

Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)

Parameter	Antimon (Sb), Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Cobalt (Co), Kobber (Cu), Bly (Pb), Mangan (Mn), Nikkel (Ni), Thallium (Tl) og Vanadium (V).
Anvendelsesområde	Måling af spormetaller i luftemissioner fra virksomheder.
Metode	Manuel opsamling på filter og i 4,5% HNO ₃ / 1,7% H ₂ O ₂ med efterfølgende analyse ved AAS eller ICP.
Referencer	EN 14385 [1]
År	Revision 3 (revideret 2016, 2014 og 2003) - første udgave 2002.

Indholdsfortegnelse

1.	BRUGERVEJLEDNING TIL MILJØMYNDIGHEDER	2
2.	ANVENDELSESOMRÅDE	3
2.1	Måleområde	4
2.2	Begrænsninger	4
3.	PRINCIP	4
3.1	Prøvetagning	4
3.2	Analyse	6
4.	UDSTYR	6
4.1	Udstyr til prøvetagning	6
4.2	Udstyr til analyse	7
5.	PLANLÆGNING	7
6.	FREMGANGSMÅDE	8
6.1	Prøvetagning	8
6.2	Analyse	9
7.	KVALITETSSIKRING	12
8.	SIKKERHED	13
9.	USIKKERHED	13
10.	RAPPORTERING	13
11.	MODIFIKATIONER	14
12.	REFERENCER	14
13.	SKYLLEPROCEDURE	15
14.	PROCEDURE FOR EFTERVISNING AF ABSORPTIONSEFFEKTIVITET	15

1. Brugervejledning til miljømyndigheder

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 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:

- Målestedets indretning
- Dokumentation for produktionsforhold under målingen
- Anvendt prøvetagningssystem (materiale og temperatur)
- Feltblind
- Interferens
- Isokinetisk udsugning (skal ligge mellem 95% og 115% af korrekt isokinetisk flow ved alle partikelmålinger)
- Antallet af traverspunkter
- 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 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 spormetaller til luften fra afkast med strømmende gasser. Med afkast menes her skorstene, ventilationsafkast eller kanaler, gennem hvilke der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren – for eksempel emissioner fra affaldsforbrændingsanlæg.

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.

2.1 Måleområde

Metodens måleområde er 0,005 mg/m³ til 0,5 mg/m³ for hver enkelt af spormetallerne².

Metoden er valideret på affaldsforbrændingsanlæg og kan anvendes til måling i gasser med følgende sammensætning:

Parameter	Enhed	Min.	Max
Total støv	mg/m ³	0	20
TOC som C	mg/m ³	0	20
HCl	mg/m ³	0	20
HF	mg/m ³	0	2
SO ₂	mg/m ³	0	100
CO	mg/m ³	0	250
NO _x som NO ₂	mg/m ³	0	500
CO ₂	vol.% (tør, aktuel O ₂)	3	15
H ₂ O	vol.% (aktuel O ₂)	10	35
O ₂	vol.% (tør, aktuel)	3	17
Temperatur	°C	60	200

Som en række andre EN-standarder er metoden valideret på affaldsforbrændingsanlæg, som følge af kravene i EU-direktivet for affaldsforbrænding.

Da EN-standarder er den nyeste validerede metode for måling af spormetaller, bør metoden derfor også benyttes til bestemmelse af spormetaller fra andre kilder end affaldsforbrændingsanlæg, selv om gasserne ikke har samme sammensætning og temperatur som vist i ovenstående tabel.

2.2 Begrænsninger

Ingen.

