

## Praktijkblad periodieke meting kwik

De praktijkbladen Meten Luchtemissies dienen ter ondersteuning van het bevoegd gezag bij de beoordeling van de kwaliteit van luchtemissiemetingen. De praktijkbladen geven per component aan wat de kwaliteitsbepalende aspecten van de betreffende meting zijn. Dit praktijkblad is gericht op periodieke kwikemissiemetingen die worden uitgevoerd door een meetinstantie. Het kan hierbij ook gaan om parallelmetingen ten behoeve van de kalibratie en validatie van geautomatiseerde meetsystemen voor kwik.

### Achtergrond

NEN-EN 13211: Stationary source emissions - Determination of the concentration of total mercury - Reference method.

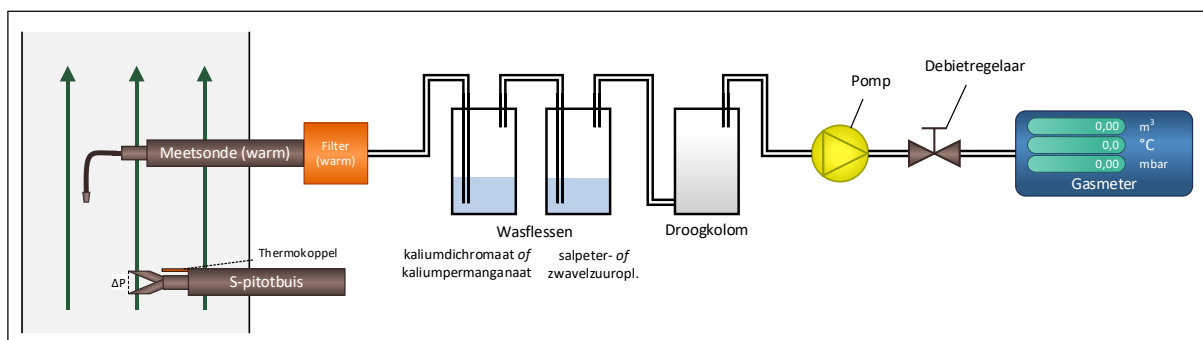
NEN-EN 13211 is de referentiemethode voor de bepaling van het totaal kwikgehalte ( $Hg^0$ ,  $Hg^{1+}$  en  $Hg^{2+}$ ) in rookgas<sup>1</sup> voor een concentratiebereik van 0,001 tot 0,5 mg/m<sup>3</sup>. Het meetresultaat geeft de som van gasvormig, in druppels opgelost en aan deeltjes gehecht kwik. De methode is gebaseerd op filtratie en absorptie in een wasvloeistof, waarna de analyse van de monsters plaatsvindt volgens NEN EN ISO 12846 (Water - Bepaling van kwik - Methode met atomaire-absorptiespectrometrie met en zonder concentratie).

### Monsterneming

NEN-EN 13211 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 stofdeeltjes afgevangen op een filter en het gasvormig kwik buiten het rookgaskanaal gefixeerd in een absorptievloeistof. De bemonstering moet veelal isokinetisch worden uitgevoerd (zie praktijkblad Periodiek stof). Wanneer het gehalte aan stofgebonden kwik en kwik in druppels samen kleiner is dan 1 µg/m<sup>3</sup> mag worden gekozen voor niet-isokinetische monsternamesonde. De monsters worden vervolgens in een laboratorium 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.

### Meetprincipe

Met behulp van een verwarmde monsternamesonde wordt op een aantal representatieve plaatsen in de dwarsdoorsnede van het rookgaskanaal rookgas (isokinetisch) onttrokken. Het monstergas wordt verwarmd gefilterd en naar een set impingers (minimaal 2 in serie geschakelde wasflessen) geleid. Dit betreft het monstergas in zijn geheel of een deelstroom. In het eerste geval is er sprake van een relatief grote volumestroom warm monstergas. Het risico van verdamping van vloeistof uit de eerste impinger is aanwezig, waardoor koeling nodig kan zijn. Voor het vangstrendement kan het gunstiger zijn om alleen een deelstroom over de set impingers te leiden. De twee impingers zijn gevuld met een kaliumdichromaatsalpeterzuuroplossing of een kaliumpermanganaat/zwavelzuuroplossing als absorptievloeistof. Het monstergas wordt gedroogd door het passeren van een kolom met droogmiddel en via een regelventiel naar een gasmeter geleid. Een derde, lege impinger kan zijn nageschakeld als vloeistofvanger om de droger, pomp en gasmeter beschermen.



