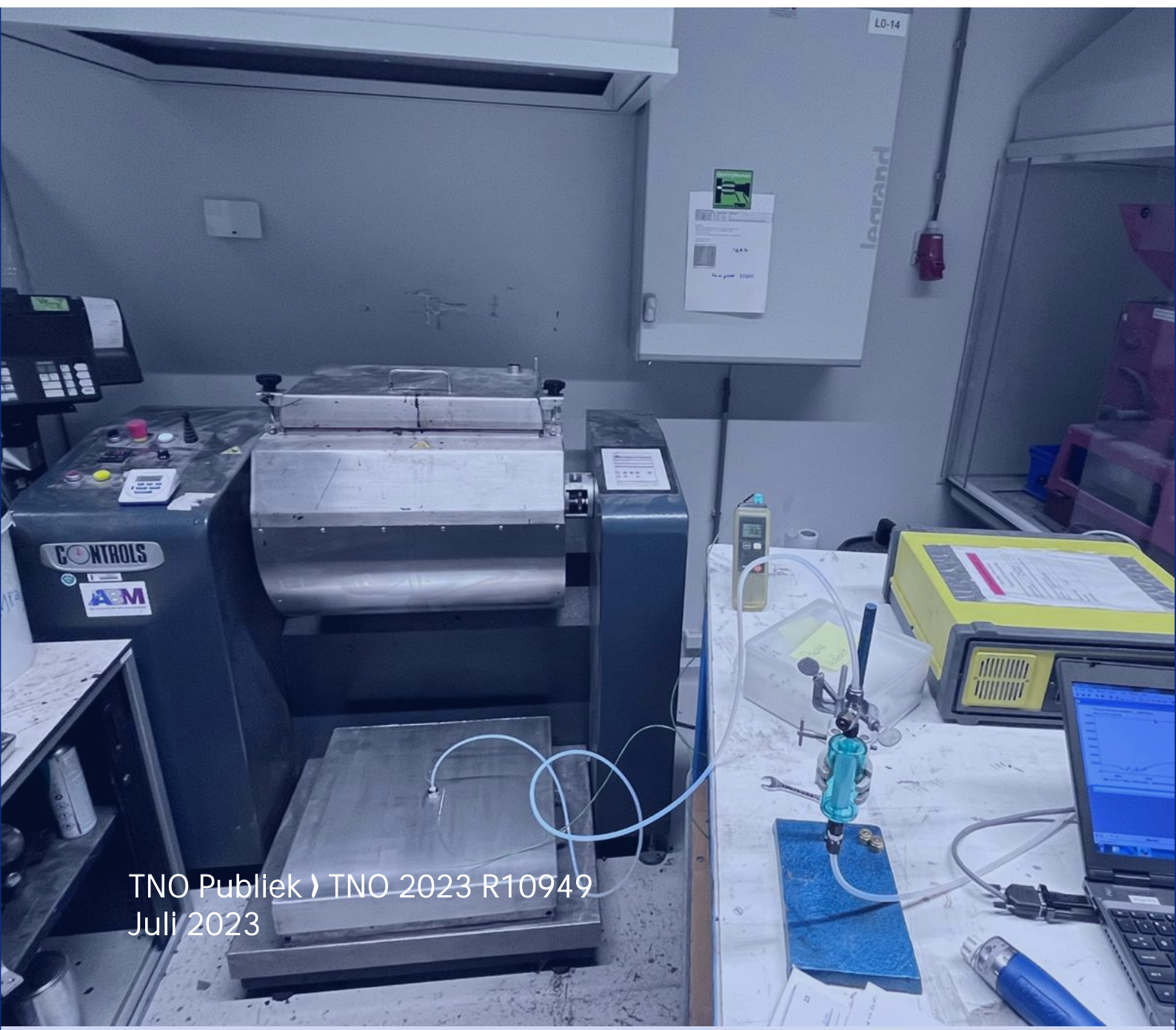


Emissieonderzoek verjongingsmiddelen InnovA58



TNO 2023 R10949 – Juli 2023
Emissieonderzoek
verjongingsmiddelen
InnovA58

Auteurs	J.A. van der Meer, T. van Groningen, P.T. Donata, F. Mastoras, D. van Vliet
Rubricering rapport	TNO Publiek
Titel	TNO Publiek
Rapporttekst	TNO Publiek
Bijlagen	TNO Publiek
Aantal pagina's	55 (excl. voor- en achterblad)
Aantal bijlagen	6
Opdrachtgever	Rijkswaterstaat
Projectnummer	060.54118

Alle rechten voorbehouden

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotokopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van TNO.

© 2023 TNO

Managementuittreksel

Emissieonderzoek verjongingsmiddelen InnovA58

Project

Projectnaam: NL-CBPRO-RWS GPO-2022

Projectnummer: 060.54118

Projectplanning: Startdatum 31 augustus 2022
Einddatum 31 juli 2023

Projectbegeleider:

Liz Mensink, Harco Kersten
Rijkswaterstaat

Projectleider:

Ing. D.J. Coetsier
TNO CBRN Protectie

Op de A58 is er in opdracht van Rijkswaterstaat (RWS) een asfalt innovatiestrook aangelegd binnen het project InnovA58. Op deze innovatie strook worden duurzame wegebouwmaterialen beproefd waarbij gebruik gemaakt wordt van hergebruikt (gerecycled) asfalt. Om dit asfalt geschikt te maken voor hernieuwd gebruik zijn verjongingsmiddelen toegepast. RWS wil met behulp van de innovatiestrook de effectiviteit van deze verjongers voor in combinatie met DZOAB met hergebruikt asfalt onderzoeken. Omdat verjongers een nieuwe toevoeging aan het asfalt mengsel betreffen zijn er vragen over de invloed van deze verjongers op de emissie (het uitdampen van mogelijk toxische stoffen) die vrijkomt bij productie en verwerking van de asfalt mengsels.

Probleemstelling

Dit onderzoek werd opgezet om antwoord te krijgen op de vraag of er bij het toevoegen van verjongers aan (gerecycled) asfalt, emissies ontstaan die potentieel risicovol zijn.

Op verzoek van Rijkswaterstaat werd deze hoofdvraag verder opgesplitst in twee deelvragen:

1. Ontstaan er extra emissies door toevoeging van verjongers;
2. Vinden er onverwachte chemische reacties plaats die leiden tot extra emissies.

Met dit onderzoek wordt geprobeerd deze vraag te beantwoorden voor de in dit onderzoek gebruikte combinaties van verjongers en asfalt producten. Het rapport geeft nadrukkelijk geen antwoord op de toxicologische impact van de aangetroffen stoffen gerelateerd aan werkomstandigheden tijdens het verwerken van asfaltmengsels.

Beschrijving van de werkzaamheden

Om emissies die vrijkomen bij het verhitten van verjongers te kunnen bekijken op samenstelling is een opstelling gebouwd. Deze opstelling bestaat uit een oven met daarin een gesloten monsteremmer waarin de verjongers kunnen worden verhit. Met een luchtpomp wordt lucht door deze emmer getrokken tijdens het verhitten. De samenstelling van deze lucht inclusief emissies is bemonsterd voor analyse met geavanceerde meetapparatuur. In totaal zijn negen materialen onderzocht.

Nadat bekend was welke stoffen vrij kwamen bij de verhitting van individuele verjongers is ook gemeten aan emissies die vrijkomen bij het maken van mengsels geproduceerd in lijn met de receptuur voor het produceren van asfalt. Hiervoor is een opstelling gebouwd rond een meng installatie. De bemonstering en analysemethoden zijn gelijk aan de metingen voor de individuele verjonger. In totaal zijn 7 mengsels bekeken.

Resultaten en conclusies

De twee voor dit project gemaakte opstellingen bleken goed geschikt voor het onderzoeken van zowel de verjongers als de asfalt mengsels. Er werden duidelijk emissies waargenomen die te relateren waren aan de verjongers en die ook toenamen in intensiteit naar mate de temperatuur van het materiaal op liep. Emissie stoffen die vrijkomen bij verhitting van verjongers konden ook teruggevonden worden in de emissie die vrij kwam bij het produceren van de asfalt mengsels. Het resultaat van de metingen aan mengsel emissies was zodanig complex dat de conclusie getrokken werd dat de beste aanpak voor toekomstig onderzoek is dat in eerste instantie alleen gekeken kan worden naar individuele verjongers. Mocht er dan aanleiding voor zijn dan kan later alsnog gemeten worden aan mengsels.

De emissie van een aantal verjongers leek sterk op elkaar. Je kon spreken van een aantal groepen met verjongers. In de emissie van verjongers in zo'n groep werden telkens vergelijkbare stoffen aangetroffen. De meeste verjongers waren gemaakt van een combinatie van plantaardige olie en veelal aardolie componenten.

De intensiteit van emissies neemt in alle gevallen sterk toe naar mate de temperatuur toeneemt, met name als de temperatuur verhoogd werd tot ruim boven de 160 graden. Het niet opwarmen van de mengsels boven de 160 graden helpt in grote mate bij het beperken van de hoeveelheid emissie. Mogelijk kan hier rekening mee gehouden worden bij het produceren van asfalt.

Toepasbaarheid

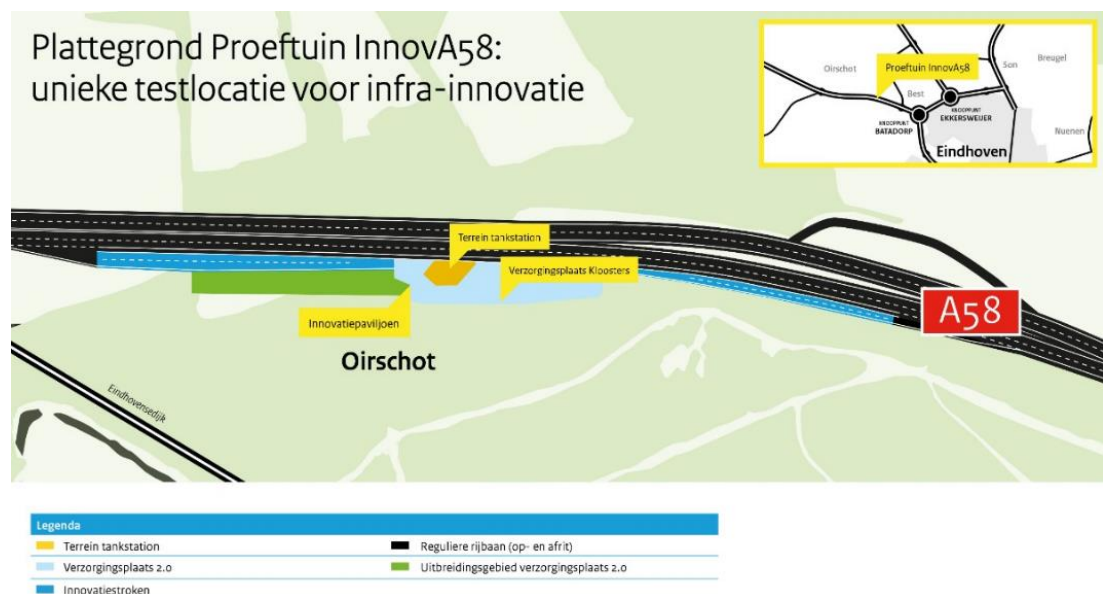
De resultaten uit dit onderzoek tonen aan dat de gekozen aanpak goed werkt voor het in kaart brengen van emissies die vrij komen bij verhitting van verjongers. Omdat nu slechts naar een selectie van verjongers is gekeken die in de markt beschikbaar zijn kan het nodig zijn om in de toekomst ook naar andere verjongers te kijken wanneer deze worden toegepast.

Inhoudsopgave

Managementuittreksel.....	3
Inhoudsopgave	5
1 Inleiding.....	6
1.1 Vraagstelling.....	7
1.2 Aanpak.....	7
2 Werkwijze.....	8
2.1 Fase 1 Emissie meting aan bouwstoffen	8
2.1.1 Monstervoorbewerking.....	8
2.1.2 Analyse samenstelling bouwstoffen middels GC-MS	9
2.1.3 Proefopzet (emissiemeting bouwstoffen).....	9
2.2 Fase 2 emissie meting tijdens productie.....	11
2.2.1 Proefopzet (emissiemeting bij productie van mengsels)	11
2.2.2 Productiemethode mengsels.....	12
2.3 Monstername- en analyse methoden.....	15
2.3.1 Monstername ten behoeve van GC-MS analyse.....	15
2.3.2 Analyse methode FTIR	15
2.3.3 Analyse methode GC-MS	16
3 Resultaten en discussie.....	17
3.1 Analyse van monster verdunningen en extracten.....	17
3.2 Evaluatie proefopzet fase 1, emissiemeting aan verjongers.....	18
3.2.1 Temperatuur gradiënt opstelling.....	18
3.2.2 Emissie toename onder invloed van temperatuur	19
3.3 Evaluatie proefopzet fase 2, emissiemeting aan mengsels	21
3.4 GC-MS resultaten emissie metingen	22
3.4.1 Verjonger 22ACM136 (mengsel variant 3).....	22
3.4.2 Verjonger 22ACM137 (mengsel variant 4).....	25
3.4.3 Verjonger 22ACM138 (mengsel variant 2).....	26
3.4.4 Verjonger 22ACM139 (mengsel variant 1).....	28
3.4.5 Referentie 22ACM140 (mengsel variant R2)	31
3.5 FTIR resultaten emissie metingen	32
4 Conclusie en aanbevelingen.....	36
Ondertekening.....	38
Bijlagen	
A: Asfalt mengsel samenstelling	39
B: Ruwe data 22ACM136	43
C: Ruwe data 22ACM137	46
D: Ruwe data 22ACM138	48
E: Ruwe data 22ACM139	51
F: Ruwe data 22ACM140	54

1 Inleiding

Op de A58 is er in opdracht van Rijkswaterstaat (RWS) een innovatiestrook aangelegd binnen het project InnovA58. Deze innovatiestrook (zie figuur 1.1) is een unieke testlocatie voor de beproeving van duurzame wegebouwmaterialen. Binnen deze innovatiestrook zijn er een viertal verschillende innovatieve deklagen aangelegd, waarbij er een combinatie van hergebruikt asfalt (60% PR) en “verjongers” is toegepast, in duurzaam ZOAB (DZOAB) asfaltmengsels. Deze verjongers hebben tot doel het oude asfalt te revitaliseren, zodat er weer een duurzaam asfaltmengsel verkregen wordt. RWS wil met behulp van de innovatiestrook de effectiviteit van deze verjongers voor DZOAB met hergebruikt asfalt onderzoeken. Hiertoe zal er onderzoek plaatsvinden op monsters afkomstig van de innovatiestrook InnovA58 waarbij het onderzoek betrekking heeft op bio additieven, grondstoffen, bouwstoffen en materialen.



Figuur 1.1: Locatie proeftuin InnovA58 met in donkerblauw de innovatiestroken (Rijkswaterstaat, 2020).

Het gevraagde onderzoek [1] richt zich op twee onderdelen: een materiaalonderzoek en een emissieonderzoek. Dit rapport heeft betrekking op het emissieonderzoek. Het materiaalonderzoek is separaat uitgevoerd onder projectnr.: 060.54118.

1.1 Vraagstelling

De meest basale vraag die ten grondslag ligt aan dit onderzoek betreft de vraag of er additionele, potentieel risicovolle emissies ontstaan door toevoeging van verjongers aan (gerecycled) asfalt.

Deze vraag werd gesplitst in twee deelvragen:

1. Genereren de aan het asfalt toegevoegde verjongers additionele emissies t.o.v. asfalt zonder verjongers?
2. Komen er extra 'reactieproducten' vrij doordat de materialen bij elkaar gemengd worden ten gevolge van mogelijke interactie tussen verjonger en overige bouwstoffen van het asfaltmengsel?

Middels dit onderzoek wordt geprobeerd deze vraag te beantwoorden voor de in dit onderzoek gebruikte combinaties van verjongers en asfalt producten. Het rapport geeft nadrukkelijk geen antwoord op de toxicologische impact van de aangetroffen stoffen gerelateerd aan werkomstandigheden tijdens het verwerken van asfaltmengsels.

1.2 Aanpak

De werkzaamheden in het emissieonderzoek bestonden uit:

-) Het opzetten van een monsternamen en analysemethode voor de analyse van emissies vrijkomend bij het verwarmen van bouwstoffen en asfaltmengsels.
-) Het blootstellen van verjongers en een selectie bouwstoffen aan een hitte behandeling gelijkend op het nagebootste productieproces en daarbij het bemonsteren en analyseren van vrijkomende emissies.
-) Het nabootsen van het productieproces van asfalt en daarbij het bemonsteren en analyseren van vrijkomende emissies.

In het rapport zijn geen namen opgenomen van de geteste verjongers maar wordt gerefereerd aan door TNO toegekende anonieme monstercodes in de vorm 22ACMXXX (XXX=uniek nr.).

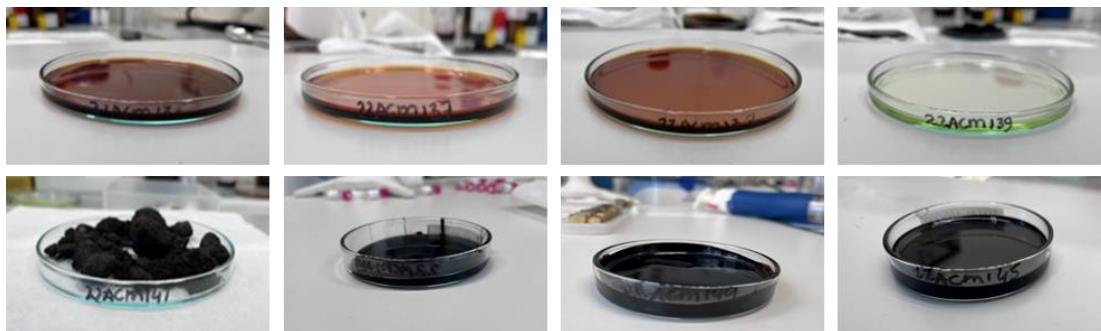
2 Werkwijze

2.1 Fase 1 Emissie meting aan bouwstoffen

2.1.1 Monstervoorbewerking

Er werden negen monsters ontvangen, waarvan vijf vloeibaar/olieachtig, drie verse bitumen en een asfaltgranulaat. De monsters werden overgebracht in een petrischaal (95x10 mm). Door het monster materiaal uit te spreiden over een groot oppervlak in een dunne laag kon worden gezorgd voor snelle opwarming van het materiaal en konden emissies makkelijk uit het materiaal trekken.

Van de vloeibare monsters werd ca. 8 ml afgewogen en voor het asfaltgranulaat werd ervoor gezorgd dat de bodem van de petrischaal zoveel mogelijk bedekt was met het granulaat (zie figuur 2.1). De exacte hoeveelheden van de monsters staan vermeld in tabel 2.1. De drie verse bitumenmonsters werden voorbereid door een hoeveelheid materiaal te verwarmen (temperatuur 160°C) tot deze zacht genoeg was om uit te storten in een petrischaal. De gevulde petrischaal werd afgekoeld voor transport.



Figuur 2.1: Monsters uitgevuld in petrischaal t.b.v. temperatuur experiment fase 1. Voor 22ACM140 zie figuur 3.1.

Tabel 2.1: Overzicht ontvangen monsters met unieke TNO code en afgewogen massa t.b.v. temperatuur experiment fase 1. 22ACM143, 144 en 145 betreffen bitumen monsters en zijn niet afgewogen.

TNO code	Inweeg (g)
22ACM136	8,7502
22ACM137	8,1768
22ACM138	8,4317
22ACM139	8,3801
22ACM140	7,5936
22ACM141	58,4350
22ACM143	-
22ACM144	-
22ACM145	-

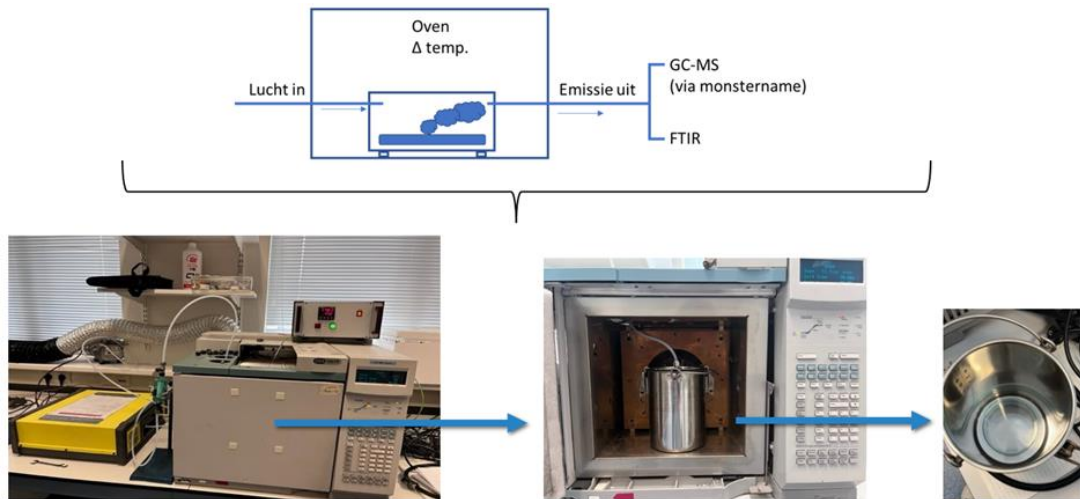
2.1.2 Analyse samenstelling bouwstoffen middels GC-MS

Van elk bouwstofmonster werd na ontvangst een oplossing gemaakt ten behoeve van GC-MS analyse. Een hoeveelheid van ca. 20 mg werd opgelost in 1 ml hexaan. De verkregen oplossing werd voor analyse door verdund tot een concentratie van ca. 20 µg/ml. De monsters (werden middels een injectierobot) geïnjecteerd op een split/splitless GC injector van een GC-MS (Agilent 5890B). De geïnjecteerde componenten werden onder splitless condities naar de kolom geleid (helium draaggas flow 1 ml/min) voor analytische scheiding. Tijdens overdracht van de componenten vanuit de injector naar de analytische kolom (Agilent CP8944: VF-5ms 30 (m) x 0.25 (mm) x 0.25 (µm)) werd de GC-oven gedurende 0,5 minuut isotherm gehouden op 40°C. Analytische scheiding werd bereikt door de kolom te verwarmen met behulp van een ovenprogramma waarbij het gedurende 1 minuut op 40°C werd gehouden en met 10°C per minuut werd opgevoerd tot 300°C en vastgehouden gedurende 15 minuten. Na scheiding werden de componenten overgebracht naar de massa spectrometer. Een verwarmde transfer line (275°C) verbond de kolom met de Agilent Technologies 5977A MSD die in Electron Impact Modus (70eV) werkte. De bron werd verwarmd tot 230°C en de quadrupool werd ingesteld op full scan modus met een massabereik van m/z 25 tot m/z 550.

