

**VALIDATIE VAN DE GENERATIE EN
BEMONSTERING MET AANSLUITENDE
ANALYSE VAN FLUORIDE VOLGENS
NBN T 95-501**

Resultaten validatietesten mei-juni 2005

W. Swaans, E. Damen, R. De Fré

Referentiewerk (L15W5)

Met medewerking van:

E. Damen, A. Claes, J. Lauwers, A. Cluyts

Projectverantwoordelijke: R. De Fré

2005/MIM/R/106

Augustus 2005

SAMENVATTING

In deze validatiestudie worden de resultaten weergegeven van de bemonsteringsmethode voor gasvormige fluoriden in gasemissies en aansluitende analyse van de absorptievloeistof met ionselectieve electrode volgens NBN T95-501. Met behulp van het generatiesysteem van het referentielaboratorium werden gekende HF-gasconcentraties aangemaakt. Volgende parameters werden bepaald:

- Juistheid
- Precisie (herhaalbaarheid)
- Bepalingsgrens
- Doorbraak van HF bij gebruik van 2 impingers

Een methode moet volgens Vlareem toepasbaar zijn tussen 0,1 keer en 3 keer de emissiegrenswaarde van de te meten verontreinigende component. Voor bepaling van de recovery en de spreiding op herhaalmetingen onder dezelfde omstandigheden (=herhaalbaarheid) werden verschillende gasconcentraties aangemaakt:

- $\pm 0,5 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (=0,1 x algemene emissiegrenswaarde voor HF)
- $\pm 5 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (=algemene emissiegrenswaarde voor HF)
- $\pm 15 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$ (=3 x algemene emissiegrenswaarde voor HF)

Voor verbrandingsinrichtingen voor gevaarlijke afvalstoffen (subafdeling 5.2.3.2) mag de concentratie van HF in de verbrandingsgassen niet hoger zijn dan:

Verontreinigende stof	Halfuurgemiddelden		daggemiddelde
	Emissiegrenswaarde in mg/Nm^3		
	A	B	
Gasvormige anorganische fluoriden uitgedrukt als HF	4	2	1

Aangezien ook een emissiegrenswaarde van 1 mg/Nm^3 bestaat, werd deze concentratie en 0,1x deze concentratie eveneens gegenereerd om de toepasbaar van de methode bij zeer lage HF-concentraties na te gaan.

In onderstaande tabel is een overzicht van de resultaten van juistheid en precisie opgenomen.

Gegenereerde concentratie mg HF/Nm^3		Datum generatie	Bemonsteringsduur	Precisie % rsd	Juistheid (%)	Aantal meetwaarden
$\pm 3x$ algemene EGW*	15,2	30/05/05	30 min	2,5	108,0	11
\pm algemene EGW*	5,05	01/06/05	30 min	3,1	103,0	12
	0,10	02/06/05	2 h	8,3	<27,3	9
	1,06	03/06/05	1 h	2,7	92,7	12
$\pm 0,1 x$ algemene EGW*	0,51	15/06/05	1 h	6,1	89,9	12
$\pm 0,1 x$ algemene EGW*	0,51	16-17/06	2 h	3,7	86,1	9

* emissiegrenswaarde

Bij HF-concentraties van ± 1 , 5 en 15 mg/Nm³dr lagen de gemeten concentraties binnen de 10% van de gegenereerde gemiddelde waarden. Bij 0,5 mg HF/Nm³dr (= 0,1 x de algemene emissiegrenswaarde voor HF) bedroeg de juistheid 89,9 en 86,1% bij een bemonsteringsduur van resp. 1 en 2 uur. Dit kan nog als voldoende beschouwd worden op dit laag concentratieniveau.

Doorbraak van gasvormig HF werd getest door afzonderlijke analyse van de absorptievloeistof uit de twee na elkaar geplaatste impingers bij een concentratie van ongeveer 15 mg HF/Nm³. In de eerste impinger werd 97% van de gegenereerde concentratie teruggevonden en in de tweede impinger werd een fluorideconcentratie in oplossing beneden de bepalingsgrens van de analysemethode gemeten. Er treedt dus geen doorbraak op en 2 impingers blijken voldoende om alle HF uit de gasstroom te absorberen.

Een concentratie van 0,51 mg HF/Nm³dr kon bij een aanzuigdebiet van $\pm 3,5$ l/min, een hoeveelheid absorptievloeistof na spoelen van ± 150 g en een bemonsteringsduur van 60 minuten met behoorlijke juistheid en precisie gemeten worden. Bij een concentratie van $\pm 0,1$ mg HF/Nm³dr werden zelfs bij 2 uur bemonsteringsduur juistheden lager dan 27% bekomen. Vermoedelijk treedt hier een niet-verwaarloosbare adsorptie van HF in leidingen of ontspanner op, maar dit moet nog verder onderzocht worden.

Een aantal validatiestalen en reële stalen werden eveneens met 2 alternatieve analysemethodes voor fluoride namelijk ionchromatografie en doorstroomspectrometrie geanalyseerd. Deze methodes leverden gelijkaardige resultaten als de ionselectieve electrode op.

INHOUDSTABEL

SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	7
2 GASGENERATIE-OPSTELLING	9
2.1 Beschrijving opstelling	9
2.2 Meetonzekerheid op de HF-gasgeneratie	12
3 BEMONSTERINGSOPSTELLING	13
4 ANALYSEMETHODE	14
4.1 Standaard analysemethode met ionselectieve electrode	14
4.1.1 Reagentia en oplossingen	14
4.1.1.1 Voor de meting	14
4.1.1.2 Voor de meetapparatuur	15
4.1.2 Analyseprocedure	15
4.1.2.1 $0,2 < (F^-) < 10$ mg/l	16
4.1.2.2 $(F^-) < 0,2$ mg/l	16
4.1.2.3 $(F^-) > 10$ mg/l	16
4.1.2.4 Opstellen van de kalibratiecurve	16
4.1.2.5 Berekeningen	17
4.2 Vergelijkende fluoride-analysen met SKALAR en ionchromatografie	18
4.2.1 Spectrofotometrie (SKALAR)	18
4.2.2 Ionchromatografie	18
5 VALIDATIEPARAMETERS	19
5.1 Juistheid	19
5.2 Precisie (herhaalbaarheid)	20
5.3 Bepalingsgrens	20
5.4 Doorbraak van HF	21
6 GENERATIE- EN BEMONSTERINGSGEGEVENS	21
6.1 Generatiegegevens	21
6.2 Bemonsteringsgegevens	22
7 RESULTATEN	23
7.1 Resultaten juistheid en precisie van de HF-bemonstering en aansluitende analyse met ionselectieve electrode	23
7.2 Bepalingsgrens van de NBN-methode voor HF	40
7.3 Doorbraak van HF	40
7.4 Vergelijking van de verschillende analysemethoden	41
8 CONCLUSIES	44
8.1 Juistheid en precisie (herhaalbaarheid)	44
8.2 Doorbraak van HF	45
8.3 Bepalingsgrens	45
8.4 Vergelijking van analysemethoden	46

8.5	Verder onderzoek	46
9	<i>REFERENTIES</i>	47

1 INLEIDING

Dit verslag geeft de resultaten weer van de validatie van de bemonstering en analyse van HF in emissies volgens NBN T95-501. Aan de hand van deze testen werd het in 2004 ontwikkelde HF-generatiesysteem eveneens verder getest o.a. wat stabiliteit in functie van de tijd betreft. Deze informatie is belangrijk in het kader van de organisatie van een interlaboratoriumvergelijking voor gasvormig fluoride in 2006.

Voor HF is een algemene emissiegrenswaarde van 5 mg/Nm^3 van toepassing. Een methode moet volgens Vlareem toepasbaar zijn van 0,1 tot 3 keer de emissiegrenswaarde, voor waterstoffluoride dus van $0,5$ tot 15 mg/Nm^3 . Naast de algemene emissiegrenswaarde bestaan voor HF ook lagere sector-specifieke emissiegrenswaarden: de laagste is 1 mg/Nm^3 als daggemiddelde waarde. In dat geval moet de methode bruikbaar zijn vanaf $0,1 \text{ mg HF/Nm}^3$. Deze studie heeft dan ook als doel om de bemonsteringsmethode en het generatiesysteem eveneens voor zeer lage HF-concentraties te testen.

In eerste fase werd een test van het generatiesysteem uitgevoerd en werd een vergelijking van de bemonsteringsmethode uitgevoerd bij gebruik van polyethyleen en glazen impingers. Tabel 1 geeft deze uitgevoerde testen weer. Bedoeling was om dit bij de hoogste te genereren concentratie te testen (15 mg/Nm^3), maar de uiteindelijk aangeboden concentratie lag ongeveer een factor 2 lager.

Tabel 1: Test HF-generatiesysteem bij een HF-concentratie van $\pm 7,5 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$

Datum	Concentratie $\text{mg HF/Nm}^3\text{dr}$	Bemonstering	Aantal treinen	Treinen
20/05/05	$\pm 7,5 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$	1	4	1) 2 PE-impingers met 0,1 N NaOH 2) 2 PE-impingers met 0,1 N NaOH 3) 2 glazen impingers met 0,1 N NaOH 4) 2 glazen impingers met 0,1 N NaOH
20/05/05	$\pm 7,5 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$	2	4	1) 2 PE-impingers met 0,1 N NaOH 2) 2 PE-impingers met 0,1 N NaOH 3) 2 glazen impingers met 0,1 N NaOH 4) 2 glazen impingers met 0,1 N NaOH
20/05/05	$\pm 7,5 \text{ mg/Nm}^3\text{dr}$	3	4	1) 2 PE-impingers met 0,1 N NaOH 2) 2 PE-impingers met 0,1 N NaOH 3) 2 glazen impingers met 0,1 N NaOH 4) 2 glazen impingers met 0,1 N NaOH

Opm: de norm schrijft normaal bemonstering voor met 3 impingers met 50 à 75 ml NaOH 0,1 N; in de praktijk gebruikt Vito altijd 2 impingers

Aangezien uit deze test bleek dat de bemonstering met glazen impingers zoals toegepast in de praktijk vergelijkbare en zelfs iets preciezer resultaten opleverde, werd besloten om het verdere validatieprogramma nog enkel met glazen impingers af te werken. Verschillende HF-concentraties werden gegenereerd en met verschillende simultane natte treinen bemonsterd. Het uitgevoerde validatieschema is weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2: Uitgevoerd HF-validatieplan

Datum	Gegenereerde HF-Conc. mg/Nm³dr	Totaal aantal bemonsterde stalen	Bemonsteringsduur	Aanzuigdebiet	ml NaOH 0,1N/impinger
30/05/05	±15	12 (4 x 3 treinen)	30 min	± 3,5 l/min	±100
01/06/05	±5	12 (4 x 3 treinen)	30 min	± 3,5 l/min	±100
02/06/05	±0,1	9 (3 x 3 treinen)	2 uur	± 3,5 l/min	±50
03/06/05	±1	12 (3 x 4 treinen)	1 uur	± 3,5 l/min	±50
15/06/05	±0,5	12 (4 x 3 treinen)	1 uur	± 3,5 l/min	±50
16/06/05 17/06/05	±0,5	9 (3 x 3 treinen)	2 uur	± 3,5 l/min	±50
30/06/05	ijkgasfles	4*	15 minuten	± 3,5 l/min	±150

* één staal werd in 1N NaOH bemonsterd

2 GASGENERATIE-OPSTELLING

2.1 Beschrijving opstelling

De verschillende HF-gasmengsels worden door verdunning vanuit een 1% HF-gascilinder aangemaakt. Volgende gascilinder werd gebruikt:

HF in N₂ van Scott Specialty Gases met een concentratie volgens certificaat van 0,909% en een accuraatheid van ±5% relatief.