Schematische weergave van een discontinue extractieve bemonstering voor kwik. \*S-pitotbuis kan ook geïntegreerd zijn in de meetsonde.

Na de bemonstering wordt het filter verwijderd, gecodeerd en bewaard voor analyse. Alle gasvoerende onderdelen van de bemonsteringsapparatuur worden gespoeld met verdund salpeterzuur, dat vervolgens voor analyse wordt bewaard in een gecodeerde fles. De impingers en verbindingsslangen worden eveneens gespoeld met een spoelvloeistof. Deze spoelvloeistof wordt samen met de inhoud van de eerste impinger kwantitatief overgebracht in een fles. De inhoud van de laatste met wasvloeistof gevulde impinger wordt in een aparte fles overgespoeld. Op basis van de kwikconcentratie in de vloeistof uit de

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

tweede impinger wordt het vangstrendement bepaald. Er kan voor worden gekozen de filterhouder en set wasflessen in zijn geheel over te brengen naar het laboratorium.

De monsters moeten binnen twee weken zijn geanalyseerd. Dit praktijkblad beperkt zich tot de monsternamen door de meetinstantie; de kwaliteitsborgende aspecten van de laboratoriumanalyse vallen buiten dit praktijkblad.

## Meer informatie

Onderwerp	Praktijkblad	Norm
Bepaling kwik	Praktijkblad Kwik	NEN-EN 13211
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 zuurstofgehalte	Praktijkblad Zuurstof	NEN-EN 14789
Bepaling vochtgehalte	Praktijkblad Vocht	NEN-EN 14790
Analyse van kwik in water		NEN EN ISO 12846
Achtergrondinformatie	<a href="#">Meten van luchtemissies</a>	

