

Bestemmelse af koncentrationer af hydrogenklorid og hydrogenfluorid i strømmende gas (manuel opsamling i svag NaOH)

Parameter	Hydrogenklorid/Klorbrinte (HCl) og Hydrogenfluorid/Fluorbrinte (HF)
Anvendelsesområde	Måling af HCl og HF i luftemissioner fra virksomheder.
Metode	Manuel opsamling i 0,1 M NaOH (natriumhydroxid) med efterfølgende analyse for klorid ved ionchromatografi eller potentiometrisk titrering og fluorid med ionselektiv elektrode.
Referencer	DS/EN 1911: 2010 [1], DS/ISO 15713: 2006 [2]
År	Revision 2 (revideret 2007 og 2013) - første udgave 2003.

Indholdsfortegnelse

1. BRUGERVEJLEDNING TIL MILJØMYNDIGHEDER.....	2
2. ANVENDELSESOMRÅDE	3
2.1 Måleområde.....	3
2.2 Begrænsninger	3
3. PRINCIP	4
3.1 Prøvetagning.....	4
3.2 Analyse	5
4. Udstyr	5
4.1 Prøvetagning.....	5
4.2 Analyse	6
5. PLANLÆGNING	7
6. FREMGANGSMÅDE.....	7
6.1 Prøvetagning.....	7
6.2 Analyse	8
7. KVALITETSSIKRING	11
7.1 Generelt	11
7.2 Prøvetagning.....	11
7.3 Analyse	11
8. USIKKERHED.....	11
9. RAPPORTERING	12
10. MODIFIKATIONER.....	12
11. REFERENCER	12

1. Brugervejledning til miljømyndigheder

Kapitel 8 i Luftvejledningen [3] 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 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 spørgsmål, der vedrører måleteknik, kan miljømyndigheden med fordel referere til 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 [3], 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 mv. 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:

- Målestedets indretning
- Dokumentation for produktionsforhold under målingen
- Anvendt prøvetagnings system (materiale og temperatur)
- Feltblind
- Varme fugtige gasser (er der taget højde for risiko for kondensation)

- Interferens
- Isokinetisk udsugning (skal ligge mellem 95 % og 115 % af korrekt isokinetisk flow ved alle partikelmålinger)
- Antallet af travers punkter
- Laboratorieblind

Usikkerhed.

Det er krævet i ISO 17025 [4], som laboratorierne akkrediteres efter, at laboratorierne beregner usikkerheden på målingerne¹. Usikkerheden på målingen angives i rapporten.

I Luftvejledningen [3] kapitel 5.4.1 er det angivet, at: *Emissionsvilkåret anses for overholdt, når det aritmetiske gennemsnit af alle enkelt-målinger 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

Denne metode benyttes til måling af emissioner af hydrogenklorid (HCl) og hydrogenfluorid (HF) til luften fra afkast med strømmende gasser. Med afkast menes skorstene, ventilationsafkast eller kanaler gennem hvilke, der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren.

2.1 Måleområde

Metodens måleområde er ved prøvetagningstid på 30 minutter²

HCl:	1 – 5000 mg/m ³ (n,t)
HF:	0,2 – 200 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 afhængigt af kvantifikationsgrænserne for det aktuelle analyseudstyr. DS/ISO 15713 [2] foreskriver for HF at måleområdet kan udvides hvis det dokumenteres at opsamlings effektiviteten i vaskeflaskerne er i orden ved den højere koncentration.

2.2 Begrænsninger

Klorid- eller fluorid-salte, som passerer gennem filteret, vil absorberes i vaskeflaskerne og medbestemmes som HCl og HF. Hvor meget der passerer gennem filteret afhænger af dettes filtreringsgrad og den aktuelle filtreringstemperatur.

HCl og HF er vandopløseligt, og ethvert koldt punkt i prøvetagningssystemet vil udgøre en betydelig risiko for tab af HCl og HF på grund af absorption i kondenseret vand.

¹ Skal gennemføres i overensstemmelse med GUM [5], det vil sige enten ISO 14956 [6], 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 30 minutters prøvetagningstid er angivet i HF-standarden. Ved præstations- og stikprøvekontrol benyttes normalt prøvetagning over 60 minutter, med mindre særlige forhold er gældende, jfr. kap. 8 i Luftvejledningen [3].

