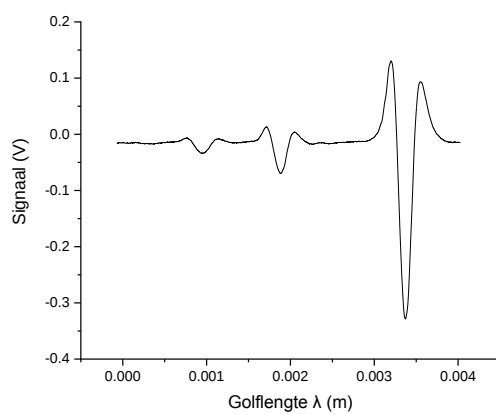


Figuur 58 Permeatiesnelheid bij flow 1000 ml/min; $y = -4.021E-7 \times (\pm 2.338E-9) + 8.732E-7 (\pm 1.1845E-6)$, 95% BI, $R^2 = 0.9769$, $n = 702$

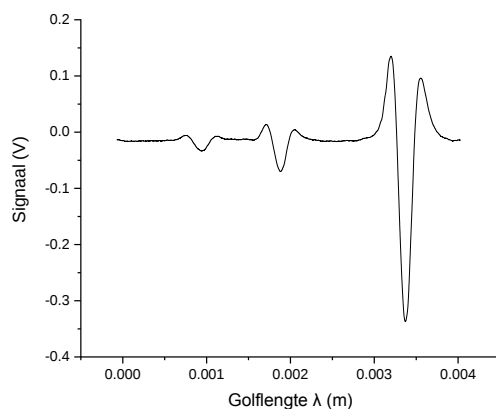


Figuur 59 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS bij een temperatuur van 49 graden Celsius en flow van 1000 ml/min

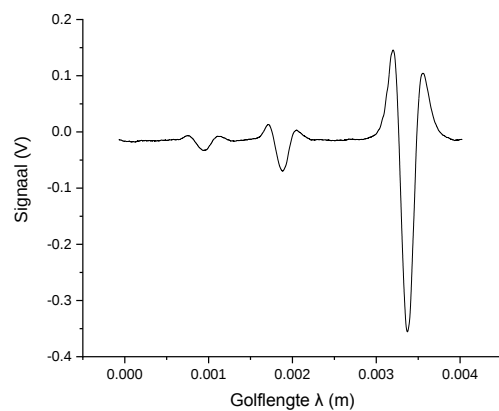
A.6 Bijlage DAS-WMS Spectra onbekende concentratie HF-cilinder



Figuur 60 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS; onbekende concentratie meting 1



Figuur 61 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS; onbekende concentratie meting 2



Figuur 62 Spectrum van HF verkregen met DAS-WMS; onbekende concentratie meting 3

**VALIDATIE VAN EEN MAGNETISCHE SUSPENSIE
BALANS-METHODE GEKOPPELD AAN DIRECTE
ABSORPTIESPECTROMETER VOOR HET METEN VAN
HF EN HCL IN BIOMETHAAN**

Andjela Dragovic

21-06-2018

WERKPLAN

“VALIDATIE VAN EEN MAGNETISCHE SUSPENSIE BALANS-METHODE GEKOPPELD AAN DIRECTE ABSORPTIESPECTROMETER VOOR HET METEN VAN HF EN HCL IN BIOMETHAAN.”

Student:

Naam: Andjela Dragovic
Studentnummer: s1084977
Specialisatie: Analytische Chemie

Opleidingsinstituut:

Naam: Hogeschool Leiden
Afdeling: Applied Sciences
Opleiding: Chemie, analytische Chemie
Adres: Zernikedreef 11, 2333 CK Leiden

Instituut:

Naam: VSL, nationaal metrologisch instituut
Afdeling: Onderzoek & Ontwikkeling
Adres: Thijsseweg 11, 2629 JA Delft
Tel: 015 269 1500
Email: Info@vsl.nl

Afstudeeropdracht:

Periode: 12-05-2018 tot 12-11-2018
Afstudeerdocent: Mr. Ruud Bakker, Ph. D.
Afstudeerbegeleider: Mrs. Heleen Meuzelaar, Ph. D.

Table of Contents

Abstract.....	0
Lijst van afkortingen.....	1
Lijst van figuren.....	2
Lijst van tabellen	4
1 Introductie	6
2 Theoretische achtergrond.....	7
2.1 Vervaardiging gasmengsels.....	7
2.1.1 Statistische verdunning	7
2.2.2 Dynamische verdunning	8
2.3 Magnetische suspensie balans	10
2.3.1 Achtergrond	10
2.3.2 Applicaties	10
2.3.3 Principe.....	11
2.3.4 Invloeden.....	12
2.4 Directe absorptie spectroscopie	15
2.4.1 Wavelength modulation spectroscopie.....	16
2.5 Cavity ring down spectroscopie	18
2.6 Pulsed Fluorescence SO ₂ analyzer	19
3 Experimenteel	20
3.1 Validatie.....	20
3.1.2 Validatie parameters	20
3.1.3 Methode & Materiaal	20
4 Resultaten & Discussie	25
4.1 Validatie.....	25
4.1.1 NH ₃	25
4.1.2 SO ₂	32
4.1.3 HF.....	35
5 Conclusies & Aanbevelingen.....	37
Referenties.....	38
A Bijlagen.....	39
A.1 Bijlage CRDS-spectra herhaalbaarheid	39
A.2 BIJLAGE SPECTRA HF MET DAS-WMS EN DE PERMEATIESNELHEDEN MET MSB	41
BIJLAGE A.3 SPECTRA ONBEKENDE CONCENTRATIE HF-CILINDER.....	43

Inleiding

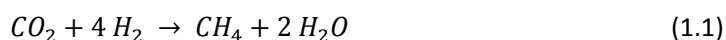
Aardgas is een van de fossiele brandstoffen, die lang geleden is ontstaan uit de resten van planten en dieren. Aardgas wordt voor vele middelen toegepast, zo wordt het in grootverbruik toegepast voor elektriciteitscentrales, voor het koken, voor verwarming van huizen en als brandstof voor auto's. In de toekomst raakt het aardgas op, dit is een van de redenen dat er alternatieve brandstoffen zoals Biomethaan en waterstof steeds belangrijker worden. Er wordt steeds meer gestreefd naar het rijden op schone en duurzame brandstof zoals Biomethaan. Dit is makkelijker gezegd dan gedaan, vanwege de vervuilingen die er in Biomethaan aanwezig zijn. Vervuilingen die in Biomethaan aanwezig zijn, zijn onder andere de componenten HF en HCl, siloxanen en amines. HF en HCl zijn erg corrosieve gassen die het metaal in de auto's kunnen aantasten, dit is een van de redenen dat Biomethaan het lastig maakt om als biofuel gebruikt te worden. Om het mogelijk te maken dat Biomethaan uiteindelijk als brandstof voor het huishouden en voor auto's gebruikt kan worden, is het belangrijk om de vervuilingen te minimaliseren en deze te kunnen analyseren. Verder in dit hoofdstuk wordt er besproken wat Biomethaan is, de procedure ervan en de toepassingen.

1.1 Biomethaan

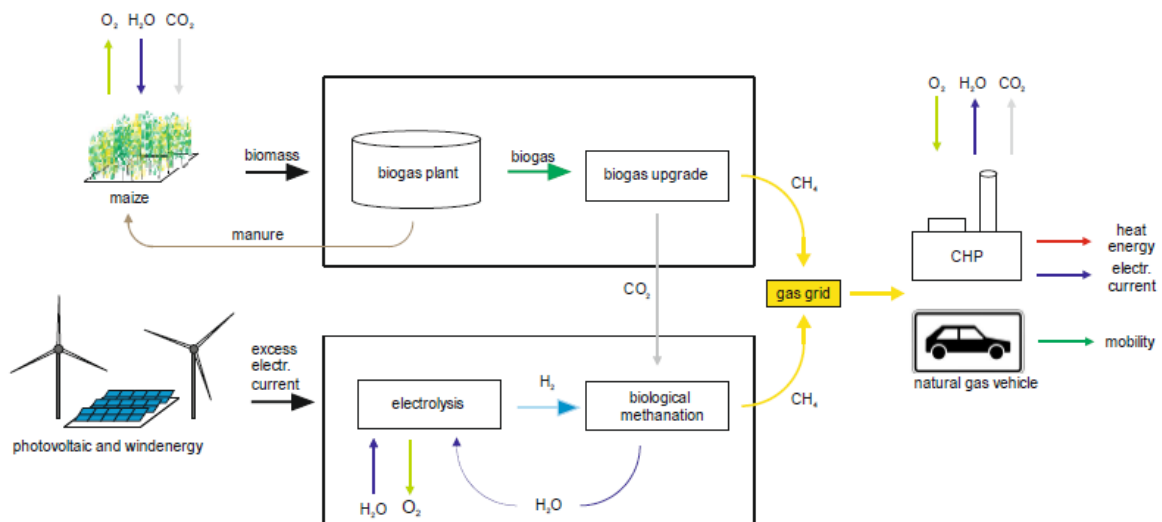
Biomethaan is een schone en duurzame brandstof, die geproduceerd wordt uit afvalproducten zoals mest, gft en rioolslib door middel van anaerobe vertering. Tijdens dit proces wordt de biomassa, biologisch verteerd tot enkele reststoffen en een gasmengsel bekend als biogas. Biogas bestaat uit 50-80% CH₄, 15-45% CO₂, 5% H₂O en 0-2% H₂S. Door zuivering van het biogas wordt Biomethaan verkregen. [27]

Daarnaast zijn er alternatieve processen om Biomethaan te verkrijgen. Namelijk de productie van synthetisch aardgas uit houtachtige biomassa door thermochemische omzetting en het proces op basis van biologische methanisering van hernieuwbare waterstof en koolstofdioxide, ook wel bekend als power to Biogas concept.