## 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. De 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?		
2	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.
3	Monstername	Worden traversemetingen uitgevoerd en wordt zo nodig isokinetisch bemonsterd?		Bij extractieve bemonstering moet de concentratie in het monstergas representatief zijn voor de concentratie in het rookgas. Omdat kennis over eventuele concentratieverschillen in het rookgaskanaal voor kwik moeilijk vooraf te verwerven is, worden altijd traversemetingen uitgevoerd conform NEN EN 15259 (zie praktijkblad Algemene aspecten periodieke meting). Als een belangrijk aandeel van het kwik stofgebonden of in druppels aanwezig is, wordt isokinetisch bemonsterd (zie praktijkblad Periodiek stof).
4	Lekdichtheid toegangsopening	Is de ruimte tussen de monsternamesonde en de toegangsopening tot het rookgaskanaal geminimaliseerd?		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 geminimaliseerd.
5	Lekdichtheid monsternamesysteem	Is een lekttest aantoonbaar uitgevoerd en zijn eventuele lekkages verholpen (logboek)?		Inleken van buitenlucht in het monsternamesysteem - transport 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.
6	Monsternamesysteem - uitvoering	Zijn de gasvoerende delen uitgevoerd in inert materiaal?		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, kwartsglas of standaard laboratoriumglas.
7	Monsternamesysteem - verwarming	Wordt het systeem op voldoende hoge temperatuur gehouden om condensatie te voorkomen? Is bij gebruik van titanium de temperatuur $\geq 180^{\circ}\text{C}$ ?		Monsternamesonde en out-stack filter moeten voldoende worden verwarmd, zodat condensatie pas in de aanvoerslang naar de eerste impinger kan plaatsvinden. Dit condensaat kan kwik bevatten en moet daarom na afloop van de bemonstering kwantitatief worden overgebracht in de eerste impinger. In de praktijk wordt in plaats van een verwarmd filter ook een zogenaamd in-stack filter toegepast. Het filter is dan binnen het afgaskanaal geplaatst en neemt de temperatuur van het rookgas aan. Deze methode is alleen geschikt als de rookgastemperatuur voldoende boven het waterdauwpunt is gelegen. Bij gebruik van titanium moet de temperatuur minstens $180^{\circ}\text{C}$ zijn.
8	Filtermateriaal	Worden geschikte kwartsvezel, glasvezel of Teflon (PTFE) filters toegepast en is de blancowaarde voor kwik bekend?		Alleen filters van kwartsvezel, glasvezel of Teflon (PTFE) zijn toegestaan. Van het toegepaste type filter moet de blancowaarde voor kwik (herleid op het monstervolume) lager zijn dan $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Nr.	Kwaliteitsbepalende factor	Checklistvraag	Antwoord (J/N/Nvt)	Toelichting
9	Impingers en slangen	Zijn de impingers van glas, kwartsglas of borosilicaatglas gemaakt? Zijn PTFE slangen toegepast en/of is toepassing van siliconenslang beperkt tot koppelstukken?		De impingers mogen van inerte materialen zoals standaard laboratoriumglas, kwartsglas of borosilicaatglas zijn gemaakt. De verbindingsslangen mogen van Teflon (PTFE) zijn. Toepassing van siliconenslang is beperkt toegestaan; het contactoppervlak moet worden geminimaliseerd tot het gebruik als koppelstuk. Alhoewel de norm dit niet voorschrijft, wordt aanbevolen om koppelstukken van siliconenslang na iedere meting te vervangen.
10	Absorptievloeistof	Zijn de kaliumdichromaat/salpeterzuuroplossing of kaliumpermanganaat/zwavelzuuroplossing maximaal 1 week oud en wordt de laatstgenoemde oplossing in het donker bewaard?		Toepassing van verouderde absorptievloeistof in de impingers kan leiden tot doorslag van kwik en dus tot een onderschatting van de kwikconcentratie. Er kan worden gekozen tussen een kaliumdichromaat/ salpeterzuuroplossing of een kaliumpermanganaat/zwavelzuuroplossing. Deze mogen tot maximaal 1 week na aanmaak worden gebruikt. De laatstgenoemde absorptievloeistof moet in het donker worden bewaard om de vorming van bruinsteen zoveel mogelijk te beperken.
11a	Gasmeter - droger	Is voldoende actief droogmiddel aanwezig (zie kleurgrens) in de droogkolom voor de gasmeter?		Meestal wordt het monstergasvolume in gedroogd monstergas gemeten. Hiertoe wordt onder andere een wasfles of kolom gevuld met droogmiddel voor de gasmeter geschakeld. Het droogmiddel is voorzien van een kleurindicator, waardoor een kleurgrens zichtbaar wordt tussen het met waterdamp verzadigde en nog onverzadigde deel. Tijdens de bemonstering moet altijd voldoende onverzadigd droogmiddel in de kolom aanwezig zijn. De gasmeter moet 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.
