

Bestemmelse af koncentrationer af hydrogenklorid (HCl) og hydrogenfluorid (HF) i strømmende gas

Parameter	Hydrogenklorid/Klorbrinte (HCl) og Hydrogenfluorid/Fluorbrinte (HF)
Anvendelsesområde	Måling af HCl og HF i luftemissioner fra virksomheder
Metode	Manuel opsamling i vaskeflaske (flere muligheder for absorptionsvæske) med efterfølgende analyse for klorid ved ionkromatografi eller potentiometrisk titrering og fluorid med ionkromatografi, ionometri eller spektrofotometri.
Referencer	EN 1911: 2010 /1/, CEN TS 17340: 2020 /2/
Først udgivet år	2003
Revideret år/måned	2007, 2013 og 2021/11

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	2
2	Metodebladenes status, indhold og form	2
2.1	Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering	3
2.1.1	Standarder	3
2.1.1.1	Tekniske specifikationer (TS).....	3
2.1.2	Metodeliste	3
2.1.3	Metodeblade	3
2.1.4	Akkreditering.....	3
2.2	Generelt	4
3	Anvendelsesområde.....	4
3.1	Måleområde.....	5
3.2	Begrænsninger.....	5
4	Måleprincip	6
4.1	Prøvetagning.....	6
4.2	Analyse.....	6
5	Planlægning	6
6	Udstyr	7
6.1	Absorptionsvæske	7
6.1.1	Opbevaring og transport efter eksponering	7
6.2	Prøvetagning.....	8
6.3	Analyseudstyr	10

7	Fremgangsmåde ved måling i felten	11
8	Fremgangsmåde ved analyse af absorptionsvæske	11
8.1	Ionkromatografi (HCl).....	11
8.2	Potentiometrisk titrering med sølvnitrat (HCl).....	11
8.3	Ionbytningskromatografi (HF)	12
8.4	Ionometri (HF).....	12
8.5	Spektrofotometri (HF).....	12
9	Kvalitetssikring	12
9.1	Prøvetagning.....	12
9.1.1	Feltblindprøver	12
9.2	Analyse.....	12
10	Sikkerhed.....	13
11	Beregninger	13
12	Usikkerhed.....	13
13	Rapportering.....	14
14	Modifikationer	14
15	Referencer	15

1 Indledning

Historik for metodebladet:

Udgave	Årstal (evt. måned)	Væsentlige ændringer siden sidste version
1. udgave	2003	Nyt metodeblad
2 udgave	2007	Revision af layout og indledende kapitler. Opdateringer og præciseringer vedr. metode.
3 udgave	2013	Revision i relation til den reviderede EN 1911: 2010 (HCl) /1/. Ikke betydelige ændringer for HF.
4 udgave	2021	Revision i relation til ny teknisk specifikation; CEN TS 17340: 2020 /2/. Dvs. metodeskift for HF fra den ISO-standard (ISO 15713: 2006) som tidligere blev anbefalet af Miljøstyrelsen for HF målinger. Generel opdatering af hele metodebladet.

Metodebladet referer til EN 1911: 2010 /1/, CEN TS 17340: 2020 /2/

2 Metodebladenes status, indhold og form

Metodebladet er målrettet 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 analyseresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler kan være påkrævet.

2.1 Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering

I Referencelaboratoriets notat fra 2018 " Samspil mellem metodeliste, metodeblade, standarder og akkreditering", der kan findes på www.ref-lab.dk, redegøres der i detaljer for systemets opbygning. Det følgende er en sammenfatning af notatet (afsnit 2.1.1 til 2.1.4):

2.1.1 Standarder

Der foreligger CEN-standarder for næsten alle almindeligt forekommende måleparametre; for måleparametre som ikke har en CEN-standard, findes der i de fleste tilfælde ISO-standarder eller nationale standarder.

2.1.1.1 Tekniske specifikationer (TS)

En TS (Teknisk Specifikation) er en standard der endnu ikke er valideret. Så snart den er valideret bliver den ophævet til EN (valideret standard). Det er normal praksis i EU at følge tekniske specifikationer når de udkommer. Valideringen kan godt tage flere år.

2.1.2 Metodeliste

Miljøstyrelsens metodehåndbog anfører hvilke standarder, der skal benyttes ved emissionsmålinger i Danmark. Metodelisten vedligeholdes og opdateres af Referencelaboratoriet og kan findes på www.ref-lab.dk.

2.1.3 Metodeblade

Metodebladene indeholder en beskrivelse på dansk af, hvordan målingerne skal udføres. Metodebladene beskriver udvalgte emner fra standarden og er ikke en fuldstændig afskrift af standarden. Der kan endvidere være tilføjet noget i metodebladet, som standarden ikke dækker, men som er vurderet relevant for emissionsmålinger i Danmark.