De productie van Biomethaan uit houtachtige biomassa wordt in enkele stappen uitgevoerd. Als eerst wordt de natte biomassa gedroogd, om water te verwijderen en zo het vochtgehalte te verlagen. Wanneer het biomassa droog is, wordt de vaste stof geconverteerd naar een gas, dit wordt bereikt door partiële oxidatie bij temperaturen van ongeveer 700-900°C. Vervolgens wordt tijdens de methaniserings stap CO₂ en CO omgezet naar CH₄. De reactievergelijkingen van de methanisering zijn weergegeven in vergelijking (1.1) en (1.2). De methanisering proces heeft een katalysator nodig voor de reactie, het meest gebruikte katalysator is Nikkel. Het verkregen gas wordt vervolgens gezuiverd door het verwijderen van CO en CO₂. Afhankelijk van de specificaties en de productkwaliteit, moet H₂ worden gescheiden en het vocht verminderd met een geschikte droogtechniek.



De productie van Biomethaan door middel van biologische methanisering vindt plaats door thermochemische of biologische processen. Bij thermochemische processen wordt er gebruikt gemaakt van een metalen katalysator, meest gebruikte is Ni. Dit proces gebeurt bij temperaturen tussen 340-500°C en druk van ongeveer 10 bar. Het is vereist om te koelen tijdens de reactie, dit vanwege de sterke exothermische natuur van de reactie. Reactie die plaatsvindt staat weergegeven in vergelijking (1.1). In tegenstelling tot de thermochemische proces, wordt de reactie van de biologische proces opgewekt door de aanwezigheid van micro-organismen. Methanogene archea gebruiken H₂ en CO₂ als bron voor hun metabolisme bij vorming van CH₄. Figuur 1 weergeeft het proces van 'Power to Biogas' concept door middel van biologische methanisering. [28]



Figuur 1 procedure van Power to Biogas concept door middel van biologische methanisering [28]

Er zijn geen exacte cijfers voor de totale productie van biogas. De World Bioenergy Association schat de productie van Biogas rond de 300 en 400 TWh. [29]

1.2 Toepassing

Biomethaan kan voor verschillende doelen toegepast worden. Zo kan het onder andere als transportbrandstof gebruikt worden en omgezet worden naar elektriciteit en warmte. In dit paragraaf wordt er verder ingegaan op Biomethaan als toepassing voor transportbrandstof.

Zweden wordt gezien als de leider van het gebruik van Biomethaan als brandstof voor auto's. Er wordt meer dan 50% van het geproduceerde biogas, wat in Zweden ongeveer 1.7 TWh bedraagt, gebruikt als transportbrandstof. [29] Zoals besproken in paragraaf 1.1 kan biogas als brandstof gebruikt worden na het zuiveren van het gas naar Biomethaan. Het gehalte van CH_4 in Biomethaan bedraagt 97%. Naast CH_4 zijn er onzuiverheden aanwezig. Deze onzuiverheden, H_2S , siloxanen, halogenen, kunnen de fuel cell systeem aantasten. In dit onderzoek wordt er gekeken naar de halogenen, HCl en HF . Deze componenten tasten de elektrolyt aan en zorgen voor degradatie-effect op lange termijn. De toegestane limit van deze halogenen in Biomethaan bedraagt 0.1 tot 1 ppm. Het opschonen van de halogenen kan uitgevoerd worden door actieve koolstof, silicagel en ZnO te gebruiken. [30]

1.3 Doel

Hoofddoel

Tot op het heden is het nog steeds lastig om de halogenen in Biomethaan met voldoende zekerheid te kunnen analyseren. Daarom is het hoofddoel van dit onderzoek de validatie van een bestaande magnetische suspensie balans-methode gekoppeld aan een directe absorptiespectrometer om de concentraties HF en HCl in Biomethaan te bepalen. Dit wordt gedaan om te kijken of de concentraties onder de toegestane limit zitten die beschreven staat in paragraaf 1.2, namelijk 0.1 tot 1 ppm. Het is ook van belang om meetonzekerheid-analyse uit te voeren.

Subdoelen

Naast het hoofddoel, zijn er aantal subdoelen. Er wordt gekeken naar het effect van temperatuur op permeatiesnelheid en welke temperatuurinstelling het meest stabiliteit geeft. Er wordt gekeken naar wat de optimale druk en flow instellingen zijn waarbij de minste verstoring van de weging optreedt.

Theoretische achtergronden

Om meer inzicht te krijgen over de technieken uit dit onderzoek zal er in dit hoofdstuk de methoden, achtergronden en principes van vervaardiging van gasmengsels, permeatie, magnetische suspensie balans, directe absorptie spectrometrie en de meetonzekerheid beschreven worden.

2.1 Gasmengsels

Het bereiden van gasmengsels wordt gedaan in metalen cilinders. Pure gassen, vloeistoffen of gravimetrisch bereide mengsels van bekende samenstelling worden kwantitatief overgebracht in de cilinder. Hierbij moet rekening gehouden worden met chemische reacties die op kunnen treden tussen de componenten of met de cilinder. Er zijn verschillende methoden voor het maken van gasmengsels, dit wordt gedaan door dynamische verdunning of statische verdunning. [5]

2.1.1 Statische verdunning

Statische verdunning wordt gebruikt voor mengsels die één of meerdere componenten in een matrixgas bevatten, meestal stikstof of lucht. Met de statische verdunning methode kan de volumesamenstelling van het mengsel bepaald worden. Het berekenen van de volumefractie van een component in een gasmengsel wordt gedaan op basis van vergelijking (2).

$$V\%(x) = \frac{p_1 * V(xg)}{p_2 * V_m + p_1 * V(xg)} \quad (2)$$

Waarin:

- $V\%(x)$ Volumefractie van component 'x' in het gasmengsel
- V_m Volume van het (matrix)gas in de mengkamer
- V_{xg} Volume van de gascomponent in de injectiespuit
- p_1 Druk van het gasmengsel in de mengkamer voor de injectie van het matrixgas
- p_2 Druk van het gasmengsel in de mengkamer na de injectie van het matrixgas

Het principe van statische verdunning berust op het inbrengen van een bekende hoeveelheid concentratie gas in een gascilinder. De bekende hoeveelheid gas (in volume of gewicht), wordt met behulp van een injectiespuit geïnjecteerd in een volume (matrix)gas dat zich in de mengkamer bevindt. Dit wordt gedaan bij een druk van ongeveer $1 \cdot 10^5$ Pa. [2]; [4]

Het proces voor het maken van een gasmengsel begint bij het schoonmaken en wegen van de lege cilinder. Dit wordt gedaan ten opzichte van een referentiecilinder met hetzelfde volume en gewicht, om temperatuur en druk veranderingen te corrigeren. Nadat dit is afgerond, wordt de cilinder aangesloten op het vulstation. Na het spoelen van het vulstation wordt de gewenste hoeveelheid gas overgebracht. Het ingebouwde softwareprogramma adviseert automatisch de hoeveelheid in te brengen stof. Het wegen van het in te brengen stof wordt gedaan door middel van een analytische balans. Vervolgens wordt via de aangelegde leidingen de juiste hoeveelheid en onder juiste druk het gewenste component in de cilinder gebracht. Nadat alle handelingen en wegingen zijn uitgevoerd, wordt de gascilinder op een rollerbank gelegd om het gasmengsel te homogeniseren.

Het overbrengen van het gas kan op verschillende manieren gedaan worden. Eerste manier wordt de 'ammoniak methode' genoemd, deze methode wordt gebruikt bij reactieve gassen of plakkerige componenten. Tweede manier is het verwarmd overbrengen van het gas, dit wordt gedaan bij bereiding van fracties van alle concentraties H_2O , concentraties ≤ 100 ppm $NO/NO_2/SO_2/H_2S$ en ≤ 300 ppm NH_3 . Tot slot de 'Oxy-VOC-methode', dit wordt gebruikt bij bereiding van vluchtige organische componenten. In dit onderzoek wordt er gewerkt met reactieve gassen, namelijk HF en HCl. Deze gassen zijn te corrosief om ze met statische verdunning methode te maken. Alternatief daarvoor is dynamische gasgeneratie die in paragraaf 2.1.2 besproken wordt. [3]

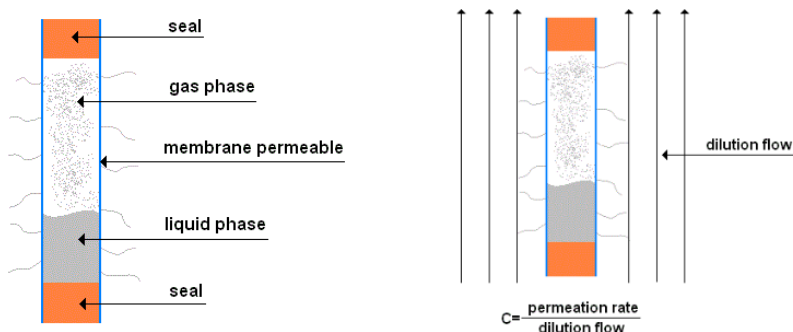
2.1.2 Dynamische gasgeneratie

Dynamische verdunning berust op het principe van het voortdurend toevoegen van een component aan een stromend gas. Dit kan plaatsvinden via verschillende methoden, zoals diffusie, permeatie, verzadiging en voortdurende injectie. Voor vluchtige componenten wordt de permeatie methode het meest gebruikt, deze methode wordt in dit onderzoek gebruikt. In deze paragraaf wordt het principe van permeatie methode beschreven.

