

## Praktijkblad periodieke meting metalen

De praktijkbladen Meten Luchtemissies dienen ter ondersteuning van het bevoegd gezag bij de beoordeling van de kwaliteit van luchtemissiemetingen. De praktijkbladen geven aan wat de kwaliteitsbepalende aspecten van de betreffende meting zijn. Dit praktijkblad is gericht op periodieke metaalemissiemetingen (As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl en V) die worden uitgevoerd door een meetinstantie.

### Achtergrond

NEN-EN 14385: Stationary source emissions - Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl and V. (Er zijn laboratoria die deze norm ook voor andere zware metalen gebruiken zoals Zn.)

NEN-EN 14385 is de referentiemethode voor de bepaling van metaalgehalten in rookgassen<sup>1</sup> voor een concentratiebereik van 0,005 – 0,5 mg/m<sup>3</sup>. Het meetresultaat geeft de som van gasvormige, in druppels opgeloste en aan deeltjes gehechte metalen. De methode is gebaseerd op filtratie en absorptie in een wasvloeistof, waarna de analyse van de monsters plaatsvindt met behulp van spectroscopische of massaspectrometrische technieken, zoals AAS of ICP-MS.

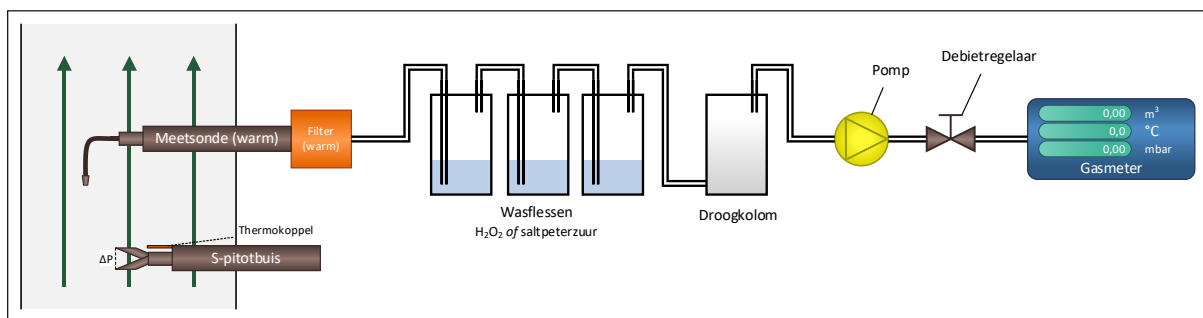
### Monsterneming

NEN-EN 14385 beschrijft een discontinue extractieve methode. Bij een extractieve methode wordt met een monsternamesonde uit het rookgaskanaal een representatief monster genomen, dat via een monstertransport- en monsterconditioneringssysteem buiten het rookgaskanaal wordt gevoerd en daar wordt geanalyseerd. Bij deze discontinue extractieve methode worden stofdeeltjes afgevangen op een filter en de gasvormige metalen buiten het rookgaskanaal gefixeerd in een absorptievloeistof. De bemonstering moet isokinetisch worden uitgevoerd (zie praktijkblad Stof periodiek). De monsters worden vervolgens in een laboratorium geanalyseerd. Het is van belang om het rookgasvolume waarop het verzamelde monster betrekking heeft nauwkeurig te meten, zodat naderhand uit de analysesresultaten de concentratie in het rookgas kan worden berekend.

### Meetprincipe

Met behulp van een verwarmde monsternamesonde wordt op een aantal representatieve plaatsen in de dwarsdoorsnede van het rookgaskanaal rookgas isokinetisch onttrokken. Het monstergas wordt verwarmd gefilterd en naar een set impingers (minimaal twee in serie geschakelde wasflessen) geleid. Dit betreft het monstergas in zijn geheel of een deelstroom. In het eerste geval is er sprake van een relatief grote volumestroom warm monstergas en worden er drie grote impingers toegepast. Het risico van verdamping van vloeistof uit de eerste impinger is aanwezig, waardoor koeling tot een temperatuur <30°C nodig kan zijn. Voor het vangstrendement kan het gunstiger zijn om alleen een deelstroom over de set impingers te leiden. In dat geval kan met twee kleinere impingers worden volstaan. De twee of drie impingers zijn gevuld met verdunde waterstofperoxide/ salpeterzuuroplossing als absorptievloeistof.

Na het passeren van een kolom met droogmiddel is het monstergas droog en wordt het via een regelventiel naar een gasmeter geleid. Bij beide type systemen kan een extra, lege impinger zijn nageschakeld als vloeistofvanger om de droger, pomp en gasmeter te beschermen.



