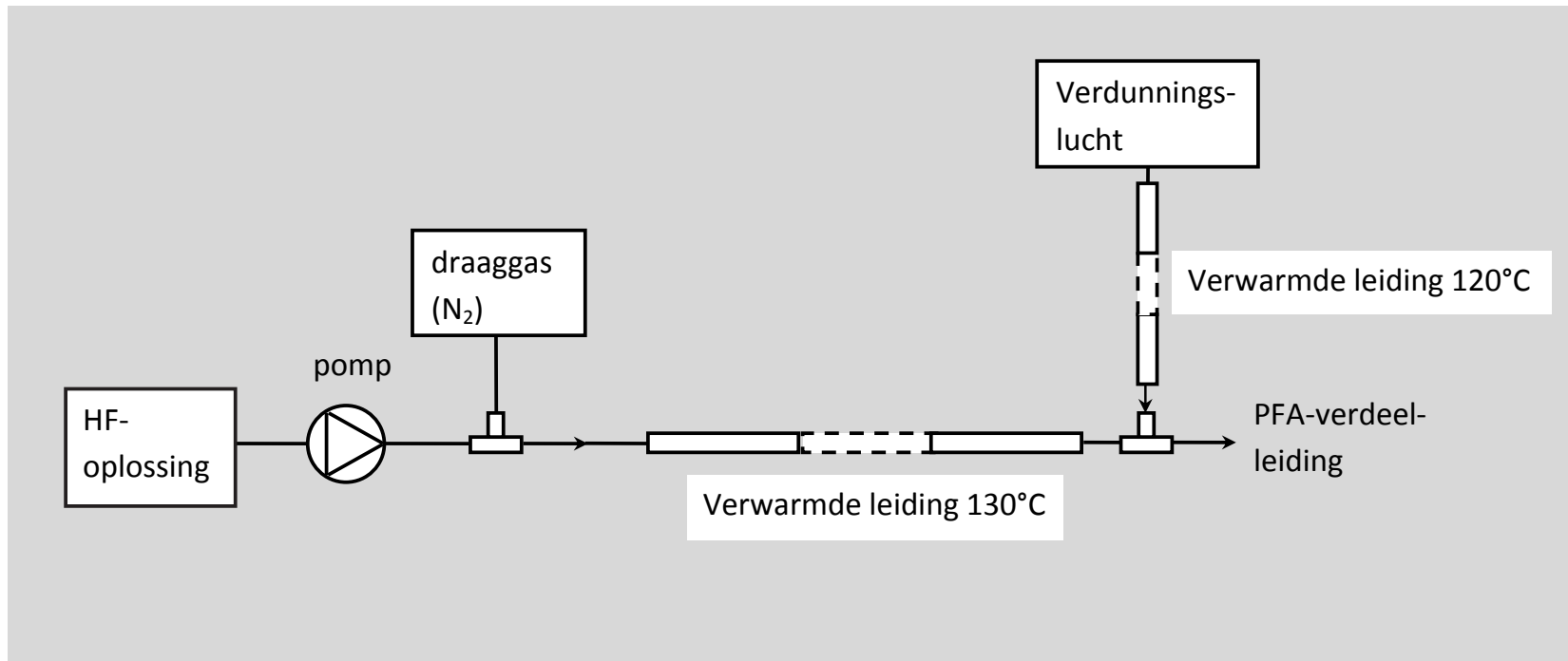


12/11/2012

Kwaliteitscontrole HF-ringtest 2012

W. Swaans, E. Damen, G. Lenaers, G. Otten, B. Baeyens

Generatie-opstelling HF



Generatieopstelling HF

- » Aanmaak verdunde oplossingen vanuit een aangekochte standaard (Merck Hydrofluoric Acid 48% Ultrapur)
- » Dosering van verdunde HF-oplossingen met peristaltische pomp
- » Weging en logging van de verpompte hoeveelheid van de oplossing met balans
- » Menging met draaggas en lucht tot de gewenste eindconcentratie

$$\text{concentratie HF (mg/Nm}^3\text{dr)} = \frac{\text{HF gedoseerd (mg/min)}}{\text{Totaal debiet (Nm}^3\text{dr/min)}}$$
$$\text{HF gedoseerd (mg/min)} = \text{pompdebiet (g opl/min)} \times \text{conc opl (mg HF/g)}$$