Metodebladene revideres, når der udkommer en ny standard eller, når eksisterende standarder revideres. Endvidere kan der som følge af tilbagemeldinger fra emissionslaboratorier eller på baggrund af resultater fra præstationsprøvninger gennemføres en revision af et metodeblad. Det er Referencelaboratoriets følgegruppe, der prioriterer revision af metodebladene. Det kan således godt forekomme, at metodeblade ikke revideres umiddelbart efter, at standarden er revideret.

2.1.4 Akkreditering

Luftvejledningen /3/ anfører, at egenkontrol ved eksterne laboratorier bør udføres som akkrediterede målinger. DANAK akkrediterer på luftemissionsområdet i henhold til standarder og metodeblade, idet standarden skal følges, og de modifikationer og tilføjelser, der fremgår af metodebladet, bør følges af danske laboratorier.

I flere bekendtgørelser, bl.a. standardvilkårsbekendtgørelsen, refereres til, at målinger skal ske i henhold til metodeblade (ikke standarder) og med mulighed for at anvende *internationale standarder med mindst samme analysepræcision og usikkerhedsniveau*. Med denne sætning er det således tilladt at benytte den standard, som metodebladet refererer til, uden at følge de modifikationer/tolkninger, der er anført i metodebladet. Man kan også anvende andre internationale standarder med samme analysepræcision og usikkerhedsniveau.

Praksis i Danmark, når danske, akkrediterede laboratorier udfører emissionsmålinger, er at følge standarden med de modifikationer, der er nævnt i metodebladet.

Ved nye udgaver af standarder, hvor metodebladet ikke er revideret:

ISO 17025 /4/ anfører, at et akkrediteret laboratorium skal sikre, at den gældende udgave af en standard anvendes. Det betyder i praksis, at et laboratorium hurtigst muligt skal referere til den nyeste udgave af en standard uanset, om det tilknyttede metodeblad er revideret.

Det er op til det enkelte laboratorium at tage stilling til, hvordan en evt. konflikt mellem den reviderede standard og det ikke reviderede metodeblad håndteres, men som udgangspunkt bør standarden have forrang for metodebladet.

Ved nye udgaver af metodebladet, hvor standarden endnu ikke er udgivet:

Reviderede standarder:

- Der refereres til den gamle standard med det ny metodeblads modifikationer, indtil standarden udkommer. Herefter refereres der til den nye standard med det nye metodeblads modifikationer.
- Hvis der foreligger en prEN eller en ISO/DIS kan der søges akkreditering til den, hvis nødvendigt.

Ny standard og nyt metodeblad (dvs. i modsætning til en revideret standard):

- Hvis laboratoriet er akkrediteret til parameteren med en alternativ reference, så fortsættes der med denne reference, indtil den nye standard udkommer. Hvis laboratoriet ikke er akkrediteret til parameteren, kan laboratoriet søge akkreditering til metodebladet og den teknisk færdige standard.

2.2 Generelt

Referencelaboratoriet udvælger i samarbejde med Miljøstyrelsen metodeblade til granskning hvert år. Brugere af metodebladene er velkomne til at kontakte Referencelaboratoriet, hvis de bliver opmærksomme på behov for ændringer.

Alle modifikationer i forhold til standarden, inklusive deres mulige indvirkning på måleresultatet, vil fremgå af kapitlet "Modifikationer" sidst i metodebladet. Samme sted vil der være reference til det sted i standarden, som er modificeret. Modifikationer nævnes også relevante steder i teksten i en boks:

Modifikation:

I metodebladet benyttes generelt en boks som denne. Boksene er nummererede, så der kan henvises til dem.

Fortolkninger af standardens tekst, supplementer til standarden eller vejledninger i brug af standarden bliver ikke nævnt under "Modifikationer", men vil i nødvendigt omfang blive anført i bokse:

Information / Supplement / Eksempel:

I metodebladet benyttes generelt en boks som denne. Boksene er nummererede, så der kan henvises til dem.

Der henvises endvidere til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /8/.

3 Anvendelsesområde

Dette metodeblad beskriver måling af emissioner af hydrogenklorid (HCl) og hydrogenfluorid (HF) 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.

Laboratoriet skal dokumentere, at de generelle krav til usikkerhed som er angivet i afsnit 12, kan overholdes.

3.1 Måleområde

HCl:

Metoden er egnet til HCl koncentrationer mellem 1 og 5000 mg/m³(n,t).

Detektionsgrænser¹:

Analyse via potentiometrisk titrering: 0,5-1 mg/L

Analyse via ionkromatografi: 0,05-0,1 mg/L

HF:

Metoden er egnet til HF koncentrationer mellem 0,1 og 10 mg HF/m³(n,t)

Kvantifikationsgrænsen² er estimeret til at være 0,1 mg/m³ ved en udsuget prøveluftmængde på 0,1 m³ (afhænger også af mængden af absorptionsvæske).