Schematische weergave van een discontinue extractieve bemonstering voor metalen. \*S-pitotbuis kan ook geïntegreerd zijn in de meetsonde.

Na de bemonstering wordt het filter verwijderd, gecodeerd en bewaard voor analyse. Alle gasvoerende onderdelen van de bemonsteringsapparatuur worden gespoeld met verdund salpeterzuur, dat vervolgens voor analyse wordt bewaard in een gecodeerde fles. De impingers en verbindingsslangen worden eveneens gespoeld met een spoelvloeistof. Deze spoelvloeistof wordt samen met de inhoud van de eerste (twee) impinger(s) kwantitatief overgebracht in een fles. De inhoud van de laatste met wasvloeistof gevulde impinger wordt in een aparte fles overgespoeld. Op basis van de metaalconcentraties in de vloeistof uit de laatste impinger wordt het vangstrendement bepaald.

<sup>1</sup> Vanwege de leesbaarheid wordt in dit praktijkblad de term 'rookgas' gebruikt voor alle gekanaliseerde emissies naar lucht.

De monsters moeten binnen twee weken zijn geanalyseerd. Dit praktijkblad beperkt zich tot de monsternamen door de meetinstantie; de kwaliteitsborgende aspecten van de laboratoriumanalyse vallen buiten dit praktijkblad.

## Meer informatie

Onderwerp	Praktijkblad	Norm
Bepaling metalen	Praktijkblad metalen	NEN-EN 14385
Afwijkingen emissie meetnormen		NPR 8117
Kwaliteitsborging meetinstantie/laboratorium		NEN-EN-ISO/IEC 17025
Monsternamen	Praktijkblad Algemene aspecten periodieke meting	NEN-EN 15259
Bepaling debiet	Praktijkblad Debiet	NEN-EN ISO 16911-1; NPR-CEN/TR 17078
Bepaling zuurstofgehalte	Praktijkblad Zuurstof	NEN-EN 14789
Bepaling vochtgehalte	Praktijkblad Vocht	NEN-EN 14790
Achtergrondinformatie	<a href="#">Meten van luchtemissies</a>	

## Kwaliteitsbepalende factoren met checklist

Als één van de vragen uit de checklist ontkennend wordt beantwoord en geen bevredigende motivatie wordt gegeven voor de afwijking, zijn correctieve maatregelen nodig voor het verkrijgen van een betrouwbaar meetresultaat.

