

Praktijkblad periodieke meting zwaveldioxide (SO₂)

De praktijkbladen Meten Luchtemissies dienen ter ondersteuning van het bevoegd gezag bij de beoordeling van de kwaliteit van luchtemissiemetingen. De praktijkbladen geven per component aan wat de kwaliteitsbepalende aspecten van de betreffende meting zijn. Dit praktijkblad is gericht op periodieke SO₂-emissiemetingen die worden uitgevoerd door een meetinstantie. Het kan hierbij ook gaan om parallelmetingen ten behoeve van de kalibratie en validatie van geautomatiseerde meetsystemen voor SO₂.

Achtergrond

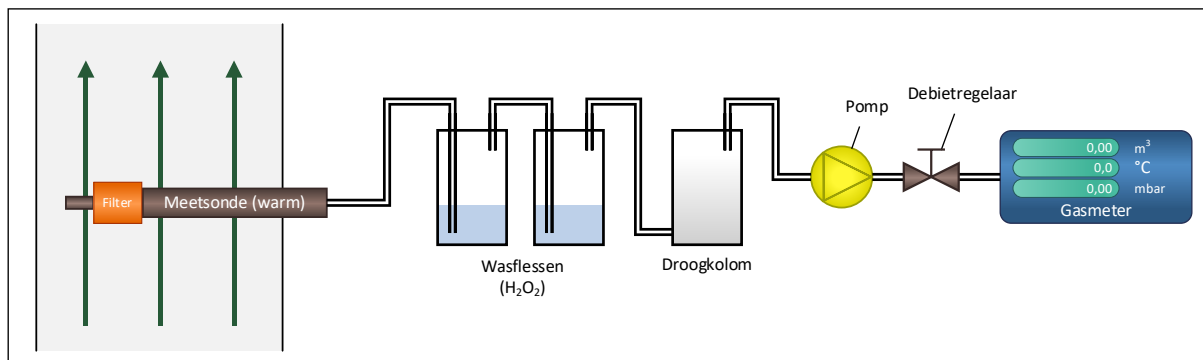
NEN-EN 14791: Stationary source emissions – Determination of mass concentration of sulfur dioxide - Reference method. NEN-EN 14791 is de Europese referentiemethode voor de bepaling van SO₂ in rookgasen¹, op basis van Thorintitratie of ionchromatografie. De norm wordt voorgeschreven voor periodieke metingen en voor de kalibratie van geautomatiseerde meetsystemen voor SO₂.²

Monsterneming

De norm 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 een discontinue extractieve methode gebeurt dit door buiten het rookgaskanaal bepaalde rookgascomponenten te fixeren in een absorptievloeistof of op een adsorbens, zoals een filter. 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 analyseresultaten de concentratie in het rookgas kan worden berekend.

Meetprincipe

Gedurende een bepaalde periode wordt een hoeveelheid rookgas door een tweetal in serie geschakelde wasflessen geleid die zijn gevuld met 0,3-3%³ waterstofperoxide-oplossing (H₂O₂) als absorptievloeistof. De zwaveldioxide in het rookgas wordt door de waterstofperoxide omgezet in zwavelzuur. Het sulfaatgehalte in de absorptievloeistof is evenredig met de gevormde hoeveelheid zwavelzuur en daarmee maatgevend voor de SO₂-concentratie. Het sulfaatgehalte wordt meestal in een laboratorium bepaald. De voorgeschreven analysemethoden zijn de Thorintitratie en ionchromatografische bepaling. Zwaveltrioxide en zwavelzuur (SO₃ en H₂SO₄) zijn storende componenten. Dit praktijkblad beperkt zich tot de monsterneming door de meetinstantie; de kwaliteitsborgende aspecten van de laboratoriumanalyse vallen buiten het praktijkblad.



Schematische weergave van een discontinue extractieve bemonstering voor SO₂

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

² De norm biedt ruimte voor alternatieve methoden, maar dan moet daarvan wel de gelijkwaardigheid worden aangetoond. Het bevoegd gezag kan controleren of de meetinstantie is geaccrediteerd "gelijkwaardig aan" NEN-EN 14791. De beoordeling van de uitvoering van de alternatieve methode zal gedeeltelijk buiten de scope van dit praktijkblad vallen.