Måleområdet kan fx optimeres ved at ændre prøvetagningstiden, udsugningsflow mm. eller ved fortynding af prøven.

Det aktuelle måleområde er endvidere afhængig af detektionsgrænser/kvantifikationsgrænser for det anvendte analyseudstyr.

3.2 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.

Metoden bestemmer ikke di-atomigt klor (Cl₂) og fluor (F₂), ligesom CFC-gasser heller ikke bestemmes, men Cl₂ kan interferere pga. 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 klorider 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 8.2.

¹ Detektionsgrænse (definition fra HF-standarden /2/): koncentrationsgrænse af komponenten, under hvilken, der er mindst 95% konfidensniveau for at den målte værdi svarer til værdien af en prøve uden indhold af komponenten.

² Kvantifikationsgrænse (definition og note fra HF-standarden /2/): Laveste mængde af en komponent, som er kvantificerbar ved et konfidensniveau på 95 %. For manuelle metoder er kvantifikationsgrænsen normalt beregnet som ti gange standardafvigelsen af feltblindprøver. Hvis blindværdien ikke er neglignel, så lægges kvantifikationsgrænsen til ti gange standardafvigelsen.

4 Måleprincip

Analyseresultatet (totalmængde) deles med den udsugede prøveluftmængde for at beregne koncentrationen.

4.1 Prøvetagning

En delgasstrøm udsuges gennem et opvarmet filter og opvarmet sonderør efterfulgt af et vaskeflaskesystem. Filteret kan placeres i kanalen eller udenfor kanalen. Hvis filteret placeres i kanalen, er opvarmning af filteret ikke nødvendig. Der skal opvarmes til mindst 20°C over gassens syredugpunkt for at hindre kondensdannelse og for at fordampe evt. dråber.

Vaskeflaskesystemet består af to seriekoblede vaskeflasker indeholdende absorptionsvæske, hvori gasformigt HCl og HF absorberes. Vaskeflaskerne kan eventuelt køles for at mindske fordampning af væske.

Gasprøven udsuges med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en gasmåler, et termometer og en trykmåler. Hvis gasmåleren er placeret efter pumpen, er en trykmåler ikke nødvendig.

Hvis der er risiko for dråber, skal prøvetagningen være isokinetisk.

4.2 Analyse

Absorptionsvæsken analyseres ved en af følgende metoder³:

HCl⁴:

- Ionkromatografi.
- Potentiometrisk titrering med sølvnitrat

HF:

- Ionkromatografi
- Ionometri
- Spektrofotometri

5 Planlægning

Prøvetagningen skal planlægges i henhold til DS/EN 15259 /10/ og MEL-22 /8/, med henblik på at sikre at målingen bliver repræsentativ. Standarderne anfører, at der skal udføres isokinetisk prøveudtagning ved risiko for dråber og traverseringsmålinger med mindre, der er dokumenteret homogenitet ved en homogenitetstest for HCl eller HF eller anden relevant komponent. MEL-22 /8/ beskriver hvornår og på hvilke anlæg og for hvilke parametre, der skal udføres homogenitetstest.

Der skal ikke traverseres i følgende situationer:

- Målestedet er dokumenteret homogent.
- Der skal ikke udføres homogenitetstest i henhold til MEL-22 /8/.

³ De anvendte analysemetoder skal være valideret til analyse af absorptionsvæske. Hvis dette ikke er tilfældet, kan analyseresultatet ikke rapporteres som akkrediteret til emissionsmåling.

⁴ Til analyse af klorid kan også kviksølv-thiocyanat spektrofotometri anvendes, men dette anbefales ikke pga. miljø- og arbejdsmiljø risici ved håndtering af kviksølvforbindelser.

MEL-19: 11-2021

Bestemmelse af koncentrationer af HCl og HF i strømmende gas (vådkemisk metode)

Der skal traverseres i følgende situationer:

- Hvis målestedet er dokumenteret inhomogent.
- Hvis der burde være udført en homogenitetstest på et målested, og den ikke er udført.
- Hvis der i øvrigt er en mistanke om inhomogenitet.

Hvis intet andet er angivet eller forlangt, tilstræbes det, at der ved præstationskontrol udtages i alt tre prøver, hvor hver prøve har en varighed på ca. 1 time, som angivet i Luftvejledningen /3/. Ved QAL2 og AST følges reglerne i MEL-16 /9/. Der kan i øvrigt være forhold i processen, som berettiger til kortere eller længere prøvetagningstider.