Generatieopstelling HF



LABS ringtest 2012

Stap	Concentratie HF-oplossing mg HF/g	Gegeneerde concentratie mg HF/Nm ³ dr	Duur aanbieding concentratie minuten
1	2,37	14,8	30
2	0,68	4,20	30
3	0,21	1,33	60

Aantal deelnemende labo's: 15

Totaal gegeneerd debiet: ≈ 100 l/min



LABS ringtest 2012

- » Beoordeling verschillende stappen a.h.v. z-score

$$z = \frac{(x - \mu)}{\sigma}$$

x: de door het laboratorium gerapporteerde meetwaarde

μ : de referentiewaarde voor de parameter (resp. 14,8 – 4,2 of 1,3 mg HF/Nm³dr)

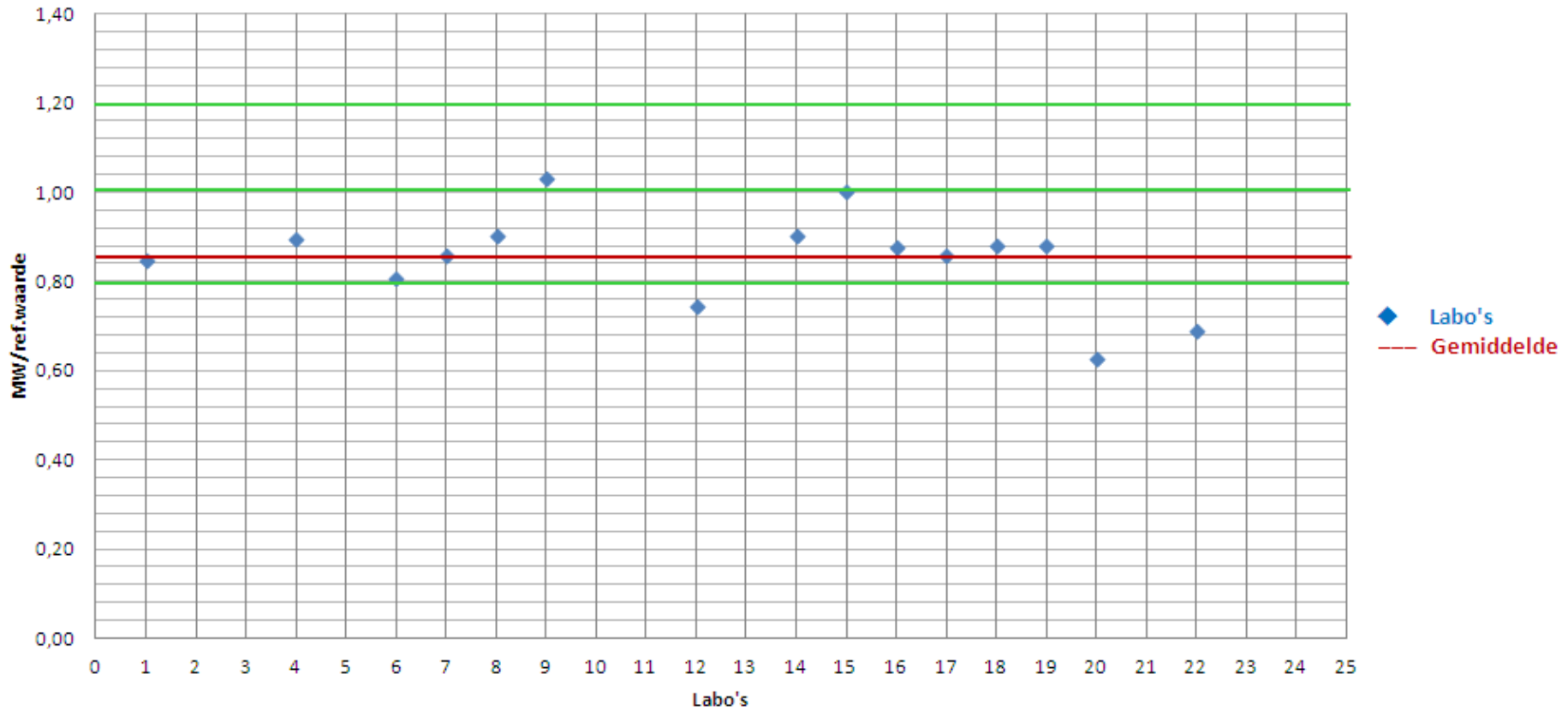
σ : de helft van de toegestane afwijking (voor HF 20% relatief) dus resp. 1,5 – 0,42 en 0,13