Nr.	Kwaliteitsbepalende factor	Checklistvraag	Antwoord J/N/Nvt	Toelichting
1a	Accreditatie meetinstantie	Voldoet de meetinstantie aan de eisen voor accreditatie volgens de vergunning of betreffende regelgeving?		In een aantal gevallen wordt in wet- en regelgeving gesteld dat een meetinstantie moet zijn geaccrediteerd op basis van NEN-EN-ISO/IEC 17025 óf deze norm aantoonbaar moet toepassen. De norm bevat de eisen waaraan een meetinstantie moet voldoen als zij wil aantonen dat ze volgens een kwaliteitssysteem werkt, technisch competent is en in staat is technisch valide resultaten te leveren. Accreditatie vindt in Nederland plaats door de Raad voor Accreditatie (RvA). Accreditatie door vergelijkbare buitenlandse instellingen wordt ook erkend. Overigens hoort bij accreditatie een zogenaamde scope waarin staat voor welk type metingen de accreditatie geldig is. Certificatie is niet hetzelfde als accreditatie; gecertificeerde meetinstanties zullen zelf nog moeten aantonen dat zij NEN-EN-ISO/IEC 17025 naar behoren toepassen.
1b	Accreditatie laboratorium	Voldoet het laboratorium waar de monsters worden geanalyseerd aan de eisen voor accreditatie volgens de vergunning of betreffende regelgeving?		
2	Bedrijfsomstandigheden	Wordt de meting uitgevoerd onder representatieve bedrijfsomstandigheden?		Het is van belang dat de metingen worden uitgevoerd bij representatieve bedrijfsomstandigheden en dat zij worden afgestemd op het karakter van het proces waaraan wordt gemeten. Bij cyclische (batch) processen moet de bemonsteringstijd bijvoorbeeld worden afgestemd op de cyclus. Als het een continu proces betreft, moet een constante bedrijfsvoering (vaste belasting) over de duur van de metingen worden gewaarborgd.
3	Monstername	Worden traversemetingen uitgevoerd en wordt isokinetisch bemonsterd?		Bij extractieve bemonstering moet de concentratie in het monstergas representatief zijn voor de concentratie in het rookgas. Omdat kennis van eventuele concentratieverschillen in het rookgaskanaal voor metalen moeilijk vooraf te verwerven is, worden altijd traversemetingen uitgevoerd (zie praktijkblad Algemene aspecten periodieke meting). De bemonstering, inclusief gelijktijdige zijstroom bemonstering van andere componenten, moet isokinetisch worden uitgevoerd (zie praktijkblad Periodiek stof).
4	Lekdichtheid toegangsoopening	Is de ruimte tussen de monsternamesonde en de toegangsoopening tot het rookgaskanaal geminimaliseerd?		Bij een te grote ruimte tussen de monsternamesonde en de toegangsoopening in het rookgaskanaal kan bij onderdruk buitenlucht binnenstromen, wat kan leiden tot een beïnvloeding van het meetresultaat. Omgekeerd moet worden voorkomen dat de personen die de metingen uitvoeren, worden blootgesteld aan giftige gassen. De ruimte tussen sonde en toegangsoopening moet daarom met een geschikt materiaal worden geminimaliseerd.
5	Lekdichtheid monsternamesysteem	Is een lektest aantoonbaar uitgevoerd en zijn eventuele lekkages verholpen (logboek)?		Inleken van buitenlucht in het monsternametransport en monsterconditioneringssysteem, kan leiden tot onbedoelde rookgasverdunding en daaruit voortvloeiend foute meetwaarden. De opstelling moet daarom worden getest op lektheid en eventuele lekkages moeten worden verholpen.
6	Monsternamesysteem - uitvoering	Zijn de gasvoerende delen inert en vrij van sporenmetalen?		Door chemische reactie of absorptie kan verlies optreden in de monsternamesonde, de filterhouder of andere delen die in contact komen met het monstergas. De sonde, filterhouder en alle onderdelen die in contact komen met het monster moeten daarom zijn uitgevoerd in een inert materiaal, zoals titanium, Teflon (PTFE), borosilicaatglas of kwartsglas.
7	Monsternamesysteem - verwarming	Wordt het systeem op voldoende hoge temperatuur gehouden om condensatie te voorkomen?		Monsternamesonde en out-stack filter moeten voldoende worden verwarmd, zodat condensatie pas in de aanvoerslang naar de eerste impinger kan plaatsvinden. Dit condensaat kan metalen bevatten en moet daarom na afloop van de bemonstering kwantitatief worden overgebracht in de eerste impinger. In de praktijk wordt in plaats van een verwarmd filter ook een zogenaamd in-stack filter toegepast. Het filter is dan binnen het afgaskanaal geplaatst en neemt de temperatuur van het rookgas aan. Deze methode is alleen geschikt als de rookgastemperatuur voldoende boven het waterdauwpunt is gelegen.
8	Filtermateriaal	Worden geschikte kwartsvezel, glasvezel of Teflon (PTFE) vlakfilters toegepast en is de blancowaarde voor ieder element bekend?		Alleen vlakfilters van kwartsvezel, glasvezel of Teflon (PTFE) zijn toegestaan. Van het toegepaste type filter moeten de blancowaarde voor elk te bepalen element (herleid op het monstervolume) lager zijn dan $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
9	Impingers en slangen	Zijn de impingers van kwartsglas of borosilicaatglas gemaakt? Zijn PTFE slangen toegepast en/of is toepassing van siliconenslang beperkt tot koppelstukken?		De impingers mogen van inerte materialen zoals kwartsglas of borosilicaatglas zijn gemaakt. De verbindingsslangen mogen van Teflon (PTFE) zijn. Toepassing van siliconenslang is beperkt toegestaan; het contactoppervlak moet worden geminimaliseerd tot het gebruik als koppelstuk. Alhoewel de norm dit niet voorschrijft, wordt aanbevolen om koppelstukken van siliconenslang na iedere meting te vervangen.

