

Bestemmelse af koncentrationer af mineralske og organiske syrer i afkast uden forbrænding (manuel opsamling i svag NaOH)

Parameter	Saltsyre, salpetersyre, phosphorsyre, svovlsyre, myresyre og eddikesyre
Anvendelsesområde	Måling af syrer i luftemissioner (uden forbrænding) fra virksomheder.
Metode	Manuel opsamling i svag base med efterfølgende analyse for henholdsvis chlorid, nitrat, phosphat, sulfat og format og acetat ionerne ved ionchromatografi.
Referencer	EN 1911, modificeret og udvidet.
År	Første udgave 2005.

Indholdsfortegnelse

1.	Brugervejledning til tilsynsmyndigheder.....	2
2.	Anvendelsesområde.....	3
2.1	Syrer	3
2.2	Måleområde.....	3
2.3	Begrænsninger.....	4
3.	Princip	5
3.1	Prøvetagning.....	5
3.2	Analyse.....	5
4.	Udstyr	5
4.1	Prøvetagning.....	5
4.2	Analyse.....	7
5.	Planlægning.....	7
6.	Fremgangsmåde.....	7
6.1	Prøvetagning.....	7
6.2	Analyse.....	9
7.	Kvalitetssikring	12
7.1	Generelt	12
7.2	Prøvetagning.....	12
7.3	Analyse.....	12
8.	Usikkerhed	12
9.	Rapportering.....	13
10.	Modifikationer.....	13
11.	Referencer	13

1. Brugervejledning til tilsynsmyndigheder

Kapitel 8 i Luftvejledningen [2] indeholder en liste over Miljøstyrelsens anbefalede metoder til måling af luftforurening fra virksomheder (emission). Metodelisten revideres og opdateres af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften. Den reviderede metodeliste er (kun) tilgængelig på www.ref-lab.dk. Ud over metodelisten udgiver Referencelaboratoriet endvidere en række metodeblade for udvalgte parametre. Disse metodeblade er i nyeste version tilgængelige på www.ref-lab.dk. Metodeliste og metodeblade sendes i høring inden udgivelse og væsentlige ændringer.

Metodelisten er beregnet til brug ved miljøgodkendelser og sagsbehandling. Et vilkår bør altid indeholde målemetode samt henvisning til metodeblad, såfremt der er udarbejdet et. Vilkår uden angiven målemetode står juridisk svagt i en eventuel klagesag.

Metodebladene er målrettet til målefirmaer og andre med specialinteresse for målinger, og giver information, på dansk, om hvordan målingerne skal udføres og hvilke særlige forholdsregler og modifikationer, der kan forekomme efter danske forhold. Formålet er at sikre ensartede måleresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler er påkrævet. For miljømyndighederne har metodebladene kun interesse i det omfang, der foreligger en mistanke om, at målingerne ikke er udført med tilfredsstillende kvalitet, eller hvis der er tvivl om tolkningen af resultater m.v. I situationer, hvor målefirmaer eller virksomheder henvender sig til myndigheden med et måleteknisk problem eller problemstilling, kan miljømyndigheden have glæde af at læse metodebladet.

Metodebladet for planlægning og rapportering, MEL-01, er aldrig blevet udgivet, men er i stedet indarbejdet som en del af kapitel 8 i Luftvejledningen [2], der indeholder generelle forskrifter vedr. indretning af målested samt adgangsforhold til målestedet. Indretningen af et målested kan være et væsentligt bidrag til et måleresultats troværdighed og bør være en del af virksomhedens vilkår. Miljømyndighederne bør således ud over de almindelige vilkår også stille vilkår om målestedets indretning samt adgangsforhold til målestedet.

Vilkår bør i øvrigt indeholde krav til relevant produktion under præstationskontrol samt rapportering af produktionens reelle størrelse/omfang under målingernes gennemførelse. Uden et sådan krav kan præstationskontrol i værste fald være misvisende og ikke nødvendigvis et mål for den reelle emission på andre dage. Et sådant vilkår bør udarbejdes i samarbejde med virksomheden.

Når vilkår indeholder et krav om målemetode samt krav om akkrediteret måling, bør der være tillid til, at målingen så også er gennemført efter forskrifterne i metodeblad, standard m.v. Der kan dog være situationer, hvor miljømyndigheden ønsker at vurdere kvaliteten af målingen eller ønsker at vurdere, om målemetoden rent faktisk er egnet til formålet. Til disse formål kan metodebladet læses af miljømyndigheden specielt med fokus på følgende emner:

1. Målestedets indretning
2. Dokumentation for produktionsforhold under målingen
3. Anvendt prøvetagnings system (materiale og temperatur)
4. Feltblind

5. Varme fugtige gasser (er der taget højde for risiko for kondensation)
6. Interferens
7. Isokinetisk udsugning (skal ligge mellem 95% og 115% af korrekt isokinetisk flow ved alle partikelmålinger)
8. Antallet af travers punkter
9. Laboratorieblind

Usikkerhed.