2.1.3 Proefopzet (emissiemeting bouwstoffen)

De opstelling voor de fase 1 experimenten werd gebouwd in het laboratorium op TNO locatie Rijswijk. Tijdens fase 1 van het project werd gericht gekeken naar de emissie van gasvormige en (semi) vluchtige stoffen die vrij konden komen tijdens het verhitten van bouwstoffen. Hiervoor werd een opstelling samengesteld die het toestond om bouwstoffen gecontroleerd op temperatuur te brengen en tegelijk de vrijkomende dampen af te voeren richting een analyzer (Fourier Transform InfraRood, type: Gasmeter DX4000 FTIR gas analyzer) en monstername punt voor luchtbemonstering (zie figuur 2.2). De opstelling bestond uit een GC-oven (Agilent 5890 GC) met daarin een RVS emmer, afgesloten met een RVS deksel en rubberen O-ring. Het deksel bevatte een tweetal openingen waardoor lucht kon worden afgezogen en verversd vanuit de oven. In de emmer werd een petrischaal (diameter 10 cm) geplaatst waarin de bouwstof werd aangebracht. Middels een vacuümpomp werd een luchtstroom door de emmer getrokken van ca. 0,5 L/min. De lucht inclusief eventuele

emissies werd via een T-stuk ten behoeve van monstername en een stoffilter (type: Balston Disposable Filter Unit 9933-11-BQ) door de FTIR gasmonitor geleid waarna de lucht afgevoerd werd. De FTIR analyseerde middels een vast interval (1 minuut) de samenstelling van de lucht.



Figuur 2.2: Schematische weergave van de proefopzet in fase 1 (boven) en de resulterende experimentele opstelling.

Een GC-oven heeft de eigenschap om zeer nauwkeurige temperatuurgradiënten te genereren. Het voordeel hiervan is dat de experimenten met een goed reproduceerbare temperatuurgradiënt konden worden uitgevoerd (delta is 0,1 °C /tijdstip). De oven werd gebruikt om de emmer met daarin het monster te verwarmen. Omdat de temperatuur in de emmer niet synchroon liep met de oventemperatuur (vertraging in opwarmen door massa emmer en monster) was registratie van de temperatuur in de emmer noodzakelijk. De temperatuur in de emmer werd gemeten middels een thermokoppel (type: Testo, GM29514770 DM/034 112) in de emmer, geplaatst vlak boven de petrischaal met het monster. Tijdens de experimenten werd gebruik gemaakt van een temperatuurgradiënt waarmee het monster werd opgewarmd (zie tabel 2.2).

Tabel 2.2: Temperatuur gradiënt zoals ingesteld op de GC-oven.

	Snelheid (°C/min)	Ingestelde doel temp. (°C)	Tijd op ingestelde temp. (min)
(Initieel)		50	10
Ramp 1	30	90	10
Ramp 2	30	120	10
Ramp 3	30	140	10
Ramp 4	30	160	10
Ramp 5	30	180	10
Ramp 6	30	200	10

De gradiënt was zo gekozen dat de begintemperatuur ruim onder, en de eindtemperatuur ruim boven de gebruikelijke verwerkingstemperaturen lagen. Belangrijk was dat de ingestelde doel temperatuur snel bereikt moest worden door de oven en daarna gedurende

10 minuten vastgehouden werd, om het monster ook op temperatuur te laten komen. Er werd op vooraf gekozen oventemperaturen een monster genomen op ca. 10 minuten na het bereiken van de ingestelde temperatuur (zie tabel 2.3). De temperatuur van het monster werd geregistreerd op het moment van monstername.

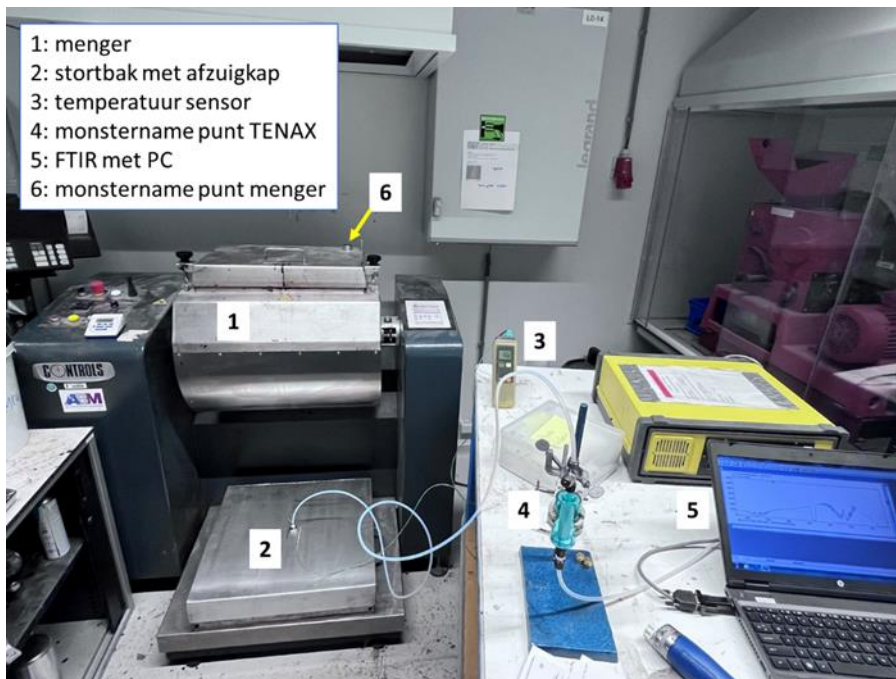
Tabel 2.3: Temperatuur van de GC-oven waarbij luchtmonsters genomen werden.

Bemonsteringstemperatuur (°C)
50
90
120
140
160
180
200

2.2 Fase 2 emissie meting tijdens productie

2.2.1 Proefopzet (emissiemeting bij productie van mengsels)

De experimentele opstelling voor de fase 2 experimenten werd opgebouwd in het Bouwinnovatie laboratorium van TNO locatie Delft (zie figuur 2.3). De benodigde bouwstoffen werden voorafgaand aan het mengproces op de gewenste temperatuur gebracht. De verwarmde bouwstoffen werden samengevoegd in de verwarmde menger. Het mengen vond plaats volgens een vastgesteld recept en werkwijze (zie 2.2.2). Tijdens het mengen werd op het monsternamepunt in het deksel van de menger een Tenax monster genomen door de Tenax buis in de opening te steken tijdens het mengen en 100 ml te bemonsteren met de handpomp (zie voor beschrijving 2.3.1). Na het mengen werd het asfaltmengsel uitgestort in een metalen stortmal (formaat 50 cm X 50 cm x 5 cm) en werd direct daarna de aluminium afzuigkap over de stortmal geplaatst. Op de afzuigkap zat een thermokoppel aangesloten (type: Testo, GM29514770 DM/034 112) voor registratie van de luchttemperatuur vlak boven het gestorte materiaal. Middels een opening in het midden van de afzuigkap werd lucht via een slang aangezogen (4 L/min). De lucht inclusief eventuele emissies werd via een T-stuk ten behoeve van monstername en een stoffilter (Type: Balston Disposable Filter Unit 9933-11-BQ) door de FTIR gasmonitor geleid waarna de lucht afgevoerd werd. De FTIR analyseerde middels een vast interval de samenstelling van de lucht.



Figuur 2.3: Proefopzet voor de preparatie van mengsels en het meten van vrijkomende emissies.

2.2.2 Productiemethode mengsels

Voor dit onderzoek zijn zeven DZOAB16 asfaltmengsels met 60% asfaltgranulaat geproduceerd. Vijf van deze mengsels bevatten verschillende verjongingsmiddelen en 70/100 Pen vers bitumen, één mengsel werd zonder verjongingsmiddel geproduceerd met enkel (zacht) 160/220 Pen vers bitumen. Daarnaast werd een controle mengsel gemengd, het zogenoemde “negatieve controle” mengsel, dat geen verjongingsmiddel bevatte, maar alleen vers 70/100 Pen bitumen. Het negatieve controle mengsel is gebruikt om het effect van alleen de verjongingsmiddelen in de emissiemetingen vast te kunnen stellen. Een samenvatting van de verschillende varianten en de daarbij gebruikte verjongingsmiddelen en bindmiddelen is in tabel 2.4 weergegeven. Voor alle asfaltmengsels is Bestone steenslag en brekerzand gebruikt. Zeer fijn materiaal bestond uit vulstof Wigro 60K en 1% “in” het mengsel aan eigen stof. Arbocel ZZ 8/1 (S) werd gebruikt als afdruiptremmende stof en het toegevoegd gerecycleerde asfalt was een “22 RA afgezeefd 5-16 steenslag 3” asfaltgranulaat. De samenstelling van de verschillende asfaltmengsels varianten is in bijlage A weergegeven.

Tabel 2.4: Asfalt mengsel varianten.

Variant	Verjonger	Type vers bitumen
1	22ACM139	70/100 Pen
2	22ACM138	70/100 Pen
3	22ACM136	70/100 Pen
4	22ACM137	70/100 Pen
R2	22ACM140	70/100 Pen
R1	160/220	160/220 Pen
NC	Geen (Negatieve controle)	70/100 Pen

De mengtemperatuur van de verschillende varianten werd bepaald aan de hand van de berekende eindpenetratie (viscositeit) van het bitumen in het mengsel. Voor alle asfaltmengsels was een mengtemperatuur van $145 \pm 5 \text{ °C}$ gekozen (berekende eindpenetratie in de range van 70/100 Pen) behalve variant "160/220" (variant R1 in tabel 2.5) die op $155 \pm 5 \text{ °C}$ gemengd werd vanwege de eindpenetratie van het bitumen die richting de range van 40/60 Pen gaat. Het "negatieve controle" mengsel werd ook op $145 \pm 5 \text{ °C}$ gemengd om vergelijkingsredenen, ondanks dat de eindpenetratie van het bitumen in dit mengsel een hogere mengtemperatuur zou vereisen. In tabel 2.5 zijn zowel de opwarmtemperatuur van de materialen als de doel mengtemperatuur van de verschillende varianten samengevat.

Tabel 2.5: Overzicht van mengsel varianten met bijbehorende opwarmtemperatuur en doel mengtemperatuur.

Variant	Opwarmtemperatuur Aggregaten, Asfaltgranulaat, Bitumen	Doel mengtemperatuur
1	$153 \pm 5 \text{ °C}$	$145 \pm 5 \text{ °C}$
2		
3		
4		
R2		
R1*	$163 \pm 5 \text{ °C}$	$155 \pm 5 \text{ °C}$
NC	$153 \pm 5 \text{ °C}$	$145 \pm 5 \text{ °C}$

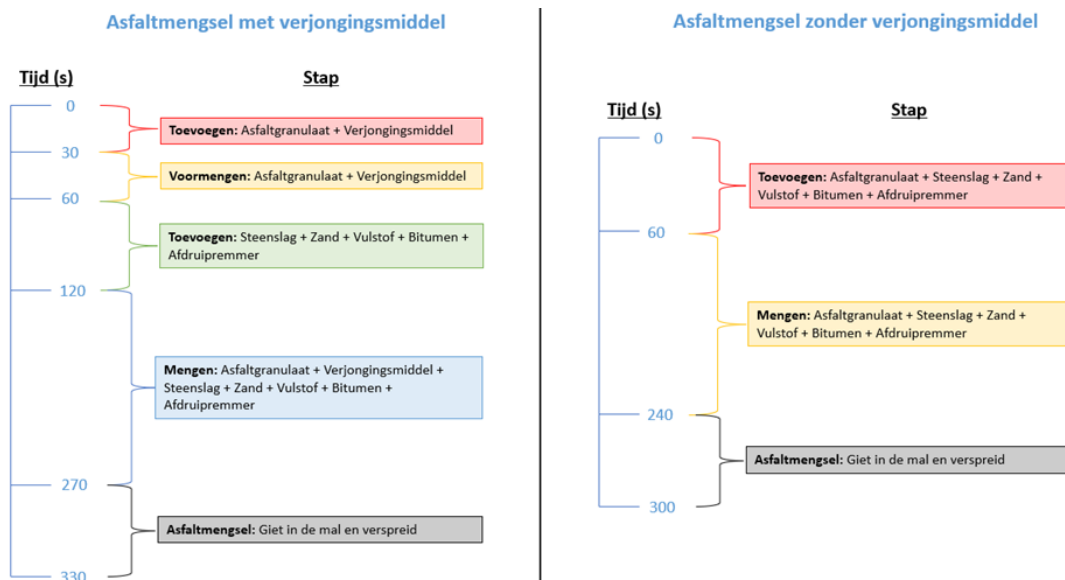
* Door een afwijking werden deze mengsels op $155 \pm 5 \text{ °C}$ gemengd.

De "verse" aggregaten (steenslag, brekerzand en vulstof) werden een nacht op de gewenste opwarmtemperatuur in de oven gelaten volgens tabel 2.5, zodat eventueel achtergebleven vocht werd verwijderd. Gedurende respectievelijk 2 en 4 uren werden het bitumen en het asfaltgranulaat op de gewenste temperatuur opgewarmd. Alle materialen werden 30 minuten voor het mengen gecontroleerd of ze de gewenste opwarmtemperatuur hadden bereikt (zie figuur 2.4).



Figuur 2.4: Tempratuurcontrole voor het mengen. Gewenste opwarmtemperatuur $153 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ (boven) en $163 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ (beneden).

Na deze controle werden de materialen in de opgewarmde menger toegevoegd voor de productie van de asfaltmengsels. In het geval dat er een verjongingsmiddel werd gebruikt, werd eerst het asfaltgranulaat met het verjongingsmiddel voor 30 seconden voorgemengd. Daarna werd de rest van de materialen toegevoegd en werd het mengsel gedurende 2,5 minuten gemengd. Voor de varianten waarbij geen verjongingsmiddel werd gebruikt, werden alle materialen in één keer in de menger toegevoegd en gedurende 3 minuten gemengd. Een schematische representatie van de mengvolgorde en de daarbij behorende mengtijden is in figuur 2.5 weergegeven.



Figuur 2.5: Mengvolgorde en bijbehorende mengtijden bij de bereiding van testmengsels.

2.3 Monstername- en analyse methoden

2.3.1 Monstername ten behoeve van GC-MS analyse

Voor bemonstering van (semi) vluchtige organische componenten werd een Tenax buis (type Tenax™ TA 60/80 Gerstel tube 012260-005-00, vulling: Tenax TA) aangesloten op het T-stuk in de opstelling. Tenax TA is een poreus wit poeder gebaseerd op 2,6-diphenylphenylene oxide polymeer.



Figuur 2.6: Bemonstering van lucht op een Tenax™ buis middels een handluchtpomp.

De lucht werd bemonsterd door met een (hand)pomp (Type: Kitagawa AP-20) een volume lucht (100 ml) door een Tenax buis te zuigen in lijn met de op de buis aangegeven stroomrichting (zie figuur 2.6). Na bemonstering werd de buis afgesloten met koppelingen en opgeslagen tot het moment dat deze geanalyseerd konden worden.

2.3.2 Analyse methode FTIR

De FTIR werd gevoed met een constante luchtstroom van 0,5-4 L/min middels een vacuümpomp. Met deze luchtstroom werd de inwendige meetcel (1L intern volume, ingesteld op 180°C) van de FTIR continu ververst. Met de bijbehorende software (Calcmeter) werd data geacquireerd waarbij van een serie vooraf ingestelde gassen continu de concentratie werd bepaald (ppm range). De meetfrequentie van de detector was ingesteld op een 1 minuut interval wat betekent dat de samenstelling van de gemeten lucht elke minuut vastgesteld werd. Voorafgaand aan elke meetserie werd een achtergrond meting uitgevoerd om te kunnen corrigeren voor in de lucht aanwezige verontreinigingen. Data analyse werd achteraf uitgevoerd.

2.3.3 Analyse methode GC-MS

De analyse van luchtmonsters afgevangen op Tenax buizen werd uitgevoerd middels Thermische Desorptie GC-MS (TDS-GC-MS). De na monsternamen afgedopte buizen werden ontdaan van hun afdichting en in een robot geplaatst, zodanig dat de geabsorbeerde componenten middels de kortste weg de buis konden verlaten. Zo werd voorkomen dat componenten met hoog kookpunt verloren zouden worden in het Tenax materiaal. Voor het overbrengen van de (semi) vluchtige organische componenten werd elke Tenax buis individueel door de robot in de injector van de analyzer gebracht. In deze injector werden buizen verhit (30 tot 250°C/ 60°C per minuut) waardoor de componenten los kwamen van het Tenax materiaal. Vervolgens werden de componenten middels een splitless (onverdunde) heliumstroom (30 ml/min) naar een Cooled Injection System (CIS) geleid (temperatuur -70°C), waar de componenten gefocuseerd werden. Door een snelle verhitting van de CIS (-70 tot 220°C/ 16°C per seconde) onder splitless condities werden de componenten vervolgens naar de kolom geleid (helium draaggas flow 1 ml/min) voor analytische scheiding.

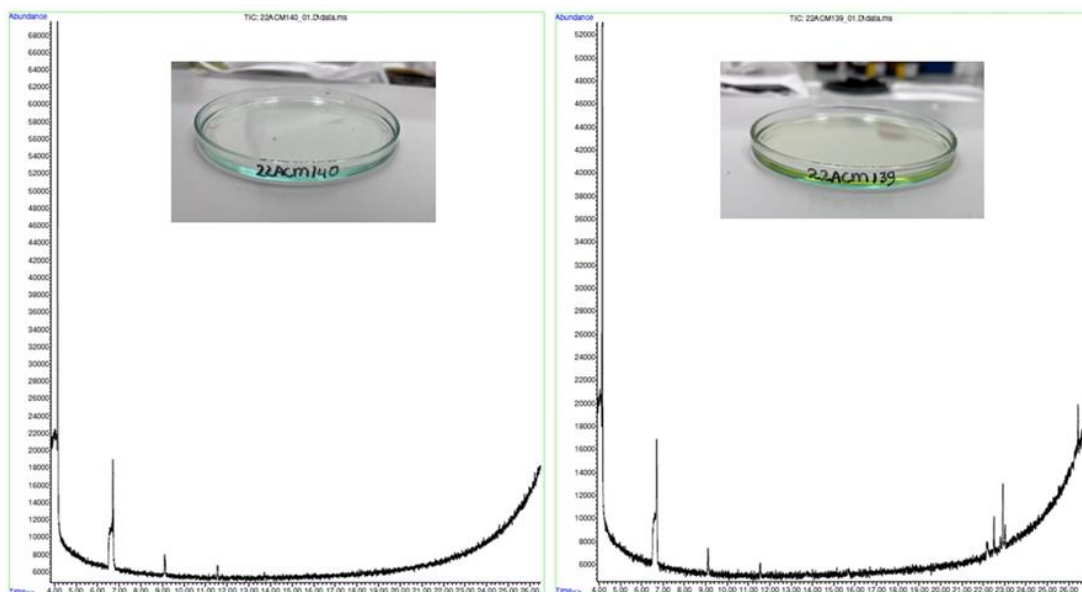
Tijdens overdracht van de componenten vanuit de CIS naar de analytische kolom (Agilent CP8944: VF-5ms 30 (m) x 0.25 (mm) x 0.25 (µm)) werd de GC-oven gedurende 1 minuut isotherm gehouden op 40°C. Analytische scheiding werd bereikt door de kolom te verwarmen met behulp van een ovenprogramma waarbij het gedurende 1 minuut op 4°C werd gehouden en met 10°C per minuut werd opgevoerd tot 280°C en vastgehouden gedurende 5 minuten. Na scheiding werden de componenten overgebracht naar de massa spectrometer. Een verwarmde transfer line (250°C) verbond de kolom met de Agilent Technologies 5977A MSD die in Electron Impact Modus (70eV) werkte. De bron werd verwarmd tot 230°C en de quadropool werd ingesteld op full scan modus met een massabereik van m/z 25 tot m/z 550.

3 Resultaten en discussie

3.1 Analyse van monster verdunningen en extracten

Voor aanvang van de daadwerkelijke emissie experimenten werd van elke verjonger nog een oplossing/extract gemaakt ten behoeve van GC-MS analyse. Doel was het enerzijds verkrijgen van informatie over de samenstelling van de verjongers alsmede de bevestiging dat de analyse methode zelf geen ontleding van verjongers veroorzaakte. Mogelijk zou een deel van de verjongers kunnen verdampen door verhitting. De ontstane damp zou dan vervolgens in de GC-MS thermisch (inert) kunnen ontleden ten gevolge van de daar heersende temperatuur. Dit zou een ongewenst effect zijn omdat dit de resultaten ten onrechte negatief zou kunnen beïnvloeden. Door de verjongers intact te injecteren in de GC-MS kon dit effect worden uitgesloten.

