

9 VALIDATIE

In het algemeen moet een meetmethode in het kader van VlareM toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde. Voor normmethodes moeten volgende parameters 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.

De bepalinglimiet van de meetmethode dient minimaal overeen te komen met een tiende van de emissiegrenswaarde. Indien een sectorale emissiegrenswaarde van 10 mg NH₃/Nm³ van toepassing is, moet de gebruiker kunnen aantonen dat de bepalingsgrens 1 mg/Nm³ of lager is. Een bepalingsgrens van 1 mg NH₃/Nm³ in de gasfase, komt overeen met een bepalingsgrens beneden 0,5 mg/l in de onverdunde absorptievloeistof, in de veronderstelling van een staalvolume van 150 liter en een finaal vloeistofvolume van 300 ml of meer.

10 MEETONZEKERHEID

Elk erkend laboratorium dient voor de bepaling van NH₃ 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.

Experimenteel vastgestelde meetonzekerheid vanuit het validatie-onderzoek van 2007

In 2007 werd een uitgebreide validatie van de natchemische monsterneming van gasvormig NH₃ uitgevoerd (Swaans et al, 2007). Uit deze validatietesten werd voor alle geteste concentratieniveaus een uitgebreide meetonzekerheid volgens de bias+2s methode berekend. De resultaten zijn in tabel 2 weergegeven.

Gemiddeld wordt volgens deze methode een uitgebreide meetonzekerheid van 8,1% bekomen.

Tabel 2 : Meetonzekerheid op de bepaling van NH₃ in een gasstroom volgende de bias+2s-methode

Gegenereerde NH ₃ -concentratie mg/Nm ³	% recovery tov aanmaak	% bias= 100-% recovery	% rsd	Meetonzekerheid= Abs(bias) (%) + 2rsd (%)
0,52	97,2	-2,8	3,8	10,4
47,0	93,3	-6,7	1,9	10,5
47,0	98,0	-2,0	4,3	10,6
48,1	100	0	1,8	3,6
48,1	98,7	-1,3	5,1	11,5
48,1	97,4	-2,6	2,3	7,2
48,1	98,9	-1,1	2,7	6,5
49,8	99,4	-0,6	1,9	4,4
52,9	94,0	-6,0	1,2	8,4
15,0	100,7	+0,7	4,9	10,5
4819	99,1	-0,9	2,1	5,1
			gem	8,1

Abs= absolute waarde

Indien totaal NH₃+NH₄⁺ gemeten wordt, dan moet de onzekerheid op de bepaling van de hoeveelheid ammonium op de filter eveneens in rekening worden gebracht. Deze onzekerheid bestaat uit:

- Onzekerheid op de analysemethode;
- Onzekerheid op de bepaling van de hoeveelheid desorptievloeistof;
- Desorptie-efficiëntie;

11 REFERENTIES

Validatie van een meetmethode voor NH₃ in emissies

W. Swaans, R. De Fré, G. Otten, E. Damen, J. Daems, W. Aerts en N. Moonen

VITO verslag 2007/MIM/R/81, augustus 2007

<http://www.emis.vito.be/validatieverslagen>

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>

NEN 2826: 1999

Luchtkwaliteit - Uitwerp door stationaire puntbronnen

Monsterneming en bepaling van het gehalte aan gasvormig ammoniak

EPA Conditional Test method CTM-027

Procedure for collection and analysis of ammonia in stationary sources

Draft 8/14/97

<http://www.epa.gov/ttn/emc/ctm.html>

ISO 7150-1:1984

Water quality – Determination of ammonium – Part 1:

Manual spectrometric method

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode WAC/III/E/020

Bepaling van ammoniakale stikstof door manuele spectrofotometrie

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

ISO 11732:2005

Water quality – Determination of ammonium nitrogen –

Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection

Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water (WAC)

Methode WAC/III/E/021

Bepaling van het gehalte aan ammoniakale stikstof met behulp van doorstroomanalyse

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

Bepaling van ionen met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie – ammonium, chloride, nitraat, nitriet, orthofosfaat en sulfaat

WAC/III/C/002

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

ISO 14911:1998

Water quality – Determination of dissolved Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ using ion chromatography – Method for water and waste water

ISO/DIS 15923-1:2011

Water quality - Determination of ions by a discrete analysis system and spectrophotometric detection - Part 1: Ammonium, chloride, nitrate, nitrite, orthophosphate, silicate and sulfate

EN 13284-1: 2001

Stationary source emissions - Determination of low range mass concentration of dust - part 1: manual gravimetric method

EN 1911:2010

Stationary source emissions - Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl - Reference method

EN 15259: 2007

Luchtkwaliteit- Meting van emissies van stationaire bronnen – Eisen voor meetvlakken en meetlocaties en voor doelstelling, meetplan en rapportage van de meting

Compendium voor monsterneming en analyse (CMA) in het kader van het Materialendecreet en Bodemdecreet (CMA)

Methode CMA/6/A Prestatiekenmerken

Methode CMA/6/B Meetonzekerheid

<http://www.emis.vito.be/referentielabo-ovam>

NBN ENV 13005: 2003

Leidraad voor de bepaling en aanduiding van de meetonzekerheid

Guide to the expression of uncertainty in measurement