Det er krævet i ISO 17025 [3], som laboratorierne akkrediteres efter, at laboratorierne beregner usikkerheden på målingerne¹. Usikkerheden på målingen angives i rapporten.

I Luftvejledningen [2] kapitel 5.4.1 er det angivet, at: *Emissionsvilkåret anses for overholdt, når det aritmetiske gennemsnit af alle enkeltmålinger udført ved præstationskontrollen er mindre end eller lig med kravværdien*. Usikkerheden indgår således ikke i vurderingen af en præstationskontrol, og det er op til den enkelte tilsynsmyndighed, om den opnåede usikkerhed på målingen er tilfredsstillende.

2. Anvendelsesområde

2.1 Syrer

Denne metode benyttes til måling af emissioner af udvalgte mineralske og organiske syrer til luften fra afkast med strømmende gasser uden forbrænding.

Med afkast menes her ventilationsafkast eller kanaler gennem hvilke, der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren.

2.2 Måleområde

Metodens måleområde er ved prøvetagningstid på ca. 60 minutter og et prøvetagningsflow på ca. 2 l/min.

HCl	ca. 0,3 - 1.000 mg/m ³ (n,t)
HNO ₃	ca. 0,3 - 1.000 mg/m ³ (n,t)
H ₃ PO ₄	ca. 0,3 - 1.000 mg/m ³ (n,t)
H ₂ SO ₄	ca. 0,3 - 1.000 mg/m ³ (n,t)
HCOOH	ca. 3 - 1.000 mg/m ³ (n,t)
CH ₃ COOH	ca. 3 - 1.000 mg/m ³ (n,t)

Måleområdet kan eventuelt reguleres ved at ændre prøvetagningstiden eller ved at fortynde den eksponerede prøve. Det aktuelle måleområde vil endvidere være afhængig af kvantifikationsgrænserne for det aktuelle analyseudstyr.

¹ Skal gennemføres i overensstemmelse med GUM [4], det vil sige enten ISO 14956 [5], eller de rapporter på Referencelaboratoriets hjemmeside (www.ref-lab.dk), der findes om emnet. For visse komponenter er der nyttig information i den standard, der beskriver metoden. Målestedets indretning bør indgå i beregningen af usikkerheden.

2.3 Begrænsninger

Stoffer og materialer der absorberes i vaskeflaskerne, som én af de anioner der medtages i denne metode, vil blive målt som den tilsvarende syre.

De fleste af syrerne er meget vandopløselige, og ethvert koldt punkt i prøvetagnings-systemet vil udgøre en betydelig risiko for tab. Derfor er skylning af sonde efter hver prøve meget vigtig, som beskrevet i afsnit 6.1.

Urenheder i absorptionsvæske og andre kemikalier kan medføre positiv interferens ved analysen.

3. Princip

3.1 Prøvetagning

Isokinetisk opsamling gennem et sonderør med tilhørende vaskeflaskesystem.

Vaskeflaskesystemet består af to seriekoblede vaskeflasker, hver indeholdende 0,1 M NaOH-opløsning, hvori anionerne absorberes. Vaskeflaskerne kan eventuelt køles med isvand. Herefter tørres den udsugede gasprøve.

Prøverne udsuges med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en kalibreret gasmåler, og et termometer til måling af temperaturen efter pumpen og inden gasmåleren.

Den tørre gasmængde bestemmes ved hjælp af den kalibrerede gasmåler, som aflæses før og efter hver prøvetagning.

Efter prøvetagning skylles sonderøret, og skyllevæsken blandes med opsamlingsvæskerne til én prøve.

3.2 Analyse

Efter udmåling af slutvolumen analyseres absorptionsvæsken for de relevante anioner ved ionchromatografi (IC).

4. Udstyr

4.1 Prøvetagning

Vigtigt: Prøvetagningsudstyret skal være omhyggelig rengjort (skyllet i dem. vand) inden brug. Chlorid (interferer ved saltsyre bestemmelsen), nitrat (interferer ved salpetersyre bestemmelsen) og sulfat (interferer ved svovlsyre bestemmelsen). Disse stoffer findes "alle vegne", og kontamineringsrisikoen er betydelig.