Uit de analyse van de oplossingen en extracten bleek dat dit laatste effect niet of nauwelijks optrad. Deze conclusie werd getrokken omdat de verkregen chromatogrammen vrijwel geen organisch chemische (semi) vluchtige componenten lieten zien (zie figuur 3.1). De piekjes die wel zichtbaar waren betroffen stoffen die gebruikelijk deel uit maken van de achtergrond van de analyzer, of waren dusdanig klein dat deze wegvielen in de achtergrond. Van significante ontleding van monster materiaal tijdens de analyse bleek geen sprake. Veel informatie over de samenstelling van de monsters werd niet verkregen omdat de verjongers zeer waarschijnlijk voornamelijk uit niet vluchtige componenten bestaan. Dit lag in lijn der verwachting omdat de indruk was dat het voornamelijk om plantaardige oliën ging. Een beschrijving van de samenstelling van de monsters ontbrak om dit te kunnen verifiëren.



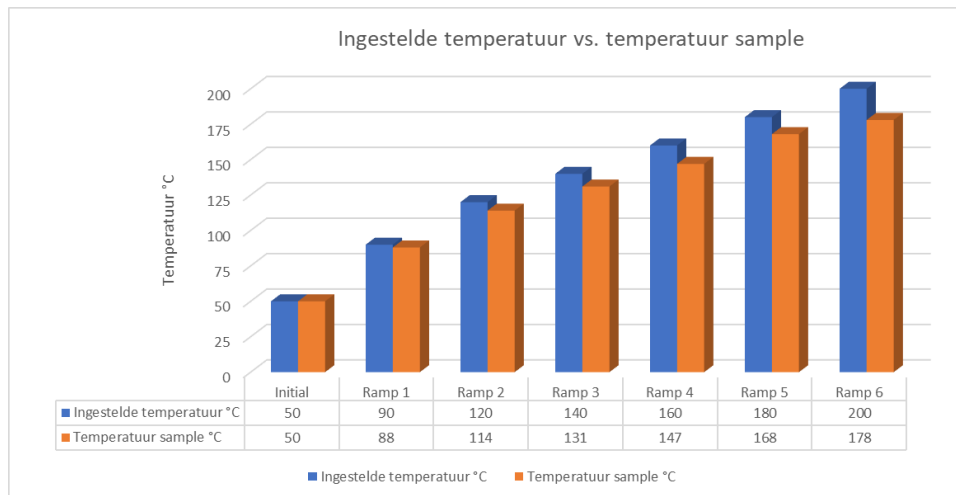
Figuur 3.1: Twee voorbeelden van GC-MS chromatogrammen verkregen na analyse van de verjongers middels GC-MS. Links 22ACM140, rechts 22ACM139.

3.2 Evaluatie proefopzet fase 1, emissiemeting aan verjongers

Voordat de aangeleverde monsters daadwerkelijk bekeken konden worden moest eerst een testopzet opgezet worden als onderdeel van dit project. De aanpak voor projectfase 1 werd gebaseerd op eerder, voor ander projecten, uitgevoerd emissie onderzoek. In het verleden werd altijd gebruik gemaakt van een buis oven met daarin een kwarts glazen buis waarin een monster op temperatuur kon worden gebracht. Door de buis stroomde lucht die aan het uiteinde bemonsterd kon worden. De monster capaciteit van deze opstelling was erg beperkt (maximaal enkele grammen) en daarnaast kon deze opstelling enkel op een vaste temperatuur ingesteld worden. Voor dit onderzoek was een grotere monstercapaciteit een vereiste omdat asfalt bouwstoffen soms volumineus kunnen zijn zoals bijvoorbeeld bitumen gemengd met steenslag. Een capaciteit van enkele grammen kan dan betekenen dat slechts enkele stenen in de opstelling gebracht kunnen worden. Dit is onvoldoende representatief voor het meten aan emissies door de lage hoeveelheid materiaal. De voor dit project gebouwde opstelling bood een monster capaciteit van 1 tot ca. 100 gram aan monster materiaal. Het principe van een 'doorstroom cel' met daarin een monster en een luchtstroom voor monsternamen bleef verder ongewijzigd ten opzichte van de eerdergenoemde aanpak. De programmeerbare oven bood daarnaast de mogelijkheid om temperatuurgradiënten van een productieproces na te bootsen.

3.2.1 Temperatuur gradiënt opstelling

De mate waarin de opstelling zoals beschreven onder 2.1.3 functioneerde hing onder andere af van de mate van controle/reproduceerbaarheid van de temperatuur. Om te bepalen of het monster voldoende werd opgewarmd voor een betrouwbare emissie meting werd een experiment uitgevoerd waarbij de ingestelde en gemeten temperatuur uitgezet werden tegen elkaar (zie figuur 3.2). In de grafiek is duidelijk af te lezen dat na tien minuten de ingestelde oventemperatuur en het monster niet gelijk aan elkaar waren. Dit heeft te maken met de traagheid van temperatuuropbouw bij het verwarmen van een wat grotere massa aan materiaal. Het temperatuurverschil werd niet veroorzaakt door een afwijking in de temperatuur van de oven zelf. Deze regelt de temperatuur zeer nauwkeurig op 0.1°C. Ook wordt de delta tussen de ingesteld oventemperatuur en de gemeten monster temperatuur groter bij hogere temperaturen. Herhaling van dit experiment en registratie van alle temperaturen verkregen tijdens uitvoer van emissie experimenten liet wel zien dat deze trend reproduceerbaar was (+/- 2°C spreiding). Geconcludeerd werd daarom dat deze methode geschikt was voor het opwarmen van de monsters ten behoeve van emissie metingen.

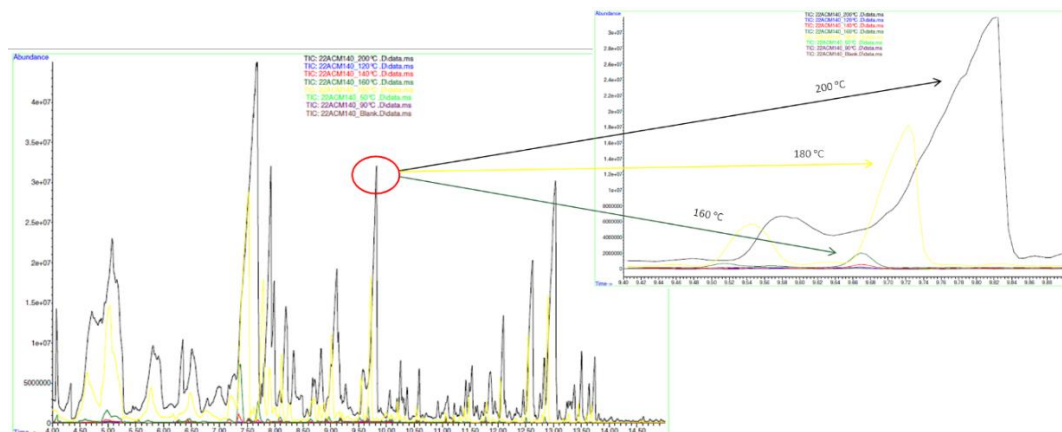


Figuur 3.2: Ingestelde oventemperatuur (blauw) uitgezet tegen de gemeten monster temperatuur (rood).

Wel werd er voor gekozen om de ingestelde oventemperatuur als uitgangspunt te gebruiken voor het bepalen van de monsternamen momenten. Zo werd naast een reproduceerbare temperatuur ook een reproduceerbaar tijd profiel geborgd. Er kon zo op vaste tijdstippen bemonsterd worden.

3.2.2 Emissie toename onder invloed van temperatuur

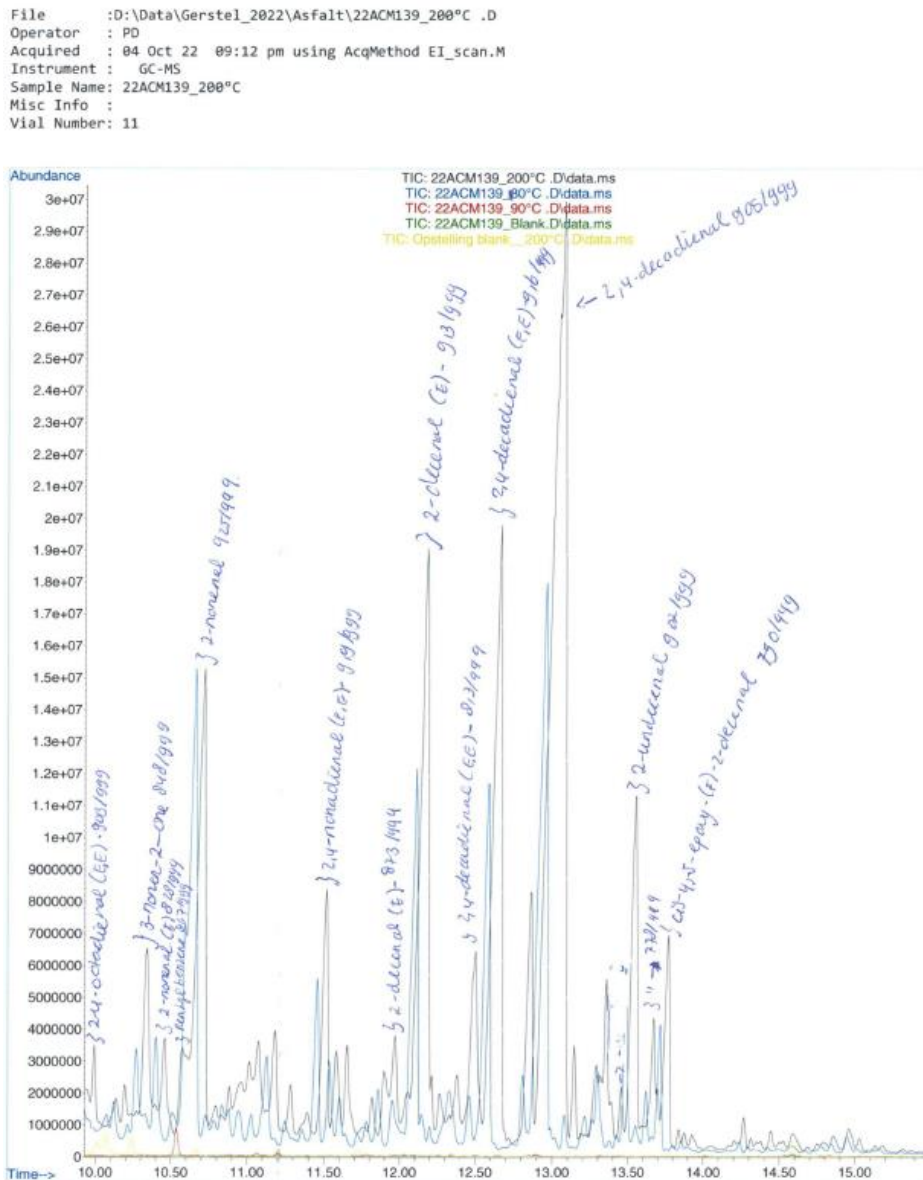
De hypothese was dat er emissies zouden ontstaan bij het verwarmen van de bouwstoffen. Ook was de verwachting dat dit effect sterker zou zijn naar mate de temperatuur toe neemt. Het kunnen meten van verschil in concentraties die ontstonden tijdens dit verwarmingsproces werd gezien als een goede indicator dat de gekozen testopzet werkt.



Figuur 3.3: Effect van temperatuur op toename emissie concentratie na verwarmen van monster 22ACM140.

Als voorbeeld is een experiment genomen waarbij monster 22ACM140 in de opstelling verwarmd werd volgens genoemde temperatuur gradiënt. In de grafiek is een duidelijke trend waarneembaar die laat zien dat een toename van de oven temperatuur leidt tot een steeds sterkere toename in piek grootte. De piek is representatief voor de stof (nonanal) die dus vrijkomt onder invloed van temperatuur. Tot 120°C is de concentratie van deze stof in de bemonsterde lucht laag. Bij de opvolgende temperatuur toename begint de concentratie plotseling op te lopen tot deze zo hoog wordt dat deze leidt tot overbeladen van de

analytische kolom. Vooral boven de 160 °C is dit effect het sterkst. Er is dus een duidelijk effect op de emissie te zien wanneer dit monster wordt opgewarmd. Dit effect was bij alle bekeken verjongers zichtbaar wat bevestigt dat deze experimentele opzet gebruikt kan worden voor het kwalitatief vaststellen van vrijkomende emissies bij het verwarmen van bouwstoffen (zie figuur 3.4).

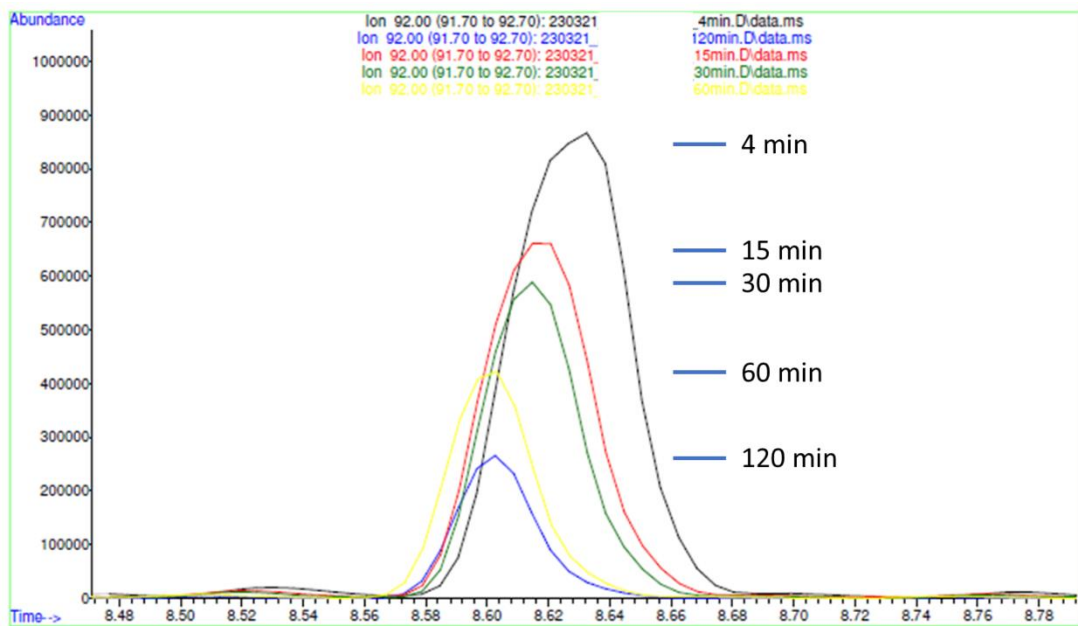


Figuur 3.4: GC-MS chromatogram van een Tenax luchtmonster bemonsterd bij verhitting (200°C oventemperatuur) van het monster 22ACM139 met handgeschreven piek bijschrift van mogelijke identiteit en matchfactor (NIST). De resultaten van de onderzochte monsters worden beschreven in H. 3.4.

Omdat vooraf niet bekend was welke stoffen zouden kunnen worden aangetroffen werden geen kalibratielijnen gemeten. De verkregen data zijn daarmee niet geschikt voor kwantitatieve analyse. Dit was ook geen onderdeel van de scope van het project.

In fase twee werd niet zozeer gekeken naar de emissies die vrijkomen bij het opwarmen van de bouwstoffen maar veel meer naar het effect van het maken van mengsels en het

vervolgens uitspreiden en af laten koelen van het mengsel. Deze werkwijze was zo gekozen dat deze lijkt op het proces zoals dat ook wordt toegepast in een asfaltcentrale maar dan uitgevoerd op laboratoriumschaal. Verwacht werd dat emissie van stoffen door afkoelen zou afnemen. Dit is ook duidelijk zichtbaar in de verkregen GC-MS analyse data. Een voorbeeld van afnemende intensiteit van de emissie van een stof als n-butylbenzeen is weergegeven in figuur 3.5.



Figuur 3.5: Afnemende concentratie van de stof n-butylbenzeen als gevolg van afkoeling van het asfalt mengsel (variant 1).

3.3 Evaluatie proefopzet fase 2, emissiemeting aan mengsels

Voor fase twee was de doelstelling om emissie metingen uit te voeren tijdens productie en uitstorten/afkoelen van onder laboratoriumcondities geproduceerde asfalt mengsels. Belangrijk was dat de werkwijze zo veel mogelijk in lijn was met het produceren van asfalt in een asfaltcentrale. Omdat het hier proeven op laboratoriumschaal betrof waren de hoeveelheden materiaal veel kleiner dan in een asfaltcentrale. Dit maakte het mogelijk tijdens productie metingen dicht bij de menger uit te kunnen voeren. Ook kon het uitgestorte product direct bekeken worden met de beoogde monsternamen en analysemethoden door toepassing van een ‘afgezogen’ kap die over het product werd geplaatst na storten. Hiermee werd de tijd tussen storten en meten/bemonsteren tot een absoluut minimum beperkt om een zo gedetailleerd mogelijk beeld te krijgen van de emissies.

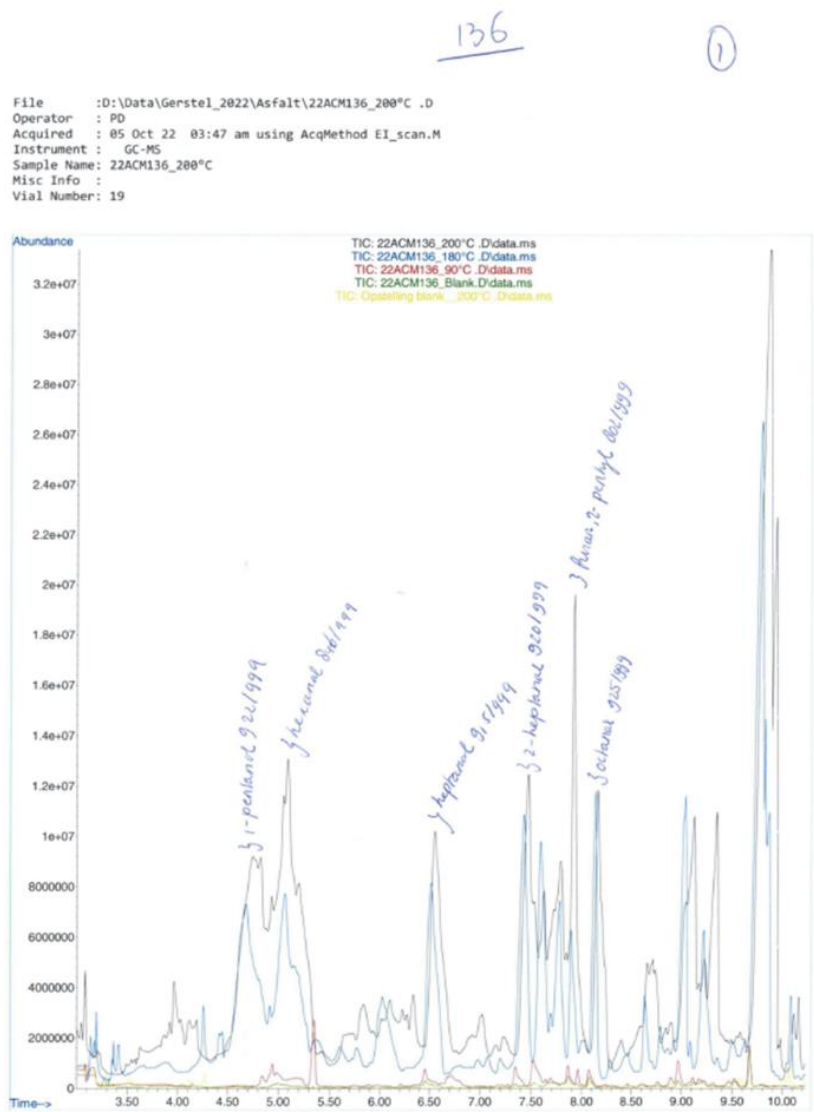
Technisch gezien leverde deze aanpak een goed werkende opstelling op. De handelingen en gebruikte analysemethoden waren gelijkwaardig aan de werkwijze gebruikt bij de experimenten uitgevoerd in fase 1. Het bijkomend voordeel van de grote mate van overeenkomstige aanpak was het feit dat de resultaten goed onderling vergeleken konden worden. Na evaluatie van de GC-MS data bleek echter dat de complexiteit van de verkregen chromatogrammen het zoeken naar verschillen tussen negatieve controle en mengsels met verjonger haast onmogelijk maakte (zie figuur 3.7). Enkel wanneer selectief gezocht werd middels selectieve ionen afkomstig van massa spectra van tijdens fase 1 aangetroffen stoffen dan konden deze opgezocht worden in de emissie resultaten van fase 2.

3.4 GC-MS resultaten emissie metingen

De GC-MS resultaten verkregen van emissiemetingen uit zowel fase 1 als 2 worden hieronder gecombineerd besproken. Deze keuze is gemaakt om direct de koppeling te kunnen maken tussen emissies die waargenomen zijn in fase 1 en het bekeken mengsel uit fase 2.