6 Udstyr

6.1 Absorptionsvæske

Følgende absorptionsvæsker kan benyttes:

- HCl og HF: demineraliseret vand
- HF: 0,1 M NaOH opløsning i demineraliseret vand
- HF: en opløsning til ionkromatografi; afhængig af kolonne (fx $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$)⁵

Information

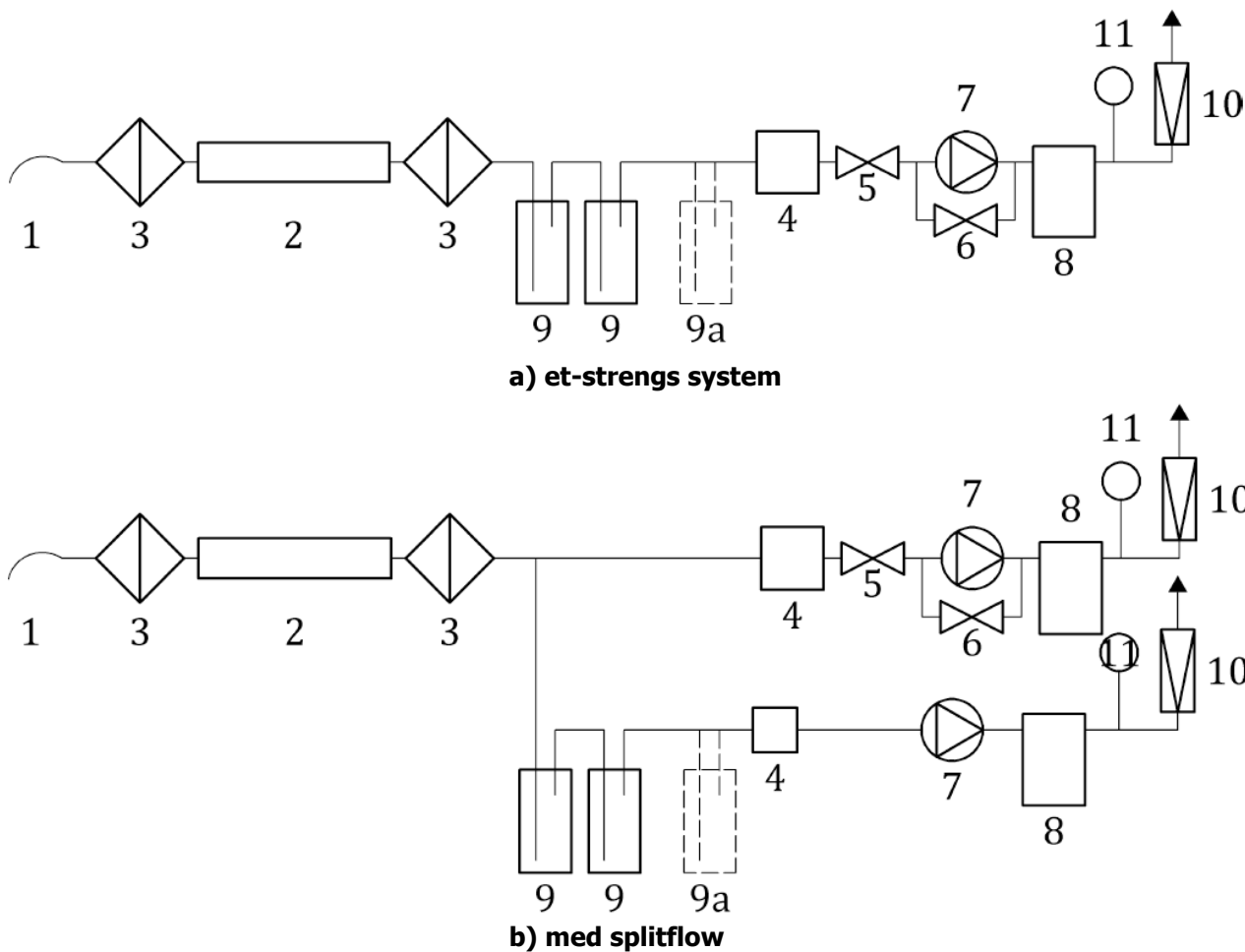
I forrige version af metodebladet var der indført en modifikation der tillod 0,1 M NaOH som absorptionsvæske til HCl for at gøre det muligt at opsamle HCl og HF i samme vaskeflaske. I HF-standarden tillades demineraliseret vand dog også som absorptionsvæske, og det er dermed muligt at opsamle både HCl og HF i samme vaskeflaske hvis der benyttes demineraliseret vand. Dette anbefales derfor som løsningen fremover og der er ikke længere brug for modifikationen.

6.1.1 Opbevaring og transport efter eksponering

Ingen specielle forholdsregler.