- Sonderør af borosilikatglas eller lignende med den korrekte dysestørrelse til isokinetisk udsugning.
- 2 vaskeflasker (med kugleslib eller anden gastæt samling) med en indsats med sintret glasfilter til stor kontakt mellem gas og væske. Forskellige modeller af vaskeflasker er mulig, det skal dog dokumenteres, at hver (type) vaskeflaske skal have en absorptionseffektivitet på mindst 95% for den aktuelle situation.
- Opvarmet prøvetagningssystem er valgfrit, men kan anbefales.
- Gastæt pumpe der kan udsuge prøvegase indenfor det isokinetiske område.

- Flowmeter/rotameter til kontrol af udsugningshastigheden.
- Reguleringsventil (nåleventil) der kan justere udsugningshastigheden.

- Gasmåler (til tør gas) der kan bestemme den udsugede gasmængde, med fejl mindre end $\pm 2\%$ af den målte værdi. Gassens temperatur i måleren skal kunne måles.
- (Slange)forbindelser. Længde og indre diameter kan varieres. Alle dele af prøvetagningssystemet før første vaskeflaske skal være af materiale, der ikke reagerer med eller absorberer syrer. Efter vaskeflaskerne er der ingen krav til materialerne, men det anbefales, at de er korrosionsbestandige.

NOTE: Eksempler på anvendeligt materiale til prøvetagningssystemet før vaskeflaskerne er borosilika glas, kvartsglas og polytetrafluoroethylen (PTFE). Efter vaskeflaskerne kan polyethylen og/eller siliconegummi med fordel anvendes.

4.2 Analyse

- Ionchromatograf med ledningsevnedetektor og dataopsamling.
Hvis også myre- og eddikesyre ønskes analyseret, skal der være mulighed for at køre "gradient"
- Anion-chromatografi kolonne med forkolonne
- Evt. suppressor
- Autosampler
- Måleglas, finpipetter, vials, filtre m.m.
- Kemikalier i p.a. kvalitet til fremstilling af eluent og evt. suppressorvæske
- Kemikalier til kalibrering
- Demineraliseret vand (fra f.eks. "MILLI-Q" anlæg - ledningevne mindre end ca. 0,05 $\mu\text{S/cm}$)

5. Planlægning

Se kap. 8 i Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 "Luftvejledningen" [2].

6. Fremgangsmåde

6.1 Prøvetagning

Prøvetagningen gennemføres efter nedenstående procedure:

- Udstyret samles. Mængden af absorptionsvæske afhænger af den forventede koncentration i gassen.
- Spidsen af sonderøret blokeres med en (ren) glasprop eller lignende, og pumpens startes for lækagekontrol. Denne gennemføres ved at undersøge, om gasmålerens tæller står stille, mens sonderøret blokeres. Alternativt et undertryk på ca. 300 mbar, der skal kunne holdes i ca. 10 sekunder, efter at pumpen er standset. BEMÆRK: Vær forsigtig når blokeringen af sonderøret fjernes.
- Gasmålerens visning aflæses og noteres.
- Udstyret placeres i kanalen/skorstenen.
- Pumpen startes. Tidspunktet noteres. Udsugningsflowet justeres til det ønskede isokinetiske flow.

NOTE: Der anbefales et flow på 0,12 m³/h (2 l/min). Større flow kan anvendes, såfremt en absorptionseffektivitet på 95% overholdes.

- Med jævne mellemrum under prøvetagningen aflæses gasmålertemperaturen, og prøvetagningsflowet kontrolleres (og justeres)
- Der traverseres og justeres til isokinetisk flow (se metodeblad for støv, MEL-02 [6])
- Efter endt prøvetagning, stoppes pumpen, udstyret demonteres fra kanalen/skorstenen, og gasmålerens visning aflæses og noteres
- Vaskeflaskerne fjernes fra udstyret, og absorptionsvæskerne overføres kvantitativt til en passende prøveflaske. Rene glas eller polyethylen flasker skal anvendes. Prøveflaskerne mærkes entydigt
- Vaskeflaskerne skylles grundigt med ubrugt absorptionsvæske. Skyllevæsken overføres til prøveflasken
- Sonderøret skylles grundigt med ubrugt absorptionsvæske. Skyllevæsken overføres til prøveflasken
- Ved flere prøver startes ved punkt 1 igen

Såfremt der ikke tidligere er udført en bestemmelse af vaskeflaskernes absorptions-effektivitet for de aktuelle måleforhold, herunder også hvis prøvetagningsflowet er større end normalt, eller hvis mængden af absorptionsvæske er mindre end normalt, analyseres indholdet i vaskeflaskerne hver for sig, og der gennemføres en bestemmelse af absorptions-effektiviteten.

