

Bepaling van lage gehalten gasvormig chloor in een gaskanaal

INHOUD

1	Toepassingsgebied	4
2	Principe	4
3	Aanvullingen of afwijkingen t.o.v. de norm	5
4	Bemonsteringsprocedure	6
4.1	<i>Vorbereiding</i>	6
4.2	<i>Controles</i>	6
4.3	<i>Bemonstering</i>	6
4.4	<i>Andere te registreren parameters</i>	8
5	Uitrusting	9
5.1	<i>Bemonsteringsapparatuur voor isokinetische bemonstering met zijstroom</i>	9
5.1.1	Sonde	10
5.1.2	Filter en filterhouder	10
5.1.3	Te gebruiken materialen	11
5.1.4	Eenheid met pomp en gasmeter	11
5.1.5	Wasflessen	11
5.1.6	Barometer	12
5.2	<i>Bemonsteringsapparatuur voor niet-isokinetische bemonstering</i>	13
5.2.1	Sonde	13
5.2.2	Deeltjesfilter	13
5.2.3	Verbindingsstuk tussen de verwarmde deeltjesafscheider en de wasflessen	13
5.2.4	Materialen	13
5.2.5	Wasflessen	13
6	Analyseprocedure	14
7	Berekeningen	15
7.1	<i>Aangezogen gasvolume onder normaalomstandigheden</i>	15
7.2	<i>Hoeveelheid Cl₂ in de absorptievloeistof</i>	16
7.3	<i>Cl₂-concentratie in de gasstroom</i>	16
8	Interferenties	16
9	Validatie	17
9.1	<i>Juistheid en precisie</i>	17
9.2	<i>Bepalingsgrens</i>	19
10	Meetonzekerheid	19
11	Alternatieve methodes	20
11.1	<i>Arsenietmethode (ontwikkeld door de Tessenderlo Group, Milieucontrolelaboratorium)</i>	20

11.2	<i>Methyloranje methode (VDI 3488 Blatt 1)</i>	20
11.3	<i>Bromide-Jodide-methode (VDI 3488 Blatt 2)</i>	20
11.4	<i>Variante compendiummethode met H₂O₂ (toegepast door BASF)</i>	21
12	Referenties	22

1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure beschrijft de methode voor bemonstering van gasvormig chloor bij stationaire bronnen en is afgeleid van de EPA-methode 26 voor simultane bemonstering van waterstofhaliden en halogenen. De methode werd gevalideerd van 0,5 tot 15 mg Cl₂/Nm³dr.

Speciale aandacht moet besteed worden bij het bemonsteren van met waterdamp verzadigde gassen. In dergelijk geval moet isokinetisch bemonsterd worden.

Voor de bemonstering van de **gasvormige anorganische chloriden uitgedrukt als HCl** in de gasstroom moet standaard de EN 1911 gevolgd worden. In het geval dat Cl₂ en HCl simultaan in een gasstroom gemeten moeten worden, **dient** deze procedure gevolgd worden.

Zoals vermeld kan de methode voor bemonstering van verschillende halogenen en waterstofhaliden toegepast worden. In deze methode werd enkel aandacht besteed aan de bemonstering van chloor.

2 PRINCIPE

Met behulp van een verwarmde sonde wordt vanuit het gaskanaal een representatief staal genomen. Eerst worden deeltjes en stof uit de bemonsterde gasstroom verwijderd door filtratie bij een gecontroleerde temperatuur (minstens 20°C boven het dauwpunt) en daarna passeert het gas doorheen twee impingers met verdund zwavelzuur gevolgd door twee impingers met verdund natriumhydroxide waarin resp. de gasvormige waterstofhaliden en de halogenen geabsorbeerd worden. Het stof met inbegrip van halide-zouten dat op de filter achterblijft wordt niet geanalyseerd.

Het waterstofhalide HCl is oplosbaar in de zure oplossing en vormt daar chloride-ionen (Cl⁻). Halogenen zoals chloor hebben een zeer lage oplosbaarheid in de zure oplossing en worden doorgelaten. In de basische oplossing wordt chloor gehydrolyseerd tot een proton (H⁺), een halide-ion (Cl⁻) en HClO. Na de bemonstering wordt natriumthiosulfaat in overmaat aan de basische oplossing toegevoegd zodat uit het gevormde HClO een tweede chloride-ion ontstaat. Uit elke molecule chloorgas worden dus in het totaal twee chloride-ionen gevormd. Vervolgens wordt chloride in de verschillende oplossingen geanalyseerd met ionchromatografie.

Indien de gasstroom verzadigd is aan waterdamp of indien er waterdruppels in de gasstroom voorkomen zoals bijvoorbeeld het geval kan zijn na een natte gaswasser, dan moet isokinetisch bemonsterd worden. In het andere geval mag niet-isokinetisch bemonsterd worden.

3 AANVULLINGEN OF AFWIJKINGEN T.O.V. DE NORM

- De sonde en filter moeten op een temperatuur van minstens 20°C hoger dan het dauwpunt ingesteld zijn; Tijdens de bemonstering moet een meting en registratie van de temperatuur aan de filter uitgevoerd worden; de temperatuur moet in het rapport vermeld worden.
- Bij afwezigheid van druppels is een in stack filtratie toegelaten op voorwaarde dat de afgastemperatuur minstens 20°C boven de dauwpuntstemperatuur ligt.
- Koude punten tussen het filterhuis en de wasflessen moeten vermeden worden. Delen tussen de filter en de wasflessen die niet verwarmd zijn, moeten na de bemonstering gespoeld worden en deze spoelvoeistof moet dan mee geanalyseerd worden. Bij gebruik van een opstelling met zijstroom dient alles voor het T-stuk en het T-stuk steeds verwarmd te worden om condensatie te vermijden.
- De voorwaarden waarbij de gasvormige componenten in niet-verzadigde gasstromen op 1 punt gemeten mogen worden, zijn in de procedure ‘Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen’ (LUC/0/005) opgenomen. Indien hieraan niet voldaan is, dan moet een rastermeting worden uitgevoerd.
- Bij aanwezigheid van druppeltjes is altijd een isokinetische bemonstering en een rastermeting vereist.
- Een veldblanco moet steeds genomen, geanalyseerd en gerapporteerd worden. Dit dient te gebeuren volgens de procedure die in de procedure ‘Essentiële kwaliteitsvereisten bij emissiemetingen’ (LUC/0/005) voor de gasvormige anorganische chloriden uitgedrukt als HCl en andere parameters is vastgelegd. De concentratie in de blanco moet kleiner zijn dan 10% van de EGW.
- De voorwaarden voor uitvoering van de lekttest staan beschreven in de procedure “Essentiële kwaliteitsvereisten bij emissiemetingen”.
- De kalibratiestandaarden bij de analyse moeten steeds worden aangemaakt in eenzelfde medium als waarin de stalen gemeten worden, tenzij kan aangetoond worden dat het medium geen invloed heeft.
- Indien HCl en Cl₂ simultaan bemonsterd moeten worden, **dient** een combinatie van 2 wasflessen met 0,1 N H₂SO₄ gevolgd door twee wasflessen met 0,1 N NaOH volgens EPA methode 26 toegepast worden. Alternatief kunnen ook volgende bemonsteringsopstellingen voor een gecombineerde meting van HCl en chloor toegepast worden:
 - 2 wasflessen met 0,1 N H₂SO₄ gevolgd door twee wasflessen met 0,1 N arseniet (As₂O₃) in 0,2 N NaOH; geen toevoeging van Na₂S₂O₃ na de bemonstering
 - 2 wasflessen met 0,1 N H₂SO₄ gevolgd door twee wasflessen met 30 ppm H₂O₂ in 0,1 N NaOH
- De efficiëntie van de wasflessen moet minstens bij de gekozen bemonsteringsuitrusting en bemonsteringscondities (aanzuigdebiet, tijd) bepaald worden door afzonderlijke analyse van de absorptie-oplossing uit de laatste wasfles. Het gasdebiet, vulling met vloeistof, de vorm en diameter van de tip, en afstand tot de bodem zijn kritische parameters. Voor de absorptie-efficiëntie worden de vereisten uit de norm **voor de gasvormige anorganische chloriden** EN 1911:2010 overgenomen:
 - Ofwel mag er maximum 5% gasvormig chloor in de laatste wasfles aanwezig zijn;
 - Of de inhoud van de laatste wasfles komt overeen met een concentratie die lager is dan een concentratie overeenkomstig 5 keer de analytische detectielimiet.
- Nauwkeurigheid van de gasvolumemeting: voor de **gasmeters** geldt een maximale kalibratie-onzekerheid van 2 %.