⁵ Se vejledning til absorptionsvæske i HF-standarden /2/

6.2 Prøvetagning



- | | |
|--|--|
| 1 Dyse | 7 Pumpe |
| 2 Opvarmet sonde | 8 Volumengasmåler |
| 3 Opvarmet filter (in-stack eller out-stack) | 9 Vaskeflasker indeholdende absorptionsvæske |
| 4 Tørreenhed | 9a Sikkerhedsvaskeflaske |
| 5 Ventil | 10 Flowmeter |
| 6 Bypass | 11 Temperatur og trykmåling |

Figur 1 Skitse af mulige prøvetagningsopstillinger (figurerne er fra HF standarden /2/)

Følgende udstyr anvendes (ved splitflow er der to sæt pumper og gasmålere mm.):

1. Opvarmet sonderør og filterholder i passende korrosionsbestandigt materiale⁶ i passende længde i forhold til kanalen/skorstenen (ved in-stack måling skal filteret ikke opvarmes).
 - a. sonderør, filter og slanger frem til vaskeflaskerne skal opvarmes til minimum 20°C over gassens syredugpunkt⁷
2. Planfilter af kvarts eller PTFE
 - a. glasfiberfiltre må ikke benyttes, da glasfiber kan reagere med HF
 - b. kvartsfiber dybdefilter kan evt. anvendes ved forventet højt indhold af partikler
 - c. planfilteret skal have en minimum effektivitet på 99,5% for 0,3 µm aerosoler eller 99,9% for 0,6 µm aerosoler som angivet i MEL-02 /7/
3. Forbindelse⁸ mellem filter og vaskeflasker af passende korrosionsbestandigt materiale⁶
4. To vaskeflasker i serie, hver indeholdende absorptionsvæske
 - a. Vaskeflaskemateriale: PTFE, polymethylmethacrylat, PE eller andet kompatibelt plastikmateriale
 - i. Borosilikat er tilladt, hvis der kun måles HCl eller ved HF-måling, hvis absorptionsvæsken omhældes til en plastik beholder efter eksponering.
 1. Hvis det kan dokumenteres at HF-koncentrationer i væsken svarende til grænseværdiniveauet ikke falder i koncentration over fx et par dage, kan omhældning til plastbeholdere vente et tilsvarende antal dage.
5. Dråbefang (valgfrit) efter anden vaskeflaske.
6. Gastæt pumpe.
7. Reguleringsventil og flowmeter til styring af prøvevoluminet (valgfri).
8. Gasmåler (til tør eller våd gas)
 - a. Hvis der anvendes tør gasmåler skal gassen tørres, svarende til et vanddugpunkt på højest 10,5°C eller 1,25 vol% vand.
 - b. Hvis der anvendes våd gasmåler, skal der korrigeres for vandindholdet.
9. Slangeforbindelser og fittings.
10. Barometer⁹ med en maksimal usikkerhed på 1 kPa eller 1 % af målt værdi (k=2)

Modifikation 1

Flowproportional udsugning i sidestrømmen kræves kun, hvis der er store forskelle i hastigheden i kanalen. Ved store forskelle menes en faktor 3 mellem laveste og højeste hastighed, som er kriteriet for godkendt målested til gridsampling i EN 15259 /10/. I mange tilfælde vil ændringerne i den isokinetiske udsugning fra punkt til punkt være minimale og uden betydning.

⁶ fx rustfrit stål, borosilikatglas, kvartsglas, PTFE eller titanium. PTFE og PFA kan kun bruges ved temperaturer < 200°C.

⁷ Det er ikke et krav at man måler eller kender syredugpunktet. Hvis der er tvivl om tilstrækkelig opvarmning kan man øge temperaturen. I praksis vurderes det ikke at være et problem på danske anlæg.

⁸ Sonde og prøveslangers længde frem til vaskeflaskerne skal minimeres, så responstiden optimeres.

⁹ Bemærk, at i Danmark kan data fra DMI (som oplyses ved havoverfladen) normalt benyttes, men at højdeforskelle, afstande etc. har indflydelse på atmosfæretrykket. Trykket falder ca. 14 mbar pr. 100 meter, hvilket DMI data bør korrigeres for. Når der anvendes meteorologidata skal de være sammenfaldende i tid og sted.

Information

For en røggas med 10 vol% vand, 10 mg HCl/m³(n,t) og 1 mg HF/m³(n,t) er syredugpunktet for henholdsvis HCl og HF cirka 43°C og 36°C. For andre gassammensætninger kan syredugpunkterne udregnes vha. følgende formler /11/:

$$\text{HCl: } \frac{1000}{T} = 3,7368 - 0,1591 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) - 0,0326 \ln(p_{\text{HCl}}) + 0,00269 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) \ln(p_{\text{HCl}})$$

$$\text{HF: } \frac{1000}{T} = 3,8503 - 0,1728 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) - 0,02398 \ln(p_{\text{HF}}) + 0,001135 \ln(p_{\text{H}_2\text{O}}) \ln(p_{\text{HF}})$$

Hvor: T = syredugpunkt [K] og p = partialtryk [mmHg]

Hele samplesystemet skal endvidere overholde de relevante kriterier nævnt i Tabel 1.