Metoden bestemmer ikke di-atomigt klor (Cl_2) og fluor (F_2), ligesom CFC-gasser heller ikke bestemmes, men Cl_2 kan interferere p.g.a. disproportionering til klorid og klorat i basisk opsamlingsvæske.

Afkast fra nogle processer (fx forbrænding) kan indeholde kemiske stoffer som reagerer med HF eller HCl enten i gassen eller på filteret under prøvetagningen, hvilket resulterer i et tab af gasformige chlorider og fluorider (fx calciumsalte, hydroxid, ammoniumsalte og ammoniak mfl.).

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

En række anioner kan interferere ved anvendelse af potentiometrisk titrering af klorid. Se afsnit 3.2. eller 6.2.1.

3. Princip

3.1 Prøvetagning

En delgasstrøm udsuges gennem et filter og en i serie med filteret forbundet vaskeflaskesystem. Selve sonderøret udgøres af et glasrør opvarmet til mindst 20°C over gassens dugpunkt. Filteret kan placeres in-stack eller out-stack i en temperaturkontrolleret boks og skal opvarmes til mindst 20°C over gassens dugpunkt.

Prøvetagning udføres isokinetisk ved mistanke om dråber i afkastet eller ved samtidig måling af partikler. Isokinetisk prøvetagning kan udføres med eller uden split flow.

Alle gasformige komponenter, som producerer klorider eller fluorider i væsken under prøvetagningen måles med som henholdsvis HCl eller HF. Resultatet skal angives som henholdsvis HCl eller HF.

Vaskeflaskesystemet består af to seriekoblede vaskeflasker, hver indeholdende 0,1 M NaOH-opløsning, hvori klorider og fluorider, der har passeret filteret, absorberes. Vaskeflaskerne kan eventuelt køles med isvand. Herefter tørres den udsugede gasprøve.

Gasprøven 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.

3.2 Analyse³

3.2.1 Hydrogenklorid

Slutvolumen af absorptionsvæsken måles ved afmåling i måleglas eller ved vejning i f.eks. forvejede prøveflasker. Efter udmåling af slutvolumen analyseres absorptionsvæsken for klorid ved én af følgende 2 metoder:

- Ionchromatografi (IC).
- Potentiometrisk titrering med sølvnitrat

Ved anvendelse af potentiometrisk titrering er der risiko for interferens fra bromid, iodid, sulfid, sulfit, sulfat og carbonat.

3.2.2 Hydrogenfluorid

Efter udmåling af slutvolumen, evt. pH-justering og tilsætning af "buffer", analyseres absorptionsvæsken for fluorid ved ionselektiv elektrode.

4. Udstyr

4.1 Prøvetagning

- Opvarmet sonderør af borosilikatglas eller lignende.
- Opvarmet filterholder i direkte forlængelse af sonderøret. Filtermaterialet skal være borosilikat glas, kvartsfiber eller kvartsuld (kvartsuld kun ved lave koncentrationer af støv < 5 mg/m³). Temperaturen efter filteret verificeres med en termoføler.
- Filtermaterialet skal have en effektivitet bedre end 99,5% for en testaerosol med en middeldiameter på 0,3 µm (eller 99,9% med en testaerosol med en middeldiameter på 0,6 µm) ved maksimalt gasflow gennem filteret.
- 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, dog skal det dokumenteres, at hver (type) vaskeflaske skal have en absorptionseffektivitet på mindst 95% for den aktuelle situation.
- Dråbefang (valgfrit) efter 2. vaskeflaske, og opbygget som den, men uden glasfilter.
- Varmekappe eller lignende og temperaturregulator til opvarmning af sonderøret op til 200°C.
- Gastæt pumpe der kan udsuge prøvegas indenfor 0,02 m³/h til omkring 0,2 m³/h i hele prøveperioden, mod et tryk på -10 kPa til -30 kPa.
- Flowmeter/rotameter til kontrol af udsugningshastigheden.
- Reguleringsventil (nåleventil), der kan justere udsugningshastigheden inden for området 0,02 m³/h til 0,2 m³/h.
- Gasmåler (til tør gas), der kan bestemme den udsugede gasmængde inden for området 0,02 m³/h til 0,2 m³/h, med fejl mindre end ± 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 HCl eller HF. Efter vaskeflaskerne er der ingen krav til materialerne, men det anbefales, at de er korrosionsbestandige.

