

Bestemmelse af koncentrationer af kviksølv i strømmende gas (manuel opsamling ved hjælp af filter og vaskeflasker)

Parameter	Kviksølv (Hg)
Anvendelsesområde	Måling af gasformig og partikelbundet kviksølv i luftemissioner fra virksomheder
Metode	Manuel opsamling på filter og i 2% KMnO_4 / 10% H_2SO_4 eller 4% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / 20% HNO_3 (Hg) med efterfølgende analyse ved flammeløst atomabsorption
Reference	EN 13.211 [1]
År	Revision 2 (revideret 2003 og 2007) - første udgave 2002

1. Indholdsfortegnelse

1.	INDHOLDSFORTEGNELSE.....	1
2.	BRUGERVEJLEDNING FOR MILJØMYNDIGHEDER	2
3.	ANVENDELSESOMRÅDE	3
3.1	Måleområde	3
3.2	Målinger i afkast fra krematorieovne.....	4
3.3	Begrænsninger	4
4.	PRINCIP.....	4
4.1	Prøvetagning	4
4.2	Analyse.....	6
5.	UDSTYR.....	6
5.1	Udstyr til prøvetagning	6
5.2	Udstyr til analyse.....	7
6.	PLANLÆGNING.....	8
7.	FREMGANGSMÅDE	8
7.1	Prøvetagningen.....	8
7.2	Analyse.....	9
8.	KVALITETSSIKRING	12
9.	SIKKERHED	12
10.	USIKKERHED.....	13
11.	RAPPORTERING.....	13
12.	MODIFIKATIONER.....	13
13.	REFERENCER	13

2. Brugervejledning for 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 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. Metodelite 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 prøvetagnings system (materiale og temperatur)
- Feltblind
- Interferens
- Isokinetisk udsugning (skal ligge mellem 95% og 115% af korrekt isokinetisk flow ved alle partikelmålinger)
- Antallet af traverspunkter
- Laboratorieblind

Det er krævet i ISO 17025 [3], som laboratorierne akkrediteres efter, at laboratorierne beregner usikkerheden på målingerne^I. 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.

3. Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af emissioner af kviksølv 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.

3.1 Måleområde

Metodens måleområde er 0,001 mg/m³ til 0,5 mg/m³^{II}.

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	10
HCl	mg/m ³	0	50
HF	mg/m ³	0	10
SO ₂	mg/m ³	0	250
CO	mg/m ³	0	250

^I 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.

^{II} 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.

NO _x som NO ₂	mg/m ³	0	500
CO ₂	vol.% (tør, aktuel O ₂)	0	15
H ₂ O	vol.% (aktuel O ₂)	10	25
O ₂	vol.% (tør, aktuel)	8	15
Temperatur	°C	60	140

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 Hg, bør metoden derfor også benyttes til bestemmelse af Hg fra andre kilder end affaldsforbrændingsanlæg, selv om gasserne ikke har samme sammensætning og temperatur som vist i ovenstående tabel.

3.2 Målinger i afkast fra krematorieovne

Den samlede emission af Hg fra kremeringer kommer i løbet af få minutter, 10-15 min. efter kisten er sat ind i ovnen. Det er derfor afgørende for korrekt Hg prøvetagning, at prøvetagningen sker flowproportional (isokinetisk). I samme periode er det stærkt varierende flow over kremeringsforløbet højest. Erfaringer viser at hovedparten af det opsamlede Hg fra krematorieovne er på gasform og vil passere prøvetagningsfilteret og opsamles i vaskeflaskerne. Laboratorier, der anvender splitflowmetoden, hvor en delstrøm ledes gennem vaskeflaskerne (se figur 1) vil begå en alvorlig fejl, hvis flowet i delstrømmen holdes konstant under målingerne, hvilket er normal praksis. I forbindelse med et projekt for Miljøstyrelsen er der både teoretisk og ved praktiske målinger redegjort for denne fejl, der kan underestimere Hg-emissionen med en faktor 2.

Splitflowmetoden kan godt anvendes ved Hg-målinger på krematorieovne, men delstrømmen gennem vaskeflaskerne skal udtages ved flowproportional udsugning på samme måde som hovedstrømmen reguleres til isokinetisk prøvetagning.