³ Afhankelijk van de te verwachten concentratie.

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 wet- en regelgeving of in de vergunning kan zijn 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 (www.RvA.nl). Accreditatie door vergelijkbare buitenlandse instellingen wordt ook erkend. Overigens hoort bij de accreditatie een zogenaamde scope, waarin staat voor welk type metingen de accreditatie geldig is.
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	Wordt aantoonbaar representatief bemonsterd (rapportage)?		Bij extractieve bemonstering moet de concentratie in het monstergas representatief zijn voor de concentratie in het rookgas. Kennis van eventuele concentratieverschillen in het rookgaskanaal is daarom noodzakelijk. Volgens NEN-EN 15259 moet dit worden gecontroleerd door op meerdere punten in de dwarsdoorsnede van het rookgaskanaal een concentratiemeting uit te voeren. Hierbij kan een zwaveldioxide-analyser worden gebruikt in plaats van onderhavige natchemische methode. Concentratieverschillen vertonen veelal geen relatie met snelheids- of temperatuurprofielen. Uitspraken over concentratieprofielen kunnen daarom niet worden gebaseerd op snelheids- of temperatuurmetingen. Wanneer significante concentratieverschillen worden geconstateerd en in situaties waarin het concentratieprofiel niet bekend is, worden traversebemonsteringen voorgeschreven.
4a	Absorptievloeistof	Wordt de correcte absorptievloeistof toegepast?		Afhankelijk van de te verwachten concentratie wordt 0,3-3% waterstof-peroxide-oplossing (H ₂ O ₂) gebruikt.
4b	Absorptievloeistof	Is de waterstofperoxide-oplossing maximaal 8 dagen oud?		Toepassing van verouderde absorptievloeistof in de wasflessen kan leiden tot doorslag van SO ₂ en dus tot een onderschatting van de SO ₂ -concentratie. De absorptieoplossing moet daarom, zo mogelijk, op de dag van gebruik worden klaargemaakt. Bij twijfel over de versheid van de absorptievloeistof, kan het peroxidegehalte in het laboratorium worden bepaald. In de praktijk wordt vaak een maximale houdbaarheid van 8 dagen gehanteerd.
5	Lekdichtheid toegangsopening	Is de ruimte tussen de monsternamesonde en de toegangsopening tot het rookgaskanaal afgedicht?		Bij een te grote ruimte tussen de monsternamesonde en de toegangsopening in het rookgaskanaal kan bij onderdruk buitenlucht binnenstromen, wat kan leiden tot een beïnvloeding van de SO ₂ -concentratie. Omgekeerd moet worden voorkomen dat de personen die de metingen uitvoeren, worden blootgesteld aan giftige gassen. De ruimte tussen sonde en toegangsopening moet daarom met een geschikt materiaal worden afgedicht.
6	Lekdichtheid monsternamesysteem	Is een lektest aantoonbaar uitgevoerd en zijn eventuele lekkages verholpen (logboek)?		Inleken van buitenlucht in het monsternamettransport- 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.
7	Monsternamesonde en filteruitvoering	Zijn monsternamesonde en filter uitgevoerd in een geschikt materiaal?		Door chemische reacties of absorptie kan SO ₂ -verlies optreden in de monsternamesonde, de filterhouder of het filter. De sonde en de filterhouder moeten daarom zijn uitgevoerd in borosilicaatglas, kwartsglas, PTFE of titanium. Het filter mag bestaan uit kwarts(wol), PTFE of uit keramisch materiaal. Als de materiaalkeuze van de sonde, de filterhouder of het filter anders is, moet worden aangetoond dat hierdoor geen SO ₂ -verlies kan optreden.