2.1.2.1 Permeatie methode

De permeatie methode wordt gebruikt voor componenten die zeer vluchtig zijn en waarvan de mol fracties in de range van 10^{-9} tot 10^{-6} liggen. De gasmengsels in deze mol fractie range zijn niet stabiel, hierdoor is het wenselijk om het gasmengsel direct voor gebruik te maken.

Principe van de permeatie methode berust op het doordringen van de component via een membraan in de stroom van een dragergas. De component waarvan de concentratie bekend is, bevindt zich in een permeatiebuis. Dit permeatiebuis met de component wordt met een constante flow door het dragergas gespoeld. Figuur 2 weergeeft het principe van een permeatiebuis.



Figuur 2 Schematische weergave van een permeatiebuis en het principe van permeatie [22]

De compositie van het mengsel wordt bepaald door de permeatiesnelheid, wat het massaverlies van de component over een bepaalde tijd is, en de flow rate van het dragergas.

De permeatiesnelheid van de component door het membraan heen hangt van paar factoren af zoals de chemische aard en structuur van het membraan, het oppervlak en de dikte ervan en de temperatuur en druk van de component door het membraan heen. Deze factoren kunnen constant gehouden worden door een goed functionerend systeem. De permeatiesnelheid kan gemeten worden door een permeatiebuis met de component, continu of over een bepaalde periode op een microbalans te wegen. In vergelijking (3) staat de formule weergegeven waarmee de massa concentratie van de component in een gasmengsel berekend wordt. [7]

$$\beta(A) = \frac{qm(A)}{qv} \quad (3)$$

Waarin:

- $\beta(A)$ Massa concentratie van component 'A' in een gasmengsel in ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- $q_m(A)$ Permeatiesnelheid van component 'A' in ($\mu\text{g}/\text{min}$)
- q_v Totale volume van de flow rate van het dragergas en de component in (m^3/min)

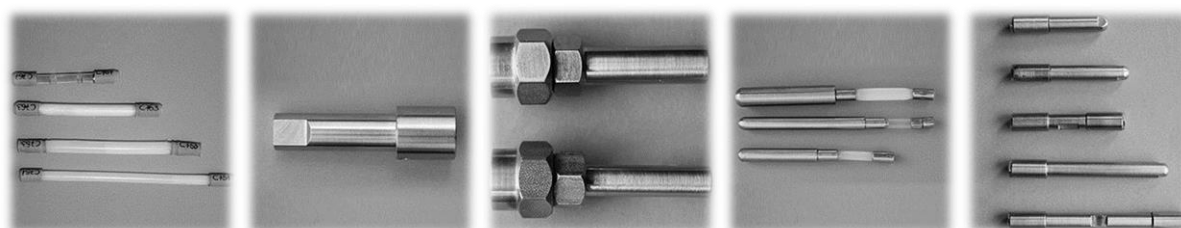
De berekende massa concentratie kan vervolgens omgezet worden naar mol fractie, dit wordt gedaan met vergelijking (4).

$$x(A) = \frac{qm(A) * M_{tot}}{qv * \rho_{tot} * M(A)} \quad (4)$$

Waarin:

- $x(A)$ Mol fractie van component 'A'
- $M(A)$ Molaire massa van component 'A' in (g/mol)
- M_{tot} Totale molaire massa van de gassen in (g/mol)
- ρ_{tot} Dichtheid van het mengsel onder meetomstandigheden in (g/cm³)

Een permeatiebuis kan beschreven worden als een buis dat gevuld is met een zuivere chemische verbinding dat zich bevindt in een tweefasig evenwicht tussen de gasfase en de vloeibare fase. Er zijn verschillende soorten permeatiebuisjes, het hangt van het te meten component af wat voor soort permeatiebuis gebruikt gaat worden. In figuur 3 staan verschillende soorten permeatiebuisjes weergegeven.



Figuur 3 afbeeldingen van verschillende soorten permeatiebuisjes [22]

2.2 Magnetische suspensie balans

Met de magnetische suspensie balans kunnen er verschillende metingen uitgevoerd worden. Zo kunnen er absorptie metingen, dichtheidsbepalingen en dynamische verdunning gemeten worden. Dynamische verdunning methode berust op het principe van het meten van de diffusie- en permeatiesnelheid van een stof, dit wordt ook wel de thermogravimetrische methode genoemd. Zoals beschreven in paragraaf 2.1.2 wordt voor vluchtige stoffen de permeatie methode gebruikt. Deze methode wordt toegepast op de MSB, waarmee de permeatiesnelheid van een stof bepaald kan worden.

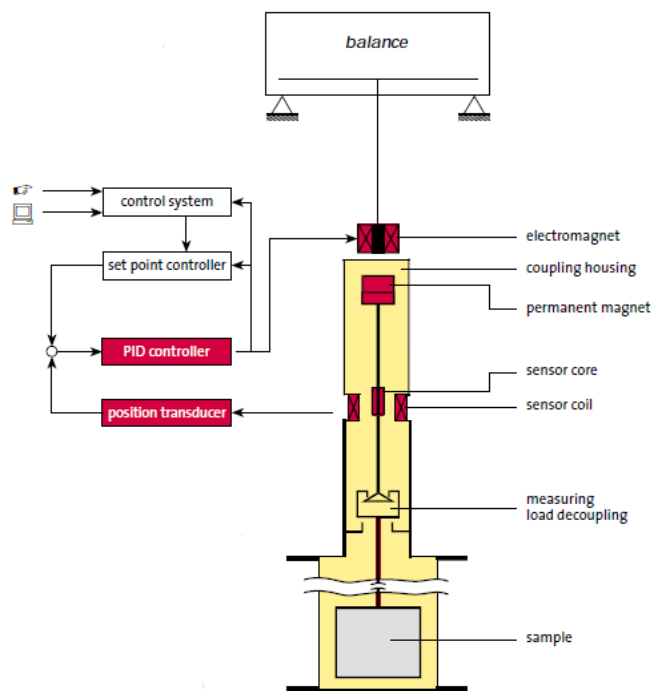
In deze paragraaf wordt het basisprincipe van thermogravimetrische methode en de factoren die van invloed zijn op de magnetische suspensie balans besproken.

2.2.1 Principe

De magnetische suspensie balans wordt toegepast om componenten te wegen, zonder hier enige contact mee te hebben. Het wordt onder andere gebruikt onder zwaardere omstandigheden, zoals bij hoge temperaturen, hoge druk en corrosieve gassen of vloeistoffen. Dit wordt gedaan door gewichtsveranderingen van de component in een gesloten meet-cel van glas of metaal te meten. De balans bevindt zich buiten de meet-cel bij omgevingsatmosfeer, zo wordt de component contactloos door de wand van de meet-cel gewogen.

De component hangt niet direct aan de balans, maar aan een suspensie magneet, die bestaat uit een permanente magneet, een sensor en een apparaat voor het ontkoppelen van het monster. De component bevindt zich in een permeatiebuis.

Figuur 4 weergeeft het principe van een magnetische suspensie balans. In dit figuur is te zien dat de meet-cel niet direct aan de balans hangt, maar aan de permanente magneet. De permanente magneet staat door middel van een magneetveld in contact met de elektromagneet, die gekoppeld staat aan de balans. Het moge duidelijk zijn dat de meet-cel afgesloten is van de omgeving en de elektromagneet buiten de meet-cel hangt. De elektromagneet, die zich in een hangende toestand bevindt, wordt door middel van magnetische ontkoppeling bestuurd. Deze meetkracht wordt contactloos overgebracht vanuit de meet-cel naar de microbalans die zich buiten de meet-cel bevindt onder atmosferische omgevingsomstandigheden. Door middel van een PID-regelaar wordt de spanning die over de elektromagneet hangt, gemoduleerd. Dit wordt gedaan om de elektromagneet constant in een verticale positie te houden. [14]



Figuur 4 schematische weergave van het principe van een magnetische suspensie balans [14]

De massa afname van het permeatiebuisje is een mate voor de hoeveelheid stof die door de wand van het buisje is gedrongen en dus ook maat voor de concentratie. De ordergrootte is in milligrammen per dag, dit betekent dat het geschikt is voor zeer lage concentraties. Hierdoor is de balans gevoelig voor factoren van buitenaf, dit wordt besproken in paragraaf 2.2.2 Factoren.

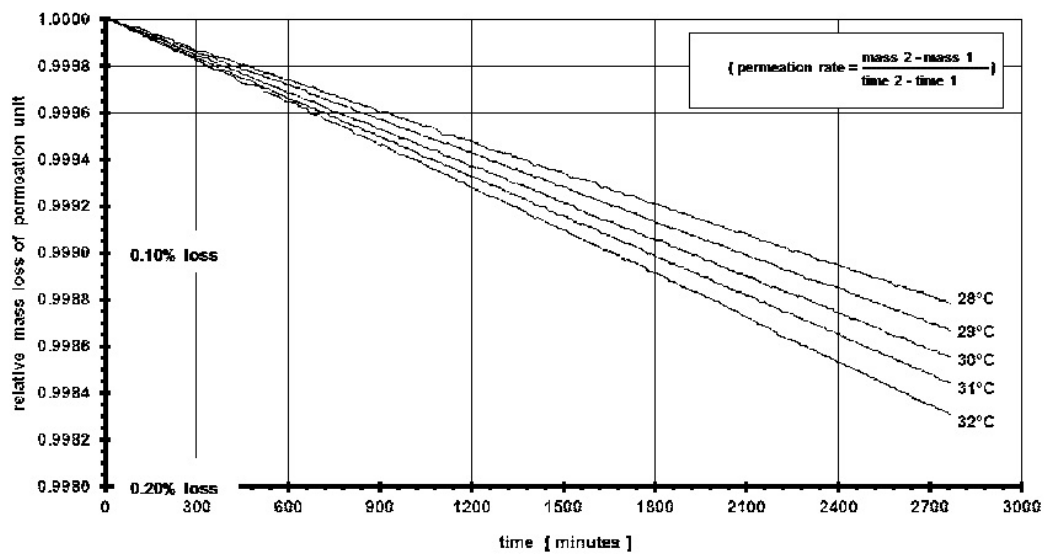
2.2.2 Factoren

Door de gevoeligheid van de balans, is het mogelijk dat metingen verstoord worden door factoren van buitenaf. Factoren zoals temperatuur en flow zijn van grote invloed op de metingen.