Den alternative metode (figur 2), hvor hovedstrømmen suges gennem vaskeflaskerne kan benyttes uden modifikationer, men det understreges at korrekt tidsmæssig isokinetisk prøveudtagning er ekstremt vigtigt, idet denne metode modificeret til konstant prøvetagningsflow (ikke isokinetisk prøvetagning), også vil give ovennævnte fejl.

3.3 Begrænsninger

Iod, nikkel, sølv og organisk bundet Hg kan ved høje koncentrationer medføre interferens, og specielle forholdsregler skal tages ved analysen.

4. Princip

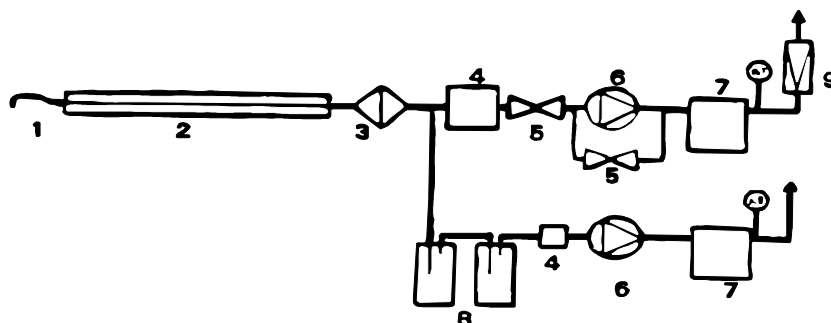
4.1 Prøvetagning

En delgasstrøm udsuges isokinetisk (visse undtagelser gives, se afsnit 4 punkt 6) gennem et filter og et i serie med filteret forbundet vaskeflaskesystem. Alle dele af prøvetagnings-systemet, der kommer i kontakt med prøvegassen, skal være udført i inerte materialer (det vil sige borosilikat-/kvartsglas, PTFE eller titan), og være opvarmet. Filteret kan placeres

i kanalen eller udenfor kanalen. Hvis det placeres udenfor kanalen, skal filteret også opvarmes.

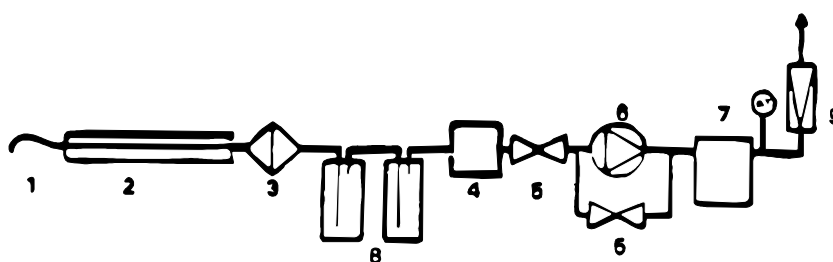
Der kan anvendes to forskellige opsætninger af prøvetagningssystemet:

- 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).



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

1. Dyse
2. Opvarmet sonderør
3. Filter
4. Tørreenhed
5. Ventil til kontrol af prøvetagningsflow
6. Pumpe
7. Gasmåler
8. Vaskeflasker
9. Flowmeter



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

1. Dyse
2. Opvarmet sonderør
3. Filter
4. Tørreenhed
5. Ventil til kontrol af prøvetagningsflow
6. Pumpe
7. Gasmåler
8. Vaskeflasker
9. Flowmeter

Vaskeflaskesystemet består af 2 seriekoblede med KMnO_4 / H_2SO_4 eller $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / HNO_3 . Herefter tørres den udsugede gasprøve.

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).

4.2 Analyse

Før analysen oplukkes filteret, således at kviksølv indeholdt i partiklerne opsamlet på filteret, opløses kvantitativt i en væske, der analyseres. Der anvendes en bombeoplukning med HNO_3/HF (se metodeblad MEL 08a [7]).

Absorptionsvæske i plastbeholdere opbevares inden reduktion på køl ($< 6^\circ\text{C}$).

Før analysen forbehandles de eksponerede absorptionsvæsker til bestemmelse af kviksølv som følger:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{HNO}_3$:

Mængden af absorptionsvæske bestemmes (vægt eller volumen). En delprøve udtages, tilsættes reduktionsmiddel, og analyseres umiddelbart herefter.

$\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$:

Reduktion med hydroxylammoniumchlorid indtil al KMnO_4 og brunsten er fjernet. Mængden af absorptionsvæske bestemmes (vægt eller volumen).

Analysen kan foretages enten på filter og absorptionsvæske hver for sig, eller samlet.

