

Bepaling van de concentratie van gasvormige fluoriden in een geleide gasstroom, uitgedrukt als HF

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	AANVULLINGEN OF AFWIJKINGEN T.O.V. de norm	3
3	Berekening van de concentratie aan gasvormige fluoriden, uitgedrukt als HF	5
3.1	<i>Aangezogen gasvolume onder normaalomstandigheden</i>	5
3.2	<i>Concentratie aan gasvormige fluoriden in de gasstroom, uitgedrukt als HF</i>	5
4	Validatie	5
5	Bepaling van de meetonzekerheid	6
6	Referenties	6

1 TOEPASSINGSGEBIED

Voor de bepaling van de concentratie aan gasvormige fluoriden van gasemissies, is volgende norm van toepassing:

- NBN T 95-501: Bepaling van de concentratie aan gasvormige fluoriden van gasemissies

De bovenstaande norm geldt behalve waar expliciet andere of aanvullende eisen in deze compendiumprocedure onder 2 worden opgelegd.

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

- De bemonstering wordt uitgevoerd met een opstelling conform volgens NBN T 95-501. Dit betekent dat met een verwarmde filter buiten de ~~schoor~~ ~~steen~~ wordt gewerkt. In geval van een glazen sonde en filterhouder bedraagt de filtertemperatuur van sonde/filter minstens 20°C hoger dan het dauwpunt en bij voorkeur minstens 150°C om reacties van de gassen met het glas uit te sluiten met stofdeeltjes op de filter te minimaliseren. Ook bij toepassing van PTFE als materiaal voor de sonde/filterhouder wordt deze temperatuur aanbevolen om reacties van de gassen met stofdeeltjes op de filter te minimaliseren en moet de filtertemperatuur in elk geval minstens 20°C hoger zijn dan het dauwpunt. Tijdens de bemonstering moet een meting en registratie van de temperatuur aan de filter uitgevoerd worden. De temperatuur moet in het rapport vermeld worden.
- Een kwartswolfilter is niet toegestaan aangezien vanuit validatie blijkt dat HF-verliezen op dit type filter plaatsvinden; naast een PTFE-vlakfilter ('membraanfilter') kan een kwarts vlak- of hulsfilter toegepast worden op voorwaarde dat het waterdampgehalte in het afgas meer dan 2 vol% bedraagt.
- De wasflessen dienen ofwel volledig uit PTFE/PFA/FEP vervaardigd te zijn of indien de wasflessen uit glas gemaakt zijn, dienen ze allen een volledig PTFE/PFA/FEP insteekstuk te bevatten. Wasflessen die volledig bestaan uit van (borosilicaat) glas zijn niet toegelaten op voorwaarde dat de absorptievloeistof na de bemonstering naar plastic recipiënten overgebracht wordt.
- Bij afwezigheid van druppels is een filtratie in de schoorsteen toegelaten op voorwaarde dat de afgastemperatuur minstens 20°C boven de dauwpuntstemperatuur ligt.
- Bij aanwezigheid van druppeltjes is altijd een isokinetische bemonstering en een rastermeting vereist. Bij afwezigheid van druppels mag de bemonstering niet-isokinetisch met een rechte verwarmde sonde zonder nozzle worden uitgevoerd.
- Bij niet gesplitste gasstromen kan bij afwezigheid van stof een niet verwarmde sonde zonder filter worden gebruikt die na de bemonstering wordt uitgespoeld op voorwaarde dat de sonde uit PTFE/PFA/FEP vervaardigd is of met één van deze materialen gecoat is. Deze spoelvloeistof wordt bij in de eerste impinger opgevangen en wordt mee geanalyseerd. Het gebruik van een onverwarmde glazen sonde, zelfs indien die na de monsterneming gespoeld wordt, is niet toegestaan.
- De voorwaarden waarbij de gasvormige componenten in niet-verzadigde gasstromen op 1 punt gemeten mogen worden, zijn in de procedure "Essentiële kwaliteitseisen voor emissiemetingen" opgenomen. Indien hieraan niet voldaan is, dan moet een rastermeting worden uitgevoerd.
- De gebruikte materialen moeten inert en fluorarm zijn.

- Minstens voor elke reeks en tenminste 1 keer per dag, moet een veldblanco genomen worden. Dit dient te gebeuren volgens de procedure die in de “Essentiële kwaliteitsvereisten bij emissiemetingen” voor de gasvormige anorganische chloriden en andere parameters is vastgelegd.
- De concentratie aan gasvormige fluoriden (uitgedrukt als HF) in de blanco moet steeds geanalyseerd en gerapporteerd worden en 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 analyse dient uitgevoerd te worden volgens één van de in WAC/III/C beschreven methoden voor de bepaling van anionen in water (bijvoorbeeld ionselectieve elektrode, ionchromatografie, potentiometrische bepaling met doorstroomsystemen, doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie). De gevoeligheid (bepalingslimiet) en de afwezigheid van interferenties zijn de meest kritische performantiekarakteristieken. 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. In ieder geval dient bij iedere analysereeks steeds een controlestandaard in het medium van de stalen meegenomen te worden. Mogelijke interferenten en specifieke kwaliteitseisen voor de meting met ionselectieve elektrode, spectrometrie en ionchromatografie zijn in de Franse norm NF X43-304 (2007) opgenomen.
- Voor een simultane bemonstering van de anorganische gasvormige chloriden en fluoriden (als HCl) en de anorganische gasvormige fluoriden (als HF) is een combinatie van 1 wasfles met H₂O en 2 wasflessen met 0,1 N NaOH toelaatbaar. Deze methode is gebaseerd op NF X43-304. De concentratie aan fluoride en chloride wordt in iedere impinger afzonderlijk bepaald. Voor de HCl- en HF-bemonstering dient aangetoond dat aan de vereisten voor de absorptie-efficiëntie voldaan is. Alternatief kunnen ook 2 wasflessen met water gevolgd door 2 wasflessen met 0,1 N NaOH gebruikt worden waarbij chloride dan enkel in de eerste twee wasflessen geanalyseerd wordt en fluoride in alle wasflessen.
- De efficiëntie van de wasflessen/impingers moet minstens bij de gekozen bemonsteringsuitrusting en bemonsteringscondities (aanzuigdebiet, tijd) bepaald worden door afzonderlijke analyse van de absorptie-oplossing uit de laatste wasfles/impinger. Het gasdebiet, vulling met vloeistof, de vorm en diameter van de tip, en afstand tot de bodem zijn kritische parameters.
- Aangezien geen criterium voor de absorptie-efficiëntie is opgenomen in de NBN T 95-501, worden voor de absorptie-efficiëntie de vereisten uit de norm voor de gasvormige anorganische chloriden EN 1911:2010 overgenomen:
 - Ofwel mogen er maximum 5% gasvormige fluoriden uitgedrukt als HF in de laatste wasfles/impinger 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
- De maximum toegelaten relatieve uitgebreide onzekerheid van de gasvolumemeter en van de temperatuur- en drukmeting ter hoogte van de gasmeter is opgenomen in procedure LUC/0/005.