Temperatuur

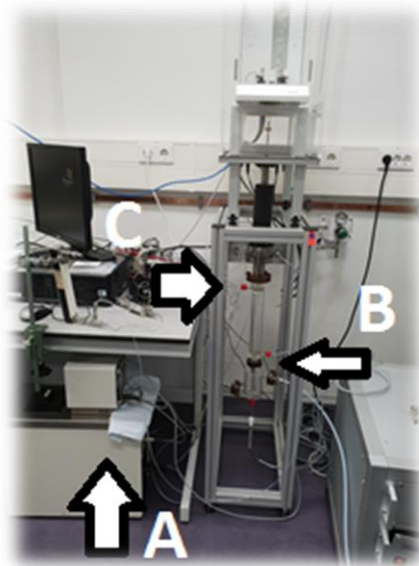
Uit onderzoek naar het effect van temperatuur op de permeatiesnelheid is gebleken dat de permeatiesnelheid gerelateerd is aan temperatuur. Het toenemen van temperatuur resulteert in het toenemen van de permeatiesnelheid oftewel het sneller verliezen van massa. [31]

Er zijn verschillende soorten onderzoeken geweest naar het effect van temperatuur op de permeatiesnelheid, onder andere onderzoek naar het effect van temperatuur op het gedrag van permeatie van waterstof van pijpleiding staal onder 1 MPa H_2S omgeving [16] en onderzoek naar effect van temperatuur op permeatie van lipoproteïne deeltjes met lage dichtheid door menselijke carotis slagaderweefsels. [17] Beide onderzoeken toonden aan dat temperatuur gerelateerd is aan de permeatiesnelheid. Figuur 5 weergeeft het effect van temperatuur op de permeatiesnelheid.



Figuur 5 Effect van temperatuur op permeatiesnelheid [31]

In verband met dit verschijnsel, is het gewenst dat de temperatuur stabiel mogelijk wordt gehouden tijdens de metingen. Dit wordt gedaan door een rondpomp waterbad. Dit apparaat pompt het water met een ingestelde temperatuur naar de wanden van de meet cel, waardoor de temperatuur constant gehouden kan worden en de temperatuur van buitenaf zo min mogelijk storing veroorzaakt. Het is gewenst om een maximale variatie van 0,05 graden Kelvin te hebben. In figuur 6 staat de magnetische suspensie balans opstelling weergegeven. Punt A laat het waterbad zien die aangesloten wordt op punt C en B, waarin punt B de inlet van het waterbad is en punt C de outlet van het waterbad.



Figuur 6 MSB opstelling aangesloten op een rondpomp waterbad

Gas flow

Veranderingen in de flow zorgen voor het verstoren van het evenwicht, dit kan resulteren in verstoring van de meting. De snelheid waarmee het draaggas langs de wand van de permeatiebuis stroomt moet constant gehouden worden, zodat het evenwicht de kans krijgt om zich in te stellen. Dit geldt niet wanneer andere concentraties behaald willen worden, dan wordt de gas flow aangepast. Het is tijdrovend om te wachten totdat het evenwicht zich instelt, om dit probleem te verhelpen wordt er gebruik gemaakt van twee leidingen. Een van de leiding wordt aangesloten naar de meet cel, waar het draaggas langs zal stromen om zo de component mee te voeren naar een splitsing waar de tweede leiding op aangesloten zal zijn. Met de eerste leiding wordt de flow van het draaggas constant gehouden, terwijl met de tweede leiding concentraties kunnen worden verkregen door de flow van het draaggas aan te passen. Onderzoek [32] toont aan dat het verhogen van de flow resulteert in het verhogen van de permeatie en selectiviteit.

2.2.3 Toepassingen

De MSB kan voor verschillende toepassingen gebruikt worden. In deze paragraaf worden enkele toepassingen betreft de MSB besproken.

Er zijn verschillende soorten onderzoeken uitgevoerd met de balans. Zo is de MSB gebruikt voor het meten van organische damp sorptie voor de evacuatie van polymeerconversieproces. Dit werd uitgevoerd door gebruik van een gravimetrische analyzer gekoppeld aan Rubotherm magnetische suspensie balans. De temperatuur van de meet-cel en van de microbalans werd gereguleerd door twee aparte waterbaden, waarvan het waterbad van de microbalans 5-10°C hoger werd gezet dan het waterbad van de meet-cel. De monsters werden geplaatst in een roestvrije stalen houder of direct gehangen aan de weeghaak. Vervolgens werd een constante flow, dus een constante concentratie van de damp geïntroduceerd in de meet-cel. Om een gelijkmatige dampdruk te behouden werd de meet-cel ontlucht. Met behulp van de Mass flow controllers werd vervolgens de organische damp samengevoegd met droge stikstof. De concentratie van de organische damp werd gereguleerd door het aanpassen van de gas flow. [12]

De MSB kan ook toegepast worden voor het genereren van sporen in NO₂ mengsels via permeatie. Bij deze methode werden twee Mass flow controllers gebruikt. Bij één flow controller gaat er stikstof doorheen, bij de andere flow controller gaat er NO₂ mengsel doorheen. Om lage concentraties te verkrijgen werd de flow controller met NO₂ gevarieerd van 300 tot 2000 ml/min, terwijl de flow controller met stikstof constant werd gehouden op 50 ml/min. Er werd gemeten bij verschillende temperaturen om de relatie tussen temperatuur en permeatie te beschrijven. Zo werd er gemeten bij 21, 30 en 43°C. [13]

Zoals beschreven in de inleiding, is een van de doelen om de relatie tussen permeatiesnelheid en temperatuur te beschrijven. Hiervoor wordt informatie uit deze toepassingen gebruikt. Er wordt gemeten bij verschillende temperaturen, daarnaast wordt de flow aangepast om verschillende soorten concentraties te verkrijgen en daarmee de lineariteit van de methode te bepalen en de relatie tussen flow en permeatie te beschrijven.

2.3 Directe absorptie spectrometrie

Met de MSB wordt de permeatiesnelheid bepaald. Om vervolgens de concentratie in een gas te kunnen meten wordt er gebruik gemaakt van een spectroscopische techniek. Er zijn verschillende soorten spectroscopische technieken die gebruikt kunnen worden om concentraties van gassen te bepalen. De techniek die in dit onderzoek gebruikt en gekoppeld wordt aan de MSB, wordt de directe absorptie spectrometrie (DAS) genoemd. In deze paragraaf wordt het principe van DAS beschreven.

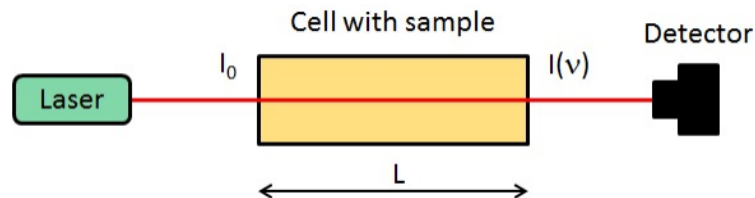
DAS is de simpelste vorm van laser absorptie spectrometrie. Bij DAS wordt een straal van een afstembare laser door het gasmonster gestuurd, waar vervolgens de transmissie van wordt gemeten door een detector. Principe van DAS berust op de wet van Lambert-Beer, een elektromagnetische frequentie golf die een cel met een bepaalde lengte passeert waar zich het absorptiegas bevindt, wordt gegeven door vergelijking (5). [20]; [33]

$$I(\nu) = I_0(\nu) * e^{-\alpha(\nu)*L} \quad (5)$$

Waarin:

- $I(\nu)$ Intensiteit van het doorgelaten licht
- $I_0(\nu)$ Intensiteit van invallende licht
- $\alpha(\nu)$ Absorptie coëfficiënt van het gas bij frequentie (ν)
- L Lengte van de cel

In figuur 7 staat het principe van DAS weergegeven.



