

Praktijkblad periodieke meting dioxine

De praktijkbladen Meten Luchtemissies dienen ter ondersteuning van het bevoegd gezag bij de beoordeling van de kwaliteit van luchtemissiemetingen. De praktijkbladen geven aan wat de kwaliteitsbepalende aspecten van de betreffende meting zijn. Dit praktijkblad is gericht op periodieke dioxine-emissiemetingen die worden uitgevoerd door een meetinstantie.

Achtergrond

NEN-EN 1948-1, -2 en -3: Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxine-like PCBs.

NEN-EN 1948 is de referentiemethode voor de bepaling van dioxines (polychloordibenzodioxines (PCDD's) en polychloordibenzofuranen (PCDF's)) in rookgassen¹. De norm bestaat uit 3 delen:

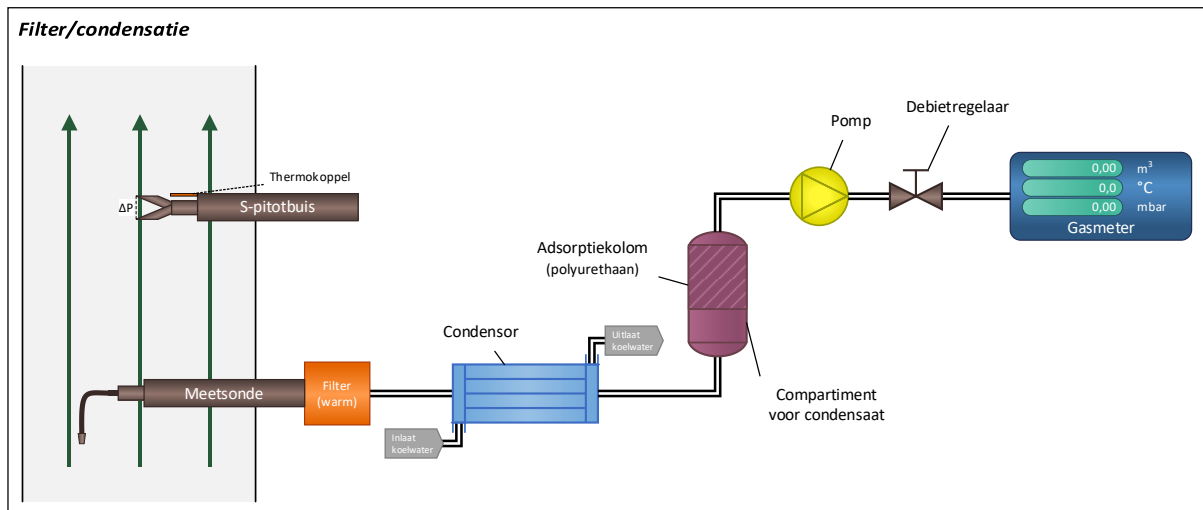
1. Monsterneming
2. Extractie en opwerking
3. Identificatie en kwantificering

De methode is gebaseerd op monsterneming op een filter en een ander medium, gevolgd door opwerking van de monsters en hoge resolutie GC-MS-analyse (gaschromatograaf gekoppeld aan een massaspectrometer).

Monsterneming

NEN-EN 1948-1 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 deze discontinue extractieve methode worden de dioxines afgevangen op verschillende media, afhankelijk van de toegepaste bemonsteringsmethode. Omdat dioxines gebonden kunnen zijn aan stofdeeltjes moet de bemonstering isokinetisch worden uitgevoerd (zie Praktijkblad Stof Periodiek). De monsters worden vervolgens in een laboratorium opgewerkt en geanalyseerd.