3. Princip

3.1 Prøvetagning

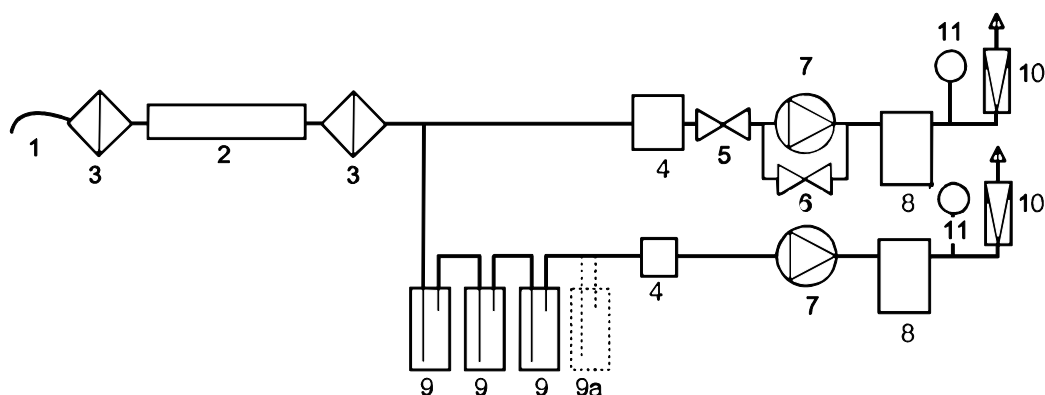
En delgasstrøm udsuges isokinetisk gennem et filter og et i serie med filteret forbundet vaskeflaskesystem. Alle dele af prøvetagningssystemet, der kommer i kontakt med prøvegassen, skal være udført i inerte materialer (det vil sige borosilikat-/kvartsglas, PTFE eller titan) og skal være opvarmet. Filteret kan placeres i kanalen eller udenfor kanalen. Hvis det placeres udenfor kanalen, skal filteret også opvarmes.

Der kan anvendes to forskellige opsætninger af prøvetagningssystemet:

- 1) hvor en hovedstrøm udsuges gennem filteret, hvoraf en delstrøm suges gennem vaskeflaskerne (delstrøm, se figur 1). Eller
- 2) hvor hovedstrømmen også suges gennem vaskeflaskerne (hovedstrøm, se figur 2).

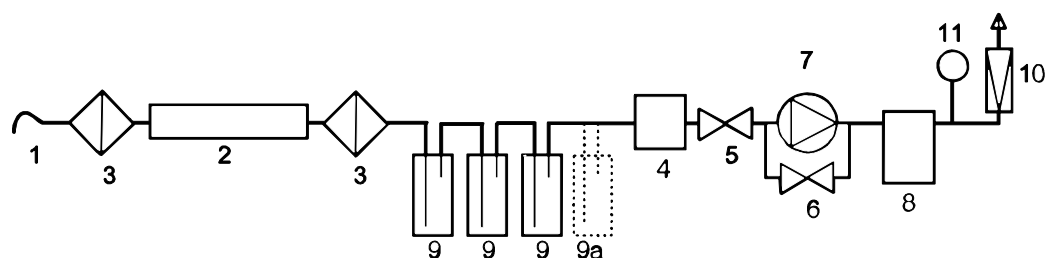
² Enheden mg/m³ udtrykker, med mindre andet er angivet, tørre m³ ved 0°C, 101,325 kPa og omregnet til 11 vol % ilt. Ved måling på andre kilder end affaldsforbrændingsanlæg benyttes den relevante reference iltkoncentration.

Vaskeflaskesystemet består af 3 seriekoblede vaskeflasker indeholdende $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, herefter tørres den udsugede gasprøve.



Figur 1. Eksempel på udstyr, hvor en delstrøm ledes gennem vaskeflaskerne.

- 1) Dyse
- 2) Opvarmet sonderør
- 3) Filter (valgfri placering)
- 4) Tørreenhed
- 5) Ventil til regulering af prøvetagningsflow
- 6) By-pass ventil
- 7) Pumpe
- 8) Gasmåler
- 9) Vaskflasker
- 10) Flowmeter
- 11) Tryk og temperatur måling



Figur 2. Eksempel på udstyr, hvor hovedstrømmen ledes gennem vaskeflaskerne.

- 1) Dyse
- 2) Opvarmet sonderør
- 3) Filter (valgfri placering)
- 4) Tørreenhed
- 5) Ventil til regulering af prøvetagningsflow
- 6) By-pass ventil
- 7) Pumpe
- 8) Gasmåler
- 9) Vaskflasker
- 10) Flowmeter
- 11) Tryk og temperaturmåling

Hver af gasprøverne 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.

De(n) tørre gasmængde(r) bestemmes ved hjælp af de(n) kalibrerede gasmåler(e), som aflæses før og efter hver prøvetagning.

3.2 Analyse

Før analysen oplukkes filter og støv, således at metallerne indeholdt i partiklerne opsamlet på filteret opløses kvantitativt i en væske ved hjælp af en bombeoplukning med HNO₃/HF. Efter oplukningen tilsættes borsyre for at neutralisere den overskydende flussyre.