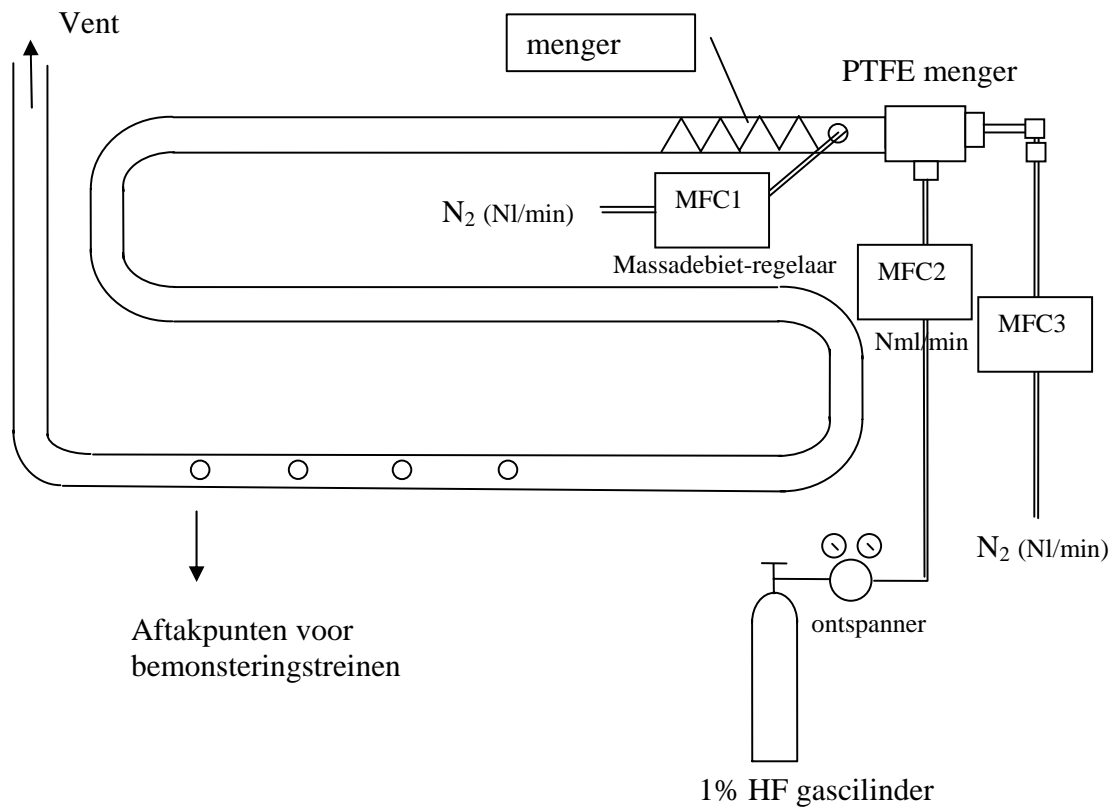
De debieten aan geconcentreerd HF en verdunningsgas (stikstof) worden met massadebietregelaars geregeld. Het HF-gas dat gegenereerd wordt vanuit de 1% gascilinder wordt in één stap met stikstof verdund. De massadebietregelaar voor toediening van HF wordt ten opzichte van een Drycalmeter (MIE-ILU-280) met lucht gekalibreerd. De 2 massadebietregelaars voor verdunningsgas worden samen met een Bell-provervat van het merk Sierra, type MPB 20 (MIE-ILU-319) gekalibreerd. Deze kalibraties vinden voor en na de bemonsteringen op eenzelfde dag plaats.

De Bell-prover bestaat uit een roestvrij stalen cilinder van 600 l die in een oliegevulde kamer wordt ondergedompeld. Wanneer het gas de bell-prover binnenkomt wordt de cilinder verplaatst. De cilinder wordt hierbij in evenwicht gehouden door twee tegengewichten die aan kettingen zijn opgehangen. Aan de bovenkant van de cilinder is een metalen draad bevestigd die verbonden is met een lineair optisch encodersysteem dat de positie van de cilinder en zijn verplaatsing ten gevolge van de binnenkomende gasstroom meet.

De PVDF gasverdeelleiding (zie Figuur 2) bevat 4 aftakpunten voor mogelijke afzuiging van het gegeneerde gasmengsel naar verschillende bemonsteringstreinen.

De generatiegegevens zijn weergegeven in Tabel 5 onder §6.1.

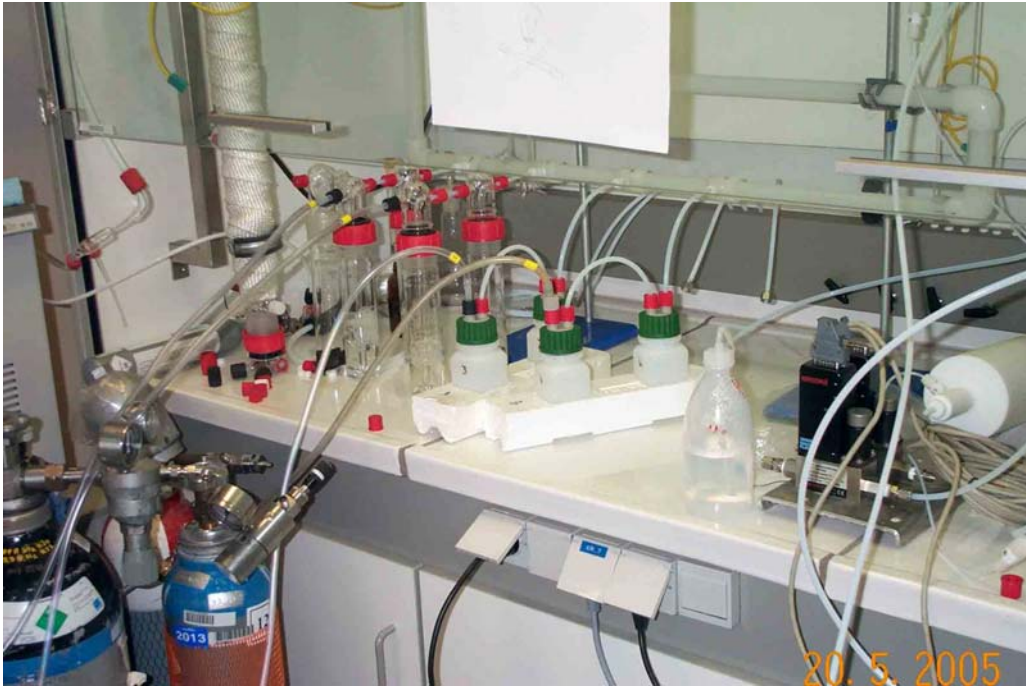
Figuur 1 geeft een schematische voorstelling van het generatiesysteem voor HF. Op Figuur 2 wordt de PVDF gasverdeelleiding afgebeeld en Figuur 3 toont de aansluiting van de natte treinen op de gasverdeelleiding in het allereerste experiment met verschillende type impingers.



Figuur 1: Schematische weergave van het generatiesysteem voor HF



Figuur 2: PVDF gasverdeeliding van het HF-generatiesysteem



Figuur 3: Vergelijking van de bemonstering van HF in glazen en polyethyleen impingers

2.2 Meetonzekerheid op de HF-gasgeneratie

De HF-concentratie in ppm van het gegenereerde verdunde gasmengsel wordt met volgende formules berekend:

$$\text{Conc HF (ppm)} = \text{conc HF - fles (ppm)} \times \frac{\text{Debiet HF (Nml/min)}}{\text{Debiet HF (Nml/min)} + \text{N}_2 \text{ - debiet (Nml/min)}}$$

$$\text{Conc HF (mg/Nm}^3\text{)} = \text{conc HF (ppm)} \times \frac{\text{Molmassa HF (20 g/mol)}}{\text{Molvolume (22,4 l/mol)}}$$

De massadebietregelaar voor HF wordt met lucht gekalibreerd ten opzichte van een Drycal debietsmeter, de debieten van de 2 massadebietregelaars voor stikstof worden samen met een Bellprover-vat gekalibreerd. Deze beide kalibratie-instrumenten zijn herleidbaar naar primaire standaarden en de standaardfout (1s-niveau) op beide instrumenten werd in meetonzekerheidsdossiers bepaald:

Drycalmeter: 1,2% (herleidbaar naar de kwikringmeter)

Bell-prover: 0,2% (primaire standaard)

Met volgende foutenpropagatieregels kan de gecombineerde standaardfout op de gegenereerde HF-generatie berekend worden:

$$\left. \begin{array}{l} Z = A+B \\ Z = A-B \end{array} \right\} \Rightarrow u(Z)^2 = u(A)^2 + u(B)^2$$

$$\left. \begin{array}{l} Z = A/B \\ Z = A \cdot B \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{u(Z)}{Z} \right)^2 = \left(\frac{u(A)}{A} \right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B} \right)^2$$

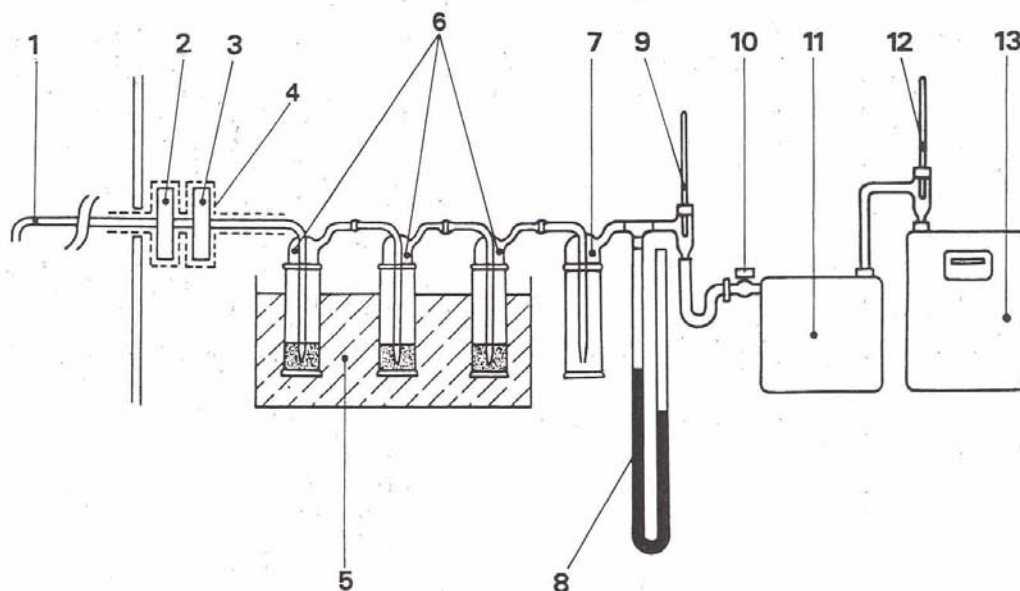
$$Z = a \cdot A \quad \text{met } a = \text{foutloze constante} \Rightarrow u(Z) = a \times u(A)$$

De gecombineerde standaardonzekerheid op de gegenereerde concentratie in mg/Nm³ bedraagt 5% (1s-niveau). De meetonzekerheid op het 95% betrouwbaarheidsniveau (2s) is dan gelijk aan 10%.