4 BEMONSTERINGSPROCEDURE

De bemonstering moet standaard op een minimum aantal punten van de meetdoorsnede worden uitgevoerd, afhankelijk van de vorm en de afmetingen van het gaskanaal. De keuze van het aantal punten en meetduur gebeurt volgens de EN 15259. Voor gasvormige componenten is een 1-puntsmeting in niet verzadigde gasstromen toegestaan indien voldaan is aan één de voorwaarden voor homogeniteit die gespecificeerd zijn in de procedure "Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen". Bij aanwezigheid van druppels in de gasstroom, bijvoorbeeld na een natte scrubber, moet altijd een isokinetische bemonstering worden toegepast en moet er een rastermeting worden uitgevoerd. In het andere geval mag de bemonstering niet-isokinetisch met een rechte verwarmde sonde zonder nozzle worden uitgevoerd waarbij een constant aanzuigdebiet wordt ingesteld.

4.1 VOORBEREIDING

- reinig de sonde en de filterhouder vóór elke reeks metingen en installeer een nieuwe filter; voor stofconcentraties boven 100 mg/m^3 moet voor elke individuele meting een nieuwe filter gebruikt worden.
- gebruik een zuivere en droge aanzuigleiding en wasflessen (of spoel de wasflessen vóór elke bemonstering zorgvuldig met absorptievloeistof). Vul de wasflessen daarna met het vereiste volume absorptievloeistof (=chloride-vrij water);

4.2 CONTROLES

- controleer de gassnelheden in de monsternamenpunten en bereken de bemonsteringsparameters die in elk punt moeten ingesteld worden (debiet, bemonsteringsduur, ...) indien nodig;
- controleer de bemonsteringstrein vóór elke bemonstering op lekdichtheid (zie ook procedure essentiële kwaliteitsvereisten);
- voor elke meetreeks en tenminste 1 keer per dag moet een blanco van de uitrusting genomen worden;
- installeer de sonde in het gaskanaal en conditioneer het bemonsteringssysteem gedurende minstens 10 minuten, zodat de gehele bemonsteringstrein op de werkingscondities komt te staan en controleer de goede werking van de sonde;
- Controle op eventuele chloordoorkbraak tijdens de bemonstering: zie 4.3

4.3 BEMONSTERING

De bemonsteringsprocedure is afhankelijk van welk type toestel gebruikt wordt voor het aanzuigen van de gasstroom en voor het meten van het aanzuigdebiet. Als de bemonsteringsopstelling van Figuur 1 gebruikt wordt, geldt volgende procedure:

- Verwarm de sonde en het filterhuis voor;
- Installeer de sonde in het gaskanaal;
- Registreer de gastellerstanden;
- Start de pompen en stel de vereiste aanzuigdebieten in; het aanzuigdebiet van de bemonsteringslijn voor HCl/Cl₂ bedraagt ongeveer 5 l/min;

De nodige aandacht moet besteed worden om te vermijden dat de inhoud van de wasflessen teruggezogen wordt ten gevolge van een onderdruk in het gaskanaal of ten gevolge van drukvariaties in de monsternamelijs bij het opstarten van de pompen.

- Controleer de aanzuigdebieten regelmatig en regel deze indien nodig bij. Registreer de druk, temperatuur, debieten en gastellerstanden. Als de bemonstering op verschillende punten uitgevoerd moet worden, verplaats de monsternamesonde dan van punt tot punt zonder de pompen te stoppen en stel de bemonsteringsparameters in afhankelijk van een isokinetische bemonstering (debieten regelen) of een niet-isokinetische bemonstering (debieten of bemonsteringsduur); Bij verandering van de meetopening, moet de pomp worden uitgeschakeld. In geval van een isokinetische bemonstering met zijstroom volgens Figuur 1, kan het debiet doorheen de zijstroom constant gehouden worden.
- Aan het eind van de bemonstering wordt de hoofdpomp eerst gestopt, daarna de secundaire pomp. Registreer de gastellerstanden opnieuw. Haal de sonde uit het gaskanaal.
- Koppel de wasflessen met aanzuigleiding los van de sonde; indien de leiding naar de wasflessen onverwarmd is of onverwarmde delen bevat, dan moet deze met absorptievloeistof gespoeld worden en deze spoelvloeistof moet dan mee geanalyseerd worden;
- Sluit de wasflessen af en giet de inhoud ervan later onder zuivere omstandigheden over in flessen voor analyse in het laboratorium. Spoel de wasflessen na het overbrengen van de absorptievloeistof nog goed na met absorptievloeistof en voeg dit spoelsel eveneens bij de absorptievloeistof. Bepaal de totale hoeveelheid absorptievloeistof (volumetrisch of gravimetrisch minstens tot op 1 g of 1 ml nauwkeurig).

Indien zeer lage Cl_2 -concentraties in de gasstroom verwacht worden, dan moet vermeden worden dat door het spoelen met grote volumes een overmatige verdunning plaatsvindt.