Absorptionsvæsken kræver en særlig varmebehandling, og der skal dog inden analyse foretages en opmåling af slutvolumen af opløsningen.

Analysen kan foretages enten på filter og absorptionsvæske samlet eller separat.

Analysen for metallerne gennemføres ved hjælp af ICP-MS, ICP-OES eller AAS (flamme og grafitovnsteknik).

4. Udstyr

4.1 Udstyr til prøvetagning

- Opvarmet sonderør af inert materiale (glas, PTFE eller titan). Alle dele til vaskeflaskerne, det vil sige eventuelt eksternt filter og T-stykke ved side-stream, skal være opvarmet. Det er ikke tilladt at nøjes med isolering, ekstra varme skal tilføres.
- Opvarmet filterholder i direkte forlængelse af sonderøret, placeret enten inde i kanalen, eller uden for kanalen. Dyse og indløb i filterholder skal være udformet som til støvmåling (se MEL-02 [6]).
- Filteret skal være planfilter af glasfiber, kvartsfiber eller PTFE. Til hver måleserie skal der anvendes filtre fra samme produktionsbatch.
- 3 vaskeflasker (med gastæt samling) med en indsats med sintret glasfilter til stor kontakt mellem gas og væske. Forskellige modeller af vaskeflasker er mulig. Det skal dog mindst én gang hvert 5. år dokumenteres, for hver (type) vaskeflaske, at indholdet i sidste vaskeflaske er mindre end 20% af den totale mængde af metal. Procedure for teste af effektivitet kan ses i afsnit 14
- Dråbefang (valgfrit) efter sidste vaskeflaske, og opbygget som den, men uden glasfilter.
- Tørreenhed der fjerner vanddamp, inden gassen ledes til pumpe m.v.
- Varmekappe eller lignende og temperaturregulator til opvarmning af sonderøret op til den krævede temperatur.
- Gastæt(te) pumpe(r) der kan udsuge den nødvendige mængde prøvegas i hele prøveperioden.
- Flowmeter/rotameter til kontrol af udsugningshastigheden.
- Reguleringsventil (nåleventil, by-pass ventil eller lignende) der kan justere udsugningshastigheden til isokinetisk prøvetagning.
- Gasmåler (-målere), til tør gas, der kan bestemme den nødvendige 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 inert materiale, det vil sige glas, PTFE eller titan.

- Termometer.
- Barometer.

Absorptionsvæsken fremstilles som følger:

4,5% HNO₃/1,7% H₂O₂:

Opløs forsigtigt 50 ml HNO₃ 65 w% i 700 ml dobbelt destilleret vand. Tilsæt 50 ml H₂O₂ 30 w%. Fortynd med dobbeltdestilleret vand til 1000 ml. H₂O₂ har tendens til at dekomponere med tiden, og opløsningen bør derfor anvendes så hurtigt som muligt efter fremstillingen.

4.2 Udstyr til analyse

- ICP-MS, ICP-OES eller grafitovn AAS
- Mikrobølgeovn eller varmeplade
- Dispensere/pipetter
- Målekolber
- Plastkolber
- plastflasker
- Teflon bomber til mikrobølgeovn
- Engangsprøveglas til ICP

Rengøring: Brugsudstyr (glasudstyr, absorptionsflasker samt opbevaringsbeholdere) rengøres i 25 w% salpetersyre ved opbevaring af udstyret i syren mindst 24 timer. Skyl efterfølgende med demineraliseret vand grundigt, og tør udstyret i ovn ved 110°C.

5. Planlægning

Se kap. 8 i Luftvejledningen [2].

6. Fremgangsmåde

6.1 Prøvetagning

Prøvetagningen gennemføres efter nedenstående procedure:

1. Udstyret samles som angivet i standarden. Forbindelsen mellem sonderør og første vaskeflaske (for eksempel slanger) skal være så korte som muligt og må ikke være længere end 1 meter. Der tillades meget begrænset brug af silikone-slanger, for eksempel som samling mellem vaskeflasker.
2. Start opvarmningen af sonderør, filterholder m.v. Indstil temperaturregulatoren således, at den udsugede gas opvarmes til en temperatur mindst 20°C over gas-sens temperatur eller 20°C over dugpunktet. Den højeste temperatur vælges.
3. 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 standset³. BEMÆRK: Vær forsigtig når blokeringen af sonderøret fjernes.
4. Gasmålerens(nes) visning aflæses og noteres.
5. Udstyret placeres i kanalen/skorstenen. Når opvarmningen er slut, startes pumpen. Tidspunktet noteres. Udsugningsflowet justeres til det ønskede.
6. Der skal traverseres ved måling af spormetaller, og procedurerne for isokinetisk prøvetagning, som beskrevet i MEL-02 [6], skal følges.
 - a. *NOTE. Hvis der anvendes udstyr, hvor prøvegassen deles, skal der tages højde for gasflowet gennem vaskeflaskerne ved indstillingen af den isokinetiske prøvetagning.*
7. Med jævne mellemrum under prøvetagningen aflæses gasmålertemperaturen, og prøvetagningsflowet kontrolleres (og justeres).
8. Efter endt prøvetagning stoppes pumpen, udstyret demonteres fra kanalen/skorstenen og gasmålerens(nes) visning aflæses og noteres.
9. Vaskeflaskerne fjernes fra udstyret, og absorptionsvæsken overføres kvantitativt til en prøveflaske af glas eller polyethylen. Prøveflaskerne mærkes entydigt.
10. Prøvetagningsfilteret overføres til en entydigt mærket transportbeholder. Sikringen af prøverne foretages under arbejdsforhold, hvor risikoen for kontaminering af prøverne er minimal.
 - a. *NOTE. Hvis et tilstrækkeligt antal af filterholdere er tilgængeligt, anbefales det, at filtrene monteres i holderne på laboratoriet. Samme procedure anbefales for vaskeflaskerne.*
11. Efter hver prøve (evt. prøveserie) renses indersiden af udstyr placeret før filter med absorptionsvæske. Væsken opsamles, mærkes og analyseres.⁴ Skylleprocedure kan findes i afsnit 13.
12. Ved flere prøver startes ved punkt 1 igen.
13. For hver måleserie udtages en blindprøve. Dette gøres ved at følge ovenstående procedurer, dog skal der ikke suges gas ud gennem udstyret.

³ Andre brugbare metoder til kontrol for lækage er beskrevet i standarden [1]. Denne metode er fastholdt, således der er overensstemmelse med tidligere metodeblade.

⁴ Gennemføres kun når det vurderes kritisk for resultatet. Det vurderes on-site om der er afsat støv/partikler på den indvendige overflade. Hvis det vurderes at der ikke er afsat støv/partikler i sonderøret kan skylning undlades. Skylning af dysen kan undlades for at undgå kontaminering fra ydersiden.

6.2 Analyse

6.2.1 Oplukning af filtre

Prøvetagningsfiltrene lukkes op i en lukket beholder (bombe) med en blanding af HNO_3 og HF, ved højt tryk og temperatur. Som afslutning på oplukningen tilsættes borsyre for at kompleksbinde overskydende fluorider, og samtidig opløse eventuelle uopløselige fluorider.

Metoden er givet for planfiltre på ca. 100 mg, med en opsamlet støvmængde på maksimalt 10 mg. Ved betydende afvigelser fra disse værdier skal de anvendte mængder af syrer ændres proportionalt.

6.2.1.1 Generel procedure

1. Filteret overføres til bomben (i PTFE). En plastikovertrukket pincet skal anvendes, og det kan være nødvendigt at folde filteret en eller flere gange.
2. Filtertransportæsken/beholderen skylles med 1,5 ml konc. HNO_3 , der overføres til bomben.
3. Yderligere 1,5 ml konc. HNO_3 tilsættes bomben.
4. Tilsæt 2,0 ml konc. HF.
5. Efter tilsætningen skal prøven stå og ryge af i stinkskab. Efter kort henstand i stinkskab lukkes bomberne og sættes i mikrobølgeovn. Saml bomben efter leverandørens anvisninger.

6.2.1.2 Varmeskab eller varmeplade

1. Den lukkede bombe opvarmes til 160°C i mindst 8 timer.
2. Efter afkøling tilsættes 20 ml vand og 20 ml 5 vægt% (mættet) H_3BO_3 .
3. Bomben varmes op til 150°C i 2 timer.
4. Efter afkøling overføres bombens indhold kvantitativt til en 100 ml målekolbe.
5. Bombens skylles indvendigt flere gange med vand, der overføres til kolben. Der fyldes op til 100 ml mærket med vand.
6. Overfør indholdet til en opbevaringsbeholder (valgfri).