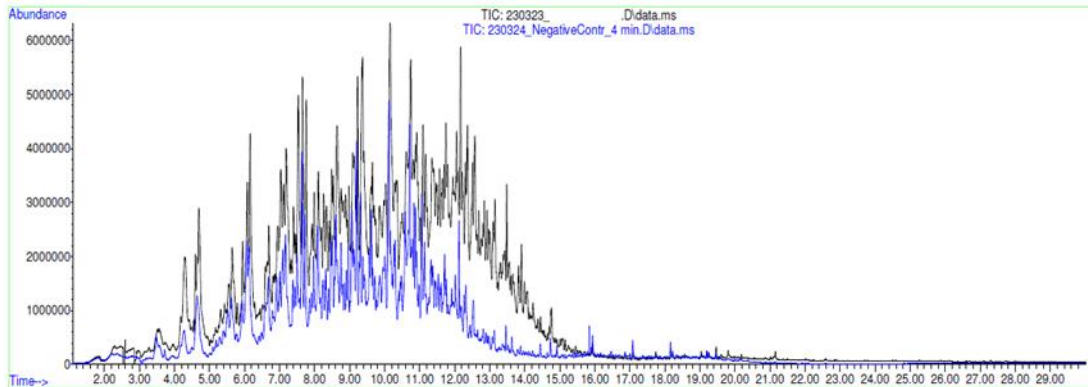
3.4.1 Verjonger 22ACM136 (mengsel variant 3)

De emissie van jonger 22ACM136 bevatte veel aldehydes zoals hexanal, heptanal, octanal, nonanal en benzaldehyde. Daarnaast werden lineaire n-alkanen aangetroffen met toenemende ketenlengtes vanaf C15 (zie figuur 3.6 en figuur B.1 - figuur B.3). Dit lijkt te duiden op een samenstelling gebaseerd op een combinatie tussen een aardoliefractie en mogelijk een plantaardige olie.



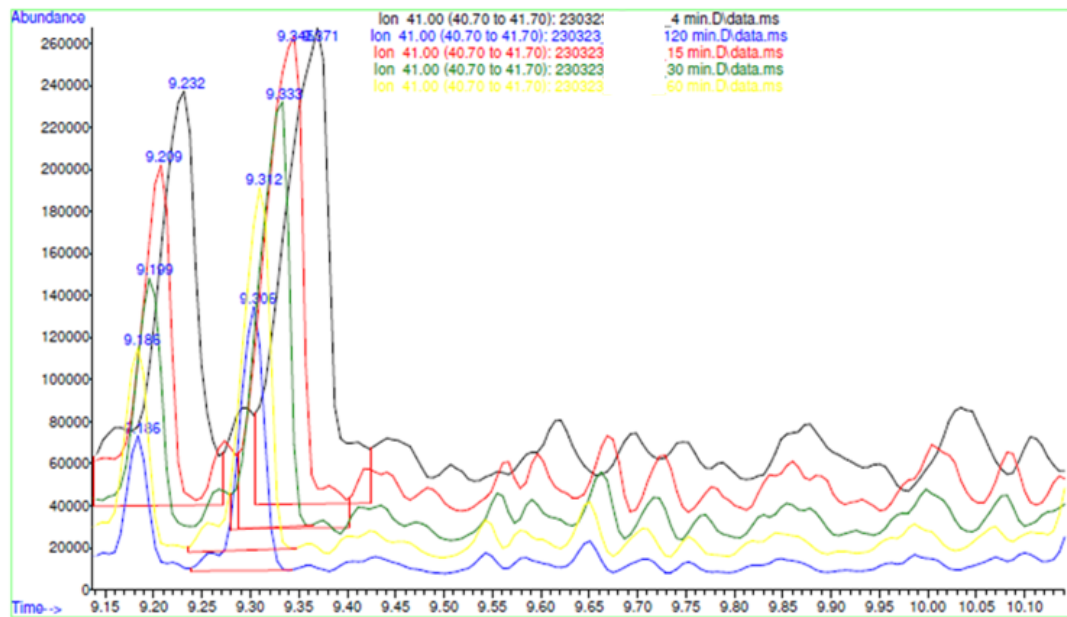
Figuur 3.6: GC-MS chromatogrammen van jonger 22ACM136 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

In het weergegeven chromatogram is een duidelijk temperatuureffect zichtbaar. Tussen 90°C en 160°C is de mate van emissie nog heel beperkt. Zodra de temperatuur hoger wordt neemt de intensiteit van de emissie sterk toe. Of dit een effect is van ontleding of puur een kookpunt effect, is niet op basis van deze data te herleiden. De vorming van aldehydes bij de verhitting van plantaardige oliën is wel een gebruikelijk proces.



Figuur 3.7: GC-MS chromatogrammen van de negatieve controle (blauw) en het mengsel met 22ACM136 (zwart) verkregen na bemonstering op 4 minuten na uitstorten van het mengsel.

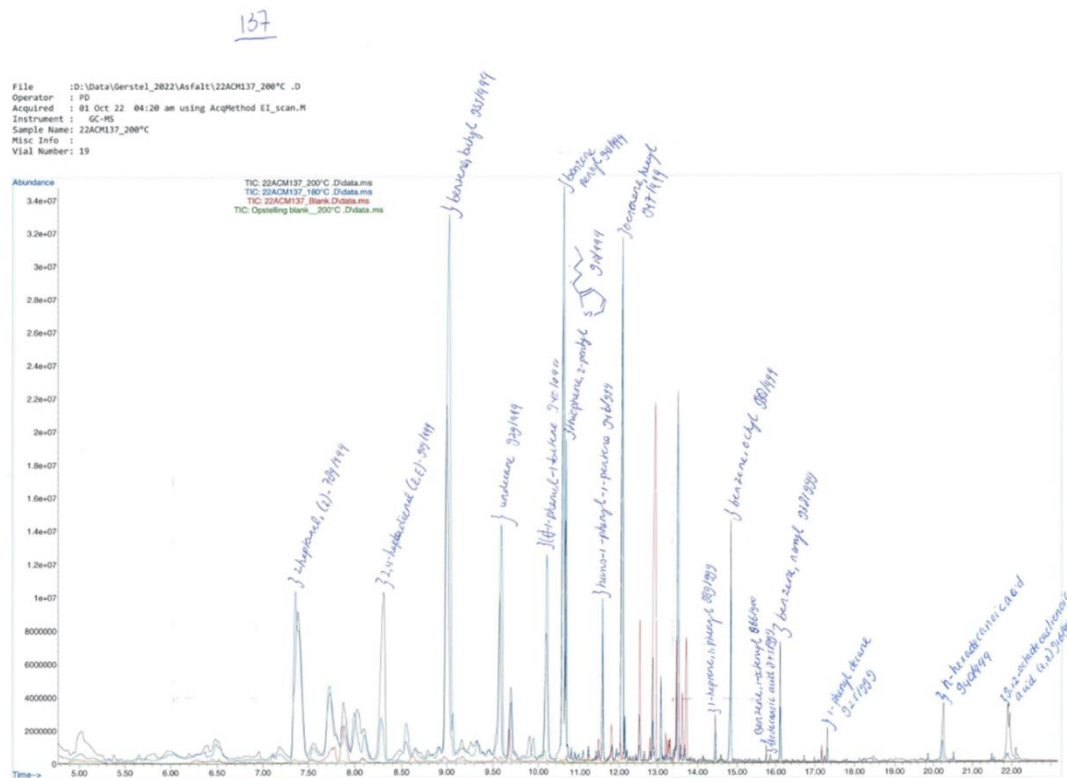
Wanneer deze verjonger bekeken werd in het mengsel, bleek dat zowel de negatieve controle (alle ingrediënten waren aanwezig in het mengsel behalve de genoemde verjonger) als het mengsel met de toegevoegde verjonger 22ACM136 (variant 3) een zeer hoge emissie vertoonde van stoffen die te relateren zijn aan het bitumen mengsel (zie figuur 3.7). Deze hoge achtergrond, van een zeer complex mengsel van stoffen, maakte het onmogelijk om iets te zeggen over het ontstaan van eventuele reactieproducten als gevolg van het mengen van verjonger en het bitumenmengsel. De interpretatie werd bemoeilijkt omdat eigenlijk niet goed te herleiden was, wat de herkomst van de aangetroffen stoffen was. Wel konden stoffen, aangetroffen tijdens bouwstof emissie metingen teruggevonden worden in de data verkregen bij de emissie metingen (zie figuur 3.8) van mengsels. Ook was duidelijk te zien dat de concentratie van de emissie duidelijk terugliep van beide componenten naar mate het mengsel afkoelde na uitstorten. Ondanks dat de stof undecaan iets vluchtiger was liep de concentratie van de emissie sneller terug bij afkoelen dan bij nonanal. Nonanal vertoont dus een iets afwijkend concentratie verloop in de emissie. Na 120 minuten was de lucht vlak boven het mengsel afgekoeld van ca. 105°C naar 77°C. De stoffen die aangetroffen werden tijdens het fase 1 experiment werden veelal niet of slechts op hele lage concentratie teruggevonden in het experiment met het mengsel van de negatieve controle. De in het mengsel aangetroffen stoffen zijn dus direct te relateren aan de toegepaste verjonger.



Figuur 3.8: EIC chromatogram (m/z 41) van de analyse van emissies afkomstig van mengsel variant 3 met verjonger 22ACM136 met daarin de stof undecaan (retentietijd ca. 9.2min.) en nonanal (retentietijd ca. 9.35 min.) weergegeven bij verschillende tijdstippen na uitstorten.

3.4.2 Verjonger 22ACM137 (mengsel variant 4)

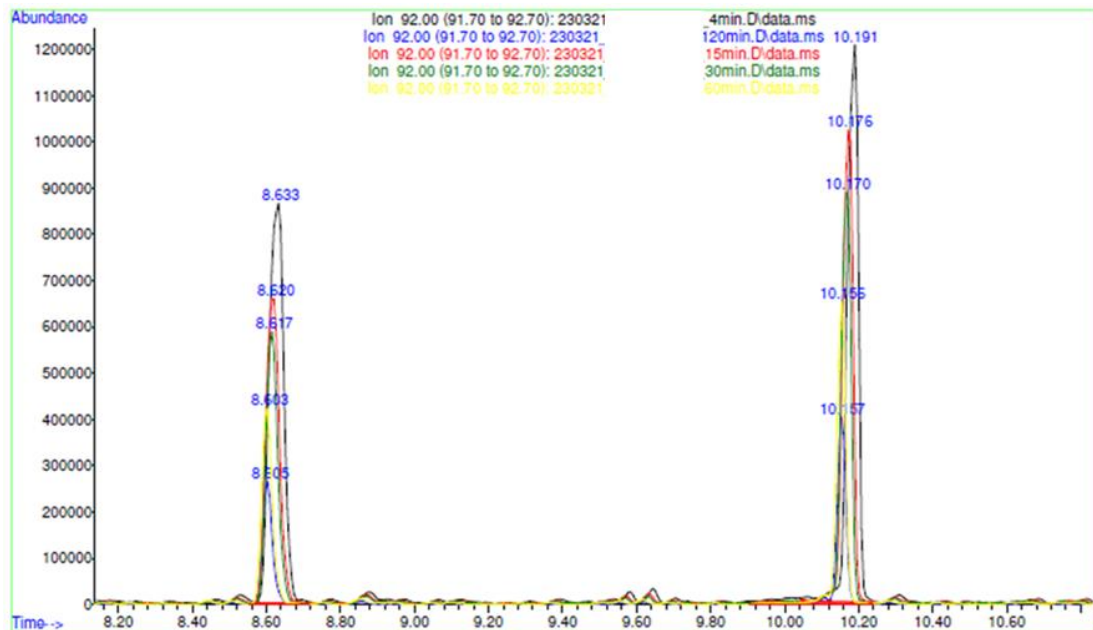
De emissie van jonger 22ACM137 bevatte voornamelijk aromatische koolwaterstoffen (zie figuur 3.9 en figuur C.4 – figuur C.5). Voorbeelden hiervan zijn o.a n-Butylbenzeen, n-Pentylbenzeen, n-Hexylbenzeen, n-Heptylbenzeen en n-Octylbenzeen. In dit mengsel werden geen significante hoeveelheden aldehydes aangetroffen. Het monster heeft dus een wezenlijk andere samenstelling dan 22ACM136.



Figuur 3.9: GC-MS chromatogrammen van jonger 22ACM137 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen.

In figuur 3.9 is een duidelijk temperatuur effect zichtbaar. Tussen 90°C en 160°C is de mate van emissie nog heel beperkt. Zodra de temperatuur hoger wordt neemt de intensiteit van de emissie sterk toe. Of dit een effect is van ontleding of puur een kookpunt effect, is niet op basis van deze data te herleiden. De aanname is dat met name sprake is van uitdampen van stoffen die vluchtig worden boven een bepaalde temperatuur.

Voor de emissies vrijkomend bij het mengen van de bouwstoffen en jonger geldt hetzelfde als voor het 22ACM136 monster. Het emissieprofiel van het asfalt mengsel (variant 4) met jonger is vrijwel identiek aan het negatieve controle monster. Ook nu is gezocht naar emissie producten die te herleiden waren aan de jonger. Wanneer bijvoorbeeld gezocht werd naar butylbenzeen en pentylbenzeen dan waren deze beide in sterke mate terug te vinden in het chromatogram. Ook waren deze stoffen gedurende langere tijd te volgen tijdens het afkoel proces (zie figuur 3.10). De stoffen worden dus ook 120 minuten na uitstorten nog teruggevonden in significante concentraties, ruim voldoende om een goede piek te geven in de analyse van de mengsel emissie metingen.



Figuur 3.10: EIC chromatogram (m/z 92) van de analyse van emissies afkomstig van mengsel variant 4 met verjonger 22ACM137 met daarin de stof butylbenzeen (retentietijd 8.6 min.) en pentylbenzeen (retentietijd 10.2 min.) weergegeven bij verschillende tijdstippen na uitstorten.

Gezien het feit dat de stoffen vergelijkbare chemische eigenschappen hebben vertoonde het verdampingsgedrag een gelijkwaardige daling naar mate de temperatuur afnam in het mengsel. De temperatuur vlak na uitstorten betrof 88°C en liep in 120 minuten terug naar 69°C.

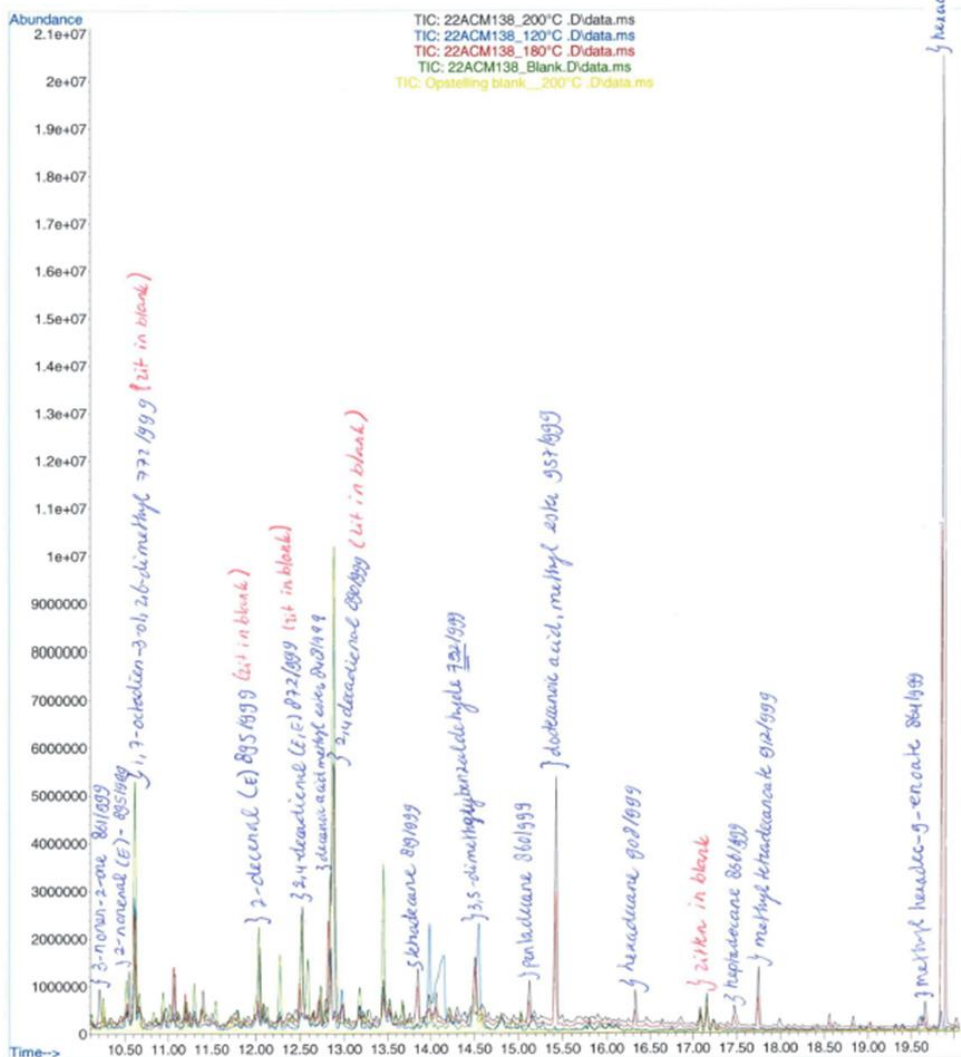
De stoffen die aangetroffen werden tijdens het fase 1 experiment (figuur 3.9) werden veelal niet of slechts op hele lage concentratie teruggevonden in het experiment met het mengsel van de negatieve controle. De in het mengsel aangetroffen stoffen zijn dus direct te relateren aan de toegepaste verjonger.

3.4.3 Verjonger 22ACM138 (mengsel variant 2)

De emissie van verjonger 22ACM138 bevatte voornamelijk aldehydes zoals hexanal, heptanal, octanal, nonanal en benzaldehyde. Daarnaast werden lineaire n-alkanen aangetroffen met toenemende lengtes vanaf C15 (zie figuur 3.11 en figuur D.6 - figuur D.8). Dit lijkt te duiden op een samenstelling gebaseerd op een combinatie tussen een aardoliefractie en mogelijk een plantaardige olie. Het mengsel lijkt hiermee op de samenstelling zoals toegepast bij de verjonger 22ACM136.

2

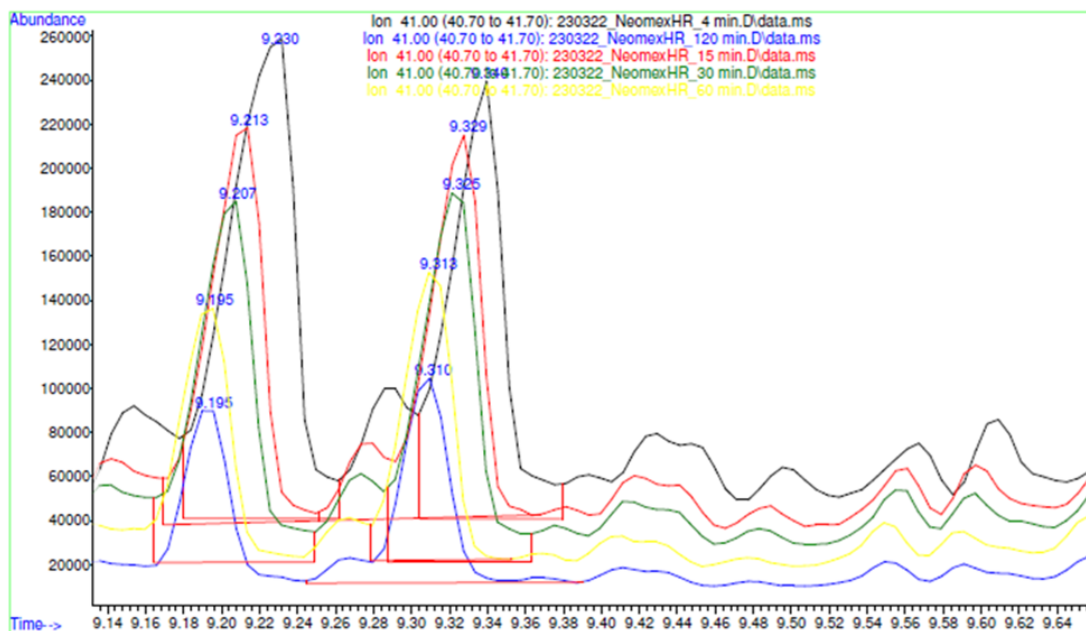
File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM138_200°C .D
 Operator : PD
 Acquired : 05 Oct 22 05:38 pm using AcqMethod EI_scan.M
 Instrument : GC-MS
 Sample Name : 22ACM138_200°C
 Misc Info :
 Vial Number: 11



Figuur 3.11: GC-MS chromatogrammen van verjonger 22ACM138 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (uitsnede van middelste deel van het chromatogram).

In figuur 3.11 is door het grote aantal pieken een minder duidelijk temperatuur effect zichtbaar. Wel kan worden waargenomen dat bij 180-200°C wederom de intensiteit van de emissie het sterkst is. Of dit een effect is van ontleding of puur een kookpunt effect, is niet op basis van deze data te herleiden. De vorming van aldehydes bij de verhitting? van plantaardige oliën is wel een gebruikelijk proces. Voor de emissies vrijkomend bij het mengen van de bouwstoffen en verjonger geldt hetzelfde als voor de verjonger 22ACM136. Het emissieprofiel van het asfalt mengsel met

verjonger (variant 2) is vrijwel identiek aan het negatieve controle monster. Ook nu is gezocht naar emissie producten die te herleiden waren aan de verjonger (figuur 3.11). Wanneer bijvoorbeeld gezocht werd naar undecaan en nonanal, dan waren deze beide in sterke mate terug te vinden in het chromatogram. Ook waren deze stoffen gedurende langere tijd te volgen tijdens het afkoel proces (zie figuur 3.12). De stoffen worden dus ook 120 minuten na uitstorten nog teruggevonden in significante concentraties, ruim voldoende om een goede piek te geven in de analyse van de mengsel emissie metingen.



