

Bepaling van het gehalte gasvormig HCN in een geleide gasstroom

INHOUD

1	Toepassingsgebied	3
2	Aanvullingen of afwijkingen t.o.v. de norm	3
3	Validatie	4
4	Bepaling van de meetonzekerheid	5
5	Referenties	5

1 TOEPASSINGSGEBIED

Voor de bepaling van het gehalte gasvormig HCN in een gaskanaal, is volgende norm van toepassing:

- EPA draft method OTM-29: Sampling and analysis for hydrogen cyanide emissions from stationary sources

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

- Hoge concentraties van zure gasen zoals CO₂ kunnen de pH van de NaOH-absorptievloeistof doen dalen. Bij een dergelijke pH-daling wordt minder HCN door de absorptievloeistof tegengehouden. Om dit te vermijden, dient de pH in de laatste impinger op het einde van de monsterneming ≥ 12 zijn. Als absorptievloeistof wordt 6,0N NaOH gebruikt. De pH van de drie impingers met absorptievloeistof moet op het einde van de monsterneming ten velde gemeten worden. Indien de pH van de eerste twee impingers tijdens de monsterneming tot onder een pH van 12 daalt, dan dient de pH aan het einde van de monsterneming te worden bijgesteld tot ≥ 12 door toevoeging van absorptievloeistof.
- 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 of stof is altijd een isokinetische bemonstering en een rastermeting volgens EN 13284-1 vereist.
- 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 HCl en andere parameters is vastgelegd.
- 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 HCl en andere parameters is vastgelegd. De HCN-concentratie in de blanco moet kleiner zijn dan 10% van de EGW.
- De voorwaarden voor uitvoering van de lektest staan beschreven in de procedure 'Essentiële kwaliteitsvereisten bij emissiemetingen' (LUC/0/005).
- De analyse dient uitgevoerd te worden volgens de analysemethode in OTM-029 (Ionchromatografie met een elektrochemische detector met Ag-werkelektrode en Ag/AgCl referentie-elektrode) of volgens EN ISO 14403 (doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie)
- De kalibratiestandaarden bij de analyse moeten steeds worden aangemaakt in eenzelfde medium als waarin de stalen gemeten worden, aangezien het medium invloed heeft bij deze analysetechnieken. In ieder geval dient bij iedere analysereeks steeds een controlestandaard in het medium van de stalen meegenomen te worden. Mogelijk moeten de stalen verdund worden om matrix-effecten te vermijden. Indien verdunning wordt

toegepast, dan moet er eveneens op gelet worden dat de pH van de stalen steeds boven 12 blijft.

- 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.
- Voor de absorptie-efficiëntie gelden volgende criteria:
 - Ofwel mag er maximum 5% HCN 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.
- De stalen dienen bij maximum 4°C bewaard te worden en binnen 30 dagen na monsterneming geanalyseerd te worden.

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

De bepalinglimiet dient minimaal overeen te komen met een tiende van de emissiegrenswaarde. Voor die installaties waar een emissiegrenswaarde van 5 mg/Nm³ HCN van toepassing is, moet de gebruiker kunnen aantonen dat de bepalingsgrens 0,5 mg/Nm³ HCN of lager is. Een bepalingsgrens van 0,5 mg HCN/Nm³ in de gasfase, komt overeen met een bepalingsgrens beneden 0,2 mg/l in de onverdunde absorptievloeistof, in de veronderstelling van een staalvolume van 120 liter en een finaal vloeistofvolume van 300 ml of meer. Indien de stalen vóór analyse worden verdund om matrixeffecten te elimineren, dan dient deze analytische bepalingsgrens verlaagd te worden a ratio van de verdunningsfactor. Bij een staalverdunding van 1 op 10 bijvoorbeeld moet dan een analytische bepalingsgrens van 20 µg/l gehaald kunnen worden. 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.

4 BEPALING VAN DE MEETONZEKERHEID

Elk erkend laboratorium dient voor de bepaling van gasvormig HCN 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 in measurement" of kortweg GUM of via de alternatieve "top-down" methode die in procedure ~~CMA/6/B~~ **WAC/VI/A/002** beschreven wordt.

5 REFERENTIES

Draft method OTM-29 revised March, 2011

Other test method 29 – Sampling and analysis for hydrogen cyanide emissions from stationary sources

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

<https://www3.epa.gov/ttn/emc/prelim/otm29.pdf>

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

Essentiële kwaliteitsvereisten voor emissiemetingen (LUC/0/005)

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

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

EN ISO 14403: 2002

Water quality – Determination of total cyanide and free cyanide by continuous flow analysis

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

Methode WAC/III/D/036

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

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

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

Methode ~~CMA/6/A~~ **WAC/VI/A/001**

Prestatiekenmerken

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

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

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

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

Methode ~~CMA/6/B~~ **WAC/VI/A/002**

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