6.2.1.3 Mikrobølgeovn.

Flere metoder kan bruges, og denne metode beskriver de mindste krav, der stilles for at sikre en fuldstændig oplukning. Kravene er baseret på en bombe i mikroovnen. Hvis 2 eller flere lukkes op samtidig i samme ovn, skal procedurerne ændres i overensstemmelse med leverandørens anvisninger.

1. Bomben placeres i ovnen, hvis indstilling skal sikre følgende minimumskrav:

Mindste kraft (power) brugt (i en hver del af programmet)	200 W
Minimumstid (eksklusiv tid uden opvarmning)	20 min.
Mindste gennemsnitlige kraft (power) (tidsvægtet)	300 W
Mindste energi produceret totalt af ovnen	500 kJ

2. Efter afkøling tilsættes 20 ml vand og 20 ml 5 vægt% (mættet) H_3BO_3 , og bomben opvarmes igen.
3. Efter afkøling overføres bombens indhold kvantitativt til en 100 ml målekolbe.

4. Bomben skylles indvendigt flere gange med vand, der overføres til kolben. Der fyldes op til 100 ml mærket med vand.
5. Overfør indholdet til en opbevaringsbeholder (valgfri).

Filtrene er nu klar til analyse.

6.2.2 Forbehandling af skyllevæske

Skyllevæsken kan indeholde partikler, og skal derfor oplukkes efter følgende procedure:

1. Kontroller at pH er 2 eller lavere. Hvis ikke justeres til $\text{pH} = 2$ med HNO_3 .
2. Overfør skyllevæsken kvantitativt til målebæger ved hjælp af vand, og dæk bægert med et urglas.
3. Reducer volumenet til ca. 20 ml ved opvarmning på varmeplade ved en temperatur lige under kogepunktet.
4. Luk skyllevæsken op med HNO_3 og HF efter ovenstående procedure.

6.2.3 Analyse med grafitovns AAS

Leverandørens instruktioner for det enkelte instrument skal følges. Sensitivitet, detektionsgrænse, præcision, range og interferenser skal undersøges og fastlægges for hver enkelt parameter.

Vælg enten en hul-katode lampe (HCl-lampe) eller en EDL-lampe.

Vælg en passende bølgelængde og spaltebredde. Da der kan være (små) forskelle i de enkelte apparaters optimale bølgelængder, bør producentens anbefalede bølgelængder anvendes⁵. Optimering af apparat og isætning af lampe sker i henhold til leverandørens vejledning.

Der foreligger fra leverandørens side ligeledes metoder for de enkelte metaller med angivelse af hvilken modifier, der evt. bør anvendes.

Ligeledes er tørre-, forasknings- samt atomiseringstemperaturer som oftest angivet.

Vælg et passende grafitrør. Pyrolytisk coatede grafitrør med L'Vov platform bør bruges så meget som muligt. I specielle tilfælde kan rør uden platform bruges. Ikke coatede grafit-rør må aldrig bruges.

⁵ I standarden [1] anbefales bølgelængder. Disse er imidlertid åbentlyst forkerte, hvorfor producentens anbefalinger bør følges.

6.2.4 Analyse med ICP

Leverandørens instruktioner for det enkelte instrument skal følges. Sensitivitet, detektionsgrænse, præcision, range og interferenser skal undersøges og fastlægges for hver enkelt parameter.

Da der kan være (små) forskelle i de enkelte apparaters optimale bølgelængder, bør producentens anbefalede bølgelængder anvendes⁶.

Instrumentet kalibreres med en blanding af standardopløsninger, så der opnås en typisk sammensætning af kalibreringsopløsningen. Umiddelbart inden der gennemføres analyser af udtagne prøver, analyseres en funktionskontrolopløsning med kendt koncentration. Hvis den målte koncentration afviger mere end 5% fra den forventede værdi, eller ligger udenfor kontrolgrænserne, skal instrumentet justeres i henhold til leverandørens anvisninger. Funktionskontrolopløsningen skal som minimum analyseres for hver 10. prøve.

Der analyseres altid ved mindst 2 forskellige bølgelængder.

Prøverne kan fortyndes i samme matrix som kalibreringsopløsningernes. Hvis koncentrationen af metal overstiger den stærkeste standard, laves yderligere en fortynding.