- » Indien z-score voor 1 van de 3 stappen > 2 of 3: actieplan vereist
- » 4 labo's met een absolute z-score > 2 en ≤ 3 ; 2 labo's met een absolute z-score > 3

LABS ringtest 2012

RINGTESTSTAP 1: 14,8 mg HF/Nm³dr

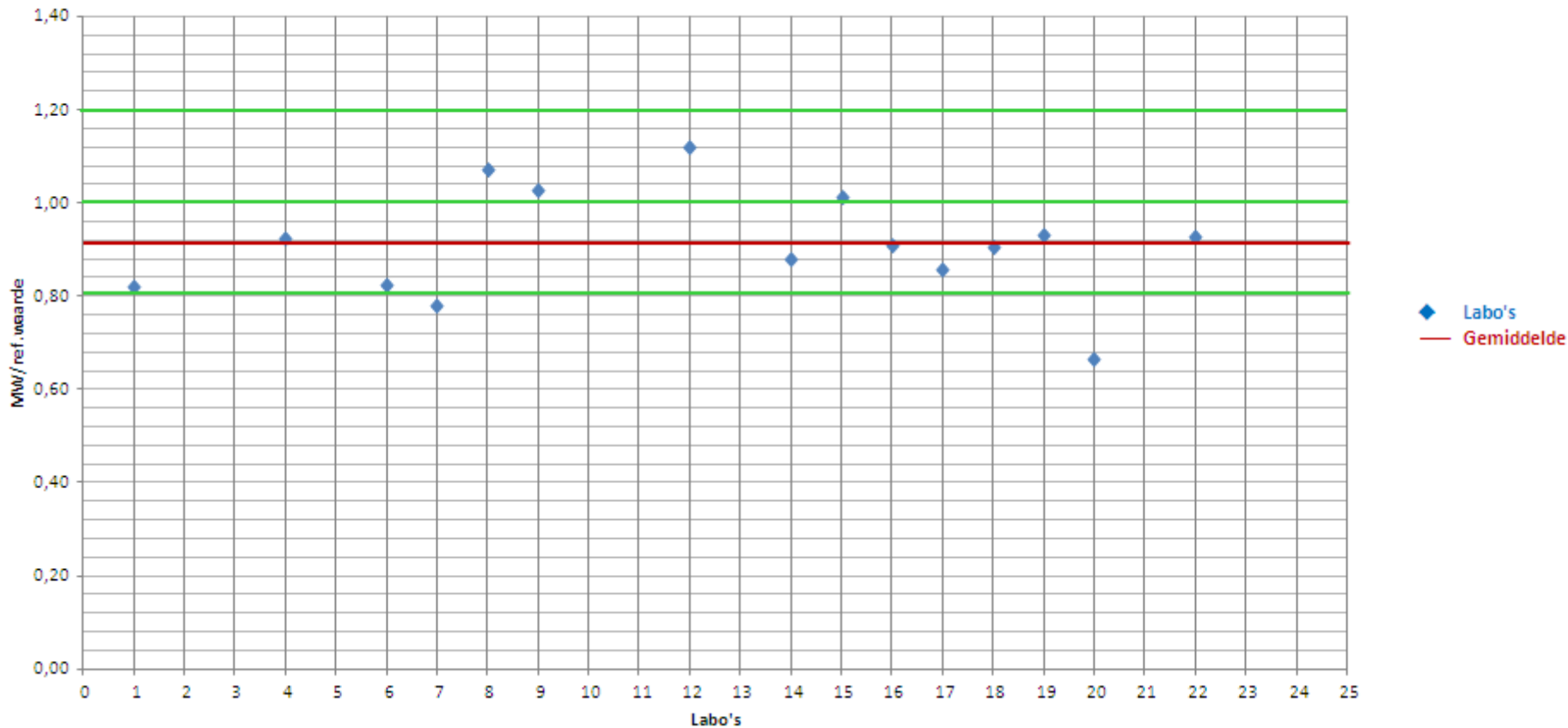
Stap 1 HF



LABS ringtest 2012

RINGTESTSTAP 2: 4,20 mg HF/Nm³dr

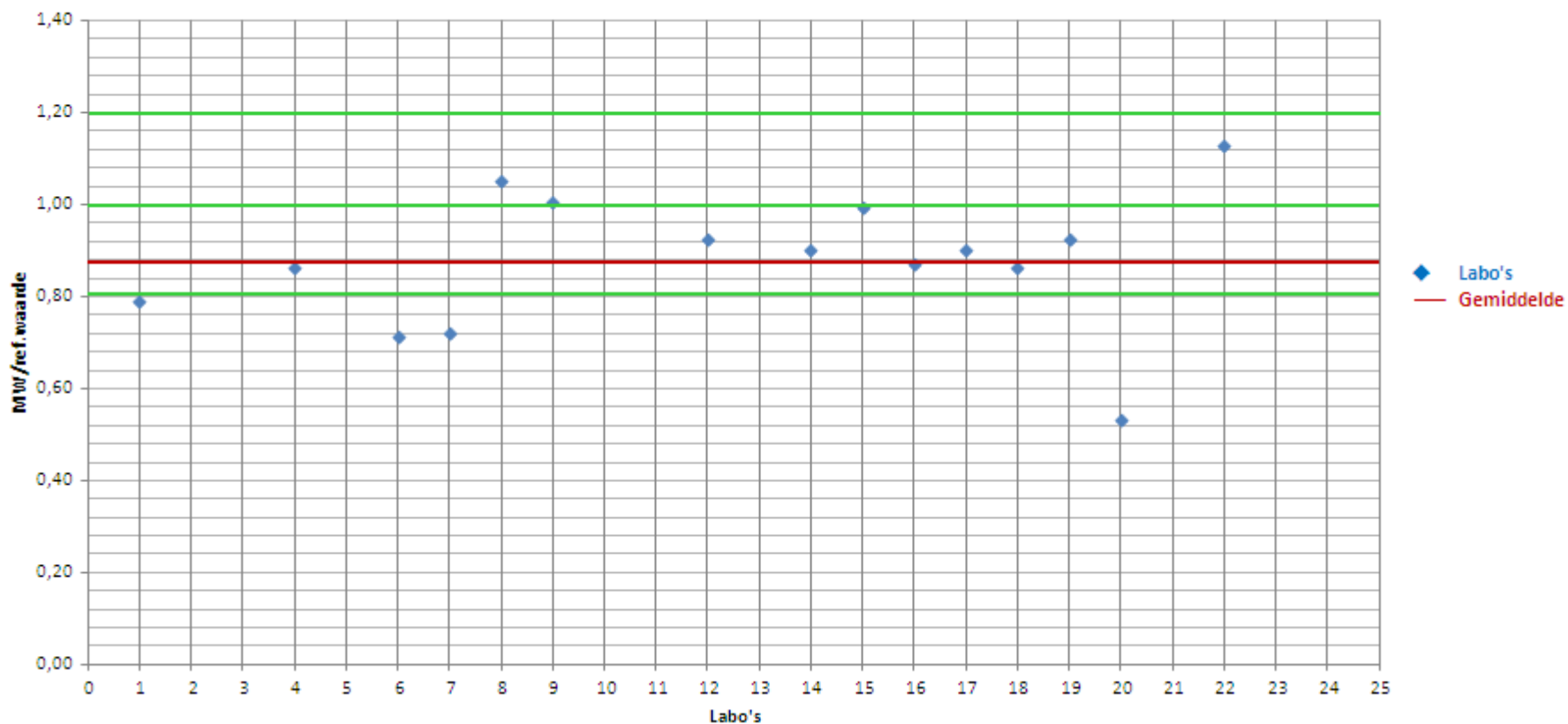
Stap 2 HF



LABS ringtest 2012

RINGTESTSTAP 3: 1,33 mg HF/Nm³dr

Stap 3 HF



Kwaliteitscontrole-eenmalig (data 2006)

Eenmalig vóór de 1^{ste} ringtest HF (2006):

- Test van een PFA-proefleiding (7 m) bij hoge temperatuur (110°C)
- Test van de homogeniteit in de eigenlijke ringtest-gasverdeelleiding (7 m)
- Test van de stabiliteit in functie van de tijd door achtereenvolgende monsternemingen
- Blanco gasverdeelleiding
- Volledige ringtest-simulatie inclusief monsterneming

Kwaliteitscontrole-eenmalig (data 2006)