Tabel 1 Minimum kvalitetskriterier for prøvetagningssystemet (L: Laboratorium, F: Felt):

Specifikation	L	F	Kvalitetskriterium
Volumenbestemmelse, absorptionsvæske (k=2) #		X	≤ 1,0 % af totalvolumen
Gasmåler (k=2) #			
- usikkerhed af prøvevolumen	X ^a		≤ 5 % af total prøvevolumen ^a
- usikkerhed af temperatur	X ^a		≤ 2,0 % af absolut temperatur ^a
- usikkerhed af absolut tryk	X ^a		≤ 2,0 % af absolut tryk ^a
Absorptions effektivitet (vaskeflasker) ^b		X	≥ 95 % eller flaske nr. 2 skal være under kvantifikationsgrænsen
Lækflow		X	≤ 2,0 % af prøveluftflow
Feltblindprøvens værdi		X	≤ 10 % af laveste grænseværdi
^a Kriterierne relaterer til kalibreringsusikkerheden: Usikkerheden af prøveluftvolumen er en kombination af usikkerheder fra kalibrering, drift (tilfældig og mellem 2 kalibreringer), opløsning og aflæsning. Usikkerheden af temperatur og absolut tryk ved gasmåleren er en kombination af usikkerheder fra: kalibrering, drift (tilfældig og mellem 2 kalibreringer), opløsning, aflæsning og reproducerbarhed. ^b Dette kriterium er en kvalitetskontrol af absorptionseffektiviteten i første vaskeflaske, men kvantificerer ikke et muligt tab af absorption. Af samme grund indgår det ikke i en samlet usikkerhedsberegning. # Usikkerhederne er her gengivet som ekspanderet usikkerhed (dækningsfaktor k=2 svarende til et konfidensinterval på ca. 95 % ¹⁰).			

6.3 Analyseudstyr

Der henvises til afsnit 8.

¹⁰ Standarderne anfører i tabel 1 usikkerhederne ved dækningsfaktor k=1 og i selve teksten både ved dækningsfaktor k=2 og k=1, men mange steder uden klar beskrivelse af, hvilket niveau usikkerhederne er angivet ved. Dækningsfaktor k=1 svarer til et konfidensinterval på ca. 68 % og dækningsfaktor k=2 svarer til et konfidensinterval på ca. 95 %.

7 Fremgangsmåde ved måling i felten

1. Udstyret samles, se Figur 1.
 - 1.1. Dødvoluminet i sonderør, filterholder, slangeforbindelser m.v. før første vaskeflaske skal minimeres.
2. Absorptionsvæske hældes på vaskeflaskerne. Start opvarmningen af sonderør, filterholder m.v. Indstil temperaturregulatoren således, at den udsugede gas opvarmes til en temperatur på mindst 20°C over gassens syredugpunkt.
3. Udfør en læktest ved en passende metode (se MEL-22 /8/).
4. Gasmålerens visning aflæses og noteres.
5. Sonden placeres i et repræsentativt punkt i kanalen/skorsten, så vidt muligt i kanalens midte. For større kanaler kan sonde-enden placeres tættere på måleporten, men ikke så tæt at forstyrrelser i flow eller koncentration fra måleporten kan forekomme.
 - 5.1. Ved inhomogenitet skal målingen traverseres. Se MEL-22 /8/ for antal og placering af traverseringspunkter.
 - 5.2. Ved risiko for dråber skal der udføres isokinetisk prøvetagning. Se MEL-02 /7/ for anvisninger til isokinetisk prøvetagning.
6. Når opvarmningen er slut, startes pumpen. Tidspunktet noteres. Udsugningsflowet justeres til det ønskede.
7. Aflæs gasmålerens temperatur og tryk efter mindst 5 minutters udsugning og ved afslutningen af prøvetagningen (ikke efter).
8. Efter endt prøvetagning, stoppes pumpen, udstyret demonteres fra kanalen/ skorstenen, og gasmålerens visning aflæses og noteres.
9. Ved traverseringsmåling bør læktesten gentages efter målingen.
10. Vaskeflaskerne fjernes fra udstyret, og absorptionsvæsken overføres kvantitativt til rene prøveflasker (OBS for HF må glas ikke anvendes). Prøveflaskerne mærkes entydigt. Flaske 1 og 2 kan hældes sammen med mindre, der er behov for at kontrollere flaskernes effektivitet, hvor de analyseres hver for sig.
11. Vaskeflasker og fritter (og alle uopvarmede dele fra filterholderen frem til 2. vaskeflaske) skylles grundigt med ubrugt absorptionsvæske. Skyllevæsken overføres til prøveflasken.
12. Bestem prøvevolumen inklusive skyllevæske med en ekspanderet usikkerhed på maksimalt 1,0 % af prøvevolumen.
13. Ved præ-fyldte vaskeflasker kan mange af ovenstående procedurer flyttes til laboratoriet, med en minimering af risikoen for kontaminering, spild og tab til følge.
14. Ved flere prøver startes ved punkt 1 igen.
15. Der udtages feltblindprøver, hvor hele ovenstående procedure gennemføres inklusive montering i kanal og opvarmning, men eksklusive udsugning. Se MEL-22 /8/ vedr. procedure for feltblind. Se afsnit 9.1.1 vedr. antal.
16. Prøvetagningsfilteret skiftes afhængigt af gassens partikelindhold. Dog skal filteret minimum skiftes for hvert målested og for hver måledag.