Efter analysen gennemses alle spektre for interferens, og data kan herefter f. eks. eksporteres til regneark.

Genfindning undersøges på en prøve pr. serie, d.v.s. at der tilsættes en kendt mængde standard til en prøve. Resultaterne korrigeres for genfindingen.

6.2.5 Beregninger

$$RF = \frac{H_{st}}{C_{st}}$$

$$\mu\text{g} - \text{total} = \frac{(H_{pr} - H_{blind}) \cdot ff \cdot vol_{slut}}{RF}$$

⁶ I standarden [1] anbefales bølgelængder. Disse er imidlertid åbentlyst forkerte, hvorfor producentens anbefalinger bør følges.

Skal resultaterne korrigeres for genfinding anvendes følgende formel:

$$\mu\text{g}(\text{total, korrigeret}) = \frac{\mu\text{g}(\text{total})}{\text{GF}}$$

hvor

RF	=	responsfaktor, gennemsnitlig
H _{st}	=	intensitet af standard
C _{st}	=	koncentration af standard (mg/l)
H _{pr}	=	intensitet af prøve
H _{blind}	=	intensitet af blind
ff	=	fortyndingsfaktor
vol _{slut}	=	totalvolumen af opsamlingsvæske eller filterekstrakt(ml)
GF	=	genfinding i % / 100

6.2.6 Detektionsgrænser

Detektionsgrænser bør højst udgøre 10% af grænseværdierne (vilkår).
Detektionsgrænsen er naturligvis forskellig fra metal til metal og fra teknik til teknik, men udgør for opsamlingsvæsker typisk 0,001 – 0,02 mg/liter og for filtre typisk 0,1 – 6 µg.

7. Kvalitetssikring

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

Der skal udføres regelmæssig funktionskontrol af prøvetagnings- og analyseudstyret, og der skal være opstillet acceptkriterier for de valgte kontrolparamere.

Der skal anvendes kontrolprøver og kontrolkort til overvågning af, om analysemetoden er i statistisk kontrol. F.eks. medtages en egnet kontrolprøve, som behandles som filtre, og analyseres for samme metaller som prøverne.

Korrelationskoefficienten for kal. kurve bør være bedre end 98%.

Der skal anvendes kalibreringsstandarder med størst mulig sporbarhed.

Laboratoriet bør deltage i relevante interlaboratorieundersøgelser.

Gasmåler, flowmeter og analyseudstyr kalibreres i henhold til det udførende laboratoriums akkreditering.

Opsamlingseffektiviteten for de enkelte metaller bestemmes mindst én gang hvert femte år.

Der anvendes analyserede syrer fra Merck eller lignende af samme kvalitet.

8. Sikkerhed

Opsamlingsvæskerne er ætsende, og kontakt med hud og slimhinder skal undgås. Anvendelse af beskyttelsehandsker anbefales.

Destruktionen udvikler nitrøse gasser og skal foregå i stinkskab.

Flussyre er giftig og stærkt ætsende. Benyt specialhandsker (Neoprenhandsker eller Dermatril), sikkerhedsbriller, forklæde og syrefast kittel under arbejdet. Kontroller før arbejdet, at der ikke er huller i handsker eller forklæde. Hvis dette er tilfælde, eller hvis der senere observeres huller eller spild, kasseres disse omgående. Ved spild på gulve eller i stinkskab påføres en rigelig mængde af hydratkalk på området. Der må ikke arbejdes med flussyre uden forudgående grundig læsning af brugsanvisning.

Pipettespidser, brugte servietter og andet affald lægges i borsyre for at neutralisere flussyre.

9. 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.

10. Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kapitel 8 i Luftvejledningen [2] samt i ISO 17025 [3].

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

11. Modifikationer

Metoden til kontrol af lækage er anderledes end beskrevet i standarden [1]. Det er valgt at fastholde metoden fra tidligere metodeblade.

Standarden foreskriver, at udstyret renses mellem hver prøve med 25% HNO₃. Referencelaboratoriet har vurderet [7], at det er sikkerhedsmæssigt uansvarligt at håndtere en så stærk syre i felten, og at det er tilstrækkeligt at anvende absorptionsvæske til at rense udstyret med i felten. Metoden er endvidere modificeret således, at rensning af udstyret i felten og analyse af rens væsken kun bør gennemføres, hvor det vurderes kritisk for resultatet.