³ Til analyse af klorid kan også kviksølv-thiocyanat spektrofotometri anvendes, men dette anbefales ikke p.g.a. miljø- og arbejdsmiljø risici ved håndtering af kviksølvforbindelser.

NOTE: Eksempler på anvendeligt materiale til prøvetagningssystemet inklusiv vaskeflaskerne er borosilikat glas, polytetrafluoroethylen (PTFE) eller polyethylen (PE). Til selve sonden kan kun borosilikatglas med visse modifikationer for selve dysen anvendes. Efter vaskeflaskerne kan polyethylen og/eller silicon gummi med fordel anvendes.

4.2 Analyse

4.2.1 Hydrogenklorid

4.2.1.1 Ionchromatografi

- Ionchromatograf med ledningsevnedetektor og dataopsamling.
- Anion-chromatografi kolonne med forkolonne.
- Evt. suppressor
- Autosampler
- Målekolber, måleglas, finpipetter, vials, filtre m.m.
- Kemikalier i p.a. kvalitet til fremstilling af eluent og evt. suppressorvæske
- Natriumklorid, p.a. til kalibrering
- Demineraliseret vand (fra f.eks. "MILLI-Q" anlæg - ledningsevne mindre end ca. 0,05 $\mu\text{S/cm}$)
-

4.2.1.2 Potentiometrisk titrering

- pH-meter med millivolt-udlæsning.
- Sølv-sølvkloridelektrode
- Referenceelektrode
- Burette (mindste inddeling: 0,05 ml) , kolber, måleglas m.m.
- Magnetomrører
- Natriumklorid, p.a. til kalibrering
- Sølvnitratopløsning 0,1 M eller 0,02 M
- Salpetersyre, 7 M
- Evt. hydrogenperoxid, 30 %
- Demineraliseret vand (fra f.eks. "MILLI-Q" anlæg - ledningsevne mindre end 0,05 $\mu\text{S/cm}$)

4.2.2 Hydrogenfluorid

- pH-meter med millivolt-udlæsning.
- Fluorid selektiv elektrode f.eks. ISE25F (Radiometer)
- Referenceelektrode (f.eks. Calomel elektrode).
- Bægerglas i plast, pipetter m.m.
- Natriumfluorid p.a. til kalibrering.
- Kemikalier i p.a. kvalitet til fremstilling af "TISAB"-opløsning (buffer), som anvendes til pH-justering, maskering af evt. interferenser og som sørger for en tilstrækkelig ionstyrke. Kan fremstilles i henhold til DS/ISO 15713:2006 [2] eller DS 218:1975 [7]⁴

⁴ Den væsentlige forskel er at ISO standarden [2] foreskriver natriumcitrat som kompleksbinder, mens DS 218 [7] anvender "CDTA" (1,2-cyclohexandiamino-N,N, N', N'-tetraeddikesyre).

- Demineraliseret vand (fra f.eks. "MILLI-Q" anlæg - ledningsevne mindre end 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

5. Planlægning

Se kap. 8 i Luftvejledningen [3], EN 15259 og ISO 17025 to periodic measurement.

6. Fremgangsmåde

6.1 Prøvetagning

Prøvetagningen gennemføres efter nedenstående procedure:

- Udstyret samles som angivet i standarderne (incl. absorptionsvæske i vaskeflaskerne. Mængden af absorptionsvæske afhænger af den forventede koncentration i gassen og af det valgte udstyrs design). Dødvolumen i sonderør, filterholder, slangeforbindelser m.v. før første vaskeflaske skal minimeres.
- Start opvarmningen af sonderør, filterholder m.v. Indstil temperaturregulatoren således filtreringstemperaturen er mindst 20°C over gassens dugpunkt.
- Spidsen af sonderøret blokeres med en glasprop eller lignende, og pumpen 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. Der skal normalt ikke traverseres ved måling af HCl og HF, såfremt målestedets indretning overholder kravene i Miljøstyrelsens vejledning 2, 2001. Ved afvigelser herfra bør det undersøges, om der er lagdeling. Ved forekomst af dråber i gassen, skal prøvetagningen foretages isokinetisk (metodeblad for støv, MEL-02 [8]).
- Når opvarmningen er slut, startes pumpen. Tidspunktet noteres. Udsugningsflowet justeres til det ønskede.
NOTE: Der anbefales et flow gennem vaskeflaskerne på 2-3 l/min for HCl og 2-6 l/min for HF. Større flow kan anvendes, såfremt en absorptionseffektivitet på 95% overholdes.
- Med jævne mellemrum under prøvetagningen aflæses gasmålerens temperatur, og prøvetagningsflowet kontrolleres (og justeres)
- Efter endt prøvetagning, stoppes pumpen, udstyret demonteres fra kanalen/skorstenen, og gasmålerens visning aflæses og noteres.
- Vaskeflaskerne fjernes fra udstyret, og absorptionsvæsken overføres kvantitativt til en passende størrelse prøveflaske af glas eller polyethylen.
- Prøveflaskerne mærkes entydigt.
- Vaskeflaskerne skylles grundigt med ubrugt absorptionsvæske. Skyllevæsken overføres til prøveflasken.
- Ved flere prøver gentages proceduren.
- Før, mellem eller i umiddelbar forlængelse af prøvetagningen udtages en feltblindprøve, idet udstyret samles inklusiv absorptionsvæske og monteres i kanalen i mindst 5 minutter uden udsugning af prøveluft. Dysen vendes bort fra

strømningsretningen for at undgå kontaminering af blindprøven. Feltblindprøven overføres til prøveflaske og afleveres til analyse på samme måde som de andre prøver.

- Prøvetagningsfilteret skiftes afhængigt af gassens partikelindhold. Dog skal filteret minimum skiftes for hvert målested og for hver måledag.

Standarden for HCl foreskriver at der ved hver prøvning skal udføres en separat analyse af vaskeflaske nr. 2 med henblik på at bestemme vaskeflaskernes absorptionseffektivitet for de aktuelle måleforhold.: Indholdet i prøveflaske 1 (samt sondeskyl frem til filteret) og indholdet i prøveflaske 2 (samt evt. kondensopsamlers indhold), skal overføres til to separate prøveflasker, som analyseres hver for sig. Absorptionseffektiviteten af flaske 1 skal være mindst 95%. I MEL-22 angives det dog, at denne absorptionseffektivitet blot skal bestemmes én gang af det aktuelle laboratorium, samt at der ved alm. præstationskontrol eller QAL2 ikke er nødvendigt at gennemføre separat analyse af flaske nr. 2.

6.2 Analyse

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

6.2.1 Hydrogenklorid

Klorid opsamlet i vaskeflaskerne, analyseres med én af følgende metoder:

6.2.1.1 Ionchromatografi.⁵

1. Ionchromatograf gøres klar og der afventes en passende basislinie stabilitet. Herefter udføres evt. funktionskontrol.
2. Prøvernes volumen opmåles.
3. Efter evt. filtrering overføres prøven herefter til autosamplers vial og analyseres direkte sammen med passende antal kalibreringsstandarder af NaCl i vand (f.eks. i området 0,5- 100 µg/ml), en laboratorieblind samt en kontrolprøve.
4. Klorid identificeres ud fra retentionstiden. Efter check af korrekt integration beregnes indholdet i absorptionsvæskerne på baggrund af kalibreringskurven. Foretages som regel af chromatografisoftwaren selv. Der kontrolleres for mulig interferens fra karbonat (CO₂), som er afhængig af kolonne og eluent.
Hvis prøvens indhold ligger uden for standardrækkens indhold fortyndes prøven med demineraliseret vand til passende indhold er opnået.
5. Indholdet i gasprøven beregnes med følgende formel (alt klorid beregnes som hydrogenklorid):

$$C = \frac{c_a \times v_a \times 1,03}{V \times 1000}$$

⁵ Den anvendte metode er også nærmere beskrevet i DS/EN/ISO 10304-1 eller én af de øvrige i serien.