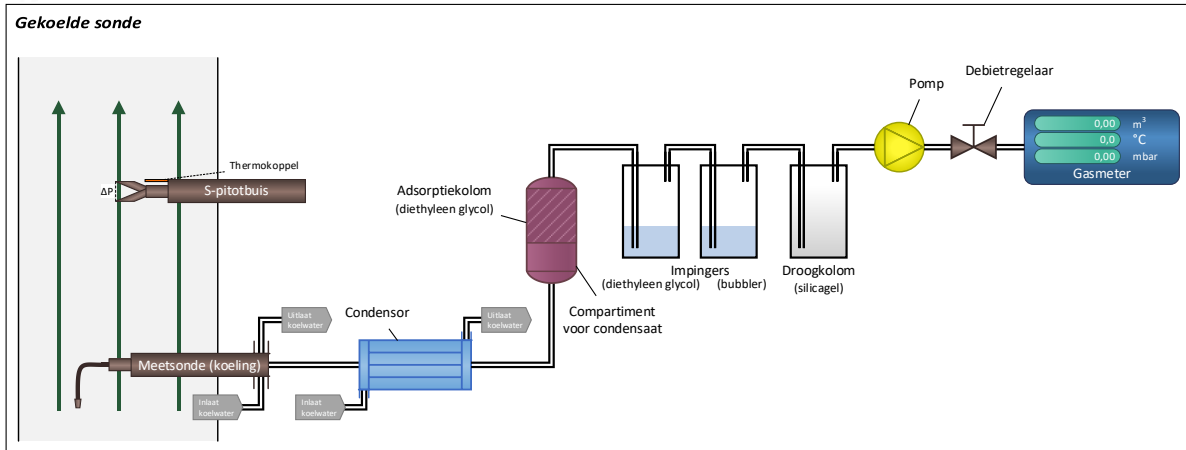
Het is van belang om het rookgasvolume waarop het verzamelde monster betrekking heeft nauwkeurig te meten, zodat naderhand uit de analyseresultaten de concentratie in het rookgas kan worden berekend. In NEN-EN 1948-1 worden drie verschillende bemonsteringsmethoden omschreven. De verdunningsmethode wordt nauwelijks gebruikt en wordt daarom in dit praktijkblad buiten beschouwing gelaten.



Schematische weergave van de filter/condensatiemethode. *S-pitotbuis kan ook geïntegreerd zijn in de meetsonde.

Bij de filter/condensatiemethode wordt het rookgas via een verwarmde sonde en filter, een condensor en impingers gevuld met een adsorbens en/of een vast adsorbens geleid. Op het filter worden de aan vaste deeltjes gehechte dioxines afgevangen, in de impingers en/of op een adsorbens de gasvormige dioxines.

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



Schematische weergave van de gekoelde-sondemethode. *S-pitotbuis kan ook geïntegreerd zijn in de meetsonde.

Bij de gekoelde-sondemethode wordt het rookgas gekoeld tot minder dan 20°C. Het condensaat wordt opgevangen. Vervolgens wordt het rookgas door impingers en/of een adsorbens geleid om de gasvormige dioxines af te vangen. Voor de laatste impinger of voor het adsorbens dient een filter te zijn geplaatst voor de opvang van fijne stofdeeltjes en aerosolen.

Meetprincipe

Dioxines zijn een groep van in totaal 210 verbindingen. Bij de analyse worden 17 verbindingen vastgesteld. Aan elk van deze verbindingen is een toxiciteitsfactor (TEF) toegekend ten opzichte van 2,3,7,8-TCDD (de meest toxische verbinding uit deze groep). De gemeten concentraties worden per verbinding vermenigvuldigd met deze factor en na sommatie uitgedrukt in toxiciteitsequivalenten (TEQ). Dioxineconcentraties worden daarom weergegeven in ng TEQ/m³.

Met behulp van een monsternamesonde wordt op een aantal representatieve plaatsen in de dwarsdoorsnede van het rookgaskanaal rookgas isokinetisch onttrokken. Zoals beschreven onder "Monsterneming" is de uitvoering afhankelijk van de toegepaste methode. Bij elke methode zijn verschillende varianten mogelijk.

Voorafgaand aan de metingen dient een veldblanco te worden genomen en een lectest te worden uitgevoerd. De concentratie in het veldblanco mag, uitgaande van hetzelfde monstervolume als bij de meting, niet meer bedragen dan 10% van de emissiegrenswaarde. Deze waarde wordt niet afgetrokken van de gemeten waarde. Aan tenminste één van de onderdelen van het monsternamesysteem dient een vaste hoeveelheid ¹³C-gelabelde standaard te worden toegevoegd:

- filter/condensatie: filter en/of adsorbens
- gekoelde sonde: condensaatopvang en/of filter en/of adsorbens

Met deze 'spiking' vindt een controle plaats van het rendement van de opwerking en analyse van het monster. Minimaal 50% van de hoeveelheid toegevoegde standaard dient te worden teruggevonden bij de analyse. Er vindt echter geen correctie plaats van de meetresultaten aan de hand van dit percentage. Na de bemonstering worden de vloeistoffen, adsorbentia en/of filters verwijderd en bewaard in daarvoor geschikte verpakkingen. De gasvoerende onderdelen van het monsternamesysteem die niet naar het laboratorium gaan, dienen te worden gespoeld met een in water oplosbaar oplosmiddel én toluen. De spoeloplossing maakt deel uit van het monster. Alle onderdelen van het monster dienen zodanig te worden gecodeerd dat correcte identificatie mogelijk is. Dit praktijkblad beperkt zich tot de monsternaming door de meetinstantie; de omgang met de resultaten van de veldblanco en de 'spiking' en de kwaliteitsborgende aspecten van de laboratoriumanalyse vallen buiten dit praktijkblad.