Standarden er lidt uklar, men kan godt tolkes således at vaskeflaskernes effektivitet skal testes ved hver prøve ved at analysere tredje vaskeflaske for sig selv og rapportere resultatet af testen for hver prøve. Referencelaboratoriet har undersøgt behovet for at undersøge effektiviteten af vaskeflaskerne [7] og konkluderet at det er tilstrækkeligt at undersøge effektiviteten én gang hvert 5. år samt ved væsentlige ændringer i udstyret (vaskeflaskerne).

12. Referencer

- [1] EN 14385. Stationary source emissions - Determination of the total emission of specific elements.
- [2] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- [3] DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriets 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).
- [7] Referencelaboratoriets rapport nr. 80 fra 2016: Tungmetalmålinger – Afprøvning af skyllemetode og bestemmelse af absorptinseffektivitet.

13. Skylleprocedure

1. Dyse afmonteres og sonderør lukkes med prop i indløbsende (hvis det er muligt at skylle dysen uden risiko for kontaminering kan dette gøres).
2. Filterindløbsskål kan anvendes som tragt. 20 ml absorptionsopløsning hældes i sonderør.
3. Sonderør lukkes med prop i filter-ende.
4. Røret vendes 3 gange således, at hele den indvendige overflade vædes med absorptionsopløsning.
5. Skyllevæsken hældes ned til absorptionsopløsningen til 1. vaskeflaske (alternativt samles skyllevæsken i separat beholder og analyseres separat). Ved split flow må væsken ikke hældes sammen med 1. vaskeflaske og skal analyseres separat. På laboratoriet kan man evt. udtage en delprøve af skyllevæsken og sammenhælde den med 1 vaskeflaske. Delprøven skal være samme andel som vaskeflaskernes prøveluftmængde i forhold til total prøveluftmængde gennem filter og sonde.

Skylning af sonderør udføres kun såfremt det vurderes on-site, at der er afsat støv/partikler incl. Tungmetaller på den indvendige overflade. Såfremt det vurderes, at der ikke er afsat støv/partikler i sonderør, er det ikke nødvendigt at skylle sonderøret. Dysen indgår ikke i skylleproceduren, da det er teknisk vanskeligt at skylle dysen uden at kontaminere skyllevæsken med støv/partikler fra den udvendige side af dysen.

14. Procedure for eftervisning af absorptionseffektivitet

1 gang hvert femte år identificeres et anlæg/virksomhed med målelige støvkoncentrationer ($> 5 \text{ mg/m}^3(\text{n,t})$) samt forventet indhold af tungmetaller med koncentrationer større end detektionsgrænsen målt som sum af de 9 metaller (As+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+V) hhv. 2 metaller (Cd+Tl).

Der foretages normal prøvetagning for tungmetaller med 3 serieforbundne vaskeflasker med absorptionsopløsning. Udsugningstiden afpasses således, at det forventede indhold af tungmetaller vil være over detektionsgrænsen.

Sidste vaskeflaske analyseres separat og resultaterne behandles iht. MEL-22 vedr. håndtering af koncentrationer under detektionsgrænsen.

Der kontrolleres for sum af 9 metaller (As+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+V), 2 metaller (Cd+Tl) samt 4 metaller (forekommer i visse miljøgodkendelser) (As+Cd+Ni+Cr) at indholdet i 3. vaskeflaske er $< 20 \%$ af totalopsamlet i hele prøvetagningssystemet (sonderør + filter + alle vaskeflasker).

Andelen af metal opsamlet i 3. vaskeflaske:

$$\text{Andel i 3.VF} = \frac{3.VF}{\text{filter} + \text{sonderør} + 1.VF + 2.VF + 3.VF} \cdot 100 \%$$

Resultatet af kontrollen opbevares/arkiveres og udleveres efter ønske fra tilsynsmyndighederne etc.

Såfremt indholdet i 3 vaskeflaske > 20% af total opsamlet skal man udføre kontrol på de næste 10 målinger for tungmetaller og arkivere resultaterne. Såfremt alle de 10 kontroller opfylder acceptvilkåret kan man gå over til kontrol hvert femte år. Såfremt 1 af de 10 kontroller ikke overholder acceptvilkåret skal man udføre 10 nye kontroller etc.