Test PFA proefleiding (≈ 7 m)

Meetpunt	Generatie HF-conc mg/Nm ³ dr	Aantal monster-nemingen	Duur monster-neming	Juistheid (%)	Precisie (%)
Begin	≈ 1	5*	60 min	95,8	2,7
Eind	≈ 1	5*	60 min	96,8	2,5
Begin	$\approx 0,1$	6*	120 min	96,0	9,0
Einde	$\approx 0,1$	6*	120 min	99,4	6,9

* Achtereenvolgende monsternemingen (telkens simultaan begin-midden-einde)

Kwaliteitscontrole-eenmalig (data 2006)

Homogeniteit leiding en stabiliteit in functie van de tijd

Meetpunt	Generatie HF-conc mg/Nm ³ dr	Aantal monster-nemingen	Duur monster-neming	Juistheid (%)	Precisie (%)
Begin	≈ 5	8*	30 min	96,8	3,0
Midden	≈ 5	8*	30 min	98,0	2,4
Eind	≈ 5	8*	30 min	95,3	4,4
Begin	≈ 15	6*	30 min	101	2,9
Midden	≈ 15	6*	30 min	103	3,1
Einde	≈ 15	6*	30 min	101	2,9

* Achtereenvolgende monsternemingen (telkens simultaan begin-midden-einde)

Kwaliteitscontrole-eenmalig (data 2006)

Blanco leiding (met werking vloeistofpomp vanuit water)

Meetpunt	Aantal monsternemingen	Duur monsterneming	HF-conc mg HF/Nm ³ dr
Begin	6*	120 min	<0,03**
Midden	6*	120 min	<0,03**
Eind	6*	120 min	<0,03**

*Achterevolgende monsternemingen (telkens simultaan begin, midden en einde)

** Concentraties in oplossing < bepalingsgrens van de analyse (0,1 mg F/l)

Kwaliteitscontrole bij iedere ringtest

- Stellen van de aangekochte stockoplossing
- BKO-kalibratie van de balans voor de weging van de verpompte hoeveelheid HF-generatieoplossing
- Continue logging van de balans
- Kalibratie van het totaal debiet aan verdunningsgas t.o.v. een primaire volumedebiet-standaard (Bellprover)
- Volledige ringtestsimulatie inclusief monsterneming
- Referentie-monsterneming aan het einde van de leiding tijdens ringtest
- Opvolging stabiliteit generatie met FTIR tijdens ringtest
- Analyse van de verdunde HF-oplossingen voor/na de ringtest