Het te bemonsteren gasvolume en de bemonsteringsduur worden bepaald door de verwachte Cl_2/HCl -concentraties en de detectielimiet van de analysemethode en door de vereiste uitmiddelingsperiode. Indien een rastermeting vereist is, dan zal de bemonsteringsduur in overeenstemming zijn met de EN 13284-1 en bedraagt de bemonsteringsduur minimaal 30 minuten. Een monsternemingsduur van tenminste 60 minuten wordt aanbevolen.

Controle op eventuele chloordoorkbraak tijdens de bemonstering kan gebeuren door gebruik te maken van een bijkomende wasfles met een chloorreagens zoals kaliumjodide/zetmeel of DPD-reagens (N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine-reagens) op het einde van de bemonsteringstrein. Beiden hebben echter als beperking dat ze eveneens verkleuring geven bij reactie met onder andere NO_2 en dus niet selectief zijn voor chloor. De uitkomst van deze test is dus enkel van betekenis indien geen verkleuring is opgetreden.

Mogelijk reagentia voor het testen van chloor-doorbraak:

Kaliumjodide/zetmeel-oplossing

50 ml 1,7 g KI/l + 1 ml zetmeelindicator (=0,2 g oplosbaar zetmeel opgelost in 100 ml kokend water).

DPD-reagens (N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine-reagens)1) Bereiding bufferoplossing pH 6,5 volgens ISO 7393

30,1 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 46 g KH_2PO_4 en 0,8 g EDTA dihydraat ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in vaste vorm worden in ultrapuur water (UPW) opgelost en er wordt tot 1000 ml aangelengd.

2) Bereiding DPD-oplossing volgens ISO 7393

250 ml water, 2 ml geconcentreerd H_2SO_4 (dichtheid 1,84 g/ml) en 0,2 g EDTA (vast) worden gemengd. In dit mengsel wordt vervolgens 1,1 g N, N-diethyl-1,4-phenylendiammoniumsulfaat (Merck 1.03121) opgelost. Er wordt tenslotte tot 1 liter aangelengd met UPW. Deze oplossing wordt in een donkere fles op een koele plaats bewaard.

3) Bereiding DPD-reagens in de impinger (= back-up impinger om doorbraak van chloor te testen)

50 ml UPW + 5 ml bufferoplossing pH 6,5 (1) + 5 ml DPD-oplossing (2)

Gebruik van een dergelijke doorbraaktest is nodig bij hoge CO_2 -concentraties in de gasstroom of bij hoge zuurbelasting van de gassen. Bij dergelijke condities reageert de NaOH-absorptie-oplossing weg waardoor verzuring van de absorptie-oplossing kan optreden en het gecapteerde chloor terug kan worden vrijgesteld.

Beide reagentia werden getest door het rechtstreeks doorborrelen van een gasstroom met ongeveer $5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ chloor. Het KI/zetmeel reagens verkleurde na doorzuigen van 5,4 NI van deze gasstroom. Bij een bemonsteringsduur van 60 minuten en een aanzuigdebiet van $\pm 5 \text{ l}/\text{min}$ komt dit overeen met $0,09 \text{ mg chloor}/\text{m}^3$.

Het DPD-reagens verkleurde na doorzuigen van $\pm 0,6 \text{ NI}$ van een gasstroom met $5 \text{ mg Cl}_2/\text{Nm}^3$. Bij een bemonsteringsduur van 60 minuten en een aanzuigdebiet van $\pm 5 \text{ l}/\text{min}$ komt dit overeen met een detectielimiet van $0,009 \text{ mg Cl}_2/\text{m}^3$. Er werd eveneens een gasstroom met 33 ppm NO_2 doorheen het DPD-reagens geborreld. Hier werd omslag van het reagens na 0,19 NI bekomen. Dit komt bij 60 minuten bemonsteren aan $5 \text{ l}/\text{min}$ overeen met een detectielimiet van $0,04 \text{ mg}/\text{Nm}^3 \text{ NO}_2$.

4.4 ANDERE TE REGISTREREN PARAMETERS

Afhankelijk van het doel van het testprogramma, kan het noodzakelijk zijn om andere parameters te meten gedurende de bemonsteringsperiode:

- snelheden en temperatuur van de geëmitteerde gassen, samen met een continue meting van deze parameters op een referentiepunt indien het debiet niet constant is.
- watergehalte omdat dit vaak nodig is om de chloor-concentratie onder standaardomstandigheden uit te drukken
- de CO_2 - of O_2 -concentratie.

5 UITRUSTING

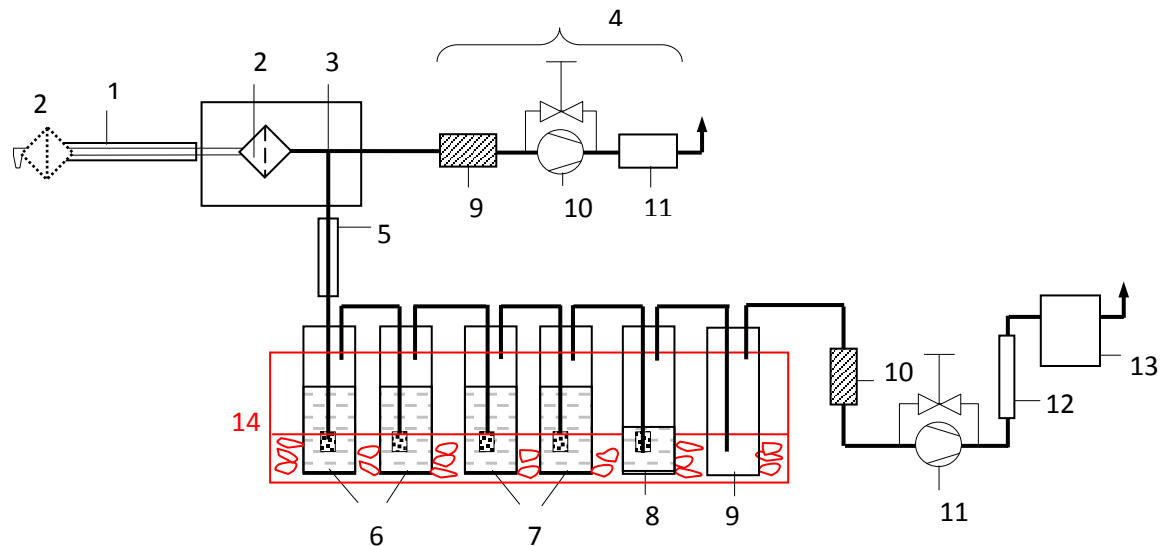
5.1 BEMONSTERINGSAPPARATUUR VOOR ISOKINETISCHE BEMONSTERING MET ZIJSTROOM

Figuur 1 geeft een voorbeeld van de bemonsteringsapparatuur voor de isokinetische bemonstering van chloor en waterstofchloride met zijstroom. De isokinetische bemonstering volgens EN 13284-1 vereist dikwijls aanzuigdebieten die hoger zijn dan toegelaten voor de wasflessen die bij de HCl/Cl₂ bemonstering gebruikt worden. Daarom wordt bij deze opstelling na de filter slechts een deel van de gassen doorheen de wasflessen gezogen. Een bemonsteringssysteem zonder zijstroom kan eveneens toegepast worden voor de isokinetische bemonstering indien voldaan is aan de vereisten voor de absorptie-efficiëntie.