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 een aantal gevallen wordt in wet- en regelgeving gesteld dat een meetinstantie moet zijn geaccrediteerd op basis van NEN-EN-ISO/IEC 17025 óf deze norm aantoonbaar moet toepassen. Deze 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 (RVA). Accreditatie door vergelijkbare buitenlandse instellingen wordt ook erkend. Overigens hoort bij accreditatie een zogenaamde scope waarin staat voor welk type metingen de accreditatie geldig is. Certificatie is niet hetzelfde als accreditatie; gecertificeerde meetinstanties zullen zelf nog moeten aantonen dat zij NEN-EN-ISO/IEC 17025 naar behoren toepassen.
1b	Accreditatie laboratorium	Voldoet het laboratorium waar de monsters worden geanalyseerd aan de eisen voor accreditatie volgens de vergunning of betreffende regelgeving?		
2a	Veldblanco	Is voorafgaand aan de meting een veldblanco verzameld?		Voorafgaand aan de meetcampagne dient een veldblanco te worden genomen. Verder moeten voor de monstername, afhankelijk van de gebruikte methode, bepaalde onderdelen van het monsternamesysteem worden 'gespiked' met een vaste hoeveelheid ¹³ C-gelabelde standaard.
2b	Spiken monsternamesysteem	Zijn de benodigde onderdelen van het monsternamesysteem gespiked met een vaste hoeveelheid ¹³ C-gelabelde standaard?		
3	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.
4	Monstername	Worden traversemetingen uitgevoerd met isokinetische bemonstering?		Bij extractieve bemonstering moet de concentratie in het monstergas representatief zijn voor de concentratie in het rookgas. Omdat kennis van eventuele concentratieverschillen in het rookgaskanaal voor dioxines moeilijk vooraf te verwerven is, worden altijd traversemetingen uitgevoerd conform NEN-EN 13284-1. De bemonstering moet hierbij isokinetisch worden uitgevoerd (zie praktijkblad Periodiek stof).
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 het meetresultaat. 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	Zijn voor en na de monstername aantoonbaar lektesten uitgevoerd en zijn eventuele lekkages voorafgaand aan de monstername verholpen (bijv. logboek of bemonsteringsformulier)?		Inleken van buitenlucht in het monsternametransport- 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. Na afloop van de metingen dient wederom een lektest te worden uitgevoerd.
7	Monsternamesysteem - uitvoering	Zijn de gasvoerende delen inert?		Door chemische reactie of absorptie kan verlies optreden in de monsternamesonde, de filterhouder of andere delen die in contact komen met het monstergas. De sonde, filterhouder en alle onderdelen die in contact komen met het monster moeten daarom zijn uitgevoerd in een inert materiaal, zoals titanium, Teflon (PTFE), borosilicaatglas of kwartsglas.
8a	Monsternamesysteem - filter/ condensatiemethode –	Wordt het filter op voldoende hoge temperatuur (met een maximum van 125°C) gehouden om condensatie te voorkomen? Wordt de rookgastemperatuur in de condensor tot minder dan 20°C teruggebracht?		Bij de filter/condensatiemethode mag de temperatuur van het filter maximaal 125°C bedragen. De rookgastemperatuur dient echter minimaal 10°C boven het waterdauwpunt te blijven. In de condensor dient het rookgas te worden gekoeld tot minder dan 20°C. Voorkomen moet worden dat er ijsvorming optreedt.
8b	Monsternamesysteem - gekoelde sondemethode	Wordt het rookgas tot minder dan 20°C gekoeld?		Bij de gekoelde sondemethode dient het rookgas te worden gekoeld tot minder dan 20°C. Voorkomen moet worden dat er ijsvorming optreedt.