Kwaliteitscontrole bij iedere ringtest



Certificate of Analysis
Analysezertifikat

Certificaat HF- stockoplossing

Art.1.01513 Hydrofluoric Acid 48 % Ultrapur

Lot-No.:K42139113

Assay (acidimetric): 48,6 %

	Specification values pg/g (= ppt)	Actual values pg/g (= ppt)
Ag	max. 20	< 5
Al	max. 100	12
As	max. 100	< 5
Au	max. 20	< 1
Ba	max. 20	2
Be	max. 20	< 0,5
Bi	max. 20	2
Ca	max. 500	35
Cd	max. 50	< 0,5
Ce	max. 20	0,1
Co	max. 20	< 0,5
Cr	max. 100	< 5
Cu	max. 500	< 5
Dy	max. 20	< 0,05
Er	max. 20	< 0,05
Eu	max. 20	< 0,02
Fe	max. 500	< 20
Ga	max. 20	< 0,5
Gd	max. 20	< 5
Hf	max. 10	< 0,05
Ho	max. 20	< 0,02
In	max. 20	1
K	max. 200	35
La	max. 20	< 0,1
Li	max. 20	< 0,5
Lu	max. 20	0,1
Mg	max. 100	12
Mn	max. 20	< 1
Mo	max. 20	< 0,5

	Specification Values pg/g (= ppt)	Actual values pg/g (= ppt)
Na	max. 200	30
Nb	max. 20	0,2
Nd	max. 20	< 0,1
Ni	max. 50	< 1
Pb	max. 50	2
Pd	max. 20	< 1
Pr	max. 20	1
Pt	max. 20	< 1
Rb	max. 20	< 0,1
Re	max. 10	< 0,1
Sb	max. 20	< 1
Sc	max. 20	< 10
Sm	max. 20	0,1
Sn	max. 50	< 10
Sr	max. 20	2
Ta	max. 50	0,1
Tb	max. 20	< 0,05
Te	max. 50	< 5
Th	max. 1	< 0,05
Ti	max. 100	7
Tl	max. 20	0,6
Tm	max. 20	< 0,02
U	max. 1	0,1
V	max. 20	< 1
W	max. 100	4
Y	max. 10	< 0,1
Yb	max. 20	< 0,1
Zn	max. 200	< 10
Zr	max. 20	< 0,5

ICP-MS: Determination after evaporation to dryness with ICP-MS

Actual analysis values are subject to unavoidable systematic variations in this concentration range !