De fout op de HF-gascilinder (5%) levert de voornaamste bijdrage tot deze gecombineerde meetonzekerheid. In deze meetonzekerheidsberekening wordt uitgegaan van de veronderstelling dat er geen fouten ten gevolge van een niet-homogene menging en gasverliezen in het gasgeneratiesysteem optreden.

3 BEMONSTERINGSOPSTELLING

De bemonsteringsopstelling volgens NBN T 95-501 wordt weergegeven op Figuur 4.



- | | | | |
|---|-------------------------------|----|----------------|
| 1 | Sonde | 8 | Manometer |
| 2 | Kwartswolfilter (facultatief) | 9 | Thermometer |
| 3 | Membraanfilter | 10 | Debietregelaar |
| 4 | Verwarming | 11 | Pomp |
| 5 | Ijsbad (facultatief) | 12 | Thermometer |
| 6 | Impingers met 0,1 N NaOH | 13 | Gasmeter |
| 7 | Veiligheidswasfles | | |

Figuur 4: Opstelling voor de bemonstering van HF in een gasstroom volgens NBN T 95-501

De opstelling die hier gebruikt wordt voor validatie van de bemonstering in het referentielaboratorium bevat geen aanzuigsonde met filter, maar een teflonleiding naar de impingers. Aangezien de gegenereerde gasstroom hier droog en niet verwarmd is, werd geen ijsbad gebruikt. In plaats van 3 impingers volgens de norm werden bij alle experimenten slechts 2 impingers gebruikt zoals bij praktijkomstandigheden. Bij één bemonstering bij de hoogste gegenereerde concentratie ($\pm 15 \text{ mg HF/Nm}^3$) werd doorbraak getest.

Het aanzuigdebiet wordt ingesteld op $\pm 3,5 \text{ l/min}$ en er werd standaard gedurende 30 minuten bemonsterd. Bij de laagste gegenereerde concentraties ($0,1$ en $0,5 \text{ mg HF/Nm}^3$) werd 1 of 2 uur bemonsterd om resultaten boven de analytische detectielimiet te bekomen. De aangezogen volumes in de validatie-experimenten lagen rond $0,110 \text{ Nm}^3$ bij 30 minuten aanzuigen, rond $0,220 \text{ Nm}^3$ bij 1 uur bemonsteren en rond $0,440 \text{ Nm}^3$ bij 2 uur bemonsteren.

4 ANALYSEMETHODE

4.1 Standaard analysemethode met ionselectieve electrode

De fluorideconcentraties in de NaOH-stalen werden standaard met ionselectieve electrode bepaald. Bij het contact van een fluoride ionselectieve elektrode met een waterige oplossing die fluoride-ionen bevat, stelt zich tussen de meet- en referentieelektrode een potentiaalverschil in. Dit potentiaalverschil is evenredig met het logaritme van de fluoride ionenconcentratie. De Belgische norm NBN T95-501 schrijft deze analysetechniek voor.

De hier toegepaste Beltest-analysemethode wordt verder beschreven. De bereiding van de reagentia, oplossingen en ijklijn werden volgens de in het laboratorium geldende procedure uitgevoerd zodat beperkte verschillen ten opzichte van de NBN-norm kunnen bestaan.

De methode is toepasbaar voor de analyse van grond-, oppervlakte- en (industriële) afvalwater met een fluoride concentratie $\geq 0,2$ mg/l. Door toepassen van spiking kunnen lagere concentraties tot 0,05 mg/l bepaald worden. Fluoride vormt complexen met polyvalente kationen, vooral aluminium en ijzer. CDTA (cyclohexyleendiaminetetra azijnzuur) dat wordt toegevoegd aan de buffer, complexeert preferentieel deze storende interferenties en zet fluoride vrij. Voor Al^{3+} -concentraties tot 4 mg/l, Fe^{3+} tot 350 mg/l, Ca^{2+} tot 15 g/l, Cl^- tot 30 g/l, PO_4^{3-} tot 4 g/l, SO_4^{2-} tot 5 g/l, zijn de interferenties beperkt tot maximum 10 %.

Het af te lezen potentiaalverschil wordt sterk beïnvloed door de temperatuur en de ionensterkte. Deze moeten zowel bij de kalibratie als bij de meting van de monsters overeenstemmen en constant gehouden worden. Bovendien is de fluoride-ionenactiviteit sterk pH afhankelijk. Het gunstige meetbereik ligt tussen pH = 5 en 7. Voor het constant houden van de pH en van de activiteitscoëfficiënt wordt gebruik gemaakt van een TISAB bufferoplossing.

De kalibratiecurve wordt opgesteld aan de hand van 6 standaarden gelegen in het werkgebied van 0,2 tot 10 mg/l. In 6 kunststofrecipiënten wordt respectievelijk 20 ml bufferoplossing (TISAB) en 20 ml fluoride-standaardoplossing of staal gepipetteerd.

4.1.1 Reagentia en oplossingen

Alle gebruikte reagentia hebben een 'pro analyse' zuiverheidsgraad. Het gebruikte water is ultra puur water.

4.1.1.1 Voor de meting

- Natriumfluoride, NaF: 2 uur drogen bij 120°C
- Natriumchloride, NaCl
- Natriumcitraat, $\text{C}_8\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 1,2-cyclohexyleendinitrietetraazijnzuur, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (CDTA)
- Natriumhydroxide, NaOH 5 M: 50 g natriumhydroxide oplossen in 250 ml ultra puur water.
- Natriumhydroxide, NaOH 1 M: 40 g natriumhydroxide oplossen in 1 l ultra puur water.
- Waterstofchloride, HCl 1 M: 84 ml geconcentreerd waterstofchloride aanlengen met ultra puur water tot 1 l.

- *Bufferoplossing pH 5,8*: TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)
300 g natriumcitraat onder goed roeren oplossen in 700 ml ultra puur water.
22 g 1,2 cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur en 60 g natriumchloride toevoegen. Deze oplossing aanlengen tot 1 l met ultra puur water en bewaren in een kunststofrecipiënt. Deze oplossing is 6 maand houdbaar.
 - *Bufferoplossing met F⁻ spike* (TISAB spike): deze oplossing wordt gebruikt bij de standaardadditiemethode.
300 g natriumcitraat onder goed roeren oplossen in 700 ml ultra puur water.
22 g 1,2 cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur, 60 g natriumchloride en 20 ml fluoride standaardoplossing I toevoegen. Deze oplossing aanlengen tot 1 l met ultra puur water en bewaren in een kunststofrecipiënt. Deze oplossing is 1 maand houdbaar.
 - *Fluoride stockoplossing*: 1 g F⁻/l
2,21 g gedroogd natriumfluoride oplossen in ultra puur water, aanlengen tot 1 l.
Deze oplossing is gedurende 12 maanden houdbaar in een kunststofrecipiënt.
 - Fluoride standaardoplossing I: 10 mg F⁻/l
1 ml stockoplossing in een maatkolf van 100 ml pipetteren, aanlengen met ultra puur water
 - Fluoride standaardoplossing II: 5 mg F⁻/l
0,5 ml stockoplossing in een maatkolf van 100 ml pipetteren, aanlengen met ultra puur water
 - Fluoride standaardoplossing III: 2 mg F⁻/l
0,2 ml stockoplossing in een maatkolf van 100 ml pipetteren, aanlengen met ultra puur water
 - Fluoride standaardoplossing IV: 1 mg F⁻/l
0,1 van standaardoplossing I in een maatkolf van 100 ml pipetteren, aanlengen met ultra puur water
 - Fluoride standaardoplossing V: 0,5 mg F⁻/l
10 ml van standaardoplossing II in een maatkolf van 100 ml pipetteren, aanlengen met ultra puur water
 - Fluoride standaardoplossing VI: 0,2 mg F⁻/l
2 ml van standaardoplossing I in een maatkolf van 100 ml pipetteren, aanlengen met ultra puur water
- Alle standaardoplossingen, bewaard in kunststofrecipiënten, zijn 1 maand houdbaar.
- Fluoride controle standaardoplossing: 1,5 mg F⁻/l
0,15 ml van de controle stockoplossing wordt gepipetteerd in een maatkolf van 100 ml en aangelengd met ultra puur water.
 - Fluoride controle stockoplossing: 1000 ± mg/l (Merck, NaF in water).

4.1.1.2 Voor de meetapparatuur

- Verzadigde KCl oplossing

4.1.2 Analyseprocedure

Het fluoridegehalte in de monsters, de standaarden en de blanco wordt bepaald door meting met een ionselectieve elektrode.

4.1.2.1 $0,2 < (F^-) < 10 \text{ mg/l}$

In een kunststof meetrecipiënt wordt 20 ml bufferoplossing (TISAB) en 20 ml te meten oplossing gepipetteerd. De pH van deze oplossing bedraagt $5,8 \pm 0,2$. Indien niet de juiste pH instelling wordt bekomen, moet de pH van de oplossing aangepast worden door toevoegen van 1M NaOH of 1M HCl. Let wel de aldus geïntroduceerde verdunning in rekening te brengen.

Na indompelen van de elektroden in de oplossing wordt zolang geroerd tot de uitlezing van het potentiaalverschil niet meer dan 0,5 mV verandert gedurende 5 min.

De roerder wordt afgezet en na 15 sec. wachttijd wordt de waarde afgelezen. Vooraleer de volgende meting aan te vangen wordt de roervlo en de elektrode afgespoeld met ultra puur water en drooggedept.