3 BEREKENING VAN DE CONCENTRATIE AAN GASVORMIGE FLUORIDEN, UITGEDRUKT ALS HF

3.1 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 ($p_n = 1013,25$ hPa, $T_n = 273,15$ K) in Nm^3 , droog
 $V_{T,p}$: volume onder actuele condities van temperatuur en druk gasmeter in m^3 , droog
 T : temperatuur in de gasmeter in K
 p : druk in de gasmeter in hPa
 (=atmosfeerdruk bij vrije uitgang van de gasmeter aan de atmosfeer)

3.2 CONCENTRATIE AAN GASVORMIGE FLUORIDEN IN DE GASSTROOM, UITGEDRUKT ALS HF

$$C_{\text{gasvormige fluoriden uitgedrukt als HF}} = \frac{m_{\text{fluoride}}}{V_n} \times \frac{20,0}{19,0}$$

met $C_{\text{gasvormige fluoriden, uitgedrukt al HF}}$: de concentratie aan gasvormige fluoriden in de gasstroom bij normaaldruk en temperatuur, in mg per Nm^3 (droog)
 m_{fluoride} : massa fluoriden in het staal in mg
 V_n : het aangezogen gasvolume, in Nm^3 (droog)
 $20,0/19,0$: omrekeningsfactor van fluoride naar waterstoffluoride

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

$$\frac{21 - O_{2\text{ref}}}{21 - O_{2\text{gemeten}}}$$

(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 $O_{2\text{ref}}$: het zuurstofpercentage bij de referentiecondities voor het droog gas
 $O_{2\text{gemeten}}$: het gemeten zuurstofpercentage in het droog gas

4 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 WAC/VI/A/001. In deze procedure zijn eveneens definities voor de verschillende prestatiekenmerken opgenomen.

De bepalingslimiet dient minimaal overeen te komen met een tiende van de emissiegrenswaarde. Voor die installaties waar een emissiegrenswaarde van 1 mg/Nm³ HF van toepassing is, moet de gebruiker kunnen aantonen dat de bepalingsgrens 0,1 mg/Nm³ HF of lager is. Een bepalingsgrens van 0,1 mg HF/Nm³ in de gasfase, komt overeen met een bepalingsgrens beneden 0,05 mg/l in de vloeistof, in de veronderstelling van een staalvolume van 100 liter en een finaal vloeistofvolume van 200 ml of meer. De vereiste bepalingsgrens voor de analysemethode wordt op 0,2 mg/l gesteld. Indien deze limiet niet haalbaar is, dienen hogere gasvolumes bemonsterd te worden en dit dient in de procedurebeschrijving te worden voorzien. In dat geval moet eveneens aangetoond worden dat aan de voorwaarden van de absorptie-efficiëntie voldaan is.

5 BEPALING VAN DE MEETONZEKERHEID

Elk erkend laboratorium dient voor de bepaling van gasvormige fluoriden in een afgaskanaal 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. Een uitgewerkt voorbeeld van de bepaling van de meetonzekerheid op de fluoridebepaling volgens de GUM-benadering wordt in de Franse norm NF X43-304 gegeven. Alternatief is een berekening van de meetonzekerheid volgens de “top-down” methode die in procedure WAC/VI/A/002 beschreven wordt, eveneens toegelaten.

6 REFERENTIES

NBN T 95-501: 1984

Bepaling van de concentratie aan gasvormige fluoriden van gasemissies

ISO 15713: 2006

Stationary source emissions – sampling and determination of gaseous fluoride content

NF X43-304: 2007

Emissions de sources fixes

Mesurage de la concentration en composés fluorés, exprimée en HF

Méthode manuelle

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

Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen (LUC/0/005)

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

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/lucht-gop/compendium-luc>

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

Methode WAC/III/C

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

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

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

Methode WAC/VI/A/001

Prestatiekenmerken

<https://emis.vito.be/nl/lne-erkenningen-water>

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

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

WAC/VI/A/002

Meetonzekerheid

<https://emis.vito.be/nl/lne-erkenningen-water>

<https://emis.vito.be/nl/erkende-laboratoria/water-gop/compendium-wac>

~~NBN ENV 13005: 2003~~

~~Leidraad voor de bepaling en aanduiding van de meetonzekerheid~~

~~Guide to the expression of uncertainty in measurement~~

ISO/IEC Guide 98-3: 2008 Uncertainty of measurement - part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement

NBN EN 1911: 2010

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