Figuur 3.12: EIC chromatogram (m/z 41) van de analyse van emissies afkomstig van mengsel variant 2 met verjonger 22ACM138 met daarin de stof undecaane (retentietijd ca. 9.2min.) en nonanal (retentietijd ca. 9.35 min.) weergegeven bij verschillende tijdstippen na uitstorten.

In dit mengsel gedragen de twee stoffen zich in relatie tot hun verdampingsgedrag gelijkwaardig en laten een daling zien van de concentratie emissie naar mate de temperatuur afnam in het mengsel. De temperatuur vlak na uitstorten betrof 88 °C en liep in 120 minuten terug naar 69°C.

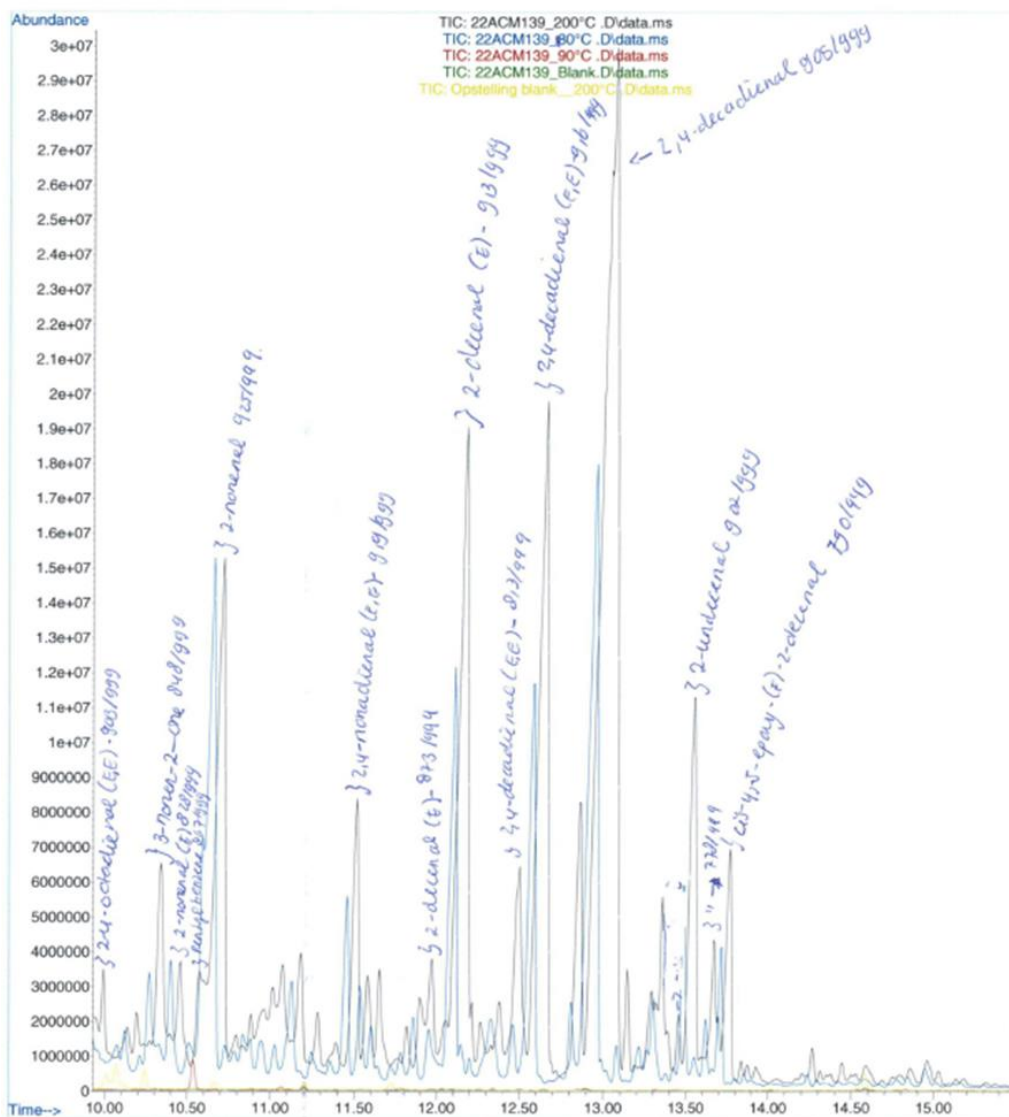
De stoffen die aangetroffen werden tijdens het fase 1 experiment werden veelal niet of slechts op hele lage concentratie teruggevonden in het experiment met het mengsel van de negatieve controle. De in het mengsel aangetroffen stoffen zijn dus direct te relateren aan de toegepaste verjonger.

3.4.4 Verjonger 22ACM139 (mengsel variant 1)

De emissie van verjonger 22ACM139 bevatte voornamelijk aldehydes zoals hexanal, heptanal, octanal, nonanal en benzaldehyde. Daarnaast werden lineaire n-alkanen aangetroffen met toenemende lengtes vanaf C15 (zie figuur 3.13 en figuur E.9 - figuur E.11). Dit lijkt te duiden op een samenstelling gebaseerd op een combinatie tussen een aardoliefractie en mogelijk een plantaardige olie. Het mengsel lijkt hiermee op de samenstelling zoals toegepast bij de verjonger 22ACM136.

2

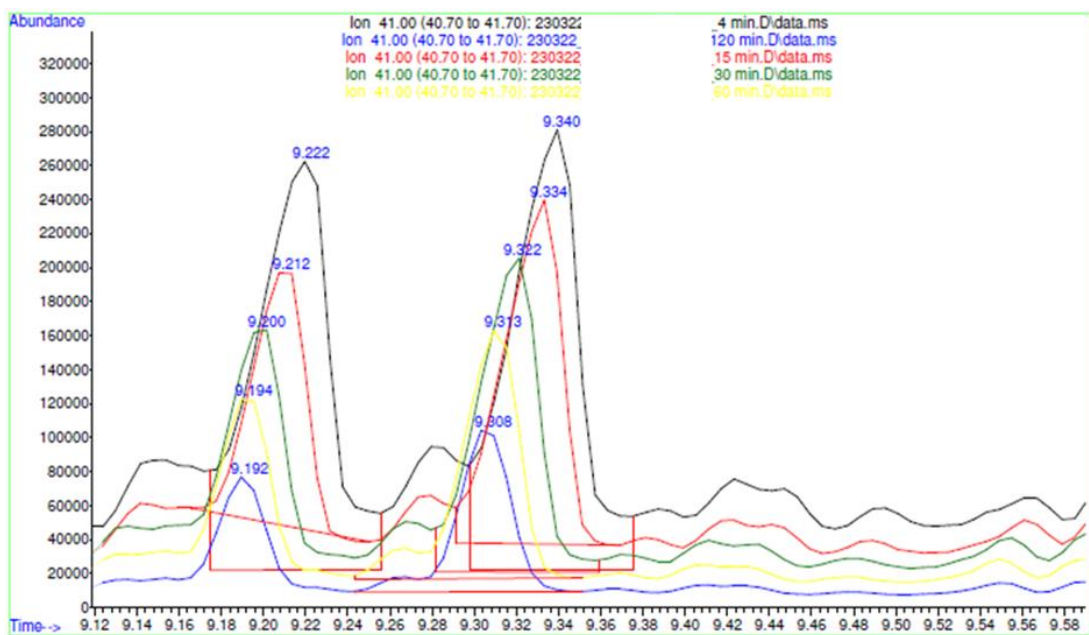
File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM139_200°C .D
 Operator : PD
 Acquired : 04 Oct 22 09:12 pm using AcqMethod EI_scan.M
 Instrument : GC-MS
 Sample Name: 22ACM139_200°C
 Misc Info :
 Vial Number: 11



Figuur 3.13: GC-MS chromatogrammen van verjonger 22ACM139 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (uitsnede van middelste deel van het chromatogram).

In figuur 3.13 is een duidelijk temperatuur effect zichtbaar. Tussen 90°C en 160°C is de mate van emissie nog heel beperkt. Zodra de temperatuur hoger wordt (180°C) neemt de intensiteit van de emissie sterk toe. Of dit een effect is van ontleding of puur een kookpunt effect, is niet op basis van deze data te herleiden. De vorming van aldehydes bij de verhitting van plantaardige oliën is wel een gebruikelijk proces.

Voor de emissies vrijkomend bij het mengen van de bouwstoffen en verjonger (variant 1) geldt hetzelfde als voor de verjonger 22ACM136. Het emissieprofiel van het asfaltmengsel met verjonger is vrijwel identiek aan het negatieve controle monster. Ook nu is gezocht naar emissie producten die te herleiden waren aan de verjonger (figuur 3.13). Wanneer bijvoorbeeld gezocht werd naar undecaan en nonanal dan waren deze beide in sterke mate terug te vinden in het chromatogram. Ook waren deze stoffen gedurende langere tijd te volgen tijdens het afkoel proces (zie figuur 3.14). De stoffen worden dus ook 120 minuten na uitstorten nog teruggevonden in significante concentraties, ruim voldoende om een goede piek te geven in de analyse van de mengsel emissie metingen.



Figuur 3.14: EIC chromatogram (m/z 41) van de analyse van emissies afkomstig van mengsel variant1 met verjonger 22ACM139 met daarin de stof undecaan (retentietijd ca. 9.2min.) en nonanal (retentietijd ca. 9.35 min.) weergegeven bij verschillende tijdstippen na uitstorten.

In dit mengsel gedragen de twee stoffen zich in relatie tot hun verdampingsgedrag gelijkwaardig en laten een daling zien van de concentratie emissie naar mate de temperatuur afnam in het mengsel. De temperatuur vlak na uitstorten betrof 85 °C en liep in 120 minuten terug naar 63°C.

De stoffen die aangetroffen werden tijdens het fase 1 experiment werden veelal niet of slechts op hele lage concentratie teruggevonden in het experiment met het mengsel van de negatieve controle. De in het mengsel aangetroffen stoffen zijn dus direct te relateren aan de toegepaste verjonger.

3.4.5 Referentie 22ACM140 (mengsel variant R2)

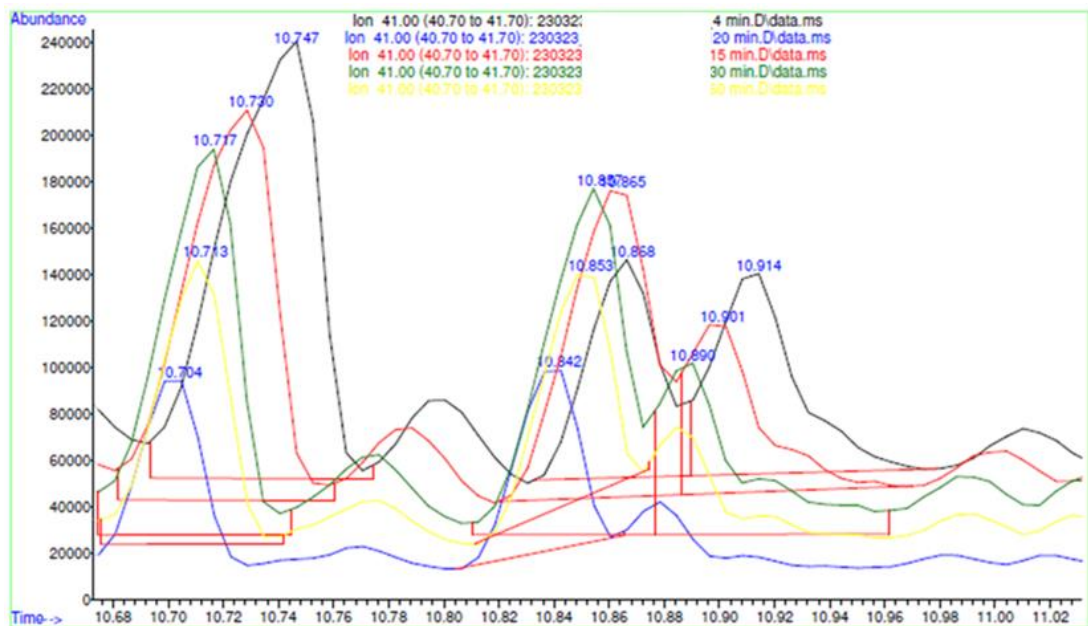
De emissie van referentie monster 22ACM140 bevatte voornamelijk aldehydes zoals hexanal, heptanal, octanal, nonanal en benzaldehyde (zie figuur 3.15 en figuur F.12 - figuur F.13). Deze stoffen kunnen vrij komen bij verhitting van plantaardige oliën. N-alkanen en aromaten werden niet in significante hoeveelheden aangetroffen.



Figuur 3.15: GC-MS chromatogrammen van monster 22ACM140 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (uitsnede van middelste deel van het chromatogram).

In figuur 3.15 is een duidelijk temperatuur effect zichtbaar. Tussen 90°C en 160°C is de mate van emissie nog heel beperkt. Zodra de temperatuur hoger wordt (180°C) neemt de intensiteit van de emissie sterk toe. Of dit een effect is van ontleding of puur een kookpunt effect, is niet op basis van deze data te herleiden. De vorming van aldehydes bij de verhitting van plantaardige oliën is wel een gebruikelijk proces.

Voor de emissies vrijkomend bij het mengen van de bouwstoffen en referentie geldt hetzelfde als voor de verjonger 22ACM136. De achtergrond van het asfalt mengsel met verjonger is vrijwel identiek aan het negatieve controle monster. Ook nu is gezocht naar emissie producten die te herleiden waren aan de verjonger (figuur 3.15). Wanneer bijvoorbeeld gezocht werd naar undecaan en nonanal dan waren deze beide in sterke mate terug te vinden in het chromatogram. Ook waren deze stoffen gedurende langere tijd te volgen tijdens het afkoel proces (zie figuur 3.15). De stoffen worden dus ook 120 minuten na uitstorten nog teruggevonden in significante concentraties, ruim voldoende om een goede piek te geven in de analyse van de mengsel emissie metingen.



Figuur 3.16: EIC chromatogram (m/z 41) van de analyse van emissies afkomstig van mengsel variant R2 met verjonger 22ACM140 met daarin de stof decanal (retentietijd ca.10.9 min.) weergegeven bij verschillende tijdstippen na uitstorten.

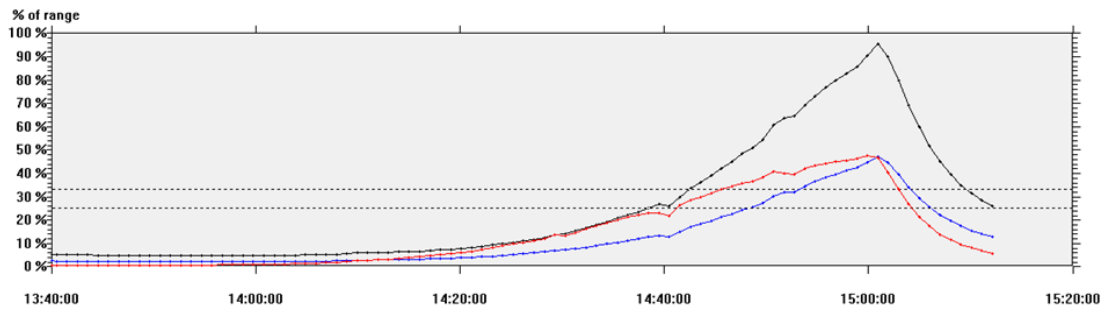
In dit mengsel gedragen verschillende aldehydes zich in relatie tot hun verdampingsgedrag gelijkwaardig en laten een daling zien van de concentratie emissie naar mate de temperatuur afnam in het mengsel. De temperatuur vlak na uitstorten betrof 97 °C en liep in 120 minuten terug naar 80°C.

De stoffen die aangetroffen werden tijdens het fase 1 experiment werden veelal niet of slechts op hele lage concentratie teruggevonden in het experiment met het mengsel van de negatieve controle. De in het mengsel aangetroffen stoffen zijn dus direct te relateren aan de toegepaste referentie.

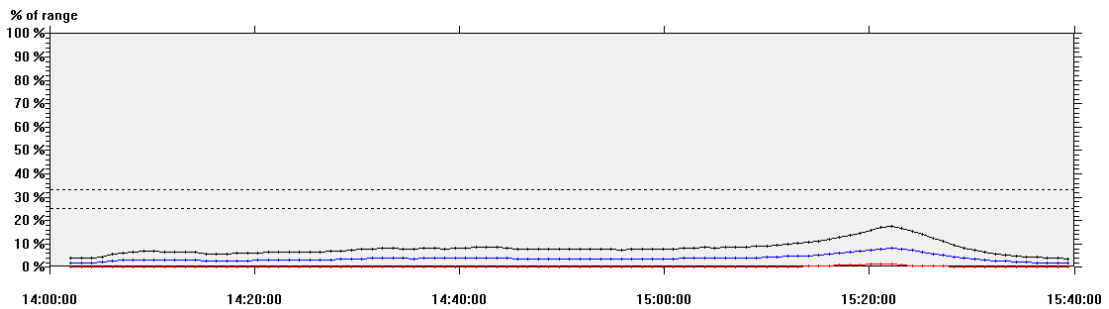
3.5 FTIR resultaten emissie metingen

Fourier transform InfraRood (FTIR) werd toegepast om in de luchtstroom afkomstig van de oven opstelling met daarin de verhitte monsters te meten aan permanente gassen en vluchtige organische componenten als koolwaterstoffen. Door gebruik te maken van deze spectrale techniek kon elke 60 seconden een gedetailleerd beeld verkregen worden van de concentratie van een set van vooraf geselecteerde gassen in de luchtstroom. IR spectra verkregen met deze techniek zijn, zeker in het geval van mengsels van meerdere stoffen, in de regel te complex om naast de geselecteerde gassen ook nog te zoeken naar andere stoffen. Dit is dan ook de reden dat deze techniek met name gebruikt werd om GC-MS metingen te ondersteunen.

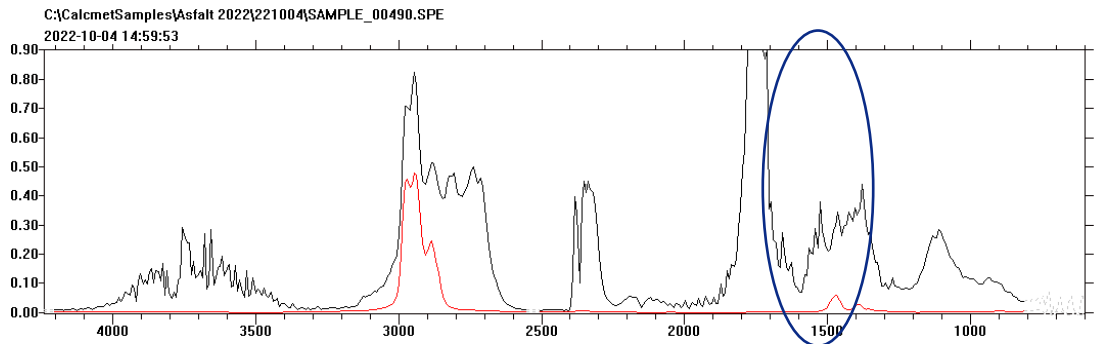
Bij de experimenten met enkel de verjonger was tijdens de temperatuur stijging een toename van intensiteit te zien op het FTIR signaal. Het maximale signaal (zie bijvoorbeeld figuur 3.17 en figuur 3.18) werd bereikt bij de hoogste temperatuur (200 °C). Hier werden koolwaterstofbanden aangetroffen bij 3000 cm⁻¹ (Hexaan en ethaan) en aldehyde banden bij 1720 cm⁻¹ (C=O stretch, zie bijvoorbeeld figuur 3.19). Overige pieken waren afkomstig van water en CO₂ of konden niet worden opgehelderd. Voorbeelden van uitstootcurves zijn 22ACM136 (zie figuur 3.17) en verjonger 22ACM137 (zie figuur 3.18).



Figuur 3.17: Verjonger 22ACM136, hexaan band (zwart) ethaan band (blauw), formaldehyde band (rood).

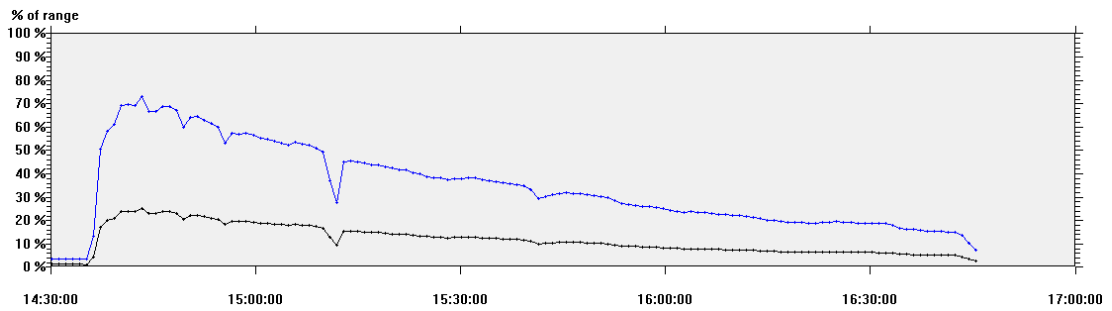


Figuur 3.18: Verjonger 22ACM137, hexaan band (zwart) ethaan band (blauw), formaldehyde band (rood).