4.1.2.2 $(F^-) < 0,2 \text{ mg/l}$

Bevat het te meten monster minder dan 0,2 mg/l fluoride (blanco en eventueel het monster), dan wordt de standaardadditie methode toegepast zodat opnieuw een uitlezing wordt bekomen die in het gekozen lineaire werkgebied valt. Aan 20 ml monsteroplossing wordt 20 ml bufferoplossing met F⁻-spike (TISAB spike) toegevoegd. Deze bufferoplossing bevat 0,2 mg F⁻/l (voor de bereiding ervan zie §4.1.1)

De meting met de ionselectieve elektrode wordt op dezelfde manier uitgevoerd zoals hierboven beschreven.

4.1.2.3 $(F^-) > 10 \text{ mg/l}$

Indien het fluoride gehalte in het gemeten monster hoger is dan 10 mg/l en dus buiten het gekozen concentratiegebied valt, wordt het monster verdund tot het in het concentratiegebied valt.

4.1.2.4 Opstellen van de kalibratiecurve

De kalibratiecurve wordt opgesteld aan de hand van 6 kalibratie-oplossingen gelegen in het werkgebied van 0,2 tot 10 mg/l. In 6 kunststofrecipiënten wordt respectievelijk 20 ml bufferoplossing (TISAB) en 20 ml fluoride standaardoplossing gepipetteerd.

Tabel 3: Bereiding kalibratie-oplossingen

Te meten oplossing	Buffer (TISAB) ml	F ⁻ -standaard		F ⁻ conc.* mg/l
		Nummer oplossing	ml oplossing	
1	20	I	20	10
2	20	II	20	5
3	20	III	20	2
4	20	IV	20	1
5	20	V	20	0,5
6	20	VI	20	0,2

* deze concentraties stemmen overeen met de fluoride-concentratie in de standaard- en de monsteroplossing en dus niet met de fluoride concentratie in de meetoplossing na toevoeging van de buffer

Bij het opstellen van de kalibratiecurve worden de metingen stapsgewijs uitgevoerd beginnend met de meting van de minst geconcentreerde oplossing en eindigend met de sterkst geconcentreerde. Na meting van de volledige kalibratieserie wordt de elektrode, om eventuele geheugeneffecten te vermijden, 5 tot 10 minuten geconditioneerd door deze onder te dompelen in meetoplossing 6 (zie Tabel 3). Aansluitend worden de stalen gemeten.

Voor de grafische weergave van de kalibratiecurve wordt de fluorideconcentratie (mg/l) van elke gemeten standaard in abscis uitgezet (6 meetwaarden in het werkgebied van 0,2 - 10 mg/l), in ordinaat de overeenstemmende mV uitlezing.

4.1.2.5 Berekeningen

De fluorideconcentratie in de monsteroplossing kan uit de kalibratiecurve worden afgeleid. Het verband tussen de afgelezen mV waarde en de fluoride concentratie wordt weergegeven door:

$$E = a + b \log(F^-)$$

met E = mV uitlezing
 (F⁻) = fluoride concentratie in mg/l

Indien spiking wordt toegepast, dan moet voor de toegevoegde hoeveelheid fluoride gecorrigeerd worden.

4.2 Vergelijkende fluoride-analysen met SKALAR en ionchromatografie

In de praktijk worden fluoride-analysen op routinematige basis meestal met spectrofotometrie (SKALAR) uitgevoerd. De Franse norm XP X 43-403 geeft ionchromatografie eveneens als mogelijke analysemethode op voor bepaling van de fluorideconcentratie in absorptieoplossingen. Daarom werd voor een groot aantal stalen een vergelijkende analyse met deze twee alternatieve analysemethoden uitgevoerd. Een korte beschrijving van de 2 analysemethoden is opgenomen onder §4.2.1 en §4.2.2.

4.2.1 Spectrofotometrie (SKALAR)

De bepaling van fluoride met spectrofotometrie is gebaseerd op de Alizarin fluorineblauw methode en wordt uitgevoerd met een doorstroom-analysesysteem (SKALAR). Het monster wordt gemengd met een destillatiereagens (H_2SO_4 -oplossing) en vervolgens gedestilleerd bij $150^\circ C$. Het destillaat wordt samengevoegd met het kleurreagens waardoor een blauwe kleur ontstaat die spectrofotometrisch bepaald wordt in een doorstroomfotocel bij 620 nm. De methode is toepasbaar in het concentratiegebied van 0,2 tot 1,0 mg F/l en kan naar boven uitgebreid worden door verdunnen.

Bij een segment-doorstroomsysteem worden de benodigde reagentia continu aan de vloeistofstroom toegevoegd. Deze vloeistofstroom wordt op regelmatige tijdstippen onderbroken door een luchtbel zodat gescheiden segmenten ontstaan die alle even groot zijn.

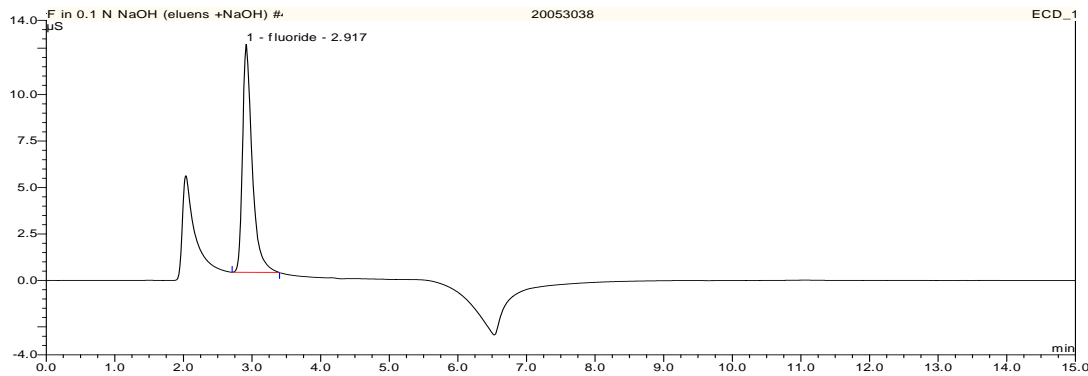
4.2.2 Ionchromatografie

Bij ionchromatografie worden de in het staal aanwezige ionen zoals fluoride gescheiden op basis van hun affiniteit voor een stationaire fase (ionwisselingskolom) en een mobiele fase. Alle ionchromatografische analyses in dit rapport werden uitgevoerd met een Dionex DX-120 ionchromatograaf met AS40 automatische sampler. De ionchromatografische condities zijn weergegeven in Tabel 4.

Tabel 4: Ionchromatografische condities

Ionchromatograaf	Dionex DX-120
Beschermingskolom	Dionex AG 14A
Scheidingskolom	Dionex AS14A
Suppressor	ASRS-ultra II
Stockopl. eluens	0,89 g NaOH en 16,96 g Na_2CO_3 /500 ml
Eluens	25 ml stockopl/1000 ml
Flow	1,00 ml/min
Injectievolume	25 μ l
Staalvoorbereiding stalen in NaOH 0,1 N	Niet noodzakelijk (eventueel verdunnen)

Figuur 5 geeft een typisch chromatogram van de analyse van een NaOH-staal op de AS14A-kolom bij gebruik van een 25 μ l-injectieloop en de condities vermeld in Tabel 4.



Figuur 5: Typisch chromatogram van een staal in NaOH 0,1 N op de AS14A-kolom

5 VALIDATIEPARAMETERS

5.1 Juistheid

Juistheid is de mate van overeenstemming tussen het gemiddelde van een reeks meetwaarden en de werkelijke waarde of de als werkelijk aangenomen waarde van de te bepalen grootheid. Om de juistheid van de analysemethode te bepalen wordt deze in zesvoud toegepast op de referentiesubstantie. De gebruikelijke maat voor de juistheid is de bias b, die dus overeenkomt met de positieve of negatieve systematische fout:

$$b_{c(\text{rel})} = \frac{\bar{X} - C_{\text{ref}}}{C_{\text{ref}}} \times 100(\%)$$

met $b_{c(\text{rel})}$: procentuele bias (bij een waarde c van de meetgrootheid)

\bar{X} : gemiddelde waarde per concentratieniveau

C_{ref} : referentiewaarde

De juistheid (uitgedrukt in %) wordt dan gegeven door $(100 + b_{c(\text{rel})})$

De juistheid van de methode werd getest op verschillende concentratieniveaus:

- bij 0,1 x de algemene emissiegrenswaarde (EGW) voor HF ($\pm 0,5 \text{ mg/Nm}^3$)
- bij de algemene EGW voor HF ($\pm 5 \text{ mg/Nm}^3$)
- bij 3x de algemene EGW voor HF (15 mg/Nm^3)
- bij $\pm 0,1$ en 1 mg HF/Nm^3

5.2 Precisie (herhaalbaarheid)

De precisie van een analysemethode is de mate van spreiding in de analyseresultaten die verkregen worden door de analysemethode een herhaald aantal malen onder vastgelegde condities op hetzelfde monster uit te voeren. De gebruikelijke maat voor de precisie is de standaardafwijking of de variatiecoëfficiënt (relatieve standaardafwijking) van de testresultaten, d.w.z. precisie wordt uitgedrukt als imprecisie. Naar de condities wordt normaal gerefereerd met de termen herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid.

Met herhaalbaarheid wordt bedoeld de precisie verkregen bij uitvoering van alle betreffende metingen door dezelfde analist, met dezelfde meetapparatuur, op zo dicht mogelijk bij elkaar gelegen tijdstippen. De herhaalbaarheid kan uit dezelfde proeven als beschreven onder punt 5.1 afgeleid worden. De standaardafwijking op de bekomen meetresultaten is de herhaalbaarheids-standaardafwijking.

Per concentratie kan een standaardafwijking s berekend worden:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

met X_i : individuele meetwaarde
 \bar{X} : gemiddelde van de meetwaarden

Het kwadraat van de standaardafwijking (s^2) is de variantie.
De relatieve standaardafwijking of variatiecoëfficiënt wordt vervolgens gedefinieerd als:

$$\text{Rsd} = \frac{s}{\bar{X}}$$

De relatieve standaardafwijking wordt dikwijls in % uitgedrukt:

$$\text{Rsd} (\%) = \text{Rsd} \times 100$$

5.3 Bepalingsgrens

De bepalingsgrens of kwantificatielimit van een analysemethode wordt gedefinieerd als de laagste concentratie van de component in het monster die nog met een bepaalde (en redelijke) precisie en juistheid met de methode gekwantificeerd kan worden. In dit rapport worden zeer lage HF-concentraties (0,1 en 0,5 mg/Nm³) gegenereerd om na te gaan wat de bepalingsgrens van bemonsteringsmethode + aansluitende analysemethode is. De bepalingsgrens van de in dit rapport toegepaste analysemethoden bedragen:

- 0,05 mg/l F/l voor de ionselectieve electrode
- 0,2 mg/l F/l voor SKALAR
- 0,5 mg/l F/l voor ionchromatografie

5.4 Doorbraak van HF

Om na te gaan of het gebruik van 2 impingers met NaOH 0,1 N voldoende is om alle HF uit de gasstroom te absorberen, werden de impingers afzonderlijk geanalyseerd bij één bemonstering bij een hoge gegenereerde HF-concentratie van $\pm 15 \text{ mg/Nm}^3$. Op deze manier kan bepaald worden hoeveel fluoride nog in de tweede impinger gemeten wordt en of dus doorbraak wordt vastgesteld.