Nr.	Kwaliteitsbepalende factor	Checklistvraag	Antwoord J/N/Nvt	Toelichting
8	Monsternamesonde en filterverwarming	Worden monsternamesonde en filter op voldoende hoge temperatuur gehouden om condensatie te voorkomen?		Door condensatie in de monsternamesonde en het filter kan SO ₂ -verlies optreden. De sonde en het filter moeten dan ook verwarmd (kunnen) worden. In de praktijk wordt in plaats van een verwarmd filter ook een zogenaamde 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.
9	Blanco	Worden van zowel de absorptievloeistof en de veldblanco monsters bewaard voor het bepalen van het SO ₂ -gehalte?		Van de absorptie- en spoelvloeistoffen 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.
10a	Spoelvloeistof en spoelen eerste impinger	Wordt eventueel condensaat vóór de impingers in zijn geheel overgebracht in de eerste impinger? Wordt de inhoud van de eerste impinger en verbindingstukken vervolgens in zijn geheel overgespoeld in een monsterfles?		Na het einde van een deelmeting dienen de verbindingstukken voor de eerste impinger te worden gespoeld met spoelvloeistof. De samenstelling van de spoelvloeistof waarmee de verbindingstukken (slangen) van en naar de impingers moeten worden gespoeld, hangt af van de samenstelling van de gebruikte absorptievloeistof. Na het spoelen wordt de vloeistof samen met de inhoud van de eerste impinger kwantitatief overgebracht in een monsterfles.
10b	Spoelen tweede impinger	Wordt de inhoud van de laatste impinger in een aparte monsterfles overgespoeld en geanalyseerd		Het apart afvangen van de gebruikte absorptievloeistof in de laatste impinger wordt gedaan i.v.m. het kunnen vaststellen van het afvangstrendement. Indien de gemeten concentratie kleiner is dan 10% van de emissiegrenswaarde of lager ligt dan de rapportagegrens is er geen controle op het afvangstrendement benodigd. Het afvangstrendement dient minimaal 95% te bedragen en er mag dus 5% van het totaal gevonden gehalte in de laatste impinger teruggevonden worden.
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. De gasmeter moet periodiek worden gekalibreerd. De onzekerheid in het monstervolume mag niet meer bedragen dan 5%. Daarnaast mag de onzekerheid van de barometrische druk en temperatuur in de gasmeter niet meer dan 2% bedragen.
11b	Gasmeter - kalibratie	Zijn de gasmeter met bijbehorende temperatuur en drukmeter voorzien van geldige kalibratiecertificaten?		
12	Overbrenging absorptievloeistof in monsterfles	Wordt eventueel condensaat vóór de wasflessen in zijn geheel overgebracht in de wasflessen? Wordt de inhoud van de wasflessen vervolgens in zijn geheel overgebracht in een monsterfles?		Tijdens de bemonstering kan door afkoeling in de verbinding tussen het filter en de eerste wasfles condensaat ontstaan. Dit condensaat kan SO ₂ bevatten en moet daarom na afloop van de bemonstering kwantitatief worden overgebracht in de eerste wasfles. Als de inhoud van de wasflessen ter plaatse wordt overgebracht in een monsterfles, moet de totale inhoud van de wasflessen kwantitatief worden overgebracht.
13	Metingen voor herleiding	Worden het actuele zuurstofgehalte en vochtgehalte gelijktijdig met de meting bepaald en worden de SO ₂ -concentraties hiermee herleid?		Wanneer de SO ₂ -concentratie moet worden gerapporteerd bij een bepaald standaard zuurstofgehalte, moet de actuele zuurstofconcentratie tegelijk met de SO ₂ -meting worden bepaald in de nabijheid van het meetvlak. De gemeten SO ₂ -concentraties moeten hiermee worden herleid. Wanneer in nat rookgas wordt gemeten en in droog rookgas moet worden gerapporteerd, moet vochtgehaltecorrectie eveneens plaatsvinden.

Meer informatie

Onderwerp	Praktijkblad	Norm
Bepaling zwaveldioxide	Praktijkblad Zwaveldioxide	NEN-EN 14791
Afwijking emissiemeetnormen		NPR 8117
Kwaliteitsborging meetinstantie/laboratorium		NEN-EN-ISO/IEC 17025
Monstername	Praktijkblad Algemene aspecten periodieke meting	NEN-EN 15259
Bepaling zuurstofgehalte	Praktijkblad Zuurstof	NEN-EN 14789
Bepaling vochtgehalte	Praktijkblad Vocht	NEN-EN 14790
Achtergrondinformatie	Meten van luchtemissies	