Date of release: 21.03.2011
Minimum shelf life: 31.03.2014

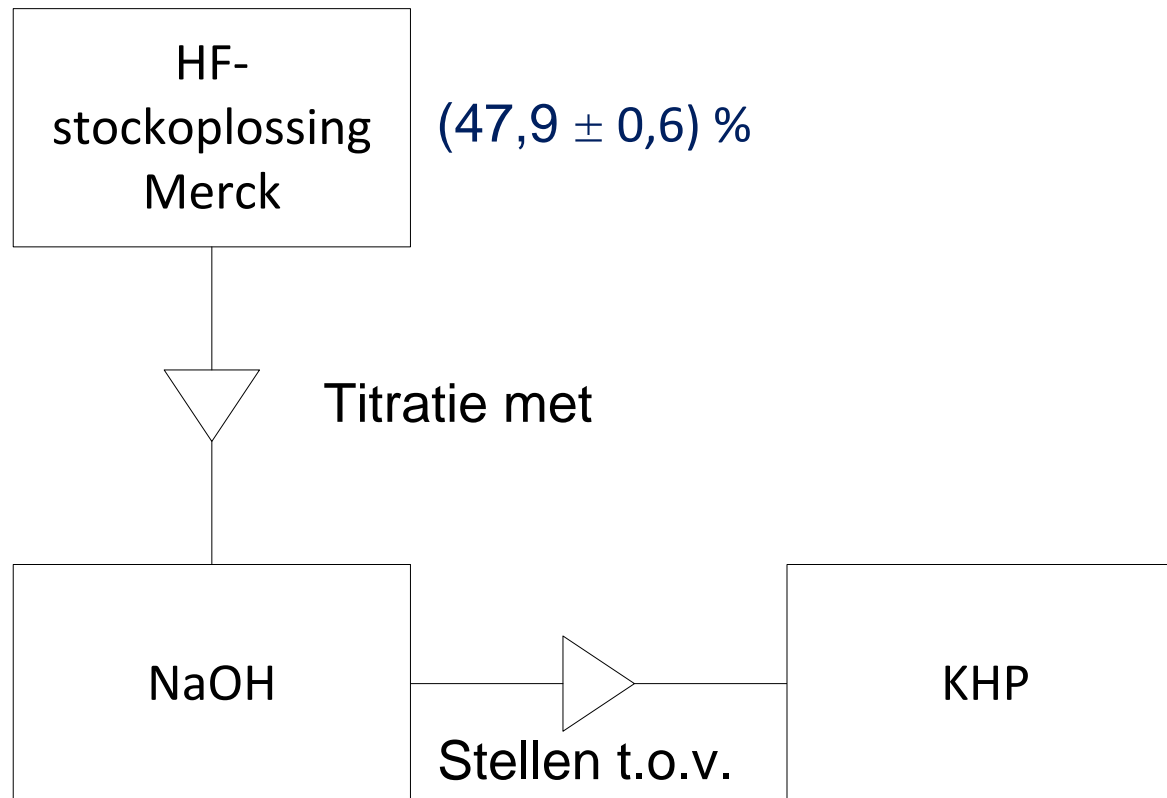
Dr. Lang
PM OQI 2

Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Germany, Telefon (06151) 720

380333

Kwaliteitscontrole bij iedere ringtest

» Stellen stockoplossing HF:



Kwaliteitscontrole bij iedere ringtest

» Jaarlijkse BKO-kalibratie balans

BELGISCHE ACCREDITATIEINSTELLING / ORGANISME BELGE D'ACCREDITATION
Onderkenaar van EA multilaterale overeenkomst / membre de l'accord multilatéral du AE

BELAC N.V. METTLER - TOLEDO S.A. Leuvensesteenweg 384 B - 1532 Zaventem Tel. 02/334 02 11 **METTLER TOLEDO**