6 GENERATIE- EN BEMONSTERINGSGEGEVENS

6.1 Generatiegegevens

Tabel 5 geeft de verschillende instellingen voor de HF-generatie alsook de gegenereerde HF-concentraties.

Tabel 5: Instellingen HF-generatie

Datum		Nl/min N ₂	Nml/min HF	ppm HF	mg HF/Nm ³
20/05/05	Begin	30,3	30,2	9,04	8,08
	Einde	30,2	26,0	7,67	6,85
				Gem: 8,36	Gem: 7,47
30/05/05	Begin	30,3	55,90	16,8	15,0
	Einde	30,3	57,49	17,2	15,4
				Gem: 17,0	Gem: 15,16
01/06/05	Begin	30,3	18,9	5,67	5,07
	Einde	30,4	19,0	5,64	5,03
				Gem: 5,66	Gem: 5,05
02/06/05	Begin	161,2	2,06	0,12	0,10
	Einde	161,1	2,08	0,12	0,10
				Gem: 0,12	Gem: 0,10
03/06/05	Begin	121,6	15,90	1,19	1,06
	Einde	121,4	15,78	1,18	1,05
				Gem: 1,19	Gem: 1,06
15/06/05	Begin	162,0	9,94	0,56	0,50
	Einde	161,0	10,27	0,58	0,52
				Gem: 0,57	Gem: 0,51
16/06/05	Begin	161,3	9,92	0,56	0,50
	Einde	160,3	10,16	0,58	0,51
				Gem: 0,57	Gem: 0,51
17/06/05	Begin	161,0	10,07	0,57	0,51
	Einde	161,4	10,26	0,58	0,52
				Gem: 0,57	Gem: 0,51

6.2 Bemonsteringsgegevens

Van 20/05 tot en met 17/06/05 werden bemonsteringen van gasstromen met verschillende HF-concentraties uitgevoerd. Het aanzuigdebiet bedroeg $\pm 3,5$ l/min. Afhankelijk van de gegenereerde concentratie werd er 30 minuten, 1 uur of 2 uur bemonsterd (zie onderstaande tabel). In eerste instantie werd het verschil getest tussen gebruik van glazen en polyethyleen impingers (bemonsteringen 20/05/05). Deze bemonsteringen dienden eveneens voor het uittesten van het generatiesysteem. Op 30/6 werd de HF-fles rechtstreeks bemonsterd om de certificaatwaarde te controleren. Hier werd de bemonsteringsduur verminderd tot 15 minuten en werden 3 impingers ipv 2 gebruikt om doorbraak te vermijden. Bij één bemonstering werd 1 N NaOH gebruikt in plaats van 0,1 N om zeker te zijn dat alle HF geabsorbeerd wordt.

Tabel 6 geeft een overzicht van alle uitgevoerde bemonsteringen.

Tabel 6: Overzicht van de simultaan uitgevoerde bemonsteringen bij generatie van verschillende HF-concentraties

Datum	HF-conc. mg/Nm ³ dr	Bemonsteringsopstellingen	Aantal bemonsteringen	Bemonsterings- duur
20/05/05	7,47	1) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 2) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 3) 2 PE imp met 0,1 N NaOH 4) 2 PE imp met 0,1 N NaOH	3 3 3 3	± 30 min ± 30 min ± 30 min ± 30 min
30/05/05	15,2	1) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 2) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 3) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH	4 4 4	± 30 min ± 30 min ± 30 min
01/06/05	5,05	1) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 2) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 3) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH	4 4 4	± 30 min ± 30 min ± 30 min
02/06/05	0,10	1) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 2) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 3) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH	3 3 3	± 2 h ± 2 h ± 2 h
03/06/05	1,06	1) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 2) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 3) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH	4 4 4	± 1 h ± 1 h ± 1 h
15/06/05	0,51	1) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 2) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 3) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH	4 4 4	± 1 h ± 1 h ± 1 h
16/06/05	0,51	1) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 2) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 3) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH	2 2 2	± 2 h ± 2 h ± 2 h
17/06/05	0,51	1) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 2) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH 3) 2 glazen imp met 0,1 N NaOH	1 1 1	± 2 h ± 2 h ± 2 h
30/06/05	Fles	1) 3 glazen imp met 0,1 N of 1 N NaOH en natte gasteller ipv Tecora aanzuigenheid	4	± 15 min ± 15 min

7 RESULTATEN

7.1 Resultaten juistheid en precisie van de HF-bemonstering en aansluitende analyse met ionselectieve electrode

In Tabel 7 tot en met Tabel 22 zijn de resultaten opgenomen van de bemonsteringen die bij de verschillende HF-concentraties werden uitgevoerd met de NBN-methode gevolgd door een analyse van de NaOH-absorptievloeistoffen met ionselectieve electrode. In Tabel 23 zijn de resultaten opgenomen van de rechtstreekse bemonsteringen van de HF-gascilinder.

Tabel 7: Resultaten bemonsteringen 20/05/2005 (vergelijking glas en polyethyleen impingers)

	materiaal impingers		mg fluoride/l	mg HF/l	g absorptievloeistof	mg HF absoluut	Nldr aangezogen	mg HF/Nm ³ dr
HF-01	glas	bemonstering 1	1,49	1,57	240,54	0,377	115,1	3,28
HF-02	glas	bemonstering 1	1,79	1,89	191,74	0,361	110,1	3,28
HF-03	PE	bemonstering 1	1,24	1,31	232,78	0,304	109,8	2,77
HF-04	PE	bemonstering 1	1,44	1,52	230,48	0,350	109,6	3,19
							gem	3,13
							stdev	0,24
							rsd (%)	7,80
							Juistheid (%)	41,9
HF-05	glas	bemonstering 2	2,49	2,62	246,39	0,646	109,8	5,89
HF-06	glas	bemonstering 2	2,87	3,02	216,05	0,653	109,4	5,97
HF-07	PE	bemonstering 2	2,42	2,55	221,63	0,565	107,6	5,25
HF-08	PE	bemonstering 2	2,98	3,14	206,13	0,647	107,8	6,00
							gem	5,78
							stdev	0,35
							rsd (%)	6,14
							Juistheid (%)	77,4
HF-09	glas	bemonstering 3	3,14	3,31	212,12	0,701	109,9	6,38
HF-10	glas	bemonstering 3	3,05	3,21	218,55	0,702	109,2	6,43
HF-11	PE	bemonstering 3	2,37	2,50	241,82	0,604	106,4	5,67
HF-12	PE	bemonstering 3	2,97	3,13	214,46	0,671	107,2	6,26
							gem	6,19
							stdev	0,35
							rsd (%)	5,66
							Juistheid (%)	82,9
HF-13	-	blanco absorptievloeistof	<0,2					

Tabel 8: Overzicht resultaten 20/05/05 per type gebruikte impinger

Bemonstering in glazen impingers	Staalnummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie- vloeistof	mg HF/Nm³dr in NaOH-imp	Juistheid (%)
1	HF-01	115,1	240,54	3,28	43,9
1	HF-02	110,1	191,74	3,28	44,0
2	HF-05	109,8	246,39	5,89	78,8
2	HF-06	109,4	216,05	5,97	80,0
3	HF-09	109,9	212,12	6,38	85,5
3	HF-10	109,2	218,55	6,43	86,1
				Gem	69,7
				Stdev	20,2
				Rsd (%)	28,9
Bemonstering in PE impingers	Staalnummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptie- vloeistof	mg HF/Nm³dr in NaOH-imp	Juistheid (%)
1	HF-03	109,8	232,78	2,77	37,1
1	HF-04	109,6	230,48	3,19	42,7
2	HF-07	107,6	221,63	5,25	70,3
2	HF-08	107,8	206,13	6,00	80,4
3	HF-11	106,4	241,82	5,67	76,0
3	HF-12	107,2	214,46	6,26	83,8
				Gem	65,1
				Stdev	20,1
				Rsd (%)	30,9

Tabel 9: Spreiding op duplo-metingen bij beide type impingers

Materiaal impingers	Gemiddelde HF-concentratie mg/Nm³dr	Standaardafwijking mg/Nm³dr	Relatieve standaardafwijking %rsd
Bemonstering 1			
Glas	3,28	0,00	0,1
Polyethyleen	2,98	0,30	9,9
Bemonstering 2			
Glas	5,93	0,06	1,0
Polyethyleen	5,63	0,53	9,5
Bemonstering 3			
Glas	6,41	0,03	0,5
Polyethyleen	5,97	0,41	7,0

Tabel 10: Resultaten bemonsteringen 30/05/2005 (gegeneerde concentratie ± 15 mg HF/Nm³dr = 3 x algemene emissiegrenswaarde)

	materiaal impingers		mg fluoride/l	mg HF/l	g absorptievloeistof	mg HF absoluut	Nldr aangezogen	mg HF/Nm ³ dr
HF-14	glas	bemonstering 1	7,04	7,41	241,92	1,794	113,6	15,8
HF-15	glas	bemonstering 1	7,56	7,96	229,87	1,830	114,4	16,0
HF-16	glas	bemonstering 1	7,85	8,27	213,31	1,764	110,9	15,9
							gem	15,9
							stdev	0,1
							rsd (%)	0,66
							Juistheid (%)	104,9
HF-17	glas	bemonstering 2	7,28	7,67	233,38	1,789	110,8	16,1
HF-18	glas	bemonstering 2	7,19	7,57	239,64	1,815	110,8	16,4
HF-19	glas	bemonstering 2	6,95	7,32	243,11	1,779	110,4	16,1
							gem	16,2
							stdev	0,15
							rsd (%)	0,92
							Juistheid (%)	107,0
HF-20	glas	bemonstering 3	7,34	7,73	236,25	1,826	110,8	16,5
HF-21	glas	bemonstering 3	7,99	8,41	220,33	1,854	110,7	16,7
HF-22	glas	bemonstering 3	7,85	8,27	226,62	1,874	110,5	16,9
							gem	16,7
							stdev	0,2
							rsd (%)	1,42
							Juistheid (%)	110,3
HF-23	glas	bemonstering 4	7,85	8,27	225,98	1,868	110,7	16,9
HF-24	glas	bemonstering 4	8,09	8,52	217,49	1,853	110,7	16,7
HF-25A	glas	bemonstering 4	13,9	14,64	110,68	1,620	110,4	14,7
HF-25B	glas	bemonstering 4	<0,2	<0,21	104,75	<0,022	110,4	<0,2
							gem	16,8
							stdev	0,1
							rsd (%)	0,54
							Juistheid (%)	110,9