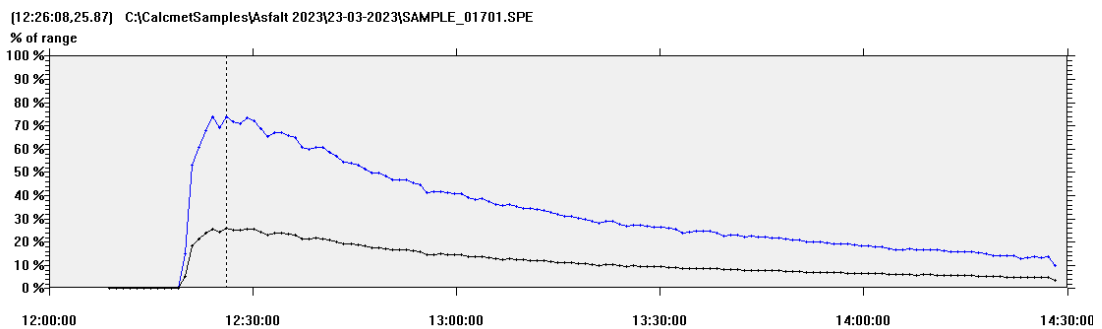


Figuur 3.19: FTIR spectrum van de emissie van verjonger 22ACM136 bij maximaal signaal 14:59 (zwart) en hexaan (rood), blauw omcirkeld is de aldehyde C=O stretch band.

In de IR spectra afkomstig van de experimenten met de asfaltmengsels waren geen aldehyde stretch banden meer zichtbaar. Mogelijk is de relatieve concentratie verjonger te laag om middels FTIR een voldoende sterk signaal te geven. Met GC-MS werden deze stoffen ook alleen teruggevonden wanneer specifiek gezocht werd in de data. Tijdens het afkoelen van het asfaltmengsel met verjonger nam de uitstoot van koolwaterstofbanden geleidelijk af met de temperatuur. De maximale uitstoot werd gemeten na ca. 10 minuten nadat de kap over het uitgestorte mengsels geplaatst was (zie figuur 3.20 en figuur 3.21). Het afkoelgedrag in relatie tot het gemeten emissieprofiel levert ook een gelijkwaardig beeld op voor de geteste verjongers wanneer enkel naar FTIR gekeken wordt.

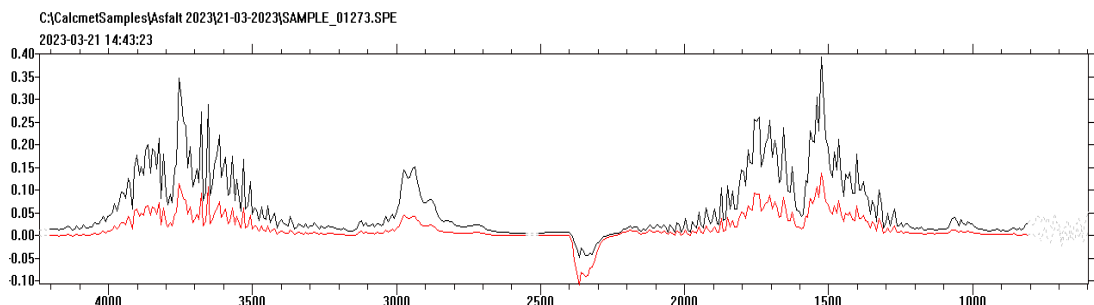


Figuur 3.20: Asfaltmengsel met 22ACM137, uitstootcurve tijdens afkoelen van het mengsel. Hexaan band (zwart), Ethaan (blauw). T=14:34 kap op het mengsel, na ca 10 min maximale uitstoot gemeten.

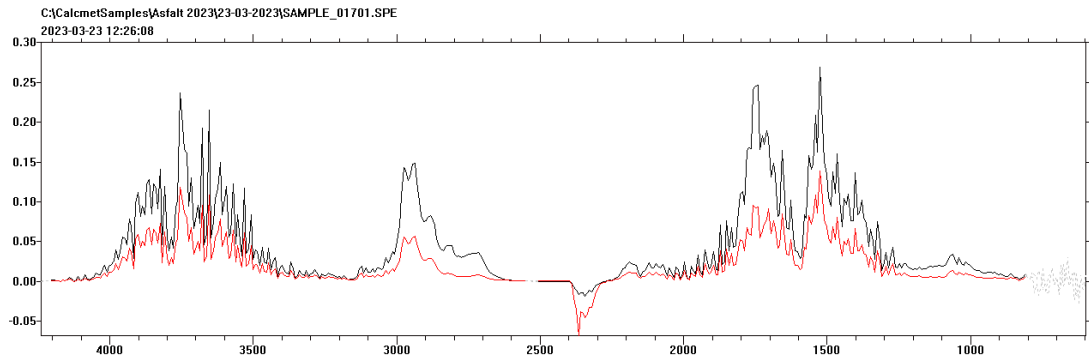


Figuur 3.21: Asfaltmengsel met 22ACM136, uitstootcurve tijdens afkoelen van het mengsel. Hexaan band (zwart), Ethaan (blauw). T=12:16 kap op het mengsel, na ca 10 min maximale uitstoot gemeten.

De IR spectra bekeken op het moment van maximale uitstoot geven de meeste informatie over de componenten. Wanneer het IR spectrum van de negatieve controle wordt vergeleken met een asfaltmengsel waaraan een verjonger is toegevoegd dan is enkel een intensiteit verschil van een factor 2 á 3 te zien (zie figuur 3.22 en figuur 3.23). Er zijn geen pieken zichtbaar in de mengsels met verjonger die niet in de negatieve controle voorkomen. Dit ondersteunt bovenstaande discussie dat de intensiteit van de achtergrond emissie van het asfaltproduct zonder verjonger al dusdanig hoog is dat de door toevoeging van de verjonger ontstane emissie in de achtergrond verdwijnt. Dit maakt dat FTIR analyse voor het ophelderen van de samenstelling niet geschikt is. Wel heeft FTIR analyse toegevoegde waarde om de afname van de totale emissie in kaart te brengen. Het proces kan zo beter gevolgd worden.



Figuur 3.22: Overlay van FTIR spectra van 22ACM137 (zwart) en negatieve controle (rood) beide spectra op maximale uitstoot.



Figuur 3.23: Overlay spectrum van 22ACM136 (zwart) en negatieve controle (rood) op maximale uitstoot.

4 Conclusie en aanbevelingen

De proefopzet van fase 1 waarbij de betreffende verjongers separaat verwarmd werden gaf de meest gedetailleerde inzage in de vrijkomende vluchtige organisch chemische emissies. Ook konden duidelijke verschillen waargenomen worden tussen de verschillende verjongers. Iets dat op basis van analyse van de intacte verjongers niet gezien kon worden, er trad geen ontleding op tijdens de analyse. Dit geeft dan ook duidelijk de meerwaarde aan van de gekozen proefopzet. Ook was de reproduceerbaarheid van de temperaturen in de opstelling een belangrijke parameter voor het kunnen controleren van de experimenten. De experimenten vertoonden telkens een gelijkwaardig verwarmingsprofiel wat de vergelijking tussen de verjongers vereenvoudigde. De voor fase 2 gekozen proefopzet waarbij mengsels van asfalt en verjonger bekeken werden, leverde een te complex beeld op om direct de effecten van toevoegen van verjongers te kunnen beoordelen. Kruisreacties tussen verjonger en asfalt konden daarom ook niet worden aangetoond maar ook niet worden uitgesloten. Achteraf konden emissies, vastgesteld bij de experimenten uit fase 1, wel teruggevonden worden in de emissies van fase 2. Geconcludeerd werd dan ook dat de gekozen strategie van het eerst bekijken van de emissies afkomstig van de individuele verjonger gevolgd door eventueel mengsel onderzoek de beste strategie is. De emissiemeting aan het mengsel zou dan enkel nodig zijn als er relevante emissies vastgesteld worden bij de analyse van de individuele verjonger.

Het achterhalen van de samenstelling van de verjonger maakte geen deel uit van de vraagstelling. De samenstelling van de verjongers kon middels GC-MS ook niet achterhaald worden. Wel werd geconcludeerd dat de verjongers voornamelijk bestaan uit niet vluchtige componenten. Deze informatie was, in relatie tot eventueel vrijkomende emissies wel relevant omdat hiermee vastgesteld werd dat het in het geval van deze verjongers dus niet ging om stoffen die in beginsel deel uit maakten van de samenstelling van de verjonger of enkel aanwezig waren in lage concentratie. De emissies werden grotendeels gevormd tijdens verhitting en blootstelling aan lucht.

De verjongers 22ACM136, 22ACM138 en 22ACM139 vertoonden grote mate van gelijkenis in het emissie profiel. Er werden vooral veel aldehydes en een aantal n-alkanen aangetroffen. De verwachting is dat deze n-alkanen wel als ingrediënt in de verjongers zaten maar dat deze een te lage concentratie hadden om uit de GC-MS analyse van opgeloste verjongers naar boven te komen. 22ACM137 had een duidelijk andere samenstelling. De emissie vertoonde voornamelijk aanwezigheid van aromatische koolwaterstoffen en een enkele n-alkaan. Hetzelfde gold voor 22ACM140. Deze verjonger vertoonde voornamelijk emissies op basis van aldehydes. Aromaten en n-alkanen werden niet in significante hoeveelheden aangetroffen. De aanwezigheid van een groot aantal aldehydes vrijkomend na verhitting duidt op toepassing van plantaardige oliën bij alle verjongers behalve 22ACM137. De intensiteit van emissies neemt in alle gevallen sterk toe naar mate de temperatuur toeneemt, met name als de temperatuur verhoogd werd tot ruim boven de 160 graden. Dit werd ook ondersteunt met FTIR metingen. Deze temperaturen liggen wel ruim boven de verwerkingstemperatuur, die gebruikt wordt tijdens het maken van mengsels. Het toepassen

van verjongers in mengsels die niet hoger verhit worden dan 160 graden draagt dus in grote mate bij aan het reduceren van emissies die toegeschreven kunnen worden aan de verjonger. Het ontstaan van emissies door het asfalt product als geheel en het effect van temperatuur op de intensiteit van emissies is in dit onderzoek niet separaat bekeken.

Ondertekening

TNO | Defence, Safety & Security | Rijswijk, juli 2023



Dr. ir. A.M.J. Kliphuis
Research Manager



Ing. J.A. van der Meer
Auteur

Bijlage A

Asfalt mengsel samenstelling

Tabel A.1: Asfaltmengsel samenstelling – 22ACM137 variant.

Soort	Naam	% (m/m) "in"
Zeer fijn toeslagmateriaal	Wigro 60K	2,88
	Eigen stof	1,00
Fijn toeslagmateriaal	Bestone brekerzand 0/2 mm	1,74
Grof toeslagmateriaal	Bestone 4/8 mm	0,10
	Bestone 8/11 mm	27,30
	Bestone 11/16 mm	3,60
Asfaltgranulaat	22 RA afdezeefd 5-16 steenslag 3	60,00
Afdruipremmer	Arbocel ZZ 8/1 (S)	0,20
Verjongingsmiddel	22ACM137	0,26
Bitumen	70/100 Pen	2,92
Som		100,00

Tabel A.2: Asfaltmengsel samenstelling – 22ACM139 variant.

Soort	Naam	% (m/m) "in"
Zeer fijn toeslagmateriaal	Wigro 60K	2,88
	Eigen stof	1,00
Fijn toeslagmateriaal	Bestone brekerzand 0/2 mm	1,74
Grof toeslagmateriaal	Bestone 4/8 mm	0,10
	Bestone 8/11 mm	27,30
	Bestone 11/16 mm	3,60
Asfaltgranulaat	22 RA afdezeefd 5-16 steenslag 3	60,00
Afdruipremmer	Arbocel ZZ 8/1 (S)	0,20
Verjongingsmiddel	22ACM139	0,27
Bitumen	70/100 Pen	2,91
Som		100,00

Tabel A.3: Asfaltmengsel samenstelling – 22ACM138 variant.

Soort	Naam	% (m/m) "in"
Zeer fijn toeslagmateriaal	Wigro 60K	2,88
	Eigen stof	1,00
Fijn toeslagmateriaal	Bestone brekerzand 0/2 mm	1,74
Grof toeslagmateriaal	Bestone 4/8 mm	0,10
	Bestone 8/11 mm	27,30
	Bestone 11/16 mm	3,60
Asfaltgranulaat	22 RA afdezeefd 5-16 steenslag 3	60,00
Afdruipremmer	Arbocel ZZ 8/1 (S)	0,20
Verjongingsmiddel	22ACM138	0,30
Bitumen	70/100 Pen	2,88
Som		100,00

Tabel A.4: Asfaltmengsel samenstelling – 22ACM136 variant.

Soort	Naam	% (m/m) "in"
Zeer fijn toeslagmateriaal	Wigro 60K	2,88
	Eigen stof	1,00
Fijn toeslagmateriaal	Bestone brekerzand 0/2 mm	1,74
Grof toeslagmateriaal	Bestone 4/8 mm	0,10
	Bestone 8/11 mm	27,30
	Bestone 11/16 mm	3,60
Asfaltgranulaat	22 RA afdezeefd 5-16 steenslag 3	60,00
Afdruipremmer	Arbocel ZZ 8/1 (S)	0,20
Verjongingsmiddel	22ACM136	0,33
Bitumen	70/100 Pen	2,85
Som		100,00

Tabel A.5: Asfaltmengsel samenstelling – 22ACM140 variant.

Soort	Naam	% (m/m) "in"
Zeer fijn toeslagmateriaal	Wigro 60K	2,66
	Eigen stof	1,00
Fijn toeslagmateriaal	Bestone brekerzand 0/2 mm	0,22
Grof toeslagmateriaal	Bestone 4/8 mm	0,10
	Bestone 8/11 mm	28,95
	Bestone 11/16 mm	3,81
Asfaltgranulaat	22 RA afdezeefd 5-16 steenslag 3	60,00
Afdruipremmer	Arbocel ZZ 8/1 (S)	0,20
Verjongingsmiddel	22ACM140	0,29
Bitumen	70/100 Pen	2,77
Som		100,00

Tabel A.6: Asfaltmengsel samenstelling - 160/220 Pen variant

Soort	Naam	% (m/m) "in"
Zeer fijn toeslagmateriaal	Wigro 60K	2,66
	Eigen stof	1,00
Fijn toeslagmateriaal	Bestone brekerzand 0/2 mm	0,22
Grof toeslagmateriaal	Bestone 4/8 mm	0,10
	Bestone 8/11 mm	28,95
	Bestone 11/16 mm	3,81
Asfaltgranulaat	22 RA afdezeefd 5-16 steenslag 3	60,00
Afdruipremmer	Arbocel ZZ 8/1 (S)	0,20
Verjongingsmiddel	-	-
Bitumen	160/220 Pen	3,06
Som		100,00

Tabel A.7: Asfaltmengsel samenstelling - Negatieve controle variant.

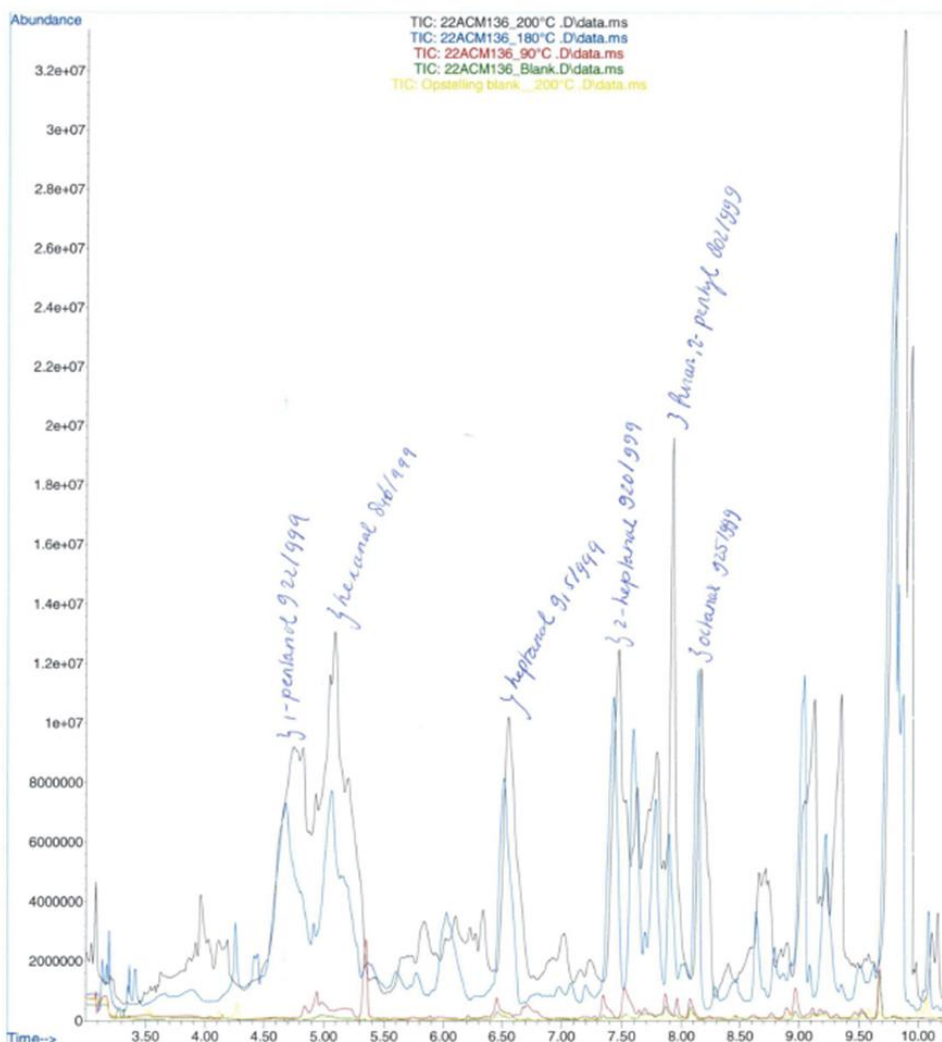
Soort	Naam	% (m/m) "in"
Zeer fijn toeslagmateriaal	Wigro 60K	2,66
	Eigen stof	1,00
Fijn toeslagmateriaal	Bestone brekerzand 0/2 mm	0,22
Grof toeslagmateriaal	Bestone 4/8 mm	0,10
	Bestone 8/11 mm	28,95
	Bestone 11/16 mm	3,81
Asfaltgranulaat	22 RA afdezeefd 5-16 steenslag 3	60,00
Afdruipremmer	Arbocel ZZ 8/1 (S)	0,20
Verjongingsmiddel	-	-
Bitumen	70/100 Pen	3,06
Som		100,00

Bijlage B

Ruwe data 22ACM136

136 ①

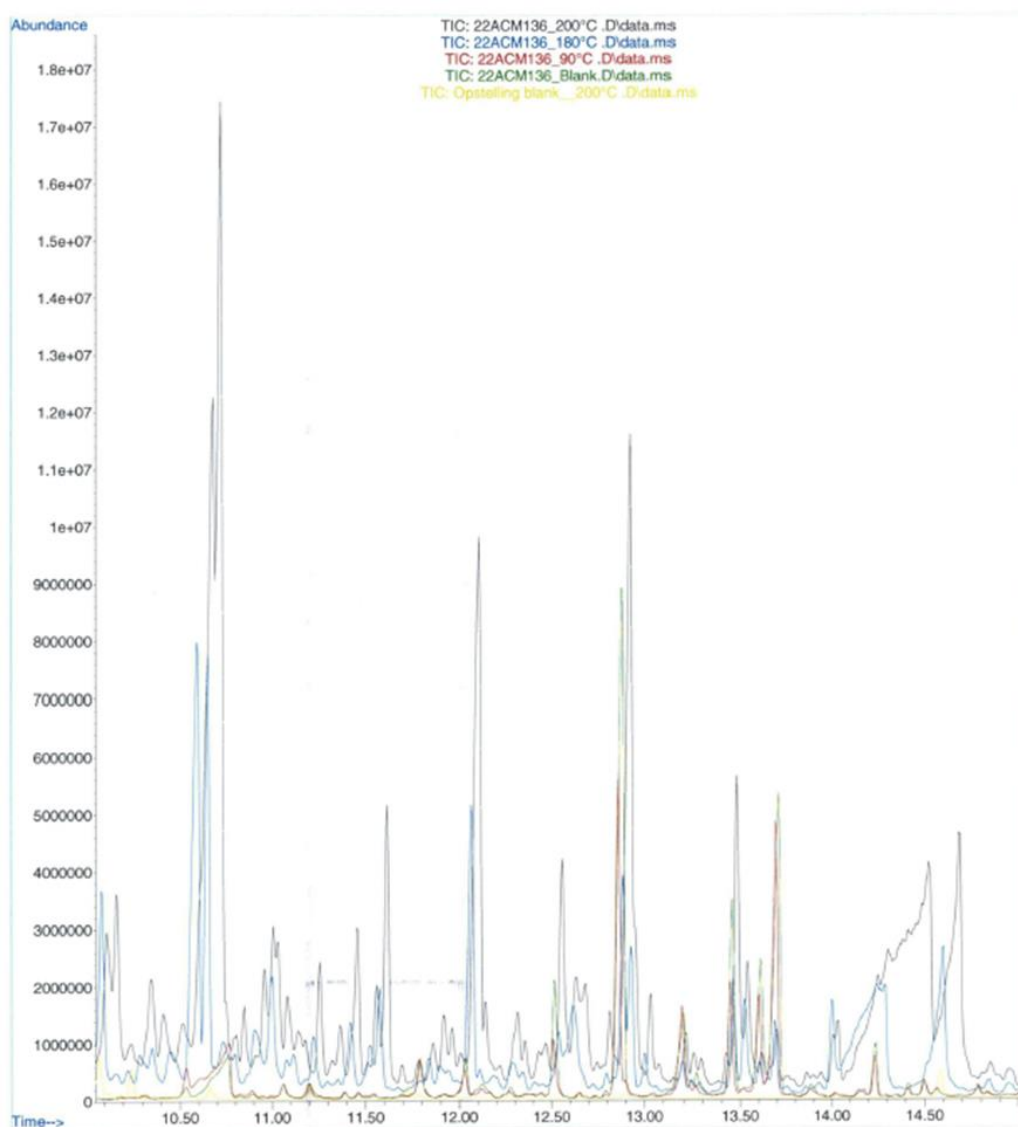
File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM136_200°C .D
 Operator : PD
 Acquired : 05 Oct 22 03:47 am using AcqMethod EI_scan.M
 Instrument : GC-MS
 Sample Name : 22ACM136_200°C
 Misc Info :
 Vial Number: 19