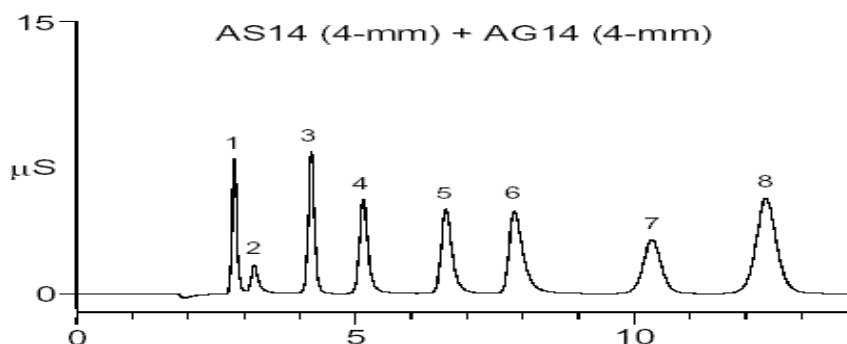
6.2 Analyse

Hvis analysen ikke udføres umiddelbart efter ankomsten til laboratoriet, opbevares prøverne på køl ved max. 5 °C inden analyse.

1. Ionchromatograf gøres klar, og der afventes en passende basislinie stabilitet. Herefter udføres evt. funktionskontrol.
2. Prøvernes slutvolumen opmåles (med mindste inddeling: 1 ml). Efter evt. filtrering overføres prøven herefter til autosamplers vial og analyseres direkte sammen med passende antal kalibreringsstandarder i vand (i området f.eks. 0,5- 100 µg/ml), en blind samt en kontrolprøve.
3. Anionerne identificeres ud fra deres retentions-tider.

Nedenfor er angivet 2 eksempler af chromatogrammer:

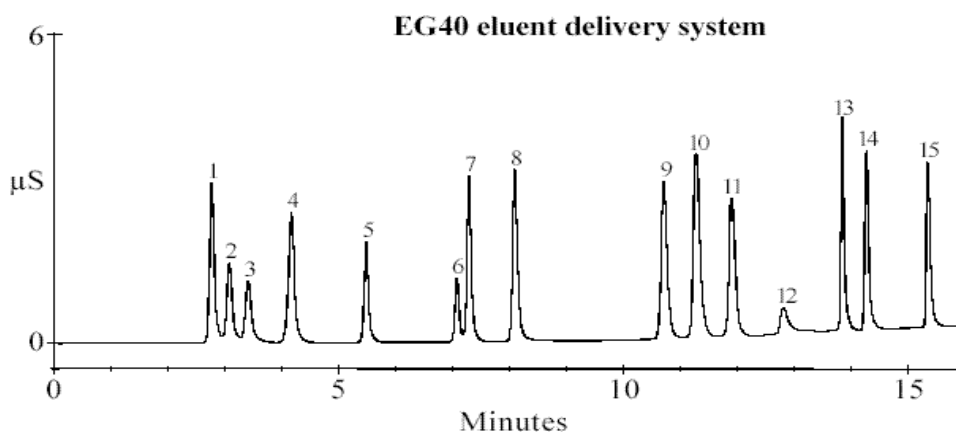
Eks. 1: DIONEX-system med AS14 kolonne, isokratisk carbonat/bicarbonat eluent.



1. Fluoride (5 µg/ml), 2. Acetate (20 µg/ml), 3. Chlorid (10 µg/ml),

4. Nitrit (15 µg/ml), 5. Bromide (25 µg/ml), 6. Nitrat (10 µg/ml),
7. Phosphat (40 µg/ml), 8. Sulfat (30 µg/ml).

Eks. 2: DIONEX-system med AS17 kolonne, og EG 40 eluentgenerator til KOH-gradient. Format (myresyre) og acetat (eddikesyre) er pænt adskilt fra hindanden:



1. Fluoride (2 µg/ml), 2. Acetate (5 µg/ml), 3. Propionate (5 µg/ml), 4. Formate (5 µg/ml), 5. Chlorit (5 µg/ml), 6. Bromate (5 µg/ml), 7. Chlorid (3 µg/ml), 8. Nitrit (5 µg/ml), 9. Bromide (10 µg/ml), 10. Nitrat (10 µg/ml), 11. Chlorat (10 µg/ml), 12. Carbonate (20 µg/ml), 13. Sulfat (5 µg/ml), 14. Oxalate (5 µg/ml), 15. Phosphat (10 µg/ml).