Nr.	Kwaliteitsbepalende factor	Checklistvraag	Antwoord J/N/Nvt	Toelichting
10	Absorptievloeistof	Is de verdunde waterstofperoxide /salpeterzuuroplossing vers?		Toepassing van verouderde absorptievloeistof in de impingers kan leiden tot doorslag van metalen en dus tot een onderschatting van de metaalconcentraties. De verdunde waterstofperoxide/salpeterzuuroplossing moet daarom, zo mogelijk, op de dag van gebruik worden klaargemaakt.
11a	Gasmeter - droger	Is voldoende actief droogmiddel aanwezig (zie kleurgrens) in de droogkolom voor de gasmeter?		Meestal wordt het monstergasvolume in gedroogd monstergas gemeten. Hiertoe wordt onder andere een wasfles of kolom gevuld met droogmiddel voor de gasmeter geschakeld. Het droogmiddel is voorzien van een kleurindicator, waardoor een kleurgrens zichtbaar wordt tussen het met waterdamp verzadigde en nog onverzadigde deel. Tijdens de bemonstering moet altijd voldoende onverzadigd droogmiddel in de kolom aanwezig zijn. Voor een betrouwbaar resultaat moet de gasmeter periodiek worden gekalibreerd.
11b	Gasmeter - kalibratie	Is de gasmeter voorzien van een geldig kalibratiecertificaat?		
12	Spoelen monstername apparatuur	Wordt de opgevangen spoelvloeistof afzonderlijk bewaard voor analyse?		
13a	Spoelvloeistof impingers	Wordt de correcte spoelvloeistof toegepast?		De verbindingstukken (slangen) van en naar de impingers moeten ook grondig worden gespoeld met verdund salpeterzuur. Na het spoelen wordt de vloeistof samen met de inhoud van de eerste (twee) impinger(s) kwantitatief overgebracht in een monsterfles. Het metaalgehalte in de laatste gevulde impinger moet afzonderlijk worden onderzocht en mag voor ieder element niet meer dan 10% van het totaalgehalte van alle impingers bevatten.
13b	Spoelen eerste impinger(s)	Wordt eventueel condensaat vóór de impingers in zijn geheel overgebracht in de eerste impinger? Wordt de inhoud van de eerste impinger(s) en verbindingstukken vervolgens in zijn geheel overgespoeld in een monsterfles?		
13c	Spoelen laatste impinger	Wordt de inhoud van de laatste impinger in een aparte monsterfles overgespoeld en geanalyseerd? Voldoet het vangstrendement?		
14	Blanco monsters	Worden van zowel de absorptievloeistof en de veldblanco monsters bewaard voor het bepalen van het metaalgehalte?		Van de absorptie- en spoelvloeistoffen en het filter moet een blanco apart worden gehouden voor een analyse. Op locatie wordt ook een veldblanco genomen voorafgaande aan de metingen om te controleren of het meetsysteem niet gecontamineerd is. De veldblanco heeft dezelfde behandeling als een monster met uitzondering van het aanzuigen. Indien de gemeten concentratie kleiner is dan 10% van de emissiegrenswaarde of lager is dan de rapportagegrens heeft de analyse van de blanco in het laboratorium geen toegevoegde waarde en hoeft deze analyse niet plaats te vinden. De blanco mag maximaal 10% van de emissiegrenswaarde bedragen.
15a	Monsterflessen - materiaal	Zijn de voorraadflessen van de absorptievloeistof en de monsterflessen van polyetheen? Zijn de flesdoppen plus inlagen van ongekleurde kunststof?		De opslagflessen voor de absorptievloeistof en de verzameflessen voor de monsters moeten van polyetheen (PE) zijn gemaakt. De flesdoppen plus inlagen mogen ook in andere ongekleurde kunststoffen zijn uitgevoerd. De vloeistofmonsters moeten gekoeld (< 6°C) worden bewaard.
15b	Monsterflessen - bewaren	Worden de monsterflessen gekoeld (< 6°C) bewaard?		
16	Detectielimiet	Wordt voldoende monster verzameld zodat een detectielimiet van 1 µg/m <sup>3</sup> haalbaar is?		Er moet zoveel monster worden verzameld dat de detectielimiet van het gehele proces van monsterneming en analyse kleiner is dan 1 µg/m <sup>3</sup> (voor elk te bepalen element).
17	Metingen voor herleiding	Worden het actuele zuurstofgehalte en vochtgehalte gelijktijdig met de meting bepaald, en worden de metaalconcentraties hiermee herleid?		Wanneer de metaalconcentraties moeten worden gerapporteerd bij een bepaald standaard zuurstofgehalte, moet de actuele zuurstofconcentratie tegelijk met de metaalmeting worden bepaald in de nabijheid van het meetvlak. De gemeten metaalconcentraties moeten hiermee worden herleid. Wanneer in nat rookgas wordt gemeten en in droog rookgas moet worden gerapporteerd, moet vochtgehaltecorrectie eveneens plaatsvinden.