- C koncentration af HCl i kanal/skorsten ($\text{mg}/\text{m}^3(\text{n,t})$)
 c_a koncentration af klorid i absorptionsvæsken ($\mu\text{g}/\text{ml}$).
 v_a slutvolumen af prøven (ml)
 V volumen af den tørrede opsamlede luftmænde i normstilstand ($\text{m}^3(\text{n,t})$)
 1,03 korrektion for omregning af klorid til hydrogenklorid.

- Indholdet i back-up flasken analyseres og tillægges værdien af første flaske (hvis ikke flaskerne er samlet til én prøve før analyse). Der må maksimalt være 30% af den samlede mængde i back-up flasken.
- Den analytiske detektionsgrænse bør som minimum være 0,1-0,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ afhængig af det anvendte IC-system. Bestemmes ved validering af metode.

6.2.1.2 Potentiometrisk titrering med sølvnitrat

- Prøvernes volumen opmåles.
- Ved risiko for interferens fra sulfid (fra SO_2 i samme afkast) forbehandles prøven ved at tilsætte nogle få dråber 30% hydrogenperoxid inden afmåling af slutvolumen.
- En delprøve afmåles, og overføres til et bægerglas. pH justeres til sur reaktion overfor pH-indikatorpapir med salpetersyre. Herefter tilsættes yderligere 2 ml salpetersyre.
- Der titreres efter én af følgende metoder:
 - Optegn titreringskurve og bestem volumen, hvor kurven har vendetangent (numerisk største hældning)
 - Titrer til kendt fast endepunkt
 - Titrer med fast volumen af titrant, og bestem den volumen, der resulterer i størst stigning i potentialet pr. ml. titrant.
- Hvis prøvens indhold ligger over ca. 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ fortyndes prøven med demineraliseret vand til passende indhold er opnået.
- Indholdet i gasprøven beregnes med følgende formel (alt klorid beregnes som hydrogenklorid):

$$C = \frac{v_a \times (b - b_0) \times C_{\text{Ag}} \times 36,5}{v_d \times V}$$

- C koncentration af HCl i kanal/skorsten ($\text{mg}/\text{m}^3(\text{n,t})$)
 v_a slutvolumen af prøven (ml)
 v_d udtaget delmængde af prøve (ml)
 b forbrugt mænde sølvnitrat (ml)
 b_0 forbrugt mænde sølvnitrat til (evt. lab.) blind (ml)
 C_{Ag} koncentration af sølvnitrat (mol/l).
 36,5 molvægt af HCl
 V volumen af den tørrede opsamlede luftmænde i normstilstand ($\text{m}^3(\text{n,t})$)

7. Der korrigeres med indholdet af back-up flasken, hvis denne ikke er samlet med prøveflasken til én prøve.
8. Den analytiske detektionsgrænse er ca. 1 µg/ml.
Bestemmes ved validering af metode.

Også andre anioner (som for eksempel bromid, iodid og cyanid) vil interferere.
Den valgte metode til minimering af interferens skal beskrives i analyserapporten.

6.2.2 Hydrogenfluorid

1. Udstyret gøres klar og der afventes en passende stabilitet. Herefter udføres evt. funktionskontrol.
2. Slutvolumen af absorptionsvæsken måles ved afmåling i måleglas eller ved vejning i f.eks. forvejede prøveflasker.
3. Der fremstilles en standardrække typisk i intervallet 0,1 - 100 µg/ml
4. Prøverne, standarder, kontrol og blind blandes 1:1 (f.eks. 4 ml : 4 ml) med "buffer" - opløsning i et éngangs plastbæger af passende størrelse og måles med elektroden.
5. Signalet aflæses når denne er stabil, og fluoridkoncentrationen beregnes ud fra kalibreringskurven (typisk i regneark).
6. Prøver med indhold uden for standardrækken fortyndes med vand inden tilsætning af "buffer".
7. Indholdet i gasprøven beregnes med følgende formel (alt fluorid beregnes som hydrogenfluorid):

$$C = \frac{c_a \times v_a \times 1,05}{V \times 1000}$$

- C koncentration af HF i kanal/skorsten (mg/m³(n,t))
c_a koncentration af fluorid i absorptionsvæsken (µg/ml).
v_a slutvolumen af prøven (ml)
V volumen af den tørrede opsamlede luftmænde i normstilstand (m³(n,t))
1,05 korrektion for omregning af fluorid til hydrogenfluorid.