Analysen for kviksølv gennemføres ved brug af SnCl_2 eller NaBH_4 som reduktionsmidler, og som beskrevet i EN 1483 [8] (det vil sige flammeløs atomabsorption).

Prøver skal analyseres senest 14 dage efter eksponering.

5. Udstyr

5.1 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, så ekstra varme skal tilføres.
- Opvarmet filterholder i direkte forlængelse af sonderøret, placeret enten inde i kanalen eller udenfor kanalen. Dyse og indløb i filterholder skal være udformet som til støvmåling (se MEL-02 [9]).

- Filteret skal være planfilter af glasfiber, kvartsfiber eller PTFE. Der kan også anvendes uld eller ”timbles”. Til hver måleserie skal der anvendes filtre fra samme produktionsbatch.
- 2 vaskeflasker (med gastæt samling) med en indsats med sintret glasfilter. Forskellige modeller af vaskeflasker er mulige. Det skal dog dokumenteres, for hver (type) vaskeflaske, at indholdet i sidste vaskeflaske skal være mindre end 5% af det totale mængde Hg, eller mindre end $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (største værdi vælges).
- 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.

Absorptionsvæskerne fremstilles som følger:

2% KMnO_4 /10% H_2SO_4 :

Opløs forsigtigt 60 ml svovlsyre 95-97 w% i 800 ml destilleret vand. Tilsæt 22 g KMnO_4 under omrøring til dette er opløst. Tilsæt 2 ml HCl (1 mol/l), og fyld op til 1000 ml.

4% $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ / 20% HNO_3 :

Opløs forsigtigt 250 ml 65% m/m HNO_3 i 700 ml destilleret vand. Tilsæt 46 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ under omrøring til dette er opløst. Fyld op til 1000 ml.

5.2 Udstyr til analyse

1. AA spektrofotometer med gaskuvette (kvarts eller borsilikat) samt tilhørende pumpe, flowmåler, reaktionsbeholder o.l.
2. Fuldpipetter
3. Målekolber
4. Plastflasker
5. Måleglas

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.

6. Planlægning

Se kap. 8 i Luftvejledningen [2].

7. Fremgangsmåde

7.1 Prøvetagningen

1. Udstyret samles som angivet i standarden og skitseret i figur 1 eller 2. 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 silikoneslanger, for eksempel som samling mellem vaskeflasker.
2. Start opvarmningen af sonderør, filterholder m.v. Indstil temperaturregulatoren således den udsugede gas opvarmes til en temperatur mindst 20°C over gassens temperatur eller 20°C over dugpunktet. Den højeste temperatur vælges. Bruges titan ved måling af Hg, skal temperaturen holdes over 180°C.
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 etableres et undertryk på ca. 300 mbar, der skal kunne holdes i ca. 10 sekunder, efter at pumpen er standset^{III}.
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 målingen, og procedurerne beskrevet i MEL-02 [9] 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.*
 - b. *NOTE. Hvis tidligere målinger har vist, at indholdet af Hg på filteret er mindre end 1µg/m³ for en måling, behøver gasformigt Hg ikke måles isokinetisk.*
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. Skal

^{III} Andre brugbare metoder til kontrol for lækage er beskrevet i referencerne. Denne metode er fastholdt, således der er overensstemmelse med tidligere metodeblade.

absorptionseffektiviteten bestemmes, holdes indholdet i vaskeflaskerne adskilt fra hinanden.

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 og demonteres i holderne på laboratoriet. Samme procedure anbefales for vaskeflaskerne.*
11. Efter hver prøve skylles forbindelsesstykket mellem sonderør og første vaskeflaske med H_2O_2 eller hydroxylammoniumchloridopløsning (når KMnO_4 bruges som absorptionsvæske) eller med HNO_3 , når $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bruges som absorptionsvæske.
12. Ved flere prøver startes ved punkt 1 igen.
13. Efter hver måleserie (kanal eller skorsten) eller hver måledag renses sonde, sonderør m.v. med HNO_3 og vand. Prøven opsamles, mærkes og analyseres^{IV}. Skyl igen med acetone og lad udstyret tørre.
14. For hver måleserie udtages en blindprøve. Dette gøres ved at følge ovenstående procedurer, dog skal der ikke suges gas ud gennem udstyret.