11b	Gasmeter - kalibratie	Is de gasmeter voorzien van een geldig kalibratiecertificaat?		
12	Spoelen monstername apparatuur	Wordt de opgevangen spoelvloeistof meegenomen bij de analyse?		De spoelvloeistof waarmee, na afloop van de bemonstering, alle gasvoerende onderdelen van de bemonsteringsapparatuur wordt gespoeld, bestaat volgens de norm uit verdund salpeterzuur. In Nederland wordt in de praktijk ook demiwater toegepast.
13a	Spoelvloeistof impingers	Wordt de correcte spoelvloeistof toegepast?		De samenstelling van de spoelvloeistof waarmee de verbindingstukken (slangen) van en naar de impingers moeten worden gespoeld, hangt af van de samenstelling van de gebruikte absorptievloeistof. Bij gebruik van kaliumdichromaat/ salpeterzuuroplossing (oranje), moet worden gespoeld met een salpeterzuuroplossing. Bij kaliumpermanganaat /zwavelzuuroplossing (dieppaars) moet worden gespoeld met verdunde waterstofperoxide of hydroxylammonium-chloride oplossing. Na het spoelen wordt de vloeistof samen met de inhoud van de eerste impinger kwantitatief overgebracht in een monsterfles. Het kwikgehalte in de tweede impinger moet afzonderlijk worden onderzocht en mag niet meer dan 5% zijn van het totaal van beide impingers of moet minder zijn $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .
13b	Spoelen eerste impinger	Wordt eventueel condensaat vóór de impingers in zijn geheel overgebracht in de eerste impinger? Wordt de inhoud van de eerste impinger en verbindingstukken vervolgens in zijn geheel overgespoeld in een monsterfles?		
13c	Spoelen tweede impinger	Wordt de inhoud van de tweede impinger in een aparte monsterfles overgespoeld en geanalyseerd (om het vangrendement te kunnen vaststellen)?		
14	Blanco monsters	Worden van zowel de absorptievloeistof en de veldblanco monsters bewaard voor het bepalen van het kwikgehalte?		Van de absorptie- en spoelvloeistoffen en het filter moet een blanco apart worden gehouden voor een analyse. Op locatie wordt ook een veldblanco genomen voorafgaande aan de metingen om te controleren dat het meetsysteem niet gecontamineerd is. De veldblanco heeft dezelfde behandeling als een monster met uitzondering van het aanzuigen. Indien de gemeten concentratie kleiner is dan 10% van de emissiegrenswaarde of lager is dan de rapportagegrens heeft de analyse van de blanco in het laboratorium geen toegevoegde waarde en hoeft deze analyse niet plaats te vinden. De blanco mag maximaal 10% van de emissiegrenswaarde bedragen.
15a	Monsterflessen - materiaal	Zijn de voorraadflessen van de absorptievloeistof en de monsterflessen uitgevoerd in een geschikt materiaal?		De opslagflessen voor de absorptievloeistoffen en de verzamelblessen voor de monsters mogen zijn gemaakt van standaard laboratoriumglas, kwartsglas, borosilicaatglas, polyetheen (PE) of polypropreen (PP). De flesdoppen plus inlagen mogen in ongekleurde kunststoffen zijn uitgevoerd. Als is gekozen voor opslag in kunststof (PE of PP) dan moeten de monsters gekoeld ( $< 6^\circ\text{C}$ ) worden bewaard. Indien kaliumpermanganaat/zwavelzuur (diep paars) als absorptievloeistof wordt toegepast, moeten de monsters in het donker worden geplaatst.
15b	Monsterflessen - bewaren	Worden bij PP/PE-flessen de monsters gekoeld ( $6^\circ\text{C}$ ) bewaard? Worden de monsters in het donker bewaard indien kaliumpermanganaat/zwavelzuur als absorptievloeistof is toegepast?		
16	Detectielimiet	Wordt voldoende monster verzameld zodat een detectielimiet van $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ haalbaar is?		Er moet zoveel monster worden verzameld dat de detectielimiet van het gehele proces van monsterneming en analyse kleiner is dan $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Nr.	Kwaliteitsbepalende factor	Checklistvraag	Antwoord (J/N/Nvt)	Toelichting
17	Metingen voor herleiding	Worden het actuele zuurstofgehalte en vochtgehalte gelijktijdig met de meting bepaald, en worden de kwikconcentraties hiermee herleid?		Wanneer de kwikconcentratie moet worden gerapporteerd bij een bepaald standaard zuurstofgehalte, moet de actuele zuurstofconcentratie tegelijk met de kwikmeting worden bepaald in de nabijheid van het meetvlak. De gemeten kwikconcentraties moeten hiermee worden herleid. Wanneer in nat rookgas wordt gemeten en in droog rookgas moet worden gerapporteerd, moet vochtgehaltecorrectie eveneens plaatsvinden.