De apparatuur moet zodanig geconstrueerd zijn dat de verblijftijd tussen de nozzle van de sonde en de wasflessen minimaal is (minder dan 5 seconden).

De verwarmde sonde en nozzle moeten voldoen aan de vereisten van de EN 13284-1, maar aangezien deze delen dikwijls uit borosilicaatglas vervaardigd zijn en dit moeilijk te bewerken valt binnen de kleine toleranties die volgens deze norm opgelegd worden, zijn de vereisten betreffende de rand van de nozzle minder streng.

Als chloor alleen (zonder HCl) bepaald moet worden in gasstromen waar ook vluchtige chlorides aanwezig kunnen zijn, moeten de wasflessen met H₂SO₄-oplossing behouden blijven. In dat geval dient wel enkel de chloride-concentratie in de NaOH-absorptievloeistof bepaald te worden.



1. nozzle en verwarmde bemonsteringssonde
2. verwarmde filter (kwarts of borosilicaatglas) buiten of in de schouw
3. verwarmd T-stuk
4. hoofdstroom
5. verwarmde leiding
6. wasflessen gevuld met ± 50 à 100 ml $0,1$ N H_2SO_4 (HCl-bepaling in de gasstroom)
7. wasflessen gevuld met ± 50 a 100 ml $0,1$ N NaOH (Cl_2 -bepaling in de gasstroom)
8. wasfles gevuld met een chloorreagens (KI/zetmeel of DPD zie verder) als Cl_2 -doorbraaktest (optioneel)
9. veiligheidsfles (optioneel)
10. droger (optioneel)
11. pomp
12. debietsmeter
13. gasmeter
14. ijswaterbad

Figuur 1: Uitrusting voor de isokinetische simultane bemonstering van Cl_2 en HCl

5.1.1 SONDE

De sonde moet temperatuurgecontroleerd zijn (minstens $20^\circ C$ hoger dan het dauwpunt). Koude punten tussen filterhuis en wasflessen moeten vermeden worden. De inwendige nozzle diameter bij de isokinetische bemonstering dient minimum 6 mm te bedragen.

5.1.2 FILTER EN FILTERHOUDER

De deeltjesafscheider moet een filtermateriaal bevatten met een efficiëntie $>99,5\%$ bij een testaërosol met een mediane diameter van $0,3 \mu m$ (of $99,9\%$ bij een testaërosol met een mediane diameter van $0,6 \mu m$) bij het maximaal toelaatbaar debiet over de filter. Filters met de meest geschikte eigenschappen voor dit doel zijn vlakfilters: borosilicaat glasvezelfilters of kwartsvezelfilters zijn geschikt. Diameters van 40 tot 160 mm zijn in het algemeen bruikbaar. De filterhouder moet verwarmd worden tot minstens $20^\circ C$ hoger dan het dauwpunt en bij voorkeur op tenminste $150^\circ C$ om reacties van HCl op de filter te beperken.

Een filter in de schouw ("in-stack") is toegelaten indien de gasstroom geen druppels bevat en de gastemperatuur minstens 20°C boven het dauwpunt ligt.

5.1.3 TE GEBRUIKEN MATERIALEN

Alle delen van de uitrusting vóór de wasflessen die in contact komen met de gassen, met inbegrip van de nozzle, dichtingen en flexibele verbindingstukken moeten tegen corrosie en hoge temperatuur bestand zijn. Het materiaal van de uitrusting mag geen chloor/HCl of andere in het gas te bepalen componenten adsorberen of ermee reageren. Borosilicaatglas en titanium zijn geschikt, PTFE (polytetrafluoreen) mag ook gebruikt worden bijvoorbeeld voor dichtingen of flexibele verbindingstukken. Roestvrij staal mag niet gebruikt worden, aangezien dit in bepaalde gevallen HCl-verliezen kan teweegbrengen. De vereisten voor het materiaal zijn minder streng voor de delen van het bemonsteringssysteem na de wasflessen (pompen, gasmeter), maar ook hier wordt materiaal aanbevolen dat bestand is tegen corrosie.

Door een T-stuk na de filter te plaatsen kunnen gasdebieten rond 5 l/min in de aftakking naar de impingers voor Cl₂ en HCl-absorptie ingesteld worden. Het gasdebiet in de hoofdstroom dat afhankelijk is van de isokinetische instelling, ligt gewoonlijk hoger, nl. tussen 30 à 150 l/min. Het bemonsteringssysteem moet zodanig ontwikkeld worden dat er geen condensatie tussen de filter en het T-stuk kan optreden. Dit kan verwezenlijkt worden door deze delen in dezelfde behuizing te verwarmen. Indien de leiding naar de wasflessen niet verwarmde delen bevat, dan dient deze na de bemonstering gespoeld te worden en moet dit spoelsel mee geanalyseerd en verrekend worden.

5.1.4 EENHEID MET POMP EN GASMETER

De eenheid met pomp en gasmeter in de hoofdstroom moet een regeling/kraan en debietmeter hebben om te kunnen voldoen aan de isokinetische criteria. De eenheid met pomp en gasmeter in de HCl/Cl₂-bemonsteringslijn wordt ingesteld op ≈ 5 l/min.

Vóór de pompen wordt een toestel om water te verwijderen geplaatst, een condensor of droger bijvoorbeeld. De pomp zelf moet lekdicht zijn.

maximum toelaatbare kalibratie-onzekerheden

gasmeter (volume): 2%

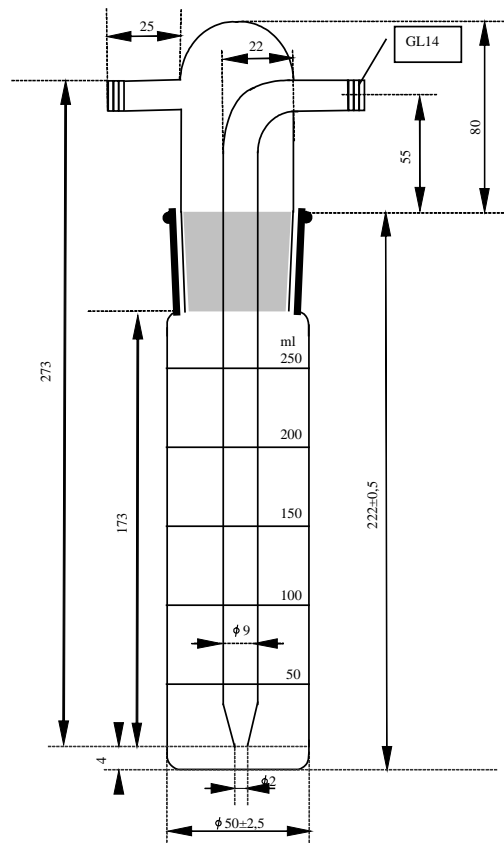
temperatuursmeting ter hoogte van de gasmeter: 2,5 K

Absolute druk ter hoogte van de gasmeter: 1%

5.1.5 WASFLESSEN

materiaal: borosilicaatglas, polytetrafluoroethyleen (PTFE) of polyethyleen (PE)

Figuur 2 geeft de afmetingen van de standaard impinger die gebruikt werd ter validatie van de methode onder laboratorium-omstandigheden.