Figuur 7 schematische weergave van het principe van directe absorptie spectrometrie [20]

De absorptie coëfficiënt $\alpha(\nu)$ van het gas kan berekend worden met behulp van vergelijking (6). De eenheid hiervan is cm^{-1}

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu) * (N_1 - \frac{g_1}{g_2} * N_2) \quad (6)$$

Waarin:

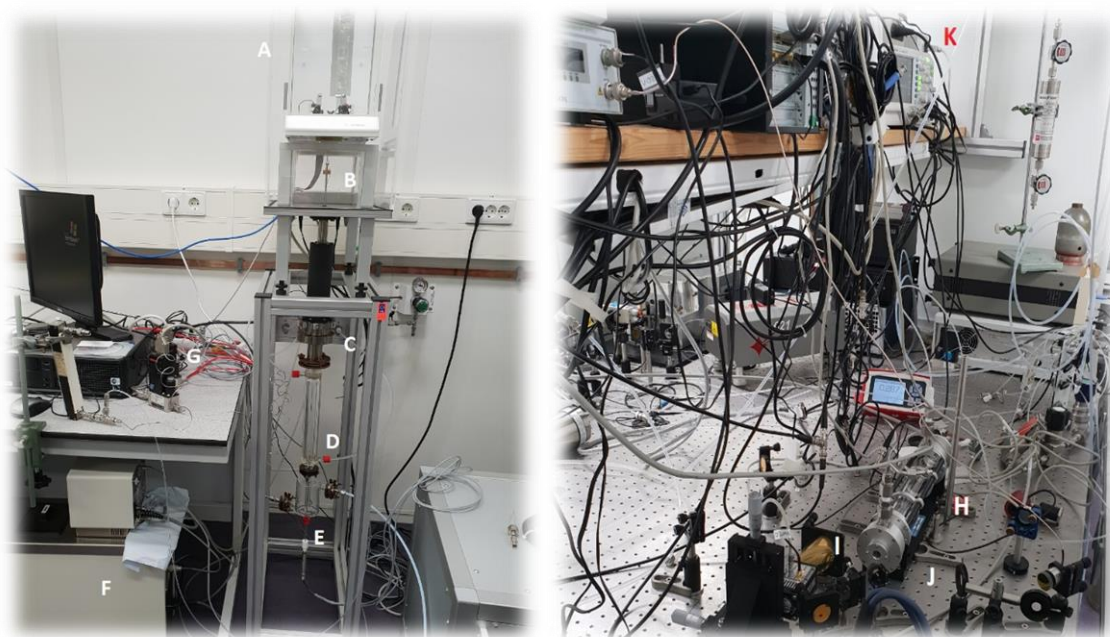
- $\sigma(\nu)$ Absorptie dwarsdoorsnede van de transitie in (cm^2)
- N_1 Dichtheid van het gas in lagere energie van de transitie
- N_2 Dichtheid van het gas in hogere energie van de transitie
- g_1 Degeneratie van de lagere en hogere energie
- g_2 Degeneratie van de lagere en hogere energie

Een nadeel van DAS is de lage gevoeligheid door sterke ruis op het gedetecteerde signaal. Deze ruis kan veroorzaakt worden door detectorruis, laserfrequentieschommelingen, laserintensiteit fluctuaties en andere technische ruis. Dit eist dat het te meten component een sterke absorptie moet hebben, dat wil zeggen een hoge concentratie.

De gevoeligheid van DAS wordt gedefinieerd door het signaal-ruisverhouding (SNR). Wanneer het verkregen signaal niet voldoende is, kan er geprobeerd worden om de SNR te verbeteren. Dit wordt gedaan door de ruis te verminderen, met behulp van wavelength-modulation spectroscopy (WMS). DAS kan absorptie meten in de range van 10^{-2} tot 10^{-3} , terwijl WMS-absorptie kan meten in de range van 10^{-5} tot 10^{-6} . [19]; [18]

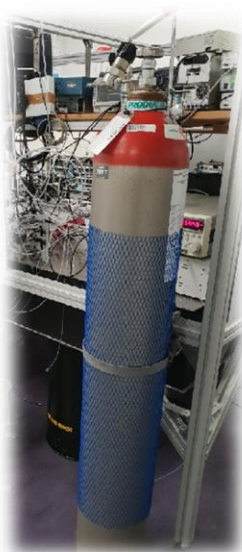
2.3.1 De opstelling

De MSB wordt gekoppeld aan de directe absorptiespectrometer om zo de concentraties van HF en HCl in Biomethaan te bepalen. Figuur 8 weergeeft de gehele opstelling.



Figuur 8 Opstelling van de MSB gekoppeld aan DAS, A: microbalans, B: elektromagneet, C: permanente magneet, D: Meet-cel, E: temperatuursensor, F: rondpompwaterbad, G: flowmeters, H: mengkamer, I: detector, J: golfslangte voor meten van HF, K: Weergave spectra

In de meet-cel (D), komt het permeatiebuisje met de component te hangen. Met behulp van een magnetisch veld wat zich ontwikkelt tussen (C) en (B) en met de balans (A) wordt het massaverlies van de component bepaalt, ook wel de permeatiesnelheid genoemd. Het component gas wat meegevoerd wordt door het dragergas, die gereguleerd wordt door de flowcontrollers (G), komt in de mengkamer (H) terecht waarin Biomethaan aan wordt toegevoegd. Het toevoegen van het Biomethaan gas wordt gedaan door een cilinder waarin het gas zit, aan te sluiten op de mengkamer. Dit wordt gedaan door middel van een slangetje, genaamd tubing. Figuur 9 weergeeft de cilinder waarin het Biomethaan gas zich bevindt die aangesloten wordt op de mengkamer.



Figuur 9 Cilinder met Biomethaan gas dat wordt aangesloten op de mengkamer

2.4 Meetonzekerheid

In deze paragraaf wordt de meetonzekerheid van de MSB en permeatie besproken.

Elke meting heeft een bepaalde mate van onzekerheid. De meetonzekerheid geeft deze onzekerheid van een gemeten waarde aan. Bij de toepassing van de meetonzekerheid op de magnetische suspensie balans en de permeatie, wordt er naar enkele dingen gekeken. Zo wordt er gekeken naar de meetonzekerheid van permeatiesnelheid van het permeatiebuisje, de flow van het dragergas en absorptie/desorptie van het proces op het apparaat.

2.4.1 Permeatiesnelheid

De meetonzekerheid van de permeatiesnelheid kan veroorzaakt worden door een incorrecte meting van de massa of door fluctuaties in de temperatuur van de permeatiebuis. De onzekerheid in de massa kan resulteren door een fout in de kalibratie van het weegsysteem of door beperkte sensitiviteit van de balans. De voornaamste oorzaak van meetonzekerheid in de permeatiesnelheid, is het tijdsinterval waarin de metingen plaatsvinden. Hoe langer het tijdsinterval waarin de metingen plaatsvinden, hoe groter de meetonzekerheid wordt.

2.4.2 Flow van het dragergas

Er kan een fout zijn in de meting van de stroomsnelheid van het draaggas. Dit kan geminimaliseerd worden door het regelmatig kalibreren van het flowmeetapparaat.

2.4.3 Absorptie/Desorptie

Er kan een fout zijn in de berekende concentratie van het gasmengsel als gevolg van adsorptie of desorptie. Het gasmengsel kan interacteren met de wanden van het apparaat. Er moet goed gekeken worden naar wat voor materiaal er gebruikt wordt bij bepaalde gasmengsels om de processen van desorptie en adsorptie te minimaliseren.

2.4.4 Gecombineerde meetonzekerheid

Als deze termen bij elkaar worden gevoegd, wordt de gecombineerde standaardonzekerheid gevormd. De gecombineerde standaardonzekerheid wordt gedefinieerd in vergelijking (7). Hierbij wordt de meetonzekerheid van de permeatiesnelheid van het gas en het totale gasflowsnelheid gecombineerd.

$$u_c^2(\beta) = \left[\frac{\partial \beta}{\partial q_m} \right]^2 u^2(q_m) + \left[\frac{\partial \beta}{\partial q_v} \right]^2 u^2(q_v) \quad (7)$$

Waarin:

- $u_c(\beta)$ Gecombineerde meetonzekerheid van de massa concentratie
- $u(q_v)$ Standaard onzekerheid van het gas flowsnelheid
- $u(q_m)$ Standaard onzekerheid van de permeatiesnelheid van de componentgas

Wanneer de sensitiviteit coëfficiënten in vergelijking (7) gedifferentieerd worden, kan de formule herleid worden naar vergelijking (8).

$$\frac{u_c(\beta)}{\beta} = \sqrt{\left[\frac{u(q_m)}{q_m} \right]^2 + \left[\frac{u(q_v)}{q_v} \right]^2} \quad (8)$$

De standaard meetonzekerheid van de permeatiesnelheid $u(q_m)$ kan bepaald worden door metingen uit te voeren, waarmee de permeatiesnelheid berekend wordt. Vervolgens wordt hiervan het gemiddelde en de

standaarddeviatie berekend. De standaarddeviatie van de metingen is de maat voor standaardonzekerheid $u(q_m)$.

Om de standaard meetonzekerheid van de balans Z_{mcal} te bepalen, wordt er een experiment uitgevoerd met gekalibreerde massa stukjes. De gekalibreerde massa stukjes worden door middel van de balans gemeten. De gemeten massa wordt vergeleken met de actuele massa van de gekalibreerde massa stukjes. Hiervan wordt het verschil tussen de gemeten massa en de actuele massa in percentage berekend.

De standaard meetonzekerheid van de flowsnelheid $u(q_V)$ van het draaggas wordt bepaald door het individueel meten van de flow snelheid tijdens het maken van het kalibratiegas. Hiervan wordt het gemiddelde en de standaarddeviatie berekend.

De relatieve meetonzekerheid van de flowmeter Z_{Vcal} , wordt bepaald door een kalibratie over een bepaalde range flowsnelheden uit te voeren en dit te vergelijken met de Nationale Standaarden van Massa. De onzekerheid van de flow meter werd berekend door het verschil van gemeten flow en de actuele flow in percentage uit te drukken.

Naast deze onzekerheden, kunnen er ook onzekerheden optreden betrekking tot het lekken van het systeem Z_L , vervuilingen $Z_{impurities}$ en tijd Z_{tijd} . Deze parameters worden meegenomen in de uiteindelijke gecombineerde meetonzekerheid. Deze gecombineerde meetonzekerheid staat beschreven in vergelijking (9). [5]; [34]

$$\frac{u_c(\beta)}{\beta} = \sqrt{\left(\frac{u(q_m)}{q_m}\right)^2 + \left(\frac{u(q_V)}{q_V}\right)^2 + Z_{mcal}^2 + Z_{Vcal}^2 + Z_{time}^2 + Z_L^2 + Z_{imp}} \quad (9)$$

Planning

In tabel 1 staat de globale tijdsplanning weergegeven. De permeatiebuisjes met waterstoffluoride en waterstofchloride zijn ruim op tijd besteld en worden in week van 14 mei geleverd. Dit geldt ook voor de druksensor. Nadat de druksensor geleverd wordt, moet deze worden gekalibreerd. Voor de permeatiebuisjes wordt er een oplossing gezocht om deze in de magnetische suspensie balans te kunnen hangen door middel van een metalen draad, er wordt een 'lusje' gemaakt. Dit lusje wordt gemaakt met een koperen draad, omdat koper een goede geleider is. Dit vermindert de kans op vorming van statische elektriciteit.