156 - CAL **KALIBRATIECERTIFICAAT / CERTIFICAT D'ETALONNAGE** K 2011 / 373 / 248

Toestel Appareil	Merk Marque	METTLER-TOLEDO	Serienummer Numéro de série	1120240339	T ^o Coëfficiënt Coefficient T ^o	0,000 003
	Type	PR503	ID Klant ID Client	MIE-ILU-324	Interne justering Réglage interne	Mogelijk / Possible
Klant Client	Klasse Classe	NVT	Localisatie Localisation	LAN	Aanwijping Affichage	Digitaal / Digitale
	Naam Nom	VITO	Naam Nom	VITO	Contact	MR LEO VANDECRIJYS
Massa's Masses	Libroeringsadres Adresse d'installation	BOERETANG	Plats Endroit	2400 MOL	Gekalibreerde gewichten / Poids calibrés	
	ID	4007	Certifica(at) K(C)lasse	M110221 F1	Ornzekeheid ikgewichten Incertitude poids	
Meetw. Appareil	Exp. Date	18/04/2013	Exp. Date	18/04/2013	0,000 3	
	Max	510	Max	510	Enheid Unité	g
Weegproef / Essai de pesage	d	0,001	d	0,001	e	
	Last Charge				Vershil Différence	
Weegproeven Essais de pesages	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	g
	1,000	1,000	0,000	1,000	0,000	g
	25,000	25,000	0,000	25,000	0,000	g
	50,000	49,999	- 0,001	50,000	0,000	g
	100,000	99,998	- 0,002	100,000	0,000	g
	150,000	149,997	- 0,003	150,000	0,000	g
	250,000	249,996	- 0,004	249,999	- 0,001	g
	350,000	349,993	- 0,007	349,999	- 0,001	g
	500,000	499,991	- 0,009	499,999	- 0,001	g
	Herhaalbaarheid / Répétabilité				Hoekbelasting / Excentricité	
V.J / Av				Pos. Orient. T.o.v. 5 P.r.a 5		
1	0,000	g	1 DISPLAY 0,000 g			
2	0,000	g	2 0,000 g			
3	0,000	g	3 0,001 g			
4	0,000	g	4 DISPLAY 0,001 g			
5	0,000	g				
6	0,000	g				
7	0,000	g				
8	0,000	g				
9	0,000	g				
10	0,000	g				
s	0,000 0		Gem. waarde herhaalbaarheid: Valeur moyen répétabilité: 199,997 g			
Meetonzekerheid / Incertitude				T ^o Min: 21,8 °C ΔT: 1,0 °C		
bij / à 200 g = +/- 0,001 3 g				T ^o Max: 22,4 °C		
De gegeven totale meetonzekerheid is de standaardonzekerheid vermenigvuldigd met de onzekerheidsdekkingsfactor k=2, hetgeen voor een normale verdeling overeenkomt met een overtuigingszekerheid van ongeveer 95%. De voor de meting gebruikte massastukken zijn herleidbaar naar internationale standaard.						
L'incertitude de mesure donnée est définie comme l'incertitude type de mesure multipliée par un facteur d'élargissement k=2 ce qui, pour une distribution normale, correspond à un niveau de confiance d'environ 95%. Les masses utilisées pour effectuer les mesures sont traçables aux standards internationaux.						
Toetsingscriteria / Critères d'acceptation		Opmerking Remarque				
MTF Klant EMT Client		N.V.T.				
MTF MTB EMT MTB		Voldoet Accepté				
Datum Kalibratie Date étalonnage		16/06/2011		Naam Nom		
				Kurt De Loof		
				Handtekening Signature		

Kwaliteitscontrole bij iedere ringtest

- » Kalibratie van het totaal debiet aan verdunningsgas met een Bellprovervat Sierra, type MPB20
- » Bellprover:
 - » Eenmalige kalibratie voor indienststelling en bepaling meetonzekerheid (1997): 0,4 l op 100 l of 0,4% bij een 95% CL
 - » Jaarlijkse controle van het Pt100 thermokoppel (ingangstemperatuur gas) bij 0°C en omgevingstemperatuur
 - » Jaarlijkse controle van de Setra druksensor (verschuldruk in de cilinder)
 - » 5-jaarlijkse controle van de encoder voor meting van de verplaatsing van het vat
 - » Jaarlijkse controle olieklekken, toestand ketting, vergelijking t.o.v. kwikringdebietsmeter (bij 50 l/min)



Kwaliteitscontrole bij iedere ringtest

» Ringtestsimulatie 2012

Generatie HF-conc mg/Nm ³ dr	Aantal monster-nemingen*	Duur monster-neming	Juistheid (%)	Precisie (%)
13,9	3	30 min	97	4
4,0	3	30 min	103	3
1,2	3	60 min	106	3

* simultane monsternemingen

Kwaliteitscontrole tijdens de ringtest

- » Referentie-monsterneming aan het uiteinde van de gasverdeelleiding



Natchemische
monsterneming in 2
ijsgekoelde impingers met
0,1 N NaOH
Aanzuigdebiet \approx 4 l/min