Figuur 2: Afmetingen gebruikte standaard impinger

materiaal: borosilicaatglas
volume ± 250 ml per impinger
absorptie-efficiëntie groter dan 95%

De absorptie-efficiëntie kan gecontroleerd worden door twee of meer impingers na mekaar te plaatsen en de absorptie-oplossing uit de laatste impinger afzonderlijk te analyseren. Door het gebruik van een ijswaterbad kan de absorptie-efficiëntie verhoogd worden en het verlies aan absorptie-vloeistoffen beperkt worden. Voor de vereisten van de absorptie-efficiëntie wordt naar de EN 1911 verwezen (zie ook §3).

5.1.6 BAROMETER

De atmosferedruk moet gekend zijn om het aangezogen gasvolume om te rekenen naar normaalomstandigheden. De meetonzekerheid moet beter zijn dan 1kPa.

5.2 BEMONSTERINGSAPPARATUUR VOOR NIET-ISOKINETISCHE BEMONSTERING

Bij een niet-isokinetische bemonstering kan dezelfde apparatuur gebruikt worden maar zijn onderdeel 4 en de nozzle van Figuur 1 optioneel.

De niet-isokinetische bemonstering mag uitgevoerd worden met een rechte verwarmde sonde zonder nozzle.

5.2.1 SONDE

Als sonde mag een rechte glazen buis met een inwendige diameter van 5 tot 8 mm gebruikt worden zonder speciale vereisten voor de nozzle. De sonde moet verwarmd worden en de temperatuur moet gecontroleerd worden. Onverwarmde zones in de buurt van de verbinding naar het filterhuis moeten vermeden worden.

5.2.2 DEELTJESFILTER

Zie de isokinetische bemonstering

5.2.3 VERBINDINGSSTUK TUSSEN DE VERWARMDE DEELTJESAFSCHEIDER EN DE WASFLESSEN

De verbindingsleiding tussen de deeltjesfilter en de wasflessen werd reeds besproken bij de isokinetische bemonstering. Om condensatie te vermijden, worden alle delen van het verbindingsstuk die achteraf niet gespoeld worden, verwarmd.

5.2.4 MATERIALEN

Zie de isokinetische bemonstering.

5.2.5 WASFLESSEN

Zie de isokinetische bemonstering

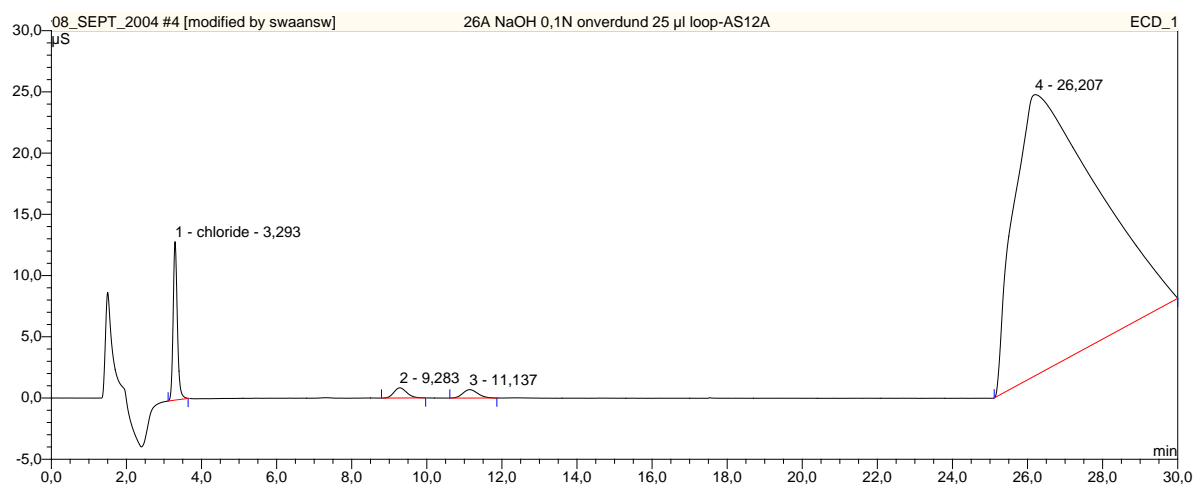
6 ANALYSEPROCEDURE

Na bemonstering wordt de absorptievloeistof vanuit de 2 impingers samengevoegd en worden de impingers (en eventueel niet verwarmde delen van de monsternameleiding) nog eens goed nagespoeld. Aan elk staal wordt vervolgens 2 ml van een oplossing $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (10 g/100 ml) toegevoegd om al het HClO om te zetten tot chloride. Daarna wordt de hoeveelheid chloride in de NaOH -stalen (en eventueel in de HCl -stalen) bepaald met ionchromatografie. In Tabel 1 worden bruikbare analyse-parameters opgegeven voor een Dionex DX-120 ionchromatograaf. Voor bepaling van de chloride-concentratie in de NaOH 0,1 N absorptievloeistof wordt eveneens een ijklijn aangemaakt in NaOH .

Tabel 1: Analyseparameters

Ionchromatograaf	Dionex DX-120
Beschermingskolom	Dionex AG12A
Scheidingskolom	Dionex AS12A
Suppressor	ASRS-ultra II
Eluens	2,1 mM Na_2CO_3 /0,8 mM NaHCO_3
Flow	1,5 ml/min
Injectievolume	25 μl
Staalvoorbereiding stalen in NaOH 0,1 N	Niet noodzakelijk
Stalen in H_2SO_4 0,01 N	Niet noodzakelijk
Stalen in H_2SO_4 0,1 N	Verdunning 1/5 of neutralisatie met NaOH

Figuur 3 geeft een typisch chromatogram van een chloor-validatiestaal opgenomen met de parameters uit Tabel 1.