7.2 Analyse

Standarden [1] foreskriver analyse efter EN 1483 [8], som er en manuel metode. Den metode kan erstattes af flow injection analyse. Begge metoder er beskrevet i afsnit 6.2.3.

7.2.1 Oplukning af filtre.

Filtre kan lukkes op efter en af følgende metoder:

1. kaliumpermanganat og opvarmning (eventuelt brug af ultralydsbad)
2. salpetersyre og autoklave
3. salpetersyre/saltsyre og mikrobølgeovn

Det vurderes, at oplukningen for de øvrige metaller (se MEL 08a [7]) også vil kunne anvendes til kviksølv, og vil give samme resultater, som metoden beskrevet i EN 1483 [8].

DS 259 [6] vil også kunne anvendes til kviksølv, hvis det ved hjælp af reference-materialer kan bevises, at der ikke mistes noget Hg ved oplukningen.

7.2.2 Forbehandling af absorptionsvæsker.

A: $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$:

Der tilsættes hydroxylammoniumchlorid (10% w/v) direkte til plastflasken, og der omrystes forsigtigt med låg.

Hvis opløsningen ikke er blevet klar efter 30 min., kan der tilsættes yderligere et par ml hydroxylammoniumchlorid-opløsning. Det sikres, at al overskydende KMnO_4 , og eventuelt dannet brunsten, er fjernet. Der udvises forsigtighed, således at gasformigt kviksølv (Hg^0) ikke fordamper fra prøvebeholderen.

^{IV} Gennemføres kun når det vurderes kritisk for resultatet.

Ovenstående procedure gennemføres tilsvarende med feltblind og laboratorieblind.

Den samlede mængde absorptionsvæske bestemmes (vægt eller volumen).

Prøverne analyseres umiddelbart efter reduktion.

B: $K_2Cr_2O_7/HNO_3$

Mængden af absorptionsvæske bestemmes (vægt eller volumen). En delprøve udtages.

Der tilsættes tilstrækkeligt reduktionsmiddel, og analyseres umiddelbart herefter. Der udvises forsigtighed, således at gasformigt kviksølv (Hg) ikke fordamper fra prøvebeholderen.

7.2.3 Analyse.

Analysen for Hg gennemføres ved brug af tin(II)chlorid ($SnCl_2$) eller natrium tetrahydroborat ($NaBH_4$) som reduktionsmidler. Indholdet af kviksølv detekteres (som beskrevet i EN 1483 [8]) ved hjælp af flammeløs atomabsorption ved 253,7 nm.

Der fremstilles passende kalibreringsopløsninger (friskfremstilles). Der fremstilles typisk en kalibreringsrække med koncentrationerne 0, 5, 10 og 30 $\mu g/liter$.

A. Manuel procedure ved brug af tin(II)chlorid:

Instrumentet samles og indstilles som beskrevet af leverandøren.

Overfør den forbehandlede væske til reaktionskolben, og tilslut denne til instrumentet.

Tilsæt 2 ml tin(II)chlorid [5 g $SnCl_2 \cdot 2 H_2O$ i 100 ml] for hver 100 ml analyseopløsning (mængden af reduktionsmiddel ændres i forhold til aktuell analyseopløsning, dog maksimum 5 ml).

I et lukket system cirkuleres luften, indtil en stabil absorbans nås.

I et åbent system luftes systemet med en kviksølvfri gas, og tophøjden eller toparealet bestemmes (den sidste metode er at foretrække).

Standarder og blindprøver analyseres på tilsvarende vis.

Iodid ioner i koncentrationer over 0,1 mg/l kan interferere ved at danne kviksølv-omplekser. Ikke alle uorganiske kviksølvforbindelser kan reduceres fuldstændigt af tin(II)chlorid.

B. Manuel procedure ved brug af natrium tetrahydroborat:

Instrumentet samles og indstilles som beskrevet af leverandøren.

0,5 ml HCl (svarende til 1,16 g/ml) pr. 10 ml analyseopløsning hældes i reaktionskolben.

Overfør analyseopløsningen til reaktionskolben, og tilslut denne til instrumentet.

Tilsæt natrium tetrahydroborat [3 g NaBH₄ i 100 ml] (2,5 ml hvis analysevolumenet er 10 ml; 7,5 ml hvis analysevolumenet er 50 ml).

Transporter kviksølv dampene til instrumentets absorptionscelle ved hjælp af en inert gas.

Standarder og blindprøver analyseres på tilsvarende vis.