Doordat de magnetische suspensie balans gevoelig is voor factoren van buitenaf, zoals trillingen, als men langsluip, is er een werkblad besteld. Het werkblad wordt gebruikt om de balans erop te zetten, zodat de balans minder last van trillingen heeft en de metingen minder verstoord worden.

Nadat de opstelling geheel in orde is gemaakt, worden er testmetingen gedaan. De testmetingen worden uitgevoerd door blauwzuur (HCN) te meten. Wanneer het apparaat naar behoren werkt en de testmetingen er goed uitzien, wordt er gestart met het meten van HF en HCl.

De metingen worden uitgevoerd met behulp van de magnetische suspensie-balans gekoppeld aan een directe absorptiespectrometer. HF en HCl zijn corrosieve gassen, hierdoor zijn ze lastiger te meten. Wanneer het niet mogelijk is om HF en HCl met directe absorptie te meten, wordt er gebruik gemaakt van directe absorptiespectrometer met golflengte modulatie.

Er wordt statistiek toegepast, onder andere wordt er gekeken naar de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van de methode, de juistheid, lineariteit, gevoeligheid en robuustheid. Daarnaast wordt er ook meetonzekerheid analyse uitgevoerd.

Tabel 4 globale tijdsplanning voor afstudeeropdracht

Maand	Week	Tijdschema	Activiteit
Mei	7-5 t/m 11-5	Schrijven van werkplan	
	14-5 t/m 18-5	Schrijven van werkplan Permeatiebuisjes worden geleverd Druksensor wordt geleverd Druksensor laten kalibreren werkblad geleverd	
	21-5 t/m 28-5	Werkplan afmaken en inleveren Beginnen met testmetingen	
Juni	4-6 t/m 8-6	Voorbereiden van experimenten, testmetingen met H ₂ O	
	11-6 t/m 15-6	Resultaten uitwerken van testmetingen Overzicht maken hoeveel keer HF/HCl meten	
	18-6 t/m 29-6	Testmetingen met HCN Resultaten uitwerken van testmetingen Bij problemen; metingen herhalen, andere instellingen, vergelijken met H ₂ O	
Juli	2-7 t/m 27-7	Meten van HF, lineariteit, herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid testen Duurproef doen, lange metingen uitvoeren Verwerken van resultaten	
Augustus	30-7 t/m 31-8	Meten van HCl, lineariteit, herhaalbaarheid, reproduceerbaarheid testen Duurproef doen, lange metingen uitvoeren Verwerken van resultaten Beginnen schrijven van scriptie (methodiek, resultaten)	
September	3-9 t/m 28-9	Gebruiken om metingen opnieuw uit te voeren na problemen Afronden van onderzoek, stoppen met nieuwe data verzamelen	
Oktober	1-10 t/m 12-11	Scriptie afmaken (resultaten & discussie/conclusie & aanbevelingen)	
November	12-11	Scriptie inleveren	

Als de metingen niet verlopen naar toebehoren, vanwege lastig meetbare componenten HF en HCl, wordt er gekeken of het mogelijk is om andere componenten te meten. Er zijn niet alleen permeatiebuisjes met HF en HCl besteld, maar ook permeatiebuisjes met Formaldehyde, HNO_3 en CH_2O_2 .

Er worden metingen uitgevoerd om de herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid te bepalen. Voor herhaalbaarheid worden er aantal metingen op dezelfde dag van de component gemeten. Voor de reproduceerbaarheid worden metingen van hetzelfde component over een aantal dagen verspreid. Voor de lineariteit wordt door middel van het veranderen van de flow verschillende concentraties verkregen. De monitor geeft een waarde voor de concentratie aan, wat C_{exp} genoemd wordt. Vervolgens wordt de concentratie berekend, C_{calc} . Met deze twee parameters wordt een kalibratiecurve gemaakt. C_{calc} wordt berekend met behulp van vergelijking 1.

$$C_{\text{calc}} = \frac{PR}{F_{\text{tot}}} * \frac{101,325}{P} * \frac{24,05}{MW} * 1000$$

Waarin:

- C_{calc} = Berekende concentratie van het mengsel in ppm
- PR = permeatiesnelheid in $\mu\text{g}/\text{min}$
- F_{tot} = Flow 1 (dragergas die door het permeatiebuisje heen gaat in ml/min) + flow 2 (verdunningsgas waarmee verschillende concentraties verkregen worden in ml/min)
- P = output druk van het mengsel in kPa
- MW = molaire massa van de component

Voorstel indeling verslag:

- Omslag
- Titelblad
- Samenvatting
- Inhoudsopgave
- Lijst van afkortingen
- Lijst van figuren
- Lijst van tabellen
- 1. Inleiding
- 1.1 Biomethaan
- 1.2 Toepassing
- 1.3 Doel
- 2. Theoretische achtergronden
- 2.1 Gasmengsels
- 2.2 Magnetische suspensie balans
- 2.3 Directe absorptie spectrometrie
- 2.4 Meetonzekerheid
- 3. Experimenteel
- 3.1 Materiaal
- 3.2 Methode
- 4. Resultaten en discussie
- 5. Conclusie en aanbevelingen
- 6. Literatuurlijst
- 7. Bijlage

Risico-inventarisatie

- 1) Er wordt niet direct met vloeistoffen gewerkt. De permeatiebuisjes die gebruikt worden bestaan uit stoffen die zich bevinden tussen het gas en vloeistoffase. Risico's die hierbij kunnen optreden zijn:
 - Dat de levensduur van de permeatiebuisjes verloopt en deze niet meer te gebruiken is.
 - Ander probleem bij permeatiebuisjes is het risico dat er corrosie wordt gevormd door componenten zoals HF en HCl, om dit te voorkomen worden de permeatiebuisjes in de koelkast geplaatst om zo het effect van corrosie te minimaliseren en de levensduur te verlengen.
 - Vanwege het bestaan uit een vloeistof en gasfase, is het mogelijk dat er wat van de component 'ontsnapt', het is noodzakelijk om een goede afzuiging te hebben. De overige gevaren van de componenten en wat er gedaan moet worden als hiermee contact is geweest staat weergegeven in paragraaf 4.1, 4.2 en 4.3,
- 2) Doordat er gewerkt wordt met magnetisme is het mogelijk dat er statische elektriciteit gevormd wordt. Hierdoor is het wenselijk om de magneten en de permeatiebuisjes niet met handen aan te raken, maar om een pincet of handschoen te gebruiken bij het plaatsen van de permeatiebuisjes in de balans.
- 3) Er wordt gebruik gemaakt van directe absorptie spectrometrie, hierbij wordt een laser gebruikt. Bij gebruik van lasers zijn er speciale brillen op het lab aanwezig.
- 4) Veiligheidsschoenen met een metalen neus worden gebruikt om het risico te voorkomen dat er een gascilinder op je voet valt.
- 5) Op het lab staan aantal gassensoren. Wanneer er een lek ontstaat in het systeem en er een gas vrijkomt, wordt deze gedetecteerd door de gassensoren. Wanneer de sensoren afgaan, wordt er verzocht om het lab te verlaten en de BHV in te schakelen. Het gebouw wordt ontruimd.

SAFETY DATA SHEET

Hydrogen Chloride

Airgas
an Air Liquide company**Section 1. Identification**

GHS product identifier	: Hydrogen Chloride
Chemical name	: Hydrogen chloride
Other means of identification	:
Product type	: Gas.
Product use	: Synthetic/Analytical chemistry.
Synonym	:
SDS #	: 001028
Supplier's details	: Airgas USA, LLC and its affiliates 259 North Radnor-Chester Road Suite 100 Radnor, PA 19087-5283 1-610-687-5253
24-hour telephone	: 1-866-734-3438

Section 2. Hazards identification

OSHA/HCS status	: This material is considered hazardous by the OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200).
Classification of the substance or mixture	: GASES UNDER PRESSURE - Compressed gas ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 3 SKIN CORROSION - Category 1 SERIOUS EYE DAMAGE - Category 1 SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (SINGLE EXPOSURE) (Respiratory tract irritation) - Category 3

GHS label elements**Hazard pictograms**

Signal word	: Danger
Hazard statements	: Contains gas under pressure; may explode if heated. Toxic if inhaled. Causes severe skin burns and eye damage. May cause respiratory irritation.

Precautionary statements**General**

: Read and follow all Safety Data Sheets (SDS'S) before use. Read label before use. Keep out of reach of children. If medical advice is needed, have product container or label at hand. Close valve after each use and when empty. Use equipment rated for cylinder pressure. Do not open valve until connected to equipment prepared for use. Use a back flow preventative device in the piping. Use only equipment of compatible materials of construction.

Prevention

: Wear protective gloves. Wear eye or face protection. Wear protective clothing. Use only outdoors or in a well-ventilated area. Avoid breathing gas. Wash hands thoroughly after handling.

Section 2. Hazards identification

Response	: IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. Immediately call a POISON CENTER or physician. IF SWALLOWED: Immediately call a POISON CENTER or physician. Rinse mouth. Do NOT induce vomiting. IF ON SKIN (or hair): Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water or shower. Wash contaminated clothing before reuse. Immediately call a POISON CENTER or physician. IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy to do. Continue rinsing. Immediately call a POISON CENTER or physician.
Storage	: Store locked up. Protect from sunlight. Store in a well-ventilated place.
Disposal	: Dispose of contents and container in accordance with all local, regional, national and international regulations.
Hazards not otherwise classified	: In addition to any other important health or physical hazards, this product may displace oxygen and cause rapid suffocation.