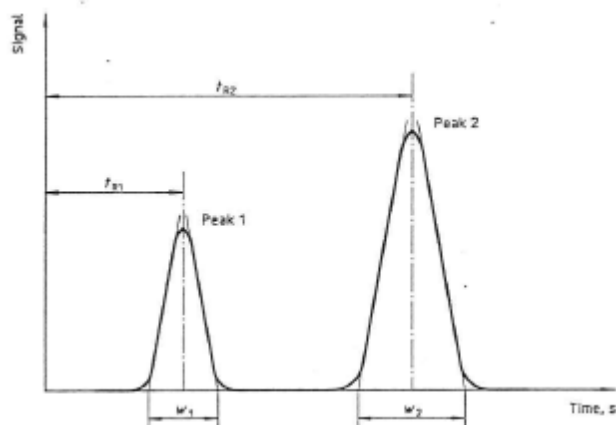


Figuur 3: Voorbeeldchromatogram van een chloor-validatiestaal in 0,1 N NaOH

Alternatieve scheidingskolommen kunnen eveneens gebruikt worden. Als algemene kwaliteitsvereiste voor de ionchromatografische analyse geldt dat voor elk toegepast kolomsysteem een basislijnscheiding tussen chloride en naburige pieken bekomen moet worden. De piekresolutie mag daarom niet minder zijn dan $R=1,3$ (vereiste ISO 10304) waarbij R gedefinieerd wordt als:

$$R = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{W_1 + W_2}$$

Met t_{R1} : de retentietijd, in seconden, van de 1ste piek
 t_{R2} : de retentietijd, in seconden, van de 2de piek
 W_1 : de piekbreedte aan de basis, in seconde, van de 1ste piek
 W_2 : de piekbreedte aan de basis, in seconden, van de 2de piek



Figuur 4: Ideale chromatografische scheiding

7 BEREKENINGEN

7.1 AANGEZOGEN GASVOLUME ONDER NORMAALOMSTANDIGHEDEN

Droge gasmeter met voorafgaande droging van de gasstroom over een silicagelpatroon:

$$V_n = V_{T,p} \cdot \frac{273,15}{T} \cdot \frac{p}{1013,25}$$

met V_n : volume onder normaalcondities ($p_n = 1013,25$ mbar, $T_n = 273,15$ K) in Nm^3 , droog
 $V_{T,p}$: volume onder actuele condities van temperatuur en druk gasteller in m^3 , droog
 T : temperatuur in de gasteller in K
 p : druk in de gasmeter in mbar
 (=atmosfeerdruk in de opstelling van figuur 1)

7.2 HOEVEELHEID Cl_2 IN DE ABSORPTIEVLOEISTOF

$$m(\text{Cl}_2) = m(\text{Cl}) = C \cdot a$$

met $m(\text{Cl}_2)$: massa Cl_2 in het staal in mg
 C: de chloride-concentratie van de absorptieoplossing in mg/ml (of in ppm)
 a: het volume van de absorptievloeistof in ml (of in g)

Aangezien uit 1 mol chloorgas 2 mol chloride-ionen gevormd worden, is de massa chloor in het staal gelijk aan de massa chloride in het staal.

7.3 Cl_2 -CONCENTRATIE IN DE GASSTROOM

$$C(\text{Cl}_2) = \frac{m(\text{Cl}_2)}{V_n}$$

met $C(\text{Cl}_2)$: de Cl_2 -concentratie in de gasstroom bij normaaldruk en temperatuur, in mg per Nm^3 (droog)
 $m(\text{Cl}_2)$: massa Cl_2 in het staal in mg
 V_n : het aangezogen gasvolume, in Nm^3 (droog)

Indien de Cl_2 -concentratie moet uitgedrukt worden bij een referentie-zuurstofgehalte om te corrigeren voor verdunning moet de bovenstaande concentratie vermenigvuldigd worden met de factor:

$$\frac{21 - \text{O}_{2\text{ref}}}{21 - \text{O}_{2\text{gemeten}}}$$

(belangrijke opmerking: indien de kalibratie van de zuurstofmonitor op 20,95% wordt uitgevoerd, dan moet in bovenstaande formule ook met 20,95 in plaats van 21% zuurstof gerekend worden)

met $\text{O}_{2\text{ref}}$: het zuurstofpercentage bij de referentiecondities voor het droog gas
 $\text{O}_{2\text{gemeten}}$: het gemeten zuurstofpercentage in het droog gas

8 INTERFERENTIES

Bij simultane aanwezigheid van HBr en Cl_2 in de gasstroom, kan een positieve bias voor de HCl-concentratie en dus een overeenkomstige negatieve bias bij de Cl_2 -concentratie optreden.

Bij aanwezigheid van hoge CO_2 -gehalten in de gasstroom, reageert het NaOH uit de absorptievloeistof weg met vorming van NaHCO_3 . Dit laatste geeft storing op de chloridepiek bij ionchromatografische analyse. Dit analytische probleem kan verholpen worden door neutralisatie van het gevormde NaHCO_3 met een equivalente hoeveelheid NaOH waarbij Na_2CO_3 gevormd wordt. Bijkomende validatietesten werden uitgevoerd waarbij een gasstroom met 5 mg Cl_2/Nm^3 dr in 2 % en 8 % CO_2 met de compendiummethode bemonsterd werd. Na neutralisatie van de stalen werd tussen 90 en 98% chloor teruggevonden.

9 VALIDATIE

In het algemeen moet een meetmethode in het kader van Vlareem toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde. Volgende parameters moeten voor de in deze procedure vermelde methoden gevalideerd worden:

- (Intra-) reproduceerbaarheid;
- Juistheid, bijvoorbeeld uit ringtestgegevens;
- Werkgebied;
- Aantoonbaarheids- en bepalingsgrens;
- Meetonzekerheid;

Indien mogelijk dienen deze prestatiekenmerken gevalideerd te worden voor de combinatie van bemonstering en aansluitende analyse. Indien niet mogelijk dient de validatie minimaal op de analysemethode uitgevoerd te worden en dit conform de procedure CMA/6/A. In deze procedure zijn eveneens definities voor de verschillende prestatiekenmerken opgenomen.

Onder 9.1 en 9.2 zijn de resultaten van een door VITO uitgevoerde validatiestudie weergegeven. De niet-isokinetische methode zonder aanzuigsonde werd onder laboratoriumomstandigheden getest bij een aanzuigdebiet rond 5 l/min en een bemonsteringsduur van 60 minuten. Er werd telkens ongeveer 300 liter bemonsterd.

9.1 JUISTHEID EN PRECISIE

Voor bepaling van de recovery en de precisie bij herhaalmetingen werden onder laboratoriumcondities 3 verschillende gasconcentraties aangemaakt:

- $\pm 0,5 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (= 0,1 x algemene emissiegrenswaarde voor chloor)
- $\pm 5 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (= algemene emissiegrenswaarde voor chloor)
- $\pm 15 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (= 3 x algemene emissiegrenswaarde voor chloor)

Voor de bepaling van de precisie op de herhaalmetingen werden alle omstandigheden (uitvoerder, apparatuur, reagentia,...) hetzelfde gehouden maar werd wel de factor tijd minimaal gevarieerd. Door de spreiding in de tijd bij de uitvoering wordt de precisie hier als reproduceerbaarheid beschouwd.