Nikkel og sølv kan interferere på analysemetoden ved koncentrationer over 1 mg/l h.h.v. 0,1 mg/l. Interferencen kan fjernes ved at tilsætte en jern(III)-opløsning.

C. Flow injection procedure ved brug af natrium tetrahydroborat:

Instrumentet samles og indstilles som beskrevet af leverandøren.

Reagens: 3% HCl fremstilles (75 ml konc. HCl og fyld op til 1 liter med dem. vand).

Reagens: 0,2 w/v% NaBH₄ (2 g/liter) opløst i 0,05 w/v% NaOH (5 g/liter) fremstilles (skal friskfremstilles.)

Skyllevand, standarder, blind og prøver anbringes i autosampler, og slanger anbringes i reagenserne. Pumpe startes for at kontrollere, at slanger suger reagenser ind.

Reagenser og prøve/standard føres sammen i reaktionsloop v.h.a. flow injection systemet. Den dannede kviksølv dampe føres med inert gas til absorptionskuvetten

Der spikes med kendt mængde standard til mindst 1 prøve pr. serie.

7.2.4 Beregninger

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

Der korrigeres for evt. feltblind således:

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

hvor

RF = responsfaktor

H_{st} = standardabs. i peak height

H_{blind} = feltblindprøvens absorbans i peak height

C_{st}	=	standardkonc. i mg/liter
H_{pr}	=	prøveabs. i peak height
ff	=	fortyndingsfaktor

7.2.5 Detektionsgrænser

Absorptionsvæsker: max. 0,001 mg/liter

Filtre: max. 0,05 µg total

8. 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 kontrolparametre.

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 præstationsprøvninger.

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

Opsamlingseffektiviteten for de enkelte metaller bestemmes med passende mellemrum.

Opsamlingseffektiviteten bestemmes med passende mellemrum. Vær opmærksom på at effektiviteten kun kan bestemmes ved måling på koncentrationer væsentligt over detektionsgrænsen.

9. Sikkerhed

Den brugsklare opsamlingsvæske udvikler gas, og bør ikke anbringes i lukkede beholdere, da dette kan forårsage en eksplosion.

Prøveforberedelse udvikler nitroøse gasser og bør foregå i stinkskaab.

Ved håndtering af standarder i konc. syre og stærke syreopløsninger, bør beskyttelses-handsker anvendes.

Der bør etableres udsug over analyseapparatet, da der er risiko for frigivelse af kviksølvdampe

Reducerede opløsninger bortskaffes som X-affald. Rester af feltblind bortskaffes også i X-affald, men forinden reduceres Mn-opløsningen med hydroxylammoniumchlorid.

10. 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.

11. Rapportering

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

I rapporten skal der refereres til EN 13211 [1]. Enhver afvigelse fra denne standard, eller eventuelle valgfrie operationer, skal angives i rapporten.

12. Modifikationer

Der er følgende modifikationer i forhold til de anførte standard:

- 1) Filteret kan evt. lukkes op efter DS 259, hvis det kan dokumenteres, at der ikke sker en systematisk fejl.
- 2) Metoden til kontrol af lækage er anderledes end beskrevet i standarden [1]. Det er valgt at fastholde metoden fra tidligere metodeblade.
- 3) Metoden er modificeret således, at rensning af udstyret i felten og analyse af rensvæsken kun bør gennemføres, hvor det vurderes kritisk for resultatet.
- 4) Absorptionsflasker samt opbevaringsbeholdere kan rengøres i 25 w% salpetersyre i stedet for i 38 w%, hvilket ikke vurderes som kritisk i forhold til den angivne reference.
- 5) Ved målinger på krematorieovne må splitflowmetoden kun anvendes, hvis der foretages flowproportional udsugning på delstrengen gennem vaskeflaskerne.

13. Referencer

- [1] EN 13211:1998. Air quality – Stationary source emissions – Determination of the concentration of total mercury.
- [2] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.

- [3] DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriers 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] DS 259 Vandundersøgelse. Metal ved atomabsorptionsspektrofotometri i flamme. 1982.
- [7] Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-08a: Bestemmelse af koncentrationer af spormetaller (Sb, As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Mn, Ni, Tl, V) i strømmende gas (www.ref-lab.dk).
- [8] EN 1483:1997. Water quality – Determination of mercury.
- [9] Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-02: Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas (www.ref-lab.dk).