8 Fremgangsmåde ved analyse af absorptionsvæske

8.1 Ionkromatografi (HCl)

Se detaljeret beskrivelse i afsnit 6.5 i HCL-standarden /1/.

8.2 Potentiometrisk titrering med sølvnitrat (HCl)

Se detaljeret beskrivelse i afsnit 6.3 i HCL-standarden /1/.

8.3 Ionbytningskromatografi (HF)

Se detaljeret beskrivelse i bilag C i HF-standarden /2/.

8.4 Ionometri (HF)

Se detaljeret beskrivelse i bilag C i HF-standarden /2/.

8.5 Spektrofotometri (HF)

Se detaljeret beskrivelse i bilag C i HF-standarden /2/.

9 Kvalitetssikring

9.1 Prøvetagning

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

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

Modifikation 2

Både HCl- og HF-standarden /1/ og /2/ forlanger, at effektivitetstesten udføres ved hver eneste måledag, men hyppigheden af denne test nedsættes i dette metodeblad:

Test af første vaskeflaskes effektivitet udføres mindst én gang hvert femte år. Testen skal udføres i felten på et anlæg med høje HCl/HF-koncentrationer. Testresultatet skal være ≥ 95 % eller resultatet i flaske 2 skal være under kvantifikationsgrænsen. Hvis der ikke er påvist indhold i første vaskeflaske, skal testen gentages.

Der udføres læktest før hver prøve i henhold til beskrivelsen i MEL-22 /8/. Hvis der anvendes flowmeter til læktesten skal lækagen opfylde kriteriet for lækflow i Tabel 1.

9.1.1 Feltblindprøver

Feltblindprøver udtages i henhold til MEL-22: Der udtages mindst én feltblindprøve for hver måleserie i samme kanal og på samme dag. Måles der på den samme dag på en anden kanal, bør der udtages endnu en feltblind. Måles der på den samme kanal i flere sammenhængende dage, kan der udtages én feltblind pr. 3 dage (fx ved QAL2). Hvis udstyret der er i kontakt med prøvegassen renses og genbruges (fx vaskeflaskerne) så skal der også tages en feltblindprøve efter en prøveserie. Hvis der måles på flere linjer af ens processer, så er det tilstrækkeligt med én feltblindprøve før og én efter prøveserien.

Feltblindværdien må ikke overskride 10 % af emissionsgrænseværdien. Måleresultater under feltblindprøvens værdi skal rapporteres som værende mindre end feltblindværdien.

9.2 Analyse

Der henvises generelt til kvalitetssikringsbeskrivelser i HCl- og HF-standardens /1/ og /2/.

10 Sikkerhed

Håndtering af absorptionsvæskerne skal foregå således at hud- og øjenkontakt undgås.

Ved egen-fremstilling af absorptionsvæske: almindelige sikkerhedsregler ved håndtering af de relevante kemikalier.

11 Beregninger

Resultater fra feltblind beregnes ud fra middelpåvevolumen for de prøver som feltblindprøven repræsenterer. Måleresultater korrigeres IKKE for feltblind.

Effektiviteten af første vaskeflaske (ε) beregnes ud fra analyseresultatet af flaske 1 (q_{s1}) og vaskeflaske 2 (q_{s2}):

$$\varepsilon = \frac{q_{s1}}{(q_{s1} + q_{s2})} \cdot 100\%$$

12 Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en vurdering af usikkerheden på den aktuelle måling. Der tages udgangspunkt i metodens generelt bedst opnåelige usikkerhed, der kan estimeres enten ved hjælp af usikkerhedsbudgetter eller ved parvise målinger. Der henvises til DS/EN ISO 14956 /5/ og DS/ISO/IEC Guide 98-3 /6/ for beregning af målingens usikkerhed. HCl- og HF-standarderne /1/ og /2/ indeholder eksempler på usikkerhedsberegninger.