De bemonsteringsparameters bij de uitgevoerde validatie-experimenten zijn in Tabel 2 opgenomen.

Tabel 2: Bemonsteringsparameters bij de validatie-experimenten

Gebruik van sonde	Neen (rechtstreekse koppeling aan glazen verdeelleiding)
Aanzuigdebiet naar HCl/Cl ₂ bemonsteringstrein	± 5 l/min
Bemonsteringsduur	60 minuten
Aangezogen volume	± 300 l
hoeveelheid absorptievloeistof (0,1 N NaOH) na spoelen	± 150 g
Aantal ml Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O oplossing (10g/100ml) toegevoegd na bemonstering	2
Afmetingen wasflessen	Zie Figuur 2

De resultaten voor juistheid en precisie van deze bemonsteringsmethode met aansluitende ionchromatografische analysemethode zijn in Tabel 3 opgenomen. Als vergelijkingsmethode werd telkens een simultane bemonstering in twee impingers met 0,1 N NaOH (dus zonder H₂SO₄-impingers) uitgevoerd.

Tabel 3: Juistheid en precisie van de bemonsteringsmethode afgeleid van EPA methode 26

Concentratie		EPA methode 26		Vergelijkingsmethode (2 imp met NaOH 0,1N)		% verschil tussen recoveries van beide methodes
	Aanmaakwaarde mg Cl ₂ /Nm ³ dr	Precisie % rsd	Juistheid % recovery	Precisie % rsd	Juistheid % recovery	
± 0,1 x algemene EGW*	0,51	5,7	100	4,7	110	10
± algemene EGW*	4,4	1,5	94	1,2	102	8
± 3x algemene EGW*	14,6	0,51	95	2,4	98	3

*EGW: emissiegrenswaarde

9.2 BEPALINGSGRENS

Een concentratie van 0,51 mg/Nm³dr chloor in de gasstroom kan bij een bemonsteringsduur van 60 minuten, een aanzuigdebiet van ±5 l/min, gebruik van ongeveer 50 ml NaOH-absorptievloeistof per impinger en zodus ±150 g absorptievloeistof na spoelen nog met een behoorlijke juistheid en precisie gemeten worden zoals blijkt uit Tabel 3.

Indien een emissiegrenswaarde voor chloor van 2 mg/Nm³dr van toepassing is, dan moeten concentraties vanaf 0,2 mg Cl₂/Nm³dr met de methode gemeten kunnen worden. Bij een bemonsteringsduur van 1 uur, een aanzuigdebiet van 5 l/min en een hoeveelheid absorptievloeistof na spoelen van ±150 g, zullen bij een Cl₂-concentratie van 0,2 mg/Nm³dr chloride-concentraties in oplossing in de buurt van de bepalingsgrens van de ionchromatografische analysemethode bekomen worden. In dergelijk geval wordt aanbevolen de bemonsteringsduur tot 2 uur te verhogen.

10 MEETONZEKERHEID

Elk erkend laboratorium dient voor de bepaling van chloor in een gaskanaal te beschikken over een evaluatie van de meetonzekerheid waarbij rekening moet gehouden worden met de bijdragen van de bemonstering enerzijds en van de analyse anderzijds. De meetonzekerheid kan berekend worden volgens de "Guide to the expression of uncertainty of measurement" of kortweg GUM of via de alternatieve "top-down" methode die in procedure CMA/6/B beschreven wordt. De meetonzekerheid dient rond de emissiegrenswaarde te worden bepaald maar een berekening ervan moet kunnen worden uitgevoerd bij elke gemeten concentratie.

EN 1911 (2010) bevat een evaluatie van de meetonzekerheid voor gasvormige chlorides volgens de GUM die als basis voor alle natchemische monsternemingen gehanteerd kan worden.

Voor de door VITO uitgevoerde validatiestudie werd de meetonzekerheid bij 3 verschillende concentratieniveaus berekend op basis van de validatiegegevens uit Tabel 3. Als bias wordt het % verschil ten opzichte van een rechtstreekse bemonstering in 2 impingers met 0,1 N NaOH genomen. Op deze manier wordt de eventuele fout op de generatie uitgesloten.

Tabel 4: Meetonzekerheid op de meting van chloor in een gasstroom

Cl ₂ -concentratie in mg/Nm ³ dr	Bias b %	CV _R %	U %
0,51	10	5,7	21
4,4	8	1,5	11
14,6	3	0,51	4

11 ALTERNATIEVE METHODES

11.1 ARSENIETMETHODE (ONTWIKKELD DOOR DE TESSENDERLO GROUP, MILIEUCONTROLELABORATORIUM)

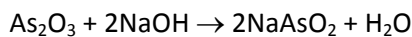
Bij deze methode wordt waterstofchloride geabsorbeerd in een eerste set van 2 absorptieflessen die zwavelzuur 0,1 N bevatten en wordt chloor doorgelaten naar een tweede set van 2 absorptieflessen die 0,1 N arseniet (As_2O_3) in NaOH bevatten. Het arseniet zet de Cl_2 onmiddellijk om in chloride.

Reagentia:

Absorptieoplossing voor Cl_2 : As_2O_3 0,5 N in 1 N NaOH

Deze oplossing kan gereed worden aangekocht (bv. CHEM-LAB natriumarseniet 0,5 mol/l Art. Nr. CL05.1830.1000); 100 ml 0,5 N As_2O_3 kan 3550 mg Cl_2 omzetten tot Cl^- .

De commercieel verkrijgbare natriumarsenietoplossing (NaAsO_2) wordt bereid door het oplossen van 49,46 g As_2O_3 of 0,5 N As_2O_3 in 1 N NaOH:



Absorptieoplossing voor Cl_2 : As_2O_3 0,1 N in 0,2 N NaOH

De oplossing As_2O_3 0,5 N in 1 N NaOH wordt 5 keer verdund met ultrapuur water.

Tijdens de in deze procedure beschreven validatietesten werd gebruik gemaakt van de 5 x verdunde absorptie-oplossing.

11.2 METHYLORANJE METHODE (VDI 3488 BLATT 1)

Deze methode is gebaseerd op de verkleuring van een zure methylooranje-oplossing door absorptie van chloor. De afname van de extinctie is een maat voor het chloorgehalte van de gasstroom en wordt fotometrisch bepaald.

Het afgas wordt via een glazen sonde aangezogen doorheen een wasfles met zwavelzuur/methylooranje-oplossing.

Concentratiebereik volgens de norm: 0,06 tot 5 mg Cl_2/m^3 .