8. Indholdet i back-up flasken adderes (hvis denne ikke er samlet med prøveflasken til én prøve).
9. Den analytiske detektionsgrænse bør som minimum være ca. 0,1 µg/ml (bestemmes ved validering af metode).

7. Kvalitetssikring

7.1 Generelt

For HCl gælder at måleserier betragtes som korrekt gennemført hvis, mængden af HCl opsamlet i vaksflaskerne er:

- 10 gange højere end feltblindværdien (for koncentrationer over 5 mg/m³)
- 5 gange højere end feltblindværdien (for koncentrationer mellem 2 og 5 mg/m³)

Ved koncentrationer under 2 mg/m³, skal feltblindværdien angives sammen med måleresultatet.

7.2 Prøvetagning

En væsentlig del af kvalitetssikringen foregår under prøvetagningen i felten som beskrevet under afsnit 4.

Såfremt front og back-up flaskerne sammenblandes inden analyse, skal absorptions-effektiviteten i den aktuelle matrice være dokumenteret, og redokumenteres med passende mellemrum.

7.3 Analyse

- Ved ionchromatografi: klorid toppen i chromatogrammet skal være adskilt fra øvrige toppe, som f.eks. kunne stamme fra fluorid, klorit, carbonat, nitrit, nitrat, klorat og bromid. Resolutionen til nærmeste top må ikke være under 1,3⁶
- Laboratorieblindprøver medtages for at kontrollere evt. kontaminering under oplagring eller analysen.
- Der udføres dobbeltbestemmelse – dvs. alle prøver analyseres to gange. Afvigelsen imellem dobbeltbestemmelserne bør ikke overstige 10%. Middelværdien anvendes som resultat.
- Der skal anvendes kontrolprøver og føres kontrolkort 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 [6] for beregninger af usikkerheden ved prøvetagning og analyse samt til Annex C i DS/EN 1911, som indeholder et eksempel på en usikkerhedsvurdering.

⁶ For definition af resolution se f.eks. DS/ISO 10304-1 [10] eller DS/ISO 10304-4 [11]

9. Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kapitel 8 i Luftvejledningen [3] samt i DS/ISO 17025 [4].

I rapporten skal der henvises til standarderne [1 og 2]. Enhver afvigelse fra standarder, eller valgfrie operationer, skal angives i rapporten.

Feltblindværdien rapporteres sammen med prøverne..

Rapporten skal altid indeholde en vurdering af usikkerheden på den aktuelle måling.

10. Modifikationer

Det anbefales, at metoden benyttes til prøvetagning over 60 minutter og ikke blot over 30 minutter.

Metoden for HCl er modificeret i henhold til standarden, idet standarden forskriver absorption af HCl rent vand, men da HF og HCl næsten altid måles sammen, er det fundet hensigtsmæssigt at anvende absorptionsvæsken for HF til begge komponenter. Hvis et målefirma af måle- eller analysetekniske årsager ønsker at anvende rent vand til HCl-målinger, vil dette være fuldstændig ifølge standarden, og derfor ikke i modstrid med dette metodeblad.

11. Referencer

- [1] DS/EN 1911: 2010. Stationary source emissions – Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl – Standard reference method.
- [2] DS/ISO 15713: 2006. Stationary source emissions – Sampling and determination of gaseous-fluoride content.
- [3] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- [4] DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriets kompetence.
- [5] DS/ISO/CEN Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). 2000.
- [6] DS/EN ISO 14956. Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty. 1998.
- [7] DS 218: 1975. Vandundersøgelse - Potentiometrisk bestemmelse af fluorid

- [8] Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-02: Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas (www.ref-lab.dk).
- [9] DS 239: 1984. Vandundersøgelse - Chlorid. Potentiometrisk metode.
- [10] DS/ISO 10304-1: 1992. Water quality -- Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using liquid chromatography of ions -- Part 1: Method for water with low contamination
- [11] DS/ISO 10304-4: 1997. Water quality -- Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions - Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination
- [12] DS/EN 15259
- [13] ISO 17025 to periodic measurement.