Laboratoriet skal dokumentere, at den ekspanderede usikkerhed ($k=2$) ved emissionsgrænseværdien¹¹ er mindre end eller lig med 30 %¹² eller 0,6 mg/m³ ved emissionsgrænseværdier lavere end 2 mg/m³¹³. Dette gælder for den samlede måling (middelværdi af en dags måleserie, fx 3 målinger ved præstationskontrol eller 5 målinger ved QAL2/AST). Eksemplet i HCl- og HF-standardernes bilag /1/ og /2/ giver en ekspanderet usikkerhed ($k=2$) på ca. 10 % ved 10 mg/m³ (HCl) henholdsvis 15 % ved 5 mg/m³ (HF).

Ovenstående usikkerhedskrav gælder for metoden og omfatter ikke usikkerhedsbidrag fra målestedets indretning, inhomogenitet eller lign.

Alle usikkerhedsangivelser i dette metodeblad er som ekspanderet usikkerhed¹⁴.

¹¹ Usikkerheden på middelværdien af en måleserie må deles med \sqrt{n} , hvor n er antallet af enkeltmålinger i måleserien. En måleserie bør omfatte ens konditioner fx konstant drift på anlægget i hele måleserien, hvis der deles med \sqrt{n} . Usikkerheden for måleresultatet skal beregnes for samme konditioner som emissionsgrænseværdien er opgivet ved, dvs. at fx usikkerheden på vand-, temperatur-, tryk- og iltmåling skal medregnes i den samlede usikkerhed. Ved QAL2/AST: usikkerheden ved døgngrænseværdien.

¹² 30 % gælder for både HCl og HF

¹³ 0,6 mg/m³ gælder kun for HF

¹⁴ Dækningsfaktor $k=2$ svarende til ca. 95 % konfidensinterval.

13 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i ISO 17025 /4/, EN 15259 /10/ og i afsnit om rapportering i MEL-22 /8/.

I rapporten skal der refereres til den tekniske standard /1/ og /2/ samt dette metodeblad. Enhver afvigelse herfra, eller valgfri operationer, skal angives i rapporten.

Hvis det ikke er muligt at få adgang til et egnet målested eller, hvis målingerne er udført ved ikke-stabile driftssituationer, som kan lede til en øgning af usikkerheden på måleresultater, skal dette anføres i rapporten.

Feltblind skal rapporteres individuelt.

Det skal anføres i rapporten at vaskeflaskeeffektiviteten er bedre end den krævede værdi.

Beskrivelse af målepunkters placering i kanalen skal anføres i rapporten.

Se endvidere afsnittet om rapportering i MEL-22 /8/.

14 Modifikationer

Dette metodeblad er udarbejdet med udgangspunkt i EN 1911: 2010 /1/ og CEN TS 17340: 2020 /2/. Der er foretaget modifikationer på følgende punkter:

nr.	Modifikation	Afsnit i dette metodeblad
1	Flowproportional udsugning i sidestrømmen kræves kun, hvis der er store forskelle i hastigheden i kanalen. Ved store forskelle menes en faktor 3 mellem laveste og højeste hastighed, som er kriteriet for godkendt målested til gridsampling i EN 15259 /10/. I mange tilfælde vil ændringerne i den isokinetiske udsugning fra punkt til punkt være minimale og uden betydning.	0
2	Både HCl- og HF-standarden /1/ og /2/ forlanger, at effektivitetstesten udføres ved hver eneste måledag, men hyppigheden af denne test nedsættes i dette metodeblad: Test af første vaskeflaskes effektivitet udføres mindst én gang hvert femte år. Testen skal udføres i felten på et anlæg med høje HCl/HF-koncentrationer. Testresultatet skal være ≥ 95 % eller resultatet i flaske 2 skal være under kvantifikationsgrænsen.	9.1

15 Referencer

- /1/ EN 1911: 2010. Stationary Source Emissions — Determination of mass concentration of gaseous chlorides expressed as HCl – Standard reference method.
- /2/ CEN TS 17340: 2020. Stationary Source Emissions — Determination of mass concentration of fluorinated compounds expressed as HF – Standard reference method.
- /3/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /4/ DS/EN ISO/IEC 17025: 2017 Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriers kompetence.
- /5/ DS/EN ISO 14956: 2002 Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty.
- /6/ DS/ISO/IEC Guide 98-3: 2008: Guide to the estimation of Uncertainty in Measurements, GUM
- /7/ MEL-02 Bestemmelse af koncentrationen af partikulært materiale (støv) i strømmende gas (www.ref-lab.dk).
- /8/ MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger (www.ref-lab.dk).
- /9/ MEL-16 Kvalitetssikring af AMS (Automatisk Målende Systemer) (www.ref-lab.dk).
- /10/ DS/EN 15259: 2007. Air quality – Measurement of stationary source emissions – Requirements for measurement sections and sites for and for the measurement objective, plan and report.
- /11/ Kiang, Yen-Hsiung, "Predicting Dewpoints of Gases", Chemical Engineering, 88 (3): 127, 1981