Interferenties: hogere NO_2 -concentraties (dus ongeschikt voor verbrandingsgassen)

11.3 BROMIDE-JODIDE-METHODE (VDI 3488 BLATT 2)

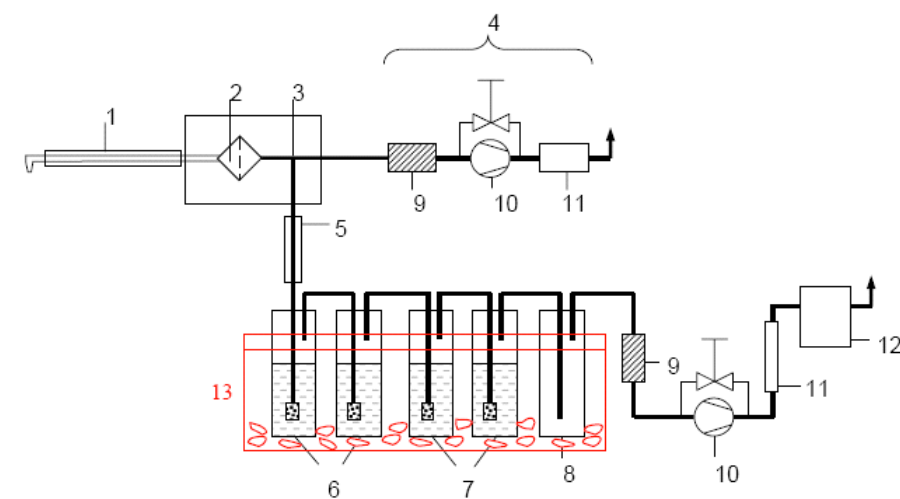
Deze methode berust op de vrijzetting van broom uit een zure kaliumbromide-oplossing door Cl_2 en een daaropvolgende iodometrische bepaling van het gevormde Br_2 . De methode is volgens de norm toepasbaar in het concentratiegebied van 0,7 tot 250 mg/ Nm^3 . NO_2 stoort de meting niet bij gehalten lager dan 100 mg/ Nm^3 . Waterstofchloride heeft geen invloed tot een concentratie van 1000 ppm.

Het afgas wordt via een glazen sonde achtereenvolgens aangezogen doorheen een wasfles met 100 ml absorptievloeistof (zure KBr oplossing) en twee ijsgekoelde wasflessen elk gevuld met 90 ml chloroform en 10 ml verzadigd amidozwavelzuur. Na de bemonstering wordt aan de wasflessen met absorptievloeistof en het mengsel chloroform/amidozwavelzuur 5 ml van een versbereide 5 %

KI-oplossing toegevoegd waarna het gevormde I_2 getitreerd wordt met 0,01 N $Na_2S_2O_3$ en zetmeel als indicator.

Uit validatie bleek deze methode niet meer te voldoen bij een Cl_2 -concentratie rond de emissiegrenswaarde ($5 \text{ mg}/\text{Nm}^3\text{dr}$). De methode werd niet meer verder getest bij nog lagere concentraties.

11.4 VARIANTE COMPENDIUMMETHODE MET H_2O_2 (TOEGEPAST DOOR BASF)



1. nozzle en verwarmde bemonsteringssonde
2. verwarmde filter
3. verwarmd T-stuk
4. hoofdstroom
5. verwarmde leiding
6. wasflessen gevuld met +/- 50ml 0.1N H_2SO_4
7. wasflessen gevuld met +/- 100ml 30ppm H_2O_2 in 0.1 $NaOH$
8. veiligheidsfles (optioneel)
9. droger (optioneel)
10. pomp
11. debietsmeter
12. gasteller
13. ijsbad

Voor de ionchromatografische bepaling van chloride in impinger 1 & 2 van de absorptietrein wordt het H_2SO_4 -absorbens verdund met een equivalente hoeveelheid $NaOH$ i.p.v. een 1:5-verdunding met water te maken. Eveneens wordt vóór de IC-analyse sulfiet gedoseerd om eventueel hypochloriet om te zetten tot chloride. Het H_2O_2 wordt ingezet als alternatief voor de arseniet/ $NaOH$ (zie arsenietmethode) om storingen bij de IC te vermijden en toch onmiddellijk, in het alkalisch milieu, een omzetting van chloor in chloride te bekomen.

Bij hoge concentraties CO_2 in het emissiegas wordt het oorspronkelijke aanwezige $NaOH$ volledig omgezet tot $NaHCO_3$. Om de negatieve invloed van de hoge HCO_3^- -concentratie bij de ionchromatografische analyse te onderdrukken wordt het absorbens verdund met een equivalente hoeveelheid $NaOH$, waardoor terug een Na_2CO_3 -oplossing ontstaat die geen verstoring van de Chloride-piek in het chromatogram veroorzaakt.

12 REFERENTIES

EPA method 26 - 02/2000

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

EPA method 26A - 02/2000

Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources
Isokinetic method

EN 1911 – August 2010

Stationary source emissions – Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl – Standard reference method

NEN EN ISO 7393-2, Februari 2000

Water-Bepaling van het vrije chloorgehalte en het totale chloorgehalte
Deel 2: Colorimetrische methode met gebruik van N,N-diethyl-1,4-phenylenediamine, voor routine controledoeleinden

ISO 10304-1: 2007

Water quality-Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions
Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate

EN 13284-1, november 2001

Stationary source emissions. Determination of low range mass concentration of dust. Part 1
Manual gravimetric method

ISO 9096: 2003

Stationary source emissions-determination of concentration and mass flow rate of particulate

EN 15259, October 2007

Air quality-Measurement of stationary source emissions-
Requirements for measurement sections and sites and for the measurement objective, plan and report

VDI 3488, Blatt 1 - Dezember 1979

Messen der Chlorkonzentration
Methyloranje-Verfahren

VDI 3488, Blatt 2 - November 1980

Messen der Chlorkonzentration
Bromid-Jodid-Verfahren

Validatie van de bemonstering en analyse van chloor volgens EPA method 26 en VDI 3488 Blatt 2
Tussentijds verslag-validatietesten 2003

W. Swaans, E. Damen, R. Brabers en W. Aerts
2004/MIM/R/65, augustus 2004

Validatie van de bemonstering en analyse van chloor volgens EPA method 26 en gemodificeerde methode (vervolg)

Resultaten validatietesten augustus-september 2004

W. Swaans, E. Damen, R. De Fré

2005/MIM/R/009, januari 2005

Validatie van de emissiemeting van chloor i.s.m. Vito, Mol

Tessenderlo Group-Milieucontrolelaboratorium

Ludo Verdegem

Rapport LV/2004-047-R, 29-10-2004

Test van de compendiummethode voor chloor in aanwezigheid van CO₂

Resultaten validatietesten 2008-2009

Resultaten analytische interlaboratoriumvergelijking

W. Swaans, R. de Fré, G. Otten, W. Aerts, B. Baeyens, A. Cluyts, E. Damen

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van lucht (LUC)

Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen (LUC/O/005)

<http://www.emis.vito.be/lne-erkenningen-lucht>

NBN ENV 13005: 2003

Leidraad voor de bepaling en aanduiding van de meetonzekerheid

Guide to the expression of uncertainty in measurement