Tabel 11: Juistheid en herhaalbaarheid bij de resultaten van 30/05/05 (bij 3x algemene EGW voor HF)

Bemonstering	Staalnummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptievloeistof	mg HF/Nm ³ dr in NaOH-imp	Juistheid (%)
1	HF-14	113,6	241,92	15,8	104,2
1	HF-15	114,4	229,87	16,0	105,6
1	HF-16	110,9	213,31	15,9	105,0
2	HF-17	110,8	233,38	16,1	106,5
2	HF-18	110,8	239,64	16,4	108,1
2	HF-19	110,4	243,11	16,1	106,3
3	HF-20	110,8	236,25	16,5	108,7
3	HF-21	110,7	220,33	16,7	110,5
3	HF-22	110,5	226,62	16,9	111,8
4	HF-23	110,7	225,98	16,9	111,3
4	HF-24	110,7	217,49	16,7	110,5
				Gem	108,0
				Stdev	2,7
				Rsd (%)	2,5

In deze samenvattende tabel werd de bemonstering met afzonderlijke analyse van de 2 impingers weggelaten, omdat de onzekerheid op de analyse van de back-up impinger groter is.

Tabel 12: Resultaten bemonsteringen 01/06/2005(gegenereerde concentratie ± 5 mg HF/Nm³dr = algemene emissiegrenswaarde)

	materiaal impingers		mg fluoride/l	mg HF/l	g absorptie-vloeistof	mg HF absoluut	Nldr aangezogen	mg HF/Nm ³ dr
HF-26	glas	bemonstering 1	2,65	2,79	217,41	0,607	111,5	5,44
HF-27	glas	bemonstering 1	2,67	2,81	213,35	0,600	111,4	5,39
HF-28	glas	bemonstering 1	2,62	2,76	220,7	0,609	111,5	5,46
							gem	5,43
							stdev	0,04
							rsd (%)	0,72
							Juistheid (%)	107,5
HF-29	glas	bemonstering 2	2,53	2,66	214,99	0,573	111,6	5,13
HF-30	glas	bemonstering 2	2,57	2,71	210,24	0,569	111,5	5,11
HF-31	glas	bemonstering 2	2,43	2,56	224,56	0,575	110,8	5,19
							gem	5,14
							stdev	0,04
							rsd (%)	0,80
							Juistheid (%)	101,8
HF-32	glas	bemonstering 3	2,24	2,36	246,59	0,582	110,9	5,25
HF-33	glas	bemonstering 3	2,33	2,45	238,51	0,585	110,9	5,28
HF-34	glas	bemonstering 3	2,1	2,21	253,98	0,562	110,0	5,11
							gem	5,21
							stdev	0,09
							rsd (%)	1,75
							Juistheid (%)	103,2
HF-35	glas	bemonstering 4	2,43	2,56	219,35	0,561	110,9	5,06
HF-36	glas	bemonstering 4	2,29	2,41	230,32	0,555	110,9	5,01
HF-37	glas	bemonstering 4	2,5	2,63	208,73	0,550	110,0	5,00
							gem	5,02
							stdev	0,03
							rsd (%)	0,68
							Juistheid (%)	99,4

Tabel 13: Juistheid en herhaalbaarheid bij de resultaten van 01/06/05 (bij algemene EGW voor HF)

Bemonstering	Staalnummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptievloeistof	mg HF/Nm ³ dr in NaOH-imp	Juistheid (%)
1	HF-26	111,5	217,41	5,44	107,8
1	HF-27	111,4	213,35	5,39	106,7
1	HF-28	111,5	220,7	5,46	108,2
2	HF-29	111,6	214,99	5,13	101,7
2	HF-30	111,5	210,24	5,11	101,1
2	HF-31	110,8	224,56	5,19	102,7
3	HF-32	110,9	246,59	5,25	103,9
3	HF-33	110,9	238,51	5,28	104,5
3	HF-34	110,0	253,98	5,11	101,1
4	HF-35	110,9	219,35	5,06	100,2
4	HF-36	110,9	230,32	5,01	99,2
4	HF-37	110,0	208,73	5,00	98,9
				Gem	103,0
				Stdev	3,2
				Rsd (%)	3,1

Tabel 14: Resultaten bemonsteringen 02/06/2005 (gegenereerde concentratie $\pm 0,1$ mg HF/Nm³dr)

	materiaal impingers		mg fluoride/l	mg HF/l	g absorptievloeistof	mg HF absoluut	Nldr aangezogen	mg HF/Nm ³ dr
HF-38	glas	bemonstering 1	<0,10	<0,11	117,11	<0,012	442,4	<0,03
HF-39	glas	bemonstering 1	<0,10	<0,11	90,82	<0,010	442,2	<0,02
HF-40	glas	bemonstering 1	<0,10	<0,11	113,42	<0,012	442,7	<0,03
							gem	<0,03
							stdev	0,00
							rsd (%)	13
							Juistheid (%)	<25,5
HF-41	glas	bemonstering 2	<0,10	<0,11	116,39	<0,012	440,9	<0,03
HF-42	glas	bemonstering 2	<0,10	<0,11	118,40	<0,012	440,8	<0,03
HF-43	glas	bemonstering 2	<0,10	<0,11	111,81	<0,012	440,4	<0,03
							gem	<0,03
							stdev	0,00
							rsd (%)	2,9
							Juistheid (%)	<27,6
HF-44	glas	bemonstering 3	<0,10	<0,11	119,93	<0,013	440,3	<0,03
HF-45	glas	bemonstering 3	<0,10	<0,11	119,61	<0,013	440,3	<0,03
HF-46	glas	bemonstering 3	<0,10	<0,11	121,28	<0,013	439,7	<0,03
							gem	<0,03
							stdev	0,00
							rsd (%)	0,81
							Juistheid (%)	<28,8
HF-47		blanco absorptievloeistof	<0,10					

Tabel 15: Juistheid en herhaalbaarheid bij de resultaten van 02/06/05 (gegenereerde concentratie $\pm 0,1$ mg HF/Nm³dr)

Bemonstering	Staalnummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptievloeistof	mg HF/Nm ³ dr in NaOH-imp	Juistheid (%)
1	HF-38	442,4	117,11	<0,03	<27,9
1	HF-39	442,2	90,82	<0,02	<21,6
1	HF-40	442,7	113,42	<0,03	<27,0
2	HF-41	440,9	116,39	<0,03	<27,8
2	HF-42	440,8	118,40	<0,03	<28,3
2	HF-43	440,4	111,81	<0,03	<26,7
3	HF-44	440,3	119,93	<0,03	<28,7
3	HF-45	440,3	119,61	<0,03	<28,6
3	HF-46	439,7	121,28	<0,03	<29,0
				Gem	<27,3
				Stdev	2,3
				Rsd (%)	8,3

Tabel 16: Resultaten bemonsteringen 03/06/2005 (gegenereerde concentratie ± 1 mg HF/Nm³dr)

	materiaal impingers		mg fluoride/l	mg HF/l	g absorptie-vloeistof	mg HF absoluut	Nldr aangezogen	mg HF/Nm ³ dr
HF-48	glas	bemonstering 1	1,77	1,86	121,24	0,226	220,4	1,03
HF-49	glas	bemonstering 1	1,77	1,86	121,00	0,226	220,3	1,02
HF-50	glas	bemonstering 1	1,71	1,80	119,10	0,214	219,3	0,98
							gem	1,01
							stdev	0,03
							rsd (%)	2,67
							Juistheid (%)	95,2
HF-51	glas	bemonstering 2	1,43	1,51	138,43	0,208	219,3	0,95
HF-52	glas	bemonstering 2	1,49	1,57	132,97	0,209	219,3	0,95
HF-53	glas	bemonstering 2	1,32	1,39	151,76	0,211	218,0	0,97
							gem	0,96
							stdev	0,01
							rsd (%)	1,02
							Juistheid (%)	90,2
HF-54	glas	bemonstering 3	1,44	1,52	143,92	0,218	218,8	1,00
HF-55	glas	bemonstering 3	1,61	1,70	128,05	0,217	218,9	0,99
HF-56	glas	bemonstering 3	1,43	1,51	144,91	0,218	216,8	1,01
							gem	1,00
							stdev	0,01
							rsd (%)	0,74
							Juistheid (%)	94,2
HF-57	glas	bemonstering 4	1,62	1,71	122,92	0,210	218,3	0,96
HF-58	glas	bemonstering 4	1,64	1,73	121,71	0,210	218,3	0,96
HF-59	glas	bemonstering 4	1,35	1,42	148,67	0,211	216,0	0,98
							gem	0,97
							stdev	0,01
							rsd (%)	1,00
							Juistheid (%)	91,3
HF-60		blanco	<0,10					
HF-61		blanco	<0,10					

Tabel 17: Juistheid en herhaalbaarheid bij de resultaten van 03/06/05 (gegenereerde concentratie ± 1 mg HF/Nm³ dr)

Bemonstering	Staalnummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptievloeistof	mg HF/Nm ³ dr in NaOH-imp	Juistheid (%)
1	HF-48	220,4	121,24	1,03	96,8
1	HF-49	220,3	121,00	1,02	96,6
1	HF-50	219,3	119,10	0,98	92,3
2	HF-51	219,3	138,43	0,95	89,7
2	HF-52	219,3	132,97	0,95	89,7
2	HF-53	218,0	151,76	0,97	91,3
3	HF-54	218,8	143,92	1,00	94,1
3	HF-55	218,9	128,05	0,99	93,6
3	HF-56	216,8	144,91	1,01	95,0
4	HF-57	218,3	122,92	0,96	90,6
4	HF-58	218,3	121,71	0,96	90,9
4	HF-59	216,0	148,67	0,98	92,3
				Gem	92,7
				Stdev	2,5
				Rsd (%)	2,7