Section 3. Composition/information on ingredients

Substance/mixture	: Substance
Chemical name	: Hydrogen chloride
Other means of identification	:
Product code	: 001028

CAS number/other identifiers

CAS number	: 7647-01-0
-------------------	-------------

Ingredient name	%	CAS number
hydrogen chloride	100	7647-01-0

Any concentration shown as a range is to protect confidentiality or is due to batch variation.

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier and in the concentrations applicable, are classified as hazardous to health or the environment and hence require reporting in this section.

Occupational exposure limits, if available, are listed in Section 8.

Section 4. First aid measures

Description of necessary first aid measures

Eye contact	: Get medical attention immediately. Call a poison center or physician. Immediately flush eyes with plenty of water, occasionally lifting the upper and lower eyelids. Check for and remove any contact lenses. Continue to rinse for at least 10 minutes. Chemical burns must be treated promptly by a physician.
Inhalation	: Get medical attention immediately. Call a poison center or physician. Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. If it is suspected that fumes are still present, the rescuer should wear an appropriate mask or self-contained breathing apparatus. If not breathing, if breathing is irregular or if respiratory arrest occurs, provide artificial respiration or oxygen by trained personnel. It may be dangerous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation. If unconscious, place in recovery position and get medical attention immediately. Maintain an open airway. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband.
Skin contact	: Get medical attention immediately. Call a poison center or physician. Flush contaminated skin with plenty of water. Remove contaminated clothing and shoes. Wash contaminated clothing thoroughly with water before removing it, or wear gloves. Continue to rinse for at least 10 minutes. Chemical burns must be treated promptly by a physician. Wash clothing before reuse. Clean shoes thoroughly before reuse.
Ingestion	: As this product is a gas, refer to the inhalation section.

Most important symptoms/effects, acute and delayed

Potential acute health effects

SAFETY DATA SHEET

Hydrogen Fluoride



Section 1. Identification

GHS product identifier	: Hydrogen Fluoride
Chemical name	: Hydrofluoric acid
Other means of identification	: anhydrous hydrofluoric acid; hf-a; hydrofluoric acid
Product type	: Gas.
Product use	: Synthetic/Analytical chemistry.
Synonym	: anhydrous hydrofluoric acid; hf-a; hydrofluoric acid
SDS #	: 001077
Supplier's details	: Airgas USA, LLC and its affiliates 259 North Radnor-Chester Road Suite 100 Radnor, PA 19087-5283 1-610-687-5253
24-hour telephone	: 1-866-734-3438

Section 2. Hazards identification

OSHA/HCS status	: This material is considered hazardous by the OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200).
Classification of the substance or mixture	: GASES UNDER PRESSURE - Liquefied gas ACUTE TOXICITY (inhalation) - Category 3 SKIN CORROSION - Category 1 SERIOUS EYE DAMAGE - Category 1 SPECIFIC TARGET ORGAN TOXICITY (SINGLE EXPOSURE) - Category 1

GHS label elements

Hazard pictograms	:
--------------------------	---

Signal word	: Danger
Hazard statements	: Contains gas under pressure; may explode if heated. Toxic if inhaled. Causes severe skin burns and eye damage. Corrosive to the respiratory tract.

Precautionary statements

General	: Read and follow all Safety Data Sheets (SDS'S) before use. Read label before use. Keep out of reach of children. If medical advice is needed, have product container or label at hand. Close valve after each use and when empty. Use equipment rated for cylinder pressure. Do not open valve until connected to equipment prepared for use. Use a back flow preventative device in the piping. Use only equipment of compatible materials of construction. Always keep container in upright position.
Prevention	: Wear protective gloves. Wear eye or face protection. Wear protective clothing. Use only outdoors or in a well-ventilated area. Do not breathe gas. Do not eat, drink or smoke when using this product. Wash hands thoroughly after handling.
Response	: IF exposed: Call a POISON CENTER or physician. IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing. Immediately call a POISON CENTER or physician. IF SWALLOWED: Immediately call a POISON CENTER or physician. Rinse mouth. Do NOT induce vomiting. IF ON SKIN (or hair): Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water or shower. Wash contaminated clothing before reuse. Immediately call a POISON CENTER or physician. IF IN EYES: Rinse cautiously with water for several minutes. Remove contact lenses, if present and easy

Section 2. Hazards identification

Storage	: to do. Continue rinsing. Immediately call a POISON CENTER or physician.
Disposal	: Store locked up. Protect from sunlight. Store in a well-ventilated place.
Hazards not otherwise classified	: Dispose of contents and container in accordance with all local, regional, national and international regulations.
	: In addition to any other important health or physical hazards, this product may displace oxygen and cause rapid suffocation.

Section 3. Composition/information on ingredients

Substance/mixture	: Substance
Chemical name	: Hydrofluoric acid
Other means of identification	: anhydrous hydrofluoric acid; hf-a; hydrofluoric acid
Product code	: 001077

CAS number/other identifiers

CAS number	: 7664-39-3
-------------------	-------------

Ingredient name	%	CAS number
hydrogen fluoride	100	7664-39-3

Any concentration shown as a range is to protect confidentiality or is due to batch variation.

There are no additional ingredients present which, within the current knowledge of the supplier and in the concentrations applicable, are classified as hazardous to health or the environment and hence require reporting in this section.

Occupational exposure limits, if available, are listed in Section 8.

Section 4. First aid measures

Description of necessary first aid measures

Eye contact	: Get medical attention immediately. Call a poison center or physician. Immediately flush eyes with plenty of water, occasionally lifting the upper and lower eyelids. Check for and remove any contact lenses. Continue to rinse for at least 10 minutes. Chemical burns must be treated promptly by a physician.
Inhalation	: Get medical attention immediately. Call a poison center or physician. Remove victim to fresh air and keep at rest in a position comfortable for breathing. If it is suspected that fumes are still present, the rescuer should wear an appropriate mask or self-contained breathing apparatus. If not breathing, if breathing is irregular or if respiratory arrest occurs, provide artificial respiration or oxygen by trained personnel. It may be dangerous to the person providing aid to give mouth-to-mouth resuscitation. If unconscious, place in recovery position and get medical attention immediately. Maintain an open airway. Loosen tight clothing such as a collar, tie, belt or waistband.
Skin contact	: Get medical attention immediately. Call a poison center or physician. Flush contaminated skin with plenty of water. Remove contaminated clothing and shoes. Wash contaminated clothing thoroughly with water before removing it, or wear gloves. Continue to rinse for at least 10 minutes. Chemical burns must be treated promptly by a physician. Wash clothing before reuse. Clean shoes thoroughly before reuse.
Ingestion	: As this product is a gas, refer to the inhalation section.

Most important symptoms/effects, acute and delayed

Potential acute health effects

Eye contact	: Causes serious eye damage.
Inhalation	: Toxic if inhaled.
Skin contact	: Causes severe burns.
Frostbite	: Try to warm up the frozen tissues and seek medical attention.
Ingestion	: As this product is a gas, refer to the inhalation section.

Over-exposure signs/symptoms

4.3 Gevaren HCN



ELECTRONIC
FLUOROCARBONS, LLC

Safety Data Sheet

Material Name: Hydrogen Cyanide

Section 1 - IDENTIFICATION

Product Name:	HYDROGEN CYANIDE GAS
Other name(s):	Hydrogen cyanide gas (decomposition product of sodium cyanide); Hydrocyanic acid gas.
Recommended Use of the Chemical and Restrictions on Use	Decomposition product of sodium cyanide.
Manufacturer Information	Electronic Fluorocarbons 3266 Bergey Road Hatfield PA 19440
General Information	1-215-443-9800
Emergency #	1-800-535-5053
Outside the US	1-352-323-3500 (Call collect)

Section 2 - HAZARDS IDENTIFICATION

DANGEROUS GOODS.

HAZARDOUS SUBSTANCE.

Classification of the substance or mixture:

Flammable liquids - Category 1
Acute Oral Toxicity - Category 1
Acute Dermal Toxicity - Category 1
Acute Inhalation Toxicity - Category 1
Specific target organ toxicity (single exposure) - Category 1

The following health/environmental hazard categories fall outside the scope of the Workplace Health and Safety Regulations: Acute Aquatic Toxicity - Category 1
Chronic Aquatic Toxicity - Category 1

SIGNAL WORD: DANGER



Hazard Statement(s):

H224 Extremely flammable liquid and vapour.
H300+H310+H330 Fatal if swallowed, in contact with skin or if inhaled.
H370 Causes damage to organs.

Safety Data Sheet

Material Name: Hydrogen Cyanide

Precautionary Statement(s):

Prevention:

P210 Keep away from heat / sparks / open flames / hot surfaces. No smoking.
P233 Keep container tightly closed.
P240 Ground / bond container and receiving equipment.
P241 Use explosion-proof electrical / ventilating / lighting equipment.
P242 Use only non-sparking tools.
P243 Take precautionary measures against static discharge.
P260 Do not breathe mist / vapours / spray.
P264 Wash hands thoroughly after handling.
P270 Do not eat, drink or smoke when using this product.
P271 Use only outdoors or in a well-ventilated area.
P280 Wear protective gloves / protective clothing / eye protection / face protection.
P284 Wear respiratory protection.