Figuur B.1: GC-MS chromatogrammen (T=0-10 min.) van verjonger 22ACM136 emissies gemeten bij een diversiteit aan monstername temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

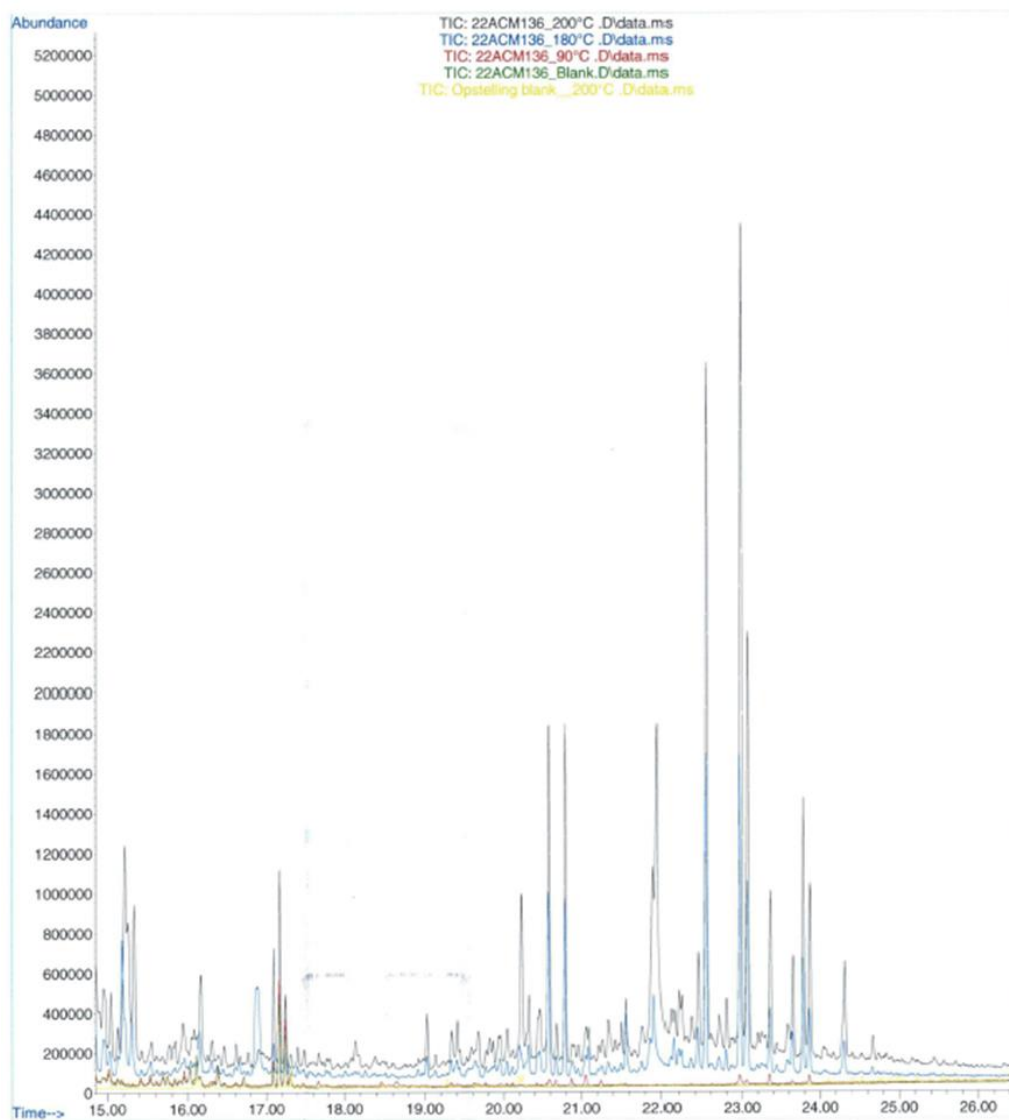
2

File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM136_200°C .D
 Operator : PD
 Acquired : 05 Oct 22 03:47 am using AcqMethod EI_scan.M
 Instrument : GC-MS
 Sample Name : 22ACM136_200°C
 Misc Info :
 Vial Number: 19



Figuur B.2: GC-MS chromatogrammen (T=10-15 min.) van verjonger 22ACM136 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

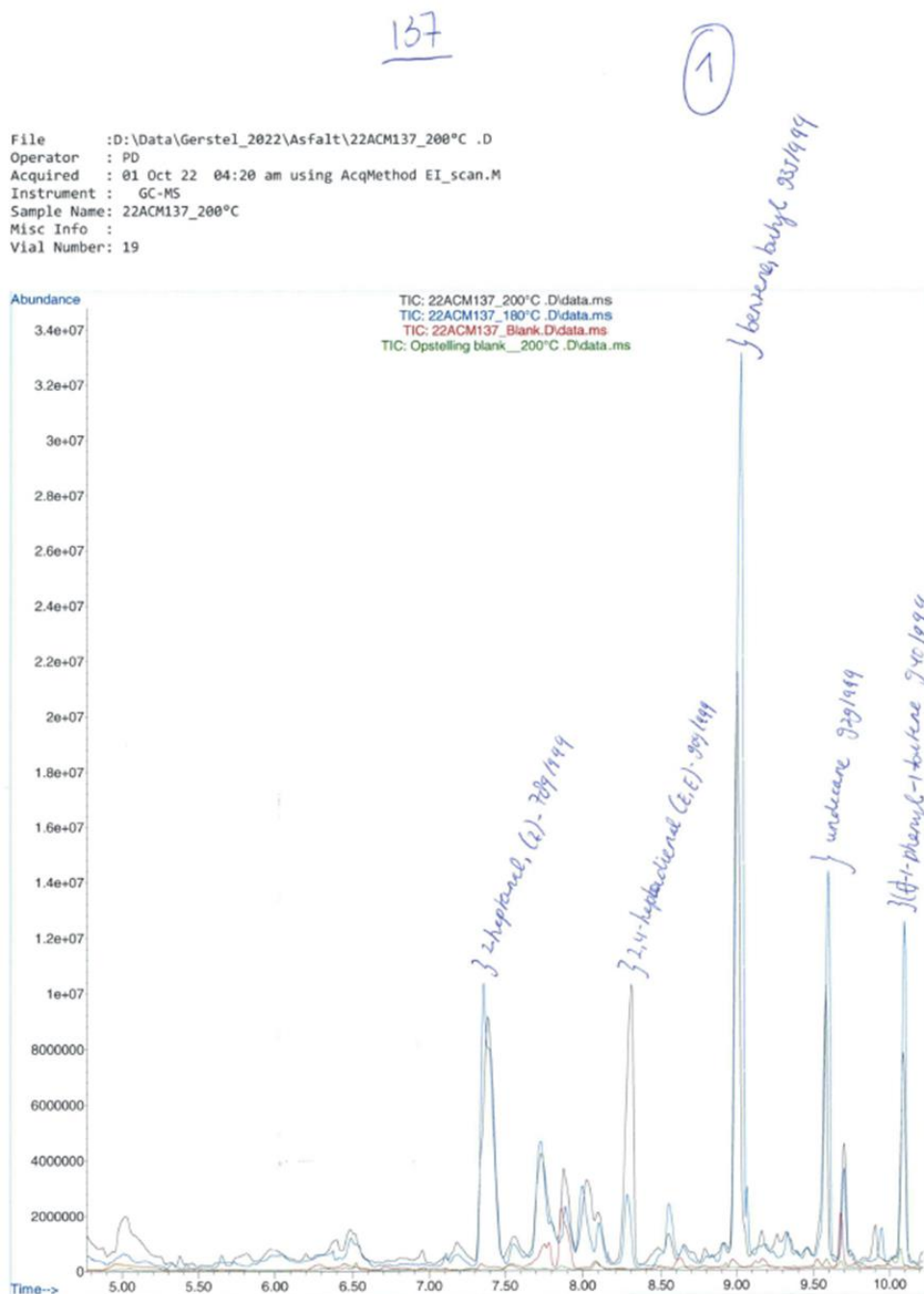
File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM136_200°C .D
Operator : PD
Acquired : 05 Oct 22 03:47 am using AcqMethod EI_scan.M
Instrument : GC-MS
Sample Name: 22ACM136_200°C
Misc Info :
Vial Number: 19



Figuur B.3: GC-MS chromatogrammen (T=15-27 min.) van verjonger 22ACM136 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

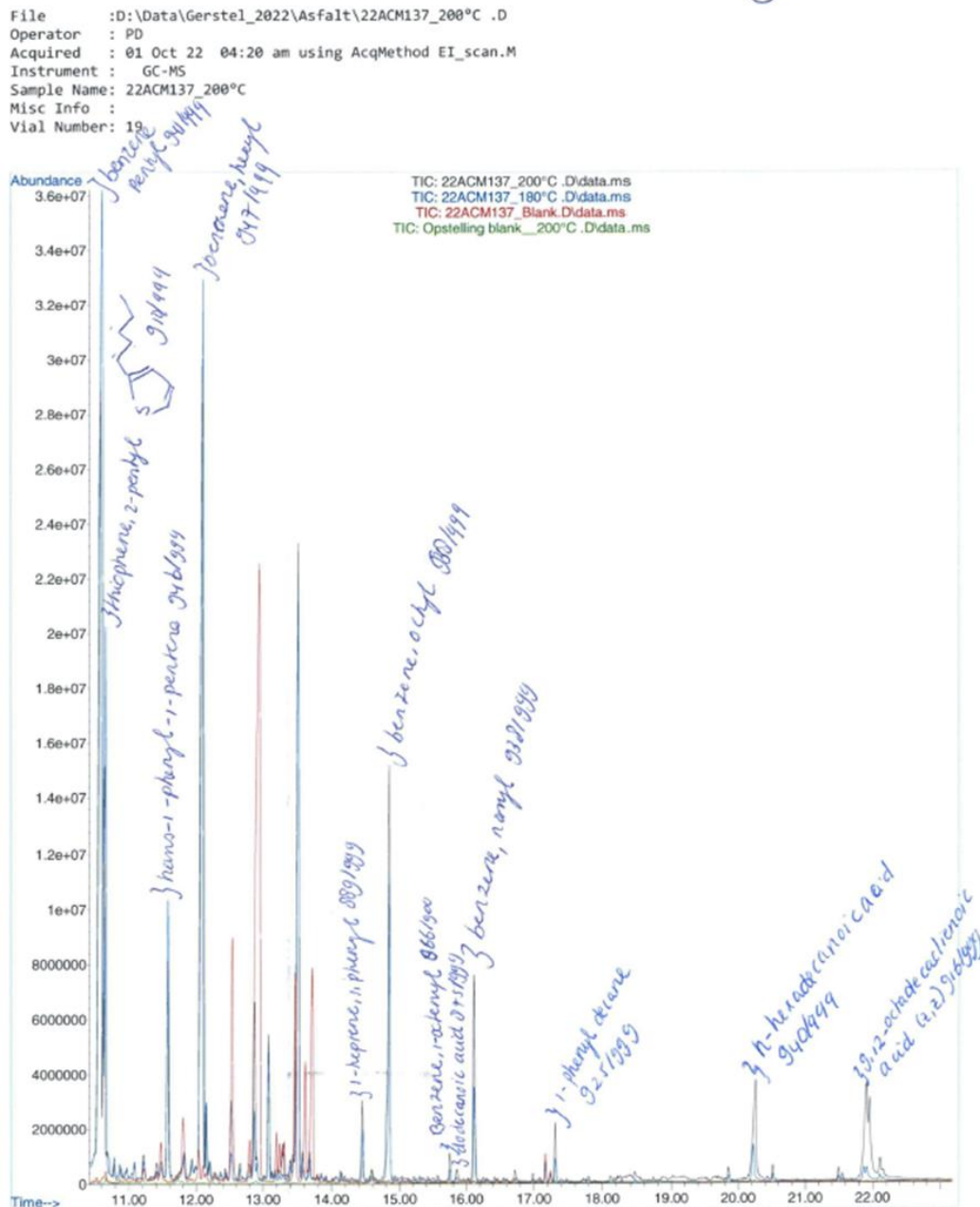
Bijlage C

Ruwe data 22ACM137



Figuur C.1: GC-MS chromatogrammen (T=4-10 min.) van verjonger 22ACM137 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

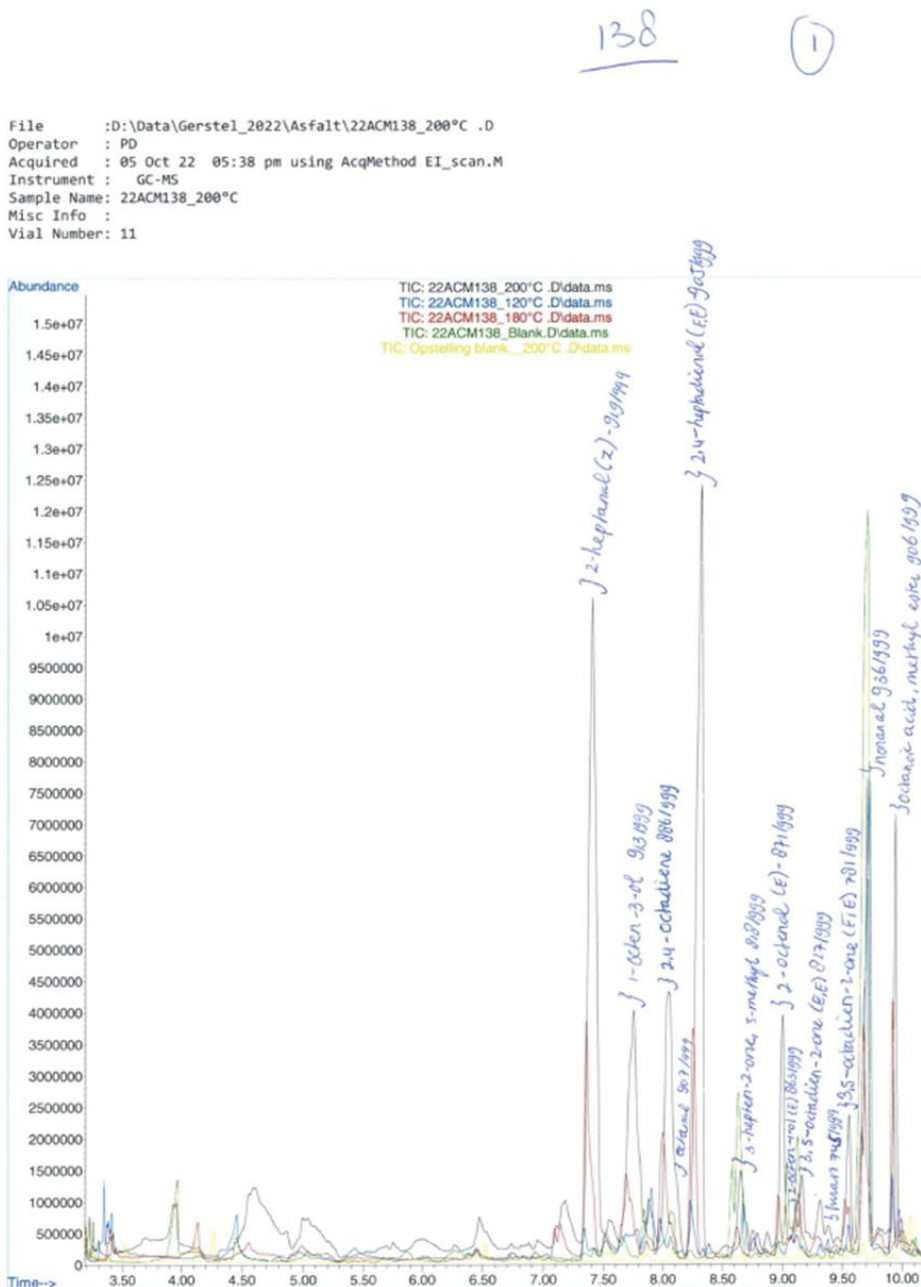
2



Figuur C.2: GC-MS chromatogrammen (T=10-23 min.) van verjonger 22ACM137 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

Bijlage D

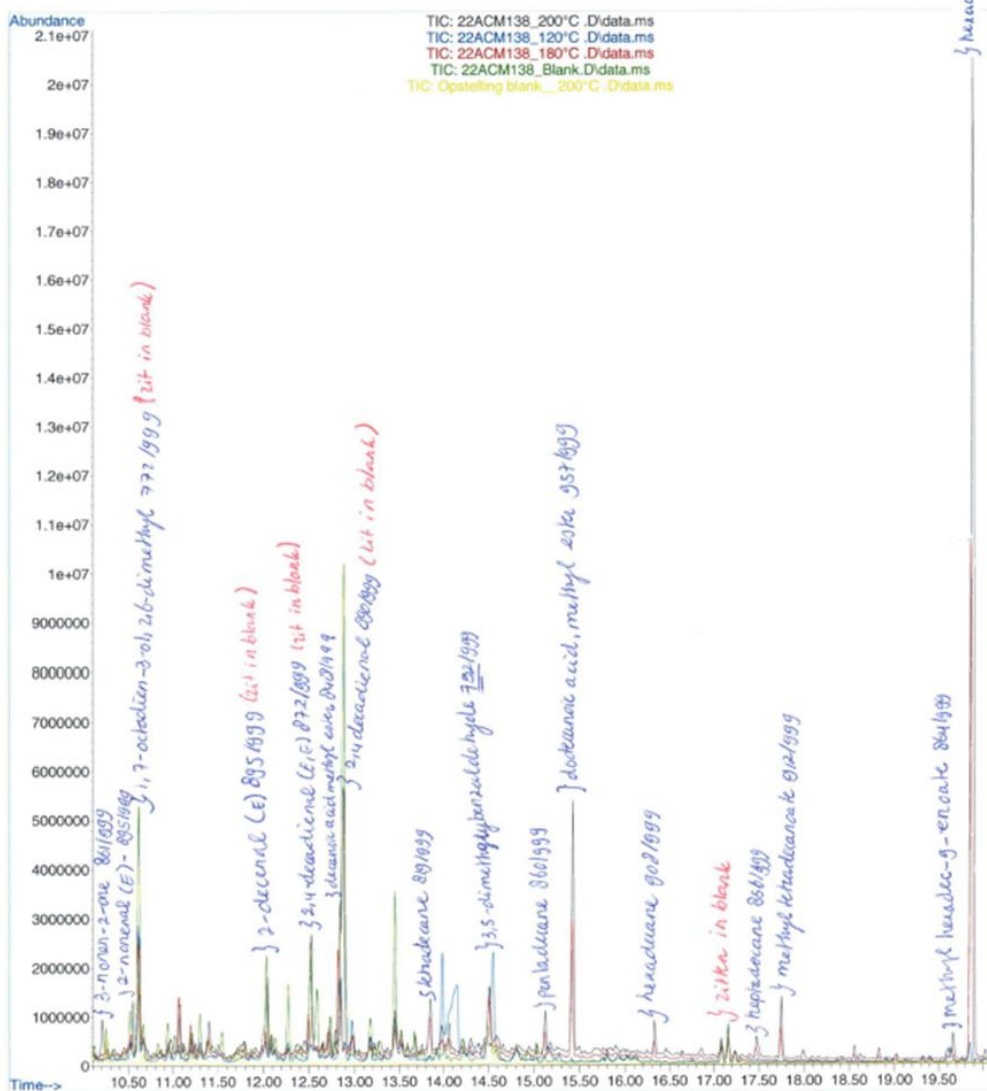
Ruwe data 22ACM138



Figuur D.1: GC-MS chromatogrammen (T=3-10 min.) van verjonger 22ACM138 emissies gemeten bij een diversiteit aan monstername temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