Nr.	Kwaliteitsbepalende factor	Checklistvraag	Antwoord J/N/Nvt	Toelichting
9	Filtermateriaal en adsorbentia	Worden geschikte kwartsvezel of glasvezel vlakfilters en adsorbentia toegepast?		Alleen vlakfilters van kwartsvezel of glasvezel zijn toegestaan. Het filter moet een efficiëntie hebben van meer dan 99,5% (voor een gemiddelde deeltjesgrootte van 0,3 µm; certificaat fabrikant). XAD-2, polyurethaanschuim (PU foam) of andere adsorbentia of absorbers zijn toegestaan, mits is aangetoond dat de efficiëntie voor gasvormige PCDD's/PCDF's meer is dan 90%.
10	Gasmeter - kalibratie	Is de gasmeter voorzien van een geldig kalibratiecertificaat?		Het monstergasvolume wordt met behulp van een gasmeter bepaald. Voor een betrouwbaar resultaat moet de gasmeter 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.
11	Registratie gegevens	Worden tijdens de metingen de rookgasnelheid en -temperatuur, de O ₂ -concentratie rookgas, het debiet in monsternamesysteem en de filter- en/of adsorbenstemperatuur geregistreerd?		Tijdens de monsternamen dienen de volgende gegevens te worden geregistreerd: rookgasnelheid en -temperatuur, O ₂ -concentratie rookgas (zie praktijkblad Zuurstof), debiet in monsternamesysteem (zie praktijkblad Debiet) en, afhankelijk van de monsternamemethode, eventueel de filter- en/of adsorbenstemperatuur.
12	Spoelen monsternamesysteem	Wordt de monsternamesysteemapparatuur na afloop van iedere meting gespoeld met een wateroplosbaar oplosmiddel én toluen en worden de opgevangen spoelvloeistoffen meegenomen bij de analyse?		Na afloop van de meting moeten de delen van het monsternamesysteem die niet naar het laboratorium gaan, worden gespoeld met een in water oplosbaar oplosmiddel (bijvoorbeeld aceton en/of methanol) én toluen. De spoeloplossing maakt deel uit van het monster. In het informatieve deel van de norm staat dat iedere spoeling uit tenminste 150 ml dient te bestaan.
13	Monsters - bewaren	Worden de monsters donker en bij minder dan 25°C bewaard?		De monsters moeten donker en bij een temperatuur van minder dan 25°C worden bewaard.
14	Analysegrens	Wordt voldoende monster (4 m ³ rookgasvolume) verzameld?		Er moet zoveel monster worden verzameld dat de analysegrens van het gehele proces van monsterneming en analyse lager is dan 0,5 pg/m ³ /TEF-waarde per verbinding. In de praktijk blijkt een monstervolume van 4 m ³ meestal voldoende. Metingen in het kader van het Besluit activiteiten leefomgeving dienen te bestaan uit een deelmeting van minimaal 6 en maximaal 8 uur.
15	Metingen voor herleiding	Worden het actuele zuurstofgehalte en vochtgehalte gelijktijdig met de meting bepaald, en worden de dioxineconcentraties hiermee herleid?		Om de juiste isokinetische bemonsteringsnelheid in te kunnen stellen op basis van de volumemeting van het gedroogde rookgas, is het nodig om te beschikken over het vochtgehalte van het gas in het rookgaskanaal (zie praktijkblad Vocht). Wanneer de dioxineconcentratie moet worden gerapporteerd bij een bepaald standaard zuurstofgehalte, moet de actuele zuurstofconcentratie tegelijk met de dioxinemeting worden bepaald in de nabijheid van het meetvlak (zie praktijkblad Zuurstof). De gemeten dioxineconcentraties moeten hiermee worden herleid.

Meer informatie

Onderwerp	Praktijkblad	Norm
Bepaling dioxines	Praktijkblad Dioxines	NEN-EN 1948-1
Afwijkingen emissie meetnormen		NPR 8117
Kwaliteitsborging meetinstantie/laboratorium		NEN-EN-ISO/IEC 17025
Monsternamen	Praktijkblad Algemene aspecten periodieke meting; Praktijkblad Stof	NEN-EN 15259; NEN-EN 13284-1
Bepaling debiet	Praktijkblad Debiet	NEN-EN ISO 16911-1; NPR-CEN/TR 17078
Bepaling zuurstofgehalte	Praktijkblad Zuurstof	NEN-EN 14789
Bepaling vochtgehalte	Praktijkblad Vocht	NEN-EN 14790
Achtergrondinformatie	Meten van luchtemissies	