Response:

P301+P310 IF SWALLOWED: Immediately call a POISON CENTER or doctor/physician.
P330 Rinse mouth.
P302+P350 IF ON SKIN: Gently wash with plenty of soap and water.
P303+P361+P353 IF ON SKIN (or hair): Take off immediately all contaminated clothing. Rinse skin with water/shower.
P310 Immediately call a POISON CENTER or doctor/physician.
P320 Specific treatment is urgent (see First Aid Measures on this Safety Data Sheet).
P322 Specific measures (see First Aid Measures on Safety Data Sheet).
P361 Take off immediately all contaminated clothing.
P363 Wash contaminated clothing before re-use.
P304+P340 IF INHALED: Remove person to fresh air and keep comfortable for breathing.
P307+P311 IF exposed: Call a POISON CENTER or doctor/physician.
P314 Get medical advice/attention if you feel unwell.
P370+P378 In case of fire: Use extinguishing media as outlined in Section 5 of this Safety Data Sheet to extinguish.

Storage:

P403+P233 Store in a well-ventilated place. Keep container tightly closed.
P403+P235 Store in a well-ventilated place. Keep cool.
P405 Store locked up.

Disposal:

P501 Dispose of contents/container in accordance with local/regional/national/international regulations.

Poisons Schedule (SUSMP): S7 Dangerous Poison.

Section 3 - COMPOSITION / INFORMATION ON INGREDIENTS

Components	CAS Number	Proportion	Hazard Codes
Hydrogen cyanide	74-90-8	>99.9%	H224 H300 H310 H330 H370 H372 H410
Stabiliser	-	<0.1%	-

References

- [1] Dutch metrology institute, VSL, [Online]. Available: <https://www.vsl.nl/>. [Geopend 9 11 2018].
- [2] N.-E.-I. 6144, „Gas analysis-preparation of calibration gas mixtures-static volumetric method," NEN-EN-ISO 6144, 2006.
- [3] VSL, „Instructie vervaardiging gasmengsels," VSL, Delft, 2015.
- [4] VSL, „GGL-00 instruction gas generation lab," VSL, Delft, 2014.
- [5] I. 6142-1, „Gas analysis-Preparation of calibration gas mixtures-part 1: Gravimetric method for Class 1 mixtures," International standard, Zwitserlan, 2015.
- [6] I. 6145-8, „Gas analysis , Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods, part 8; Diffusion method," ISO, Zwitserland, 2005.
- [7] ISO-6145-10, „Gas analysis-preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods part 10: Permeation Method," International Standard, Zwitserland, 2002.
- [8] I. 6145-9, „Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods, part 9; Saturation method," ISO, Zwitserland, 2001.
- [9] I. 6145-4, „Gas analysis — Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods; part 4: Continuous syringe injection method," ISO, Zwitserland, 2004.
- [10] W. P. Th. Gast, „A new magnetic suspension coupling for microbalances," a ZfS-GZB] Gesellschaft für Znnovationsforschung und Beratung mbH, Znstitut für Me/C und Regelungstechnik der Technischen Universität, Berlijn, 1993.
- [11] T. Gast, „Development of the magnetic suspension balance," Institut for Mess- und] Regelungstechnik, Berlin, 1986.
- [12] M. R. Y.Qin, „Use of a magnetic suspension microbalance to measure organic vapor] sorption for evaluating the impact of polymer converting process," Ontario, Canada, 2007.
- [13] A. Demichelis, „Generation of trace-NO₂-mixtures via permeation," N.M.I. , 2008.]
- [14] Rubotherm, „Magnetic suspension balance manual," Rubotherm, 2009.]
- [15] N. G. M. A. S. David Williams, „Electricity and magnetism," Elsevier, 2011.]
- [16] C. Z. P. W. C. C. a. L. C. Shuqi Zheng, „Effects of temperature on the hydrogen] permeation behaviours of L360NCS Pipeline Steel in 1Mpa H₂S environments," Beijing, 2013.

- [17 M. L. A. V. P. R. J. D. a. K. V. Mohamad G. Ghosn, „Effects of temperature on permeation of low density lipoprotein particles through human Carotid Artery Tissues," Weinheim, 2009.
- [18 D. o. Physics, „Direct absorption and wavelength modulation spectroscopy- detection of CO₂," Umea University, Zweden, 2013.
- [19 O. W. a. V. E. Alexander Klein, „Rapid time-division multiplexed, direct absorption- and wavelength modulation-spectroscopy," Duitsland, 2014.
- [20 E. M. Jim Larsson, „Absorption spectroscopy," LUND, department of Physics, Zweden, 2014.
- [21 G. P. G. R. A. S. Anna Chiara De Luca, „Detection of HCl and HF by TTFMS and WMS," Elsevier B.V., Napoli, 2005.
- [22 [Online]. Available: <http://www.finepermeation.it/permeation-tubes/applications/> . [Geopend 17 5 2018].
- [23 P. M. V. H. J. B. Y. Chen, „Near infrared cavity ring-down spectroscopy for isotopic analyses," Elsevier Ltd, 2014.
- [24 S. Persijn, „Description of the OPO-based CRDS facility and instructions for its use for specific gases," VSL dutch metrology institute, Delft, 2018.
- [25 L. E. J. Mohn, „Determination of Sulphur Dioxide by Pulsed UV-Fluorescence," Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA), Dübendorf.
- [26 E. s.a, „UV Fluorescent sulfur dioxide analyzer," Environnement s.a, [Online]. Available: http://www.avensyssolutions.com/data_AS/File/Solutions/ESA/AF22e_SO2_analyzer_e-Series_EN_1116-min.pdf. [Geopend 25 Oktober 2018].
- [27 C. Plombin, „Biogas as Vehicle Fuel," Stockholm Environment and Health Administration, Stockholm, Zweden, 2003.
- [28 T. S. O. J. Sabine Strauch, „Alternative ways of biomethane production," Green Gas Grids, Mei 2014. [Online]. Available: http://www.greengasgrids.eu/fileadmin/greengas/media/Downloads/GGG_SWOT_analysis_FINAL.pdf. [Geopend 20 Juni 2018].
- [29 P. Rasmussen, „Biogas- from refuse to energy," IGU international gas union, Zweden, 2015.
- [30 D. P. a. S. Ahmed, „Biogas impurities and cleanup for fuel cells," Argonne National Laboratory , 13 Juni 2012. [Online]. Available: https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/june2012_biogas_workshop_ahmed.pdf. [Geopend 21 Juni 2018].
- [31 B. Pascale, „Preparation of SI traceable calibration gases by gravimetrix measurement of a permeation process," Rubotherm, 2015.
- [32 G. Khatinzadeh, „Effects of permeate pressure and feed flow rate on benzene dehydration by pervaporation," Tehran, Iran, 2016.

- [33 D. L. J. Reid, „Second-harmonic detection with tunable diode lasers- Comparison of
] experiment and theory," Ontario, Canada, 1981.
- [34 H. K. N. M. a. C. T. Hisashi Abe, „Uncertainty analysis for trace-moisture standard
] realized using a magnetic suspension balance/diffusion-tube humidity generator developed at NMIJ," National Metrology Institute, Japan, 2015.
- [35 Y. Z. Q. W. Ya-nan Zhanga, „Low-cost and high-precision measurement of gas
] concentration by," Elsevier GmbH, Shenyang, 2015.
- [36 „Life Science Trace Gas Facility & Trace Gas Research Group," Radboud University,
] [Online]. Available:
<https://www.ru.nl/tracegasfacility/research/spectroscopic/wavelength/>. [Geopend
25 Oktober 2018].

1. Bijlage

5.1 Artikel 1: „Uncertainty analysis for trace-moisture standard realized using a magnetic suspension balance/diffusion-tube humidity generator developed at NMIJ.”

Metrologia



PAPER

Uncertainty analysis for trace-moisture standard realized using a magnetic suspension balance/diffusion-tube humidity generator developed at NMIJ

To cite this article: Hisashi Abe *et al* 2015 *Metrologia* 52 731

View the [article online](#) for updates and enhancements.

Related content

- [Gas dilution system using critical flow Venturi nozzles for generating primary trace-moisture standards in multiple gas species](#)
Minami Amano and Hisashi Abe
- [Dilution and permeation standards for the generation of NO, NO₂ and SO₂ calibration gas mixtures](#)
H-P Haerl, T Macé, J Waldén *et al*
- [A comparison of humidity standards at seven European national standards laboratories](#)
M Heino

Recent citations

- [Gas dilution system using critical flow Venturi nozzles for generating primary trace-moisture standards in multiple gas species](#)
Minami Amano and Hisashi Abe
- [Wavelength-meter controlled cavity ring-down spectroscopy: high-sensitivity detection of trace moisture in N₂ at sub-ppb levels](#)
Koji Hashiguchi *et al*

5.2 Artikel 2: „Dilution and permeation standards for the generation of NO, NO₂ and SO₂ calibration gas mixtures.“

Measurement Science and Technology

PAPER

Dilution and permeation standards for the generation of NO, NO₂ and SO₂ calibration gas mixtures

To cite this article: H-P Haerl et al 2017 *Meas. Sci. Technol.* **28** 035801

View the [article online](#) for updates and enhancements.

Related content

- [Two generators to produce SI-traceable reference gas mixtures for reactive compounds at atmospheric levels](#)
C Pascale, M Gullevis, A Ackermann et al.
- [A metrological approach to improve accuracy and reliability of ammonia measurements in ambient air](#)
Andrea Pogány, David Balslev-Hander, Christine F Braban et al.
- [Gas dilution system using critical flow Venturi nozzles for generating primary trace-moisture standards in multiple gas species](#)
Minami Amano and Hisashi Abe

Recent citations

- [Compact devices for generation of reference trace VOC mixtures: a new concept in assuring quality at chemical and biochemical laboratories](#)
Alessia Demichellis et al
- [Two generators to produce SI-traceable reference gas mixtures for reactive compounds at atmospheric levels](#)
C Pascale et al