2

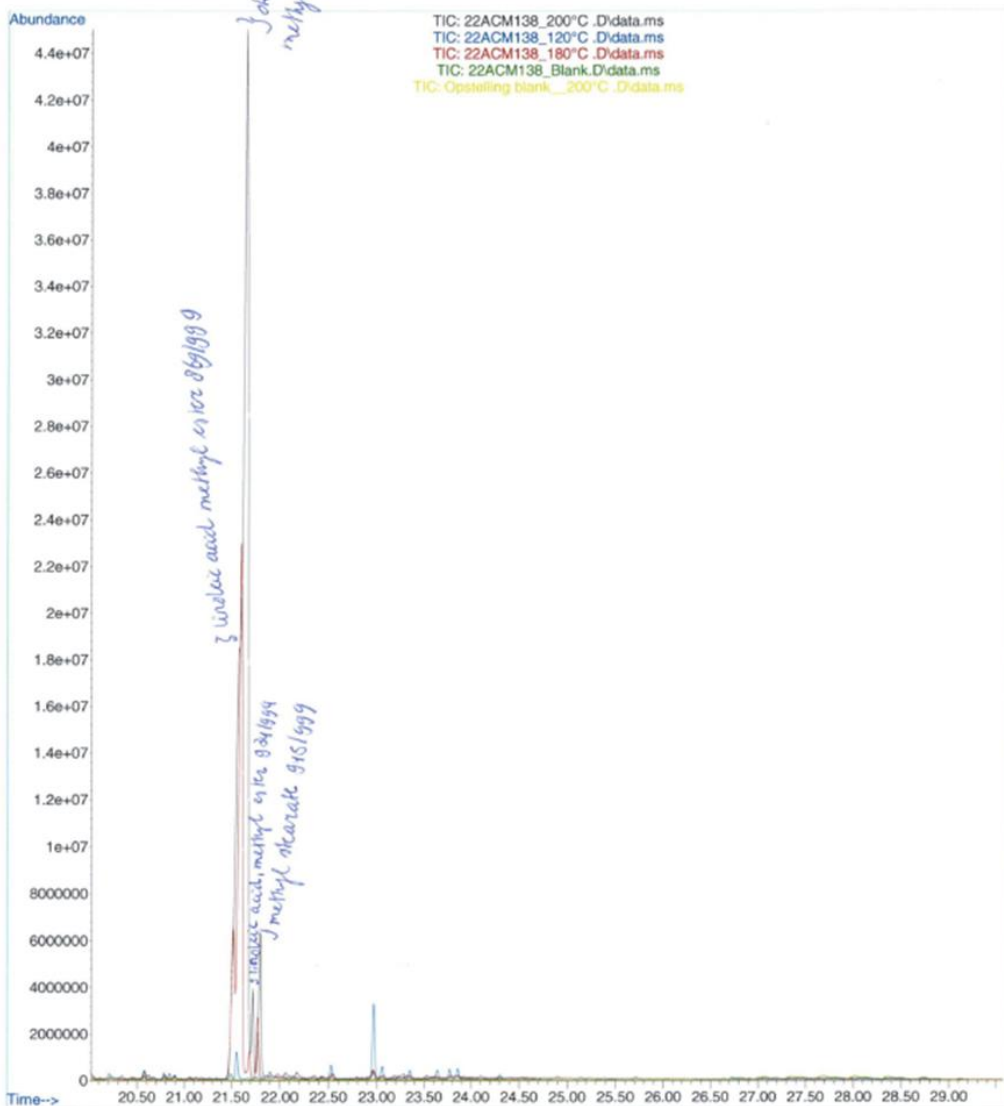
File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM138_200°C .D
 Operator : PD
 Acquired : 05 Oct 22 05:38 pm using AcqMethod EI_scan.M
 Instrument : GC-MS
 Sample Name : 22ACM138_200°C
 Misc Info :
 Vial Number: 11



Figuur D.2: GC-MS chromatogrammen (T=10-20 min.) van verjonger 22ACM138 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

3

File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM138_200°C .D
Operator : PD
Acquired : 05 Oct 22 05:38 pm using AcqMethod EI_scan.M
Instrument : GC-MS
Sample Name : 22ACM138_200°C
Misc Info :
Vial Number: 11



Figuur D.3: GC-MS chromatogrammen (T=20-30 min.) van verjonger 22ACM138 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

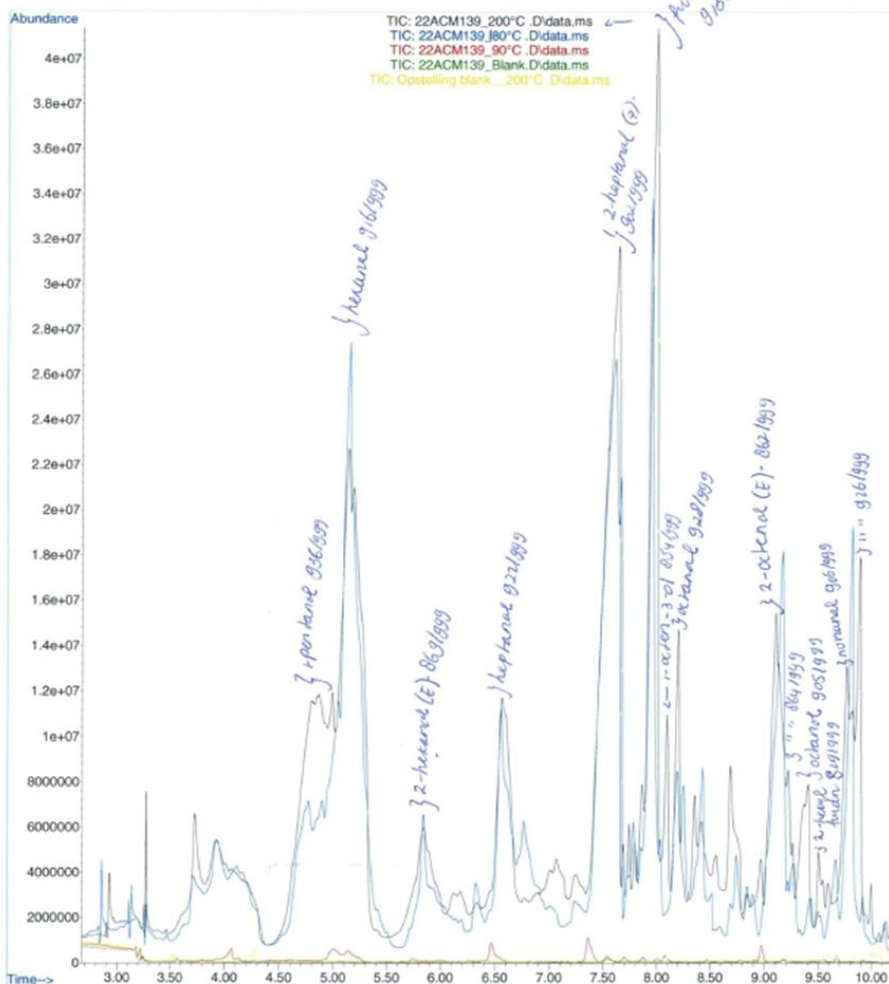
Bijlage E

Ruwe data 22ACM139

139

①

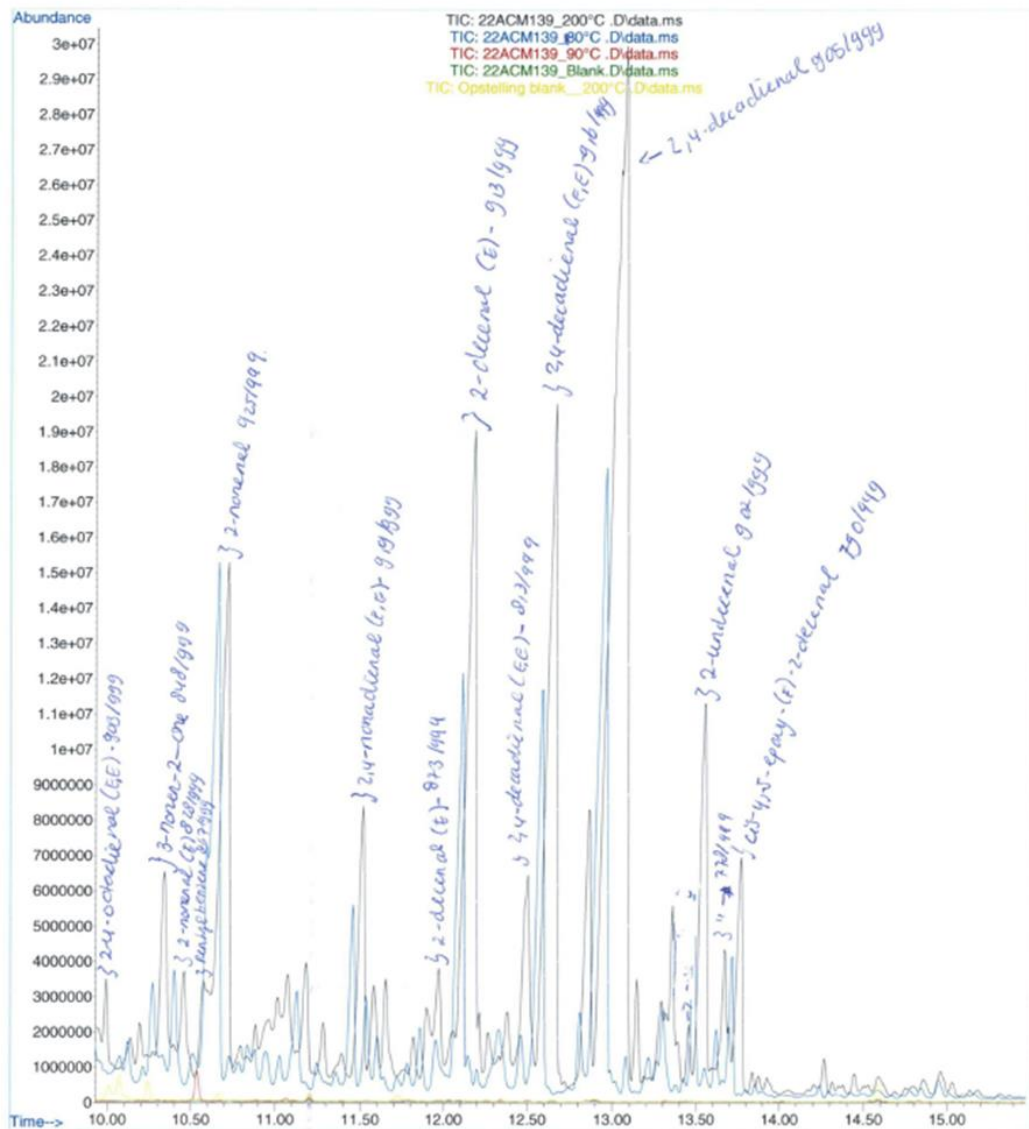
File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM139_200°C .D
 Operator : PD
 Acquired : 04 Oct 22 09:12 pm using AcqMethod EI_scan.M
 Instrument : GC-MS
 Sample Name : 22ACM139_200°C
 Misc Info :
 Vial Number : 11



Figuur E.1: GC-MS chromatogrammen (T=3-10 min.) van jonger 22ACM139 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

2

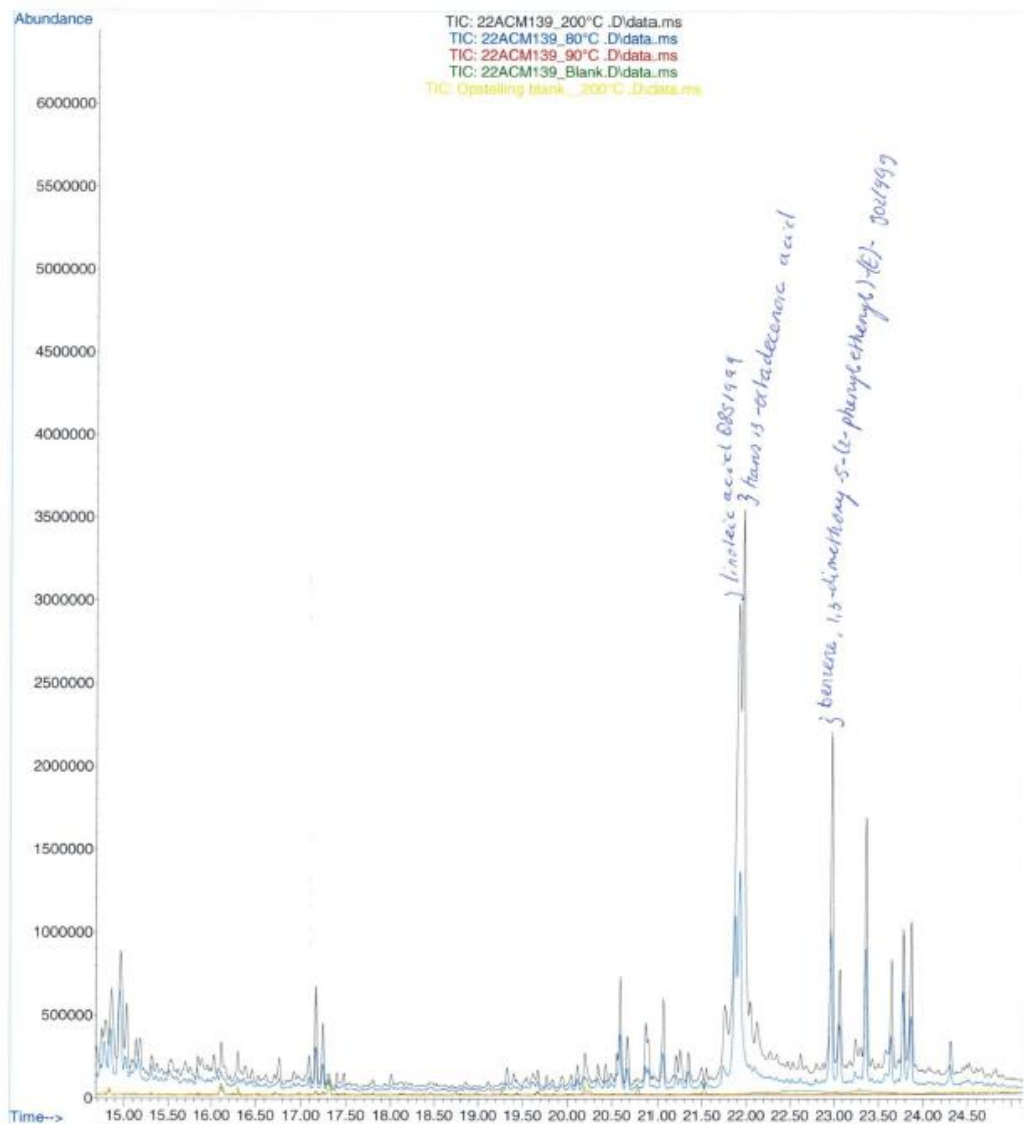
File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM139_200°C .D
 Operator : PD
 Acquired : 04 Oct 22 09:12 pm using AcqMethod EI_scan.M
 Instrument : GC-MS
 Sample Name : 22ACM139_200°C
 Misc Info :
 Vial Number: 11



Figuur E.2: GC-MS chromatogrammen (T=10-16 min.) van verjonger 22ACM139 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

3

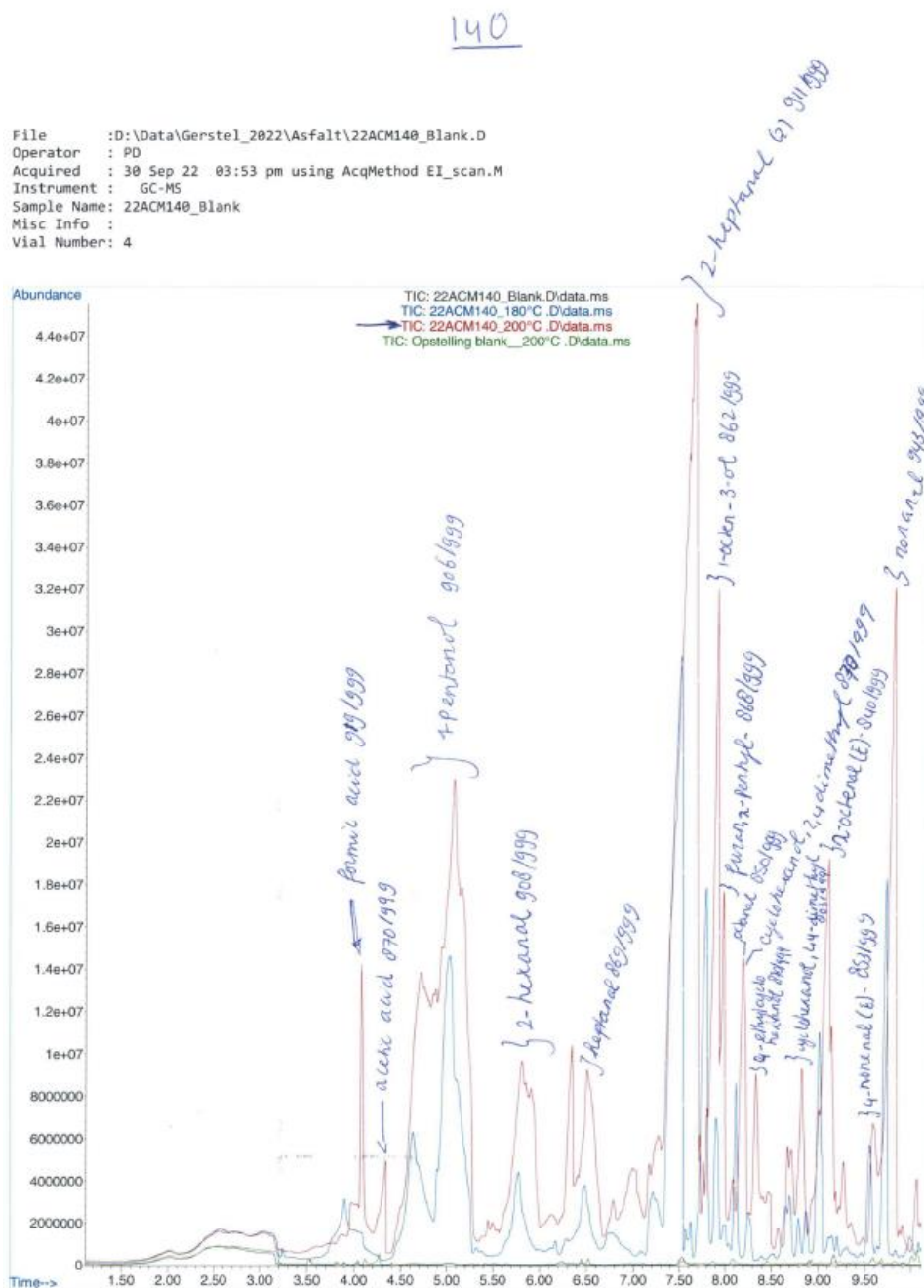
File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM139_200°C .D
 Operator : PD
 Acquired : 04 Oct 22 09:12 pm using AcqMethod EI_scan.M
 Instrument : GC-MS
 Sample Name: 22ACM139_200°C
 Misc Info :
 Vial Number: 11



Figuur E.3: GC-MS chromatogrammen (T=15-25 min.) van verjonger 22ACM139 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

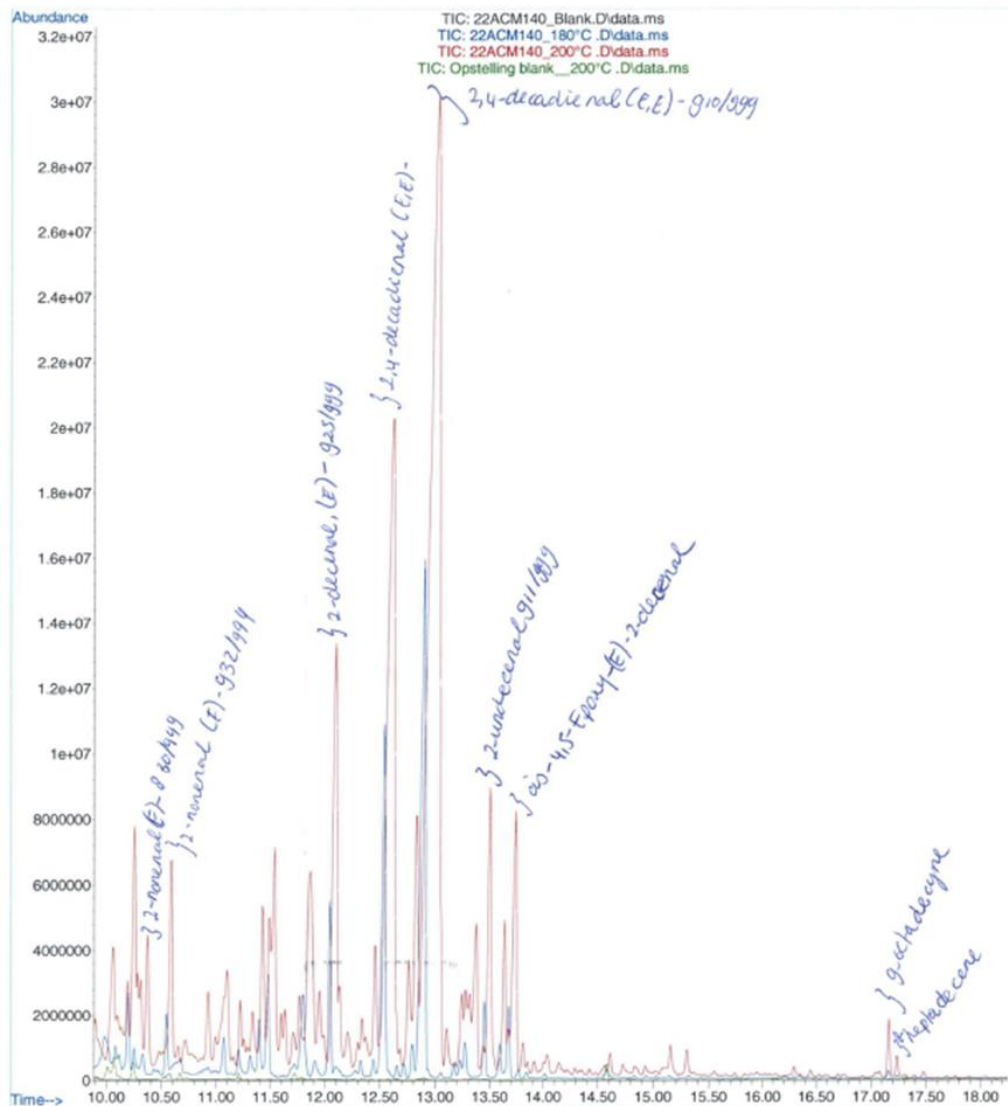
Bijlage F

Ruwe data 22ACM140



Figuur F.1: GC-MS chromatogrammen (T=0-10 min.) van verjonger 22ACM140 emissies gemeten bij een diversiteit aan monstername temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

File :D:\Data\Gerstel_2022\Asfalt\22ACM140_Blank.D
 Operator : PD
 Acquired : 30 Sep 22 03:53 pm using AcqMethod EI_scan.M
 Instrument : GC-MS
 Sample Name : 22ACM140_Blank
 Misc Info :
 Vial Number: 4



Figuur F.2: GC-MS chromatogrammen (T=10-19 min.) van verjonger 22ACM140 emissies gemeten bij een diversiteit aan monsternamen temperaturen (zie legenda) gemeten tijdens fase 1.

Defence, Safety & Security

Lange Kleiweg 137
2288 GJ Rijswijk
www.tno.nl