4. Efter check af korrekt integration og adskillelse beregnes indholdet i absorptionsvæskerne på baggrund af kalibreringskurven. Foretages som regel af chromatografi-softwaren.

Hvis prøvens indhold ligger uden for standardrækkens indhold, fortyndes prøven med demineraliseret vand, til et passende indhold er opnået.

5. Indholdet i gasprøven beregnes med følgende formel (total indhold af hver anion beregnes som den korresponderende syre):

$$C = \frac{c_a \cdot v_a \cdot S}{V \cdot 1000}$$

- C koncentration af syre i kanal/skorsten (mg/m³(n,t))
c_a koncentration af anion i absorptionsvæsken (µg/ml)
v_a slutvolumen af prøven (ml)
V volumen af den tørrede opsamlede luftmænde i normtilstand (m³(n,t))
S korrektion for omregning af anion til korresponderende syre. Se tabel.

Saltsyre	1,028
Salpetersyre	1,016
Phosphorsyre	1,010
Svovlsyre	1,010
Myresyre	1,022
Eddikesyre	1,017

6. Der korrigeres med indholdet af back-up flasken eller kontrolzone, hvis denne ikke er samlet med prøveflasken til én prøve.

7. Den analytiske detektionsgrænse bør som minimum være 0,1-10 µg/ml afhængig af anion og det anvendte IC-system. Bestemmes ved validering af metode.

7. Kvalitetssikring

7.1 Generelt

Det vurderes at måleserier betragtes som korrekt gennemført hvis, følgende generelle krav er opfyldt:

- Feltblindværdien er mindre end 10% af den relevante grænseværdi
- Detektionsgrænsen er mindre end 10% af den relevante grænseværdi

Der korrigeres ikke for feltblindværdi.
Feltblindværdien skal angives i målerapporten.

7.2 Prøvetagning

En væsentlig del af kvalitetssikringen foregår under prøvetagningen i felten som beskrevet under afsnit 3.

7.3 Analyse

- Ved ionchromatografi: en top i chromatogrammet skal være adskilt fra øvrige toppe i chromatogrammet. Resolutionen til nærmeste top må ikke være under 1,3²
- Laboratorieblindprøver medtages for at kontrollere evt. kontaminering under oplagring eller analysen.
- Der udføres dobbeltbestemmelse – d.v.s. alle prøver analyseres to gange. Afvigelsen imellem dobbeltbestemmelserne bør ikke overstige 10%. Middelværdien anvendes som resultat.
- Der skal anvendes kontrolprøver og føres kontrollkort for analysen.
- Der bør regelmæssigt analyseres certificeret referencemateriale for at dokumentere sporbarhed.
- Laboratoriet bør regelmæssigt deltage i præstationsprøvninger.

8. Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en prøvetagningsusikkerhed og en analyseusikkerhed eller en samlet usikkerhed for både prøvetagning og analyse.

Usikkerheden er normalt estimeret i et usikkerhedsbudget. Der henvises til DS/EN ISO 14956 [5] for beregninger af usikkerheden ved prøvetagning og analyse.

² For definition af resolution se f.eks. ISO 10304-1 eller -4

9. Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kapitel 8 i Luftvejledningen [2] samt i ISO 17025 [3]. Afvigelser fra metodeblad og metoder skal angives i rapporten.

Der skal endvidere redegøres for følgende i rapporten:

- antallet af feltblindprøver og deres indhold af syre

10. Modifikationer

Ref. [1] er udarbejdet til saltsyre i røggas (se MEL-19), men anvendes i denne MEL til de øvrige mineralske syrer, samt myre- og eddikesyre i afkast uden forbrænding.

Metoden er modificeret i forhold til standarden på følgende punkter:

- Der benyttes svag base som absorptionsvæske
- Der foreskrives isokinetisk prøveudtagning og traversering
- Der anvendes ikke filter, men gassen suges direkte igennem vaskeflaskerne uden filtrering
- Opvarmet prøvetagningsystem er valgfrit, og skylleprocedurer skal følges
- Metoden er udvidet til også at omfatte øvrige mineralske syrer, samt myresyre og eddikesyre
- Metoden kan ikke anvendes i røggas (d.v.s. gasser fra forbrændingsprocesser)

11. Referencer

- [1] EN 1911 Del 1-3:1998. Stationary source emissions - Manual method of determination of HCl.
- [2] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- [3] DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence.
- [4] DS/ISO/CEN Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). 2000.
- [5] DS/EN ISO 14956. Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty. 1998.
- [6] Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-02: Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas (www.ref-lab.dk).