Tabel 18: Resultaten bemonsteringen 15/06/2005 (gegenereerde concentratie $\pm 0,5$ mg HF/Nm³dr en 1 uur bemonsteren)

	materiaal impingers		mg fluoride/l	mg HF/l	g absorptievloeistof	mg HF absoluut	Nldr aangezogen	mg HF/Nm ³ dr
HF-62	glas	bemonstering 1	0,83	0,87	127,17	0,111	221,6	0,50
HF-63	glas	bemonstering 1	0,81	0,85	128,85	0,110	221,5	0,50
HF-64	glas	bemonstering 1	0,81	0,85	123,53	0,105	217,4	0,48
							gem	0,49
							stdev	0,01
							rsd (%)	1,76
							Juistheid (%)	96,9
HF-65	glas	bemonstering 2	0,78	0,82	119,57	0,098	220,9	0,44
HF-66	glas	bemonstering 2	0,8	0,84	115,46	0,097	220,8	0,44
HF-67	glas	bemonstering 2	0,75	0,79	120,81	0,095	213,6	0,45
							gem	0,44
							stdev	0,00
							rsd (%)	0,71
							Juistheid (%)	87,1
HF-68	glas	bemonstering 3	0,72	0,76	121,4	0,092	220,1	0,42
HF-69	glas	bemonstering 3	0,77	0,81	119,28	0,097	219,9	0,44
HF-70	glas	bemonstering 3	0,39	0,41	127,43	0,052	106,3	0,49
							gem	0,45
							stdev	0,04
							rsd (%)	8,47
							Juistheid (%)	88,3
HF-71	glas	bemonstering 4	0,72	0,76	125,21	0,095	220,0	0,43
HF-72	glas	bemonstering 4	0,75	0,79	127,55	0,101	220,0	0,46
HF-73	glas	bemonstering 4	0,75	0,79	120,85	0,095	213,3	0,45
							gem	0,45
							stdev	0,01
							rsd (%)	2,97
							Juistheid (%)	87,4
HF-74		Blanco absorptievloeistof	<0,05					

Tabel 19: Juistheid en herhaalbaarheid bij de resultaten van 15/06/05 (bij 0,1x algemene emissiegrenswaarde voor HF en 1 uur bemonsteren)

Bemonstering	Staalnummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptievloeistof	mg HF/Nm ³ dr in NaOH-imp	Juistheid (%)
1	HF-62	221,6	127,17	0,50	98,4
1	HF-63	221,5	128,85	0,50	97,3
1	HF-64	217,4	123,53	0,48	95,0
2	HF-65	220,9	119,57	0,44	87,2
2	HF-66	220,8	115,46	0,44	86,4
2	HF-67	213,6	120,81	0,45	87,6
3	HF-68	220,1	121,4	0,42	82,0
3	HF-69	219,9	119,28	0,44	86,2
3	HF-70	106,3	127,43	0,49	96,5
4	HF-71	220,0	125,21	0,43	84,6
4	HF-72	220,0	127,55	0,46	89,8
4	HF-73	213,3	120,85	0,45	87,8
				Gem	89,9
				Stdev	5,5
				Rsd (%)	6,1

Tabel 20: Resultaten bemonsteringen 16/06/2005 (gegenereerde concentratie $\pm 0,5$ mg HF/Nm³dr en 2 uur bemonsteren)

	materiaal impingers		mg fluoride/l	mg HF/l	g absorptievloeistof	mg HF absoluut	Nldr aangezogen	mg HF/Nm ³ dr
HF-75	glas	bemonstering 1	1,35	1,42	130,14	0,185	443,2	0,42
HF-76	glas	bemonstering 1	1,51	1,59	125,42	0,199	443,1	0,45
HF-77	glas	bemonstering 1	1,45	1,53	125,61	0,192	434,0	0,44
							gem	0,44
							stdev	0,02
							rsd (%)	3,90
							Juistheid (%)	86,2
HF-78	glas	bemonstering 2	1,36	1,43	139,32	0,200	442,6	0,45
HF-79	glas	bemonstering 2	1,47	1,55	129,1	0,200	443,2	0,45
HF-80	glas	bemonstering 2	1,55	1,63	117,92	0,192	430,2	0,45
							gem	0,45
							stdev	0,00
							rsd (%)	0,45
							Juistheid (%)	88,8
HF-81		Blanco absorptievloeistof	<0,05					

Tabel 21: Resultaten bemonsteringen 17/06/2005 (gegenereerde concentratie $\pm 0,5$ mg HF/Nm³dr en 2 uur bemonsteren)

	materiaal impingers		mg fluoride/l	mg HF/l	g absorptievloeistof	mg HF absoluut	Nldr aangezogen	mg HF/Nm ³ dr
HF-82	glas	bemonstering 1	1,51	1,59	115,36	0,183	444,4	0,41
HF-83	glas	bemonstering 1	1,49	1,57	120,41	0,189	445,2	0,42
HF-84	glas	bemonstering 1	1,53	1,61	119,48	0,193	436,6	0,44
							gem	0,43
							stdev	0,01
							rsd (%)	3,32
							Juistheid (%)	83,3
HF-85		Blanco absorptievloeistof	<0,05					

Tabel 22: Juistheid en herhaalbaarheid bij de resultaten van 16-17/06/05 (bij 0,1x algemene emissiegrenswaarde voor HF en 2 uur bemonsteren)

Bemonstering	Staalnummer	Aangezogen V (Nldr)	g absorptievloeistof	mg HF/Nm ³ dr in NaOH-imp	Juistheid (%)
1	HF-75	443,2	130,14	0,42	82,4
1	HF-76	443,1	125,42	0,45	88,9
1	HF-77	434,0	125,61	0,44	87,2
2	HF-78	442,6	139,32	0,45	89,0
2	HF-79	443,2	129,1	0,45	89,0
2	HF-80	430,2	117,92	0,45	88,3
3	HF-82	444,4	115,36	0,41	80,7
3	HF-83	445,2	120,41	0,42	83,0
3	HF-84	436,6	119,48	0,44	86,2
				Gem	86,1
				Stdev	3,2
				Rsd (%)	3,7

Tabel 23: Resultaten rechtstreekse bemonsteringen HF-gasfles

	materiaal impingers		mg fluoride/l	mg HF/l	g absorptie-vloeistof	mg HF absoluut	Nldr aangezogen	mg HF/Nm³dr	% tov certificaat
HF-89 (1+2)	glas	bemonstering 1	1180	1242,76	255,75	317,836	42,3	7516,95	92,6
HF-89 (3)		bemonstering 1	10,9	11,48	126,79	1,456	42,3	34,42	0,4
HF-89 (1+2+3)		bemonstering 1					Totaal	7551,38	93,0
HF-90	glas	bemonstering 2	980	1032,12	385,75	398,141	42,9	9291,31	114
HF-91	glas	bemonstering 3	990	1042,65	386,74	403,236	42,4	9500,56	117
HF-92	glas	bemonstering 4	970	1021,59	381,33	389,563	42,0	9284,47	114
							gem	8906,93	109,7
							stdev	805,98	
							rsd (%)	9,05	

7.2 Bepalingsgrens van de NBN-methode voor HF

Een concentratie van $0,51 \text{ mg/Nm}^3$ dr HF in de gasstroom kan bij een bemonsteringsduur van 60 minuten, een aanzuigdebiet van $\pm 3,5 \text{ l/min}$, gebruik van ongeveer 50 ml NaOH-absorptievloeistof per impinger en zodus $\pm 150 \text{ g}$ absorptievloeistof na spoelen nog met een behoorlijke juistheid en precisie gemeten worden zoals blijkt uit Tabel 18.

Indien een emissiegrenswaarde voor HF van 1 mg/Nm^3 van toepassing is, dan moeten in principe concentraties vanaf $0,1 \text{ mg HF/Nm}^3$ met de methode gemeten kunnen worden. Bij een bemonsteringsduur van 2 uur, een aanzuigdebiet van $3,5 \text{ l/min}$ en een hoeveelheid absorptievloeistof na spoelen van $\pm 150 \text{ g}$, werden bij een gegenereerde HF-concentratie van $0,1 \text{ mg/Nm}^3$ dr fluoride-concentraties in oplossing beneden de bepalingsgrens van de analysemethode (ionselectieve electrode) bekomen. Mogelijk ligt de gasgeneratie aan de basis van de te lage terugvinding maar dit dient verder onderzocht te worden.

7.3 Doorbraak van HF

Op 30/5/05 werd de absorptievloeistof van twee impingers bij een gegenereerde HF-concentratie van $\pm 15 \text{ mg/Nm}^3$ dr afzonderlijk geanalyseerd om na te gaan hoeveel HF nog in de laatste impinger wordt teruggevonden. Zoals blijkt uit Tabel 24 lag de concentratie HF in de tweede impinger beneden de bepalingsgrens van de analysemethode en er wordt dus geen doorbraak vastgesteld. Twee impingers blijken dus voldoende om al het HF te absorberen.

Tabel 24: Afzonderlijke analyse van de absorptievloeistof van twee impingers

	mg F/l	mg HF/l	g vloeistof	mg HF absoluut	Nldr aangezogen	mg HF/Nm ³ dr
HF-25A Eerste impinger	13,9	14,64	110,68	1,620	110,4	14,7
HF-25B Tweede impinger	<0,2	<0,21	104,75	<0,022	110,4	<0,2

7.4 Vergelijking van de verschillende analysemethoden

Een aantal validatiestalen en eveneens enkele reële stalen werden met drie verschillende analysetechnieken geanalyseerd:

- Ionselectieve electrode (ISE)
- Spectrofotometrie (SFA)
- Ionchromatografie (IC)

De analyseresultaten van de verschillende analysemethodes en een vergelijking van de methodes is in Tabel 25 en Tabel 26 opgenomen.

Tabel 25: Vergelijking van fluoride-concentraties van validatiestalen met verschillende analysetechnieken

Staal-nummer	ISE	SFA	IC	Verhoudingen van concentraties		
				IC/ISE	SFA/ISE	IC/SFA
	mg fluoride/l					
HF-64	0,81	0,69	0,66	0,81	0,85	0,96
HF-67	0,75	0,65	0,62	0,83	0,87	0,95
HF-71	0,72	0,7	0,65	0,90	0,97	0,93
HF-77	1,45	1,44	1,29	0,89	0,99	0,90
HF-80	1,55	1,54	1,38	0,89	0,99	0,90
HF-81	<0,05	<0,2	<0,5			
HF-84	1,53	1,5	1,4	0,92	0,98	0,93
HF-38	<0,05	<0,2	<0,5			
HF-42	0,15	<0,2	<0,5			
HF-46	0,14	<0,2	<0,5			
HF-02	1,79	1,88	1,74	0,97	1,05	0,93
HF-06	2,87	2,96	2,8	0,98	1,03	0,95
HF-09	3,14	3,2	3,01	0,96	1,02	0,94
HF-14	7,04	6,42	6,56	0,93	0,91	1,02
HF-15	7,56	7,03	6,99	0,92	0,93	0,99
HF-18	7,19	6,85	6,6	0,92	0,95	0,96
HF-19	6,95	6,76	6,55	0,94	0,97	0,97
HF-20	7,34	6,99	6,85	0,93	0,95	0,98
HF-21	7,99	7,35	7,39	0,92	0,92	1,01
HF-22	7,85	7,34	7,17	0,91	0,94	0,98
HF-23	7,85	7,47	7,13	0,91	0,95	0,95
HF-25A	<0,2	<0,2	<0,5			
HF-25B	13,9	17,98	14,5	1,04	1,29	0,81
HF-27	2,67	2,28	2,26	0,85	0,85	0,99
HF-33	2,33	2,08	1,98	0,85	0,89	0,95
HF-37	2,5	2,28	2,21	0,88	0,91	0,97
HF-49	1,77	1,68	1,64	0,93	0,95	0,98
HF-52	1,49	1,47	1,38	0,93	0,99	0,94
HF-59	1,35	1,27	1,22	0,90	0,94	0,96
HF-86	2,07	2,03	1,99	0,96	0,98	0,98
HF-87	0,61	0,52	0,5	0,82	0,85	0,96
HF-90	980	960	836	0,85	0,98	0,87
HF-92	970	930	813	0,84	0,96	0,87
HF-93	<0,05	<0,2	<0,5			
HF-97	0,39	0,53	0,51	1,31	1,36	0,96

ISE: ionslectieve electrode

SFA: segmented flow analyser (spectrofotometrie)

IC: ionchromatografie

Tabel 26: Vergelijking van fluoride-concentraties van enkele reële stalen met verschillende analysetechnieken

Staal-nummer	ISE	SFA	IC	Verhoudingen van concentraties		
				IC/ISE	SFA/ISE	IC/SFA
	mg fluoride/l					
05-LU-190	0,59	0,37	0,38	0,64	0,63	1,03
05-LU-191	0,61	0,52	0,52	0,85	0,85	1,00
05-LU-192	0,09	<0,2	<0,5			
05-LU-193	0,1	<0,2	<0,5			
05-LU-229	<0,05	<0,2	<0,5			
05-LU-230	0,05	<0,2	<0,5			
05-LU-231	<0,05	<0,2	<0,5			
05-LU-232	<0,05	<0,2	<0,5			
05-LU-041	2,78	2,95	2,9	1,04	1,06	0,98
05-LU-042	0,97	0,92	0,84	0,87	0,95	0,91

ISE: ionslectieve electrode

SFA: segmented flow analyser (spectrofotometrie)

IC: ionchromatografie

8 CONCLUSIES

8.1 Juistheid en precisie (herhaalbaarheid)

Bij de eerste bemonsteringen die op 20/05/05 werden uitgevoerd om verschillende types impingers uit te testen, bedroeg de juistheid van 42 tot maximum 83 % bij de laatste bemonstering. De juistheid verbetert wel in verloop van de tijd. Aangezien HF gegenereerd wordt vanuit een geconcentreerde gascilinder, was het generatiesysteem (fles+ontspanner en leidingen) vermoedelijk nog onvoldoende gestabiliseerd. Bij daaropvolgende bemonsteringen worden namelijk wel goede recoveries bekomen.

Een vergelijking tussen gebruik van glazen en polyethyleen impingers werd uitgevoerd omdat HF glas kan etsen. De norm NBN T95-501 schrijft wel gebruik van fluorarm glazen impingers voor. Uit de bemonsteringen van 20/05 kan ondanks de slechte overeenkomst met de referentiewaarde wel geconcludeerd worden dat gebruik van glazen impingers eenzelfde juistheid oplevert dan gebruik van polyethyleen impingers (zie Tabel 8) en de spreiding op duplometingen bij eenzelfde generatietijdstip is beduidend kleiner: maximum rsd voor glazen impingers bedraagt 1%, maximum rsd voor polyethyleen impingers is 9,9%. Daarom werd besloten om enkel nog glazen impingers te gebruiken voor het vervolg van de validatiestudie.

Tabel 27 geeft een overzicht van de gemiddelde juistheid en precisie bij de verschillende gegenereerde HF-concentraties. Deze gemiddelde juistheid (%) en spreiding wordt telkens berekend op basis van alle bemonsteringen die op eenzelfde dag werden uitgevoerd. Als gegenereerde werkelijke HF-concentratie wordt de gemiddelde waarde per meetdag uit Tabel 5 genomen. De HF- en het stikstofdebiet werden telkens bij aanvang en op het einde van iedere dag gemeten en bleven stabiel in de tijd (enkel op de eerste meetdag namelijk 20/05 werd wel een grotere variatie van het HF-debiet vastgesteld).

Tabel 27: Samenvatting resultaten juistheid en precisie

Concentratie mg HF/Nm ³		Datum generatie	Bemonsterings duur	Precisie % rsd	Juistheid (%)	Aantal meet- waarden
± 3x algemene EGW*	15,2	30/05/05	30 min	2,5	108,0	11
±algemene EGW*	5,05	01/06/05	30 min	3,1	103,0	12
	0,10	02/06/05	2 h	8,3	<27,3	9
	1,06	03/06/05	1 h	2,7	92,7	12
±0,1 x algemene EGW*	0,51	15/06/05	1 h	6,1	89,9	12
±0,1 x algemene EGW*	0,51	16-17/06	2 h	3,7	86,1	9

*Algemene EGW: algemene emissiegrenswaarde voor HF (=5 mg/Nm³dr)

Bij HF-concentraties van ±1, 5 en 15 mg/Nm³dr lagen de gemeten concentraties binnen de 10% van de gegenereerde gemiddelde waarden. Bij 0,5 mg HF/Nm³dr (= 0,1 x de algemene

emissiegrenswaarde voor HF) bedroeg de juistheid 89,9 en 86,1% bij een bemonsteringsduur van resp, 1 en 2 uur. Dit kan nog als voldoende beschouwd worden op dit laag concentratieniveau.

Aangezien er ook een sectorspecifieke emissiegrenswaarde voor HF van 1 mg/Nm³dr als daggemiddelde bestaat, moet 0,1 mg HF/Nm³dr eveneens gemeten kunnen worden. Bij deze gegenereerde concentratie is de juistheid minder dan 27%. Er werden concentraties in oplossing aangemaakt die in de buurt lagen van de te verwachte concentratie in oplossing bij deze laagst gegenereerde concentratie ($\pm 0,5$ mg/l) en deze concentratie kon analytisch juist gemeten worden. Mogelijk treedt adsorptie van HF in de ontspanner/leidingen op waardoor de werkelijk gegenereerde HF-concentratie lager is, maar dit zou verder onderzocht moeten worden.

8.2 Doorbraak van HF

Bij één bemonstering bij een gegenereerde HF-concentratie van ± 15 mg/Nm³dr werden de 2 impingers afzonderlijk geanalyseerd om doorbraak te testen (zie Tabel 24). In de tweede impinger wordt een HF-concentratie in oplossing beneden de bepalingsgrens van de analysemethode (ISE) gemeten. Met de eerste impinger wordt 97 % ten opzichte van de aanmaakwaarde teruggevonden. Er heeft dus geen doorbraak van HF plaatsgevonden en twee impingers zijn voldoende om alle HF te absorberen.

8.3 Bepalingsgrens

Een methode moet volgens Vlareem toepasbaar zijn tussen 0,1x en 3x de emissiegrenswaarde. Bij een algemene emissiegrenswaarde voor HF van 5 mg/Nm³ moet dus vanaf 0,5 mg HF/Nm³ met de methode gemeten kunnen worden. De methode leverde bij een gegenereerde concentratie van 0,51 mg HF/Nm³dr, een aanzuigdebiet van $\pm 3,5$ l/min, een hoeveelheid absorptievloeistof na spoelen van ± 150 g en een bemonsteringsduur van 60 minuten goede resultaten voor juistheid en precisie op.

Indien een emissiegrenswaarde van 1 mg/Nm³ van toepassing is en dus vanaf 0,1 mg HF/Nm³dr gemeten moet kunnen worden en bovendien lage HF-concentraties in de gasstroom verwacht worden, is een langere bemonsteringsperiode vereist. In dit rapport werd een gasstroom met een HF-concentratie van 0,1 mg/Nm³ gegenereerd en bij een bemonsteringsduur van 2 uur zouden theoretisch concentraties van rond de 0,5 mg F/l in absorptie-oplossing bekomen moeten worden wat boven de bepalingsgrens van de analysemethode (0,05 mg F/l voor ionselectieve electrode met spiking) ligt. Uit Tabel 14 blijken echter dat de juistheid lager ligt dan 27%. Om de analysemethode te testen werden standaarden van HF in NaOH 0,1 N van 0,5 mg/l en 2 mg/l aangemaakt. Met ionselectieve electrode werd resp, 0,61 mg/l en 2,07 mg/l teruggevonden. Dit toont aan dat concentraties rond 0,5 mg F/l wel meetbaar zijn. Mogelijk treden bij deze lage gegenereerde concentratie verliezen in leidingen op tijdens de generatie, maar dit moet verder onderzocht worden.

8.4 Vergelijking van analysemethoden

Een groot aantal validatiestalen en een aantal reële stalen werd zowel met ionselectieve elektrode, doorstroomspectrometrie als ionchromatografie gemeten. Bij de meerderheid van stalen wordt een goede overeenkomst (binnen de 10%) tussen de drie methodes bekomen. De vastgestelde verschillen tussen de analysemethoden zijn statistisch niet significant. De drie analysemethodes kunnen dus gebruikt worden ter bepaling van fluoride in de absorptieoplossing. De bepalingsgrens van ionchromatografie (0,5 mg/l) en doorstroomspectrofotometrie (0,2 mg/l) ligt wel hoger dan bij de ionselectieve methode (0,05 mg/l).

8.5 Verder onderzoek

Verder onderzoek betreffende de generatie en bemonstering van zeer lage HF-concentraties van $\pm 0,1 \text{ mg/Nm}^3$ wordt aanbevolen aangezien bij dit concentratieniveau geen goede recoveries bekomen werden in dit onderzoek.

Deze validatiestudie betreft enkel gasvormige fluoriden. Validatie van de bepaling van stofvormige fluoriden dient nog uitgevoerd.

9 REFERENTIES

NBN T95-501

Bepaling van de concentratie aan gasvormige fluoriden van gasemissies,
1e uitg., maart 1984

XP X 43-304

Qualité de l'air

Emissions de sources fixes

Détermination de l'acide fluorhydrique (HF) à l'émission (Méthode manuelle)

Février 1998

Validatie van analysemethoden

Compendium voor monsterneming en analyse (CMA)

<http://www.vito.be>

Procedure MIM-AN-011

Bepaling van fluoride in water (ionselectieve electrode)

Versie 01/05, 31/05/2005

Procedure MIM-AN-036

Bepaling van fluor in water met een doorstroomanalysesysteem

Versie 01/01, 12/08/2002

BIJLAGE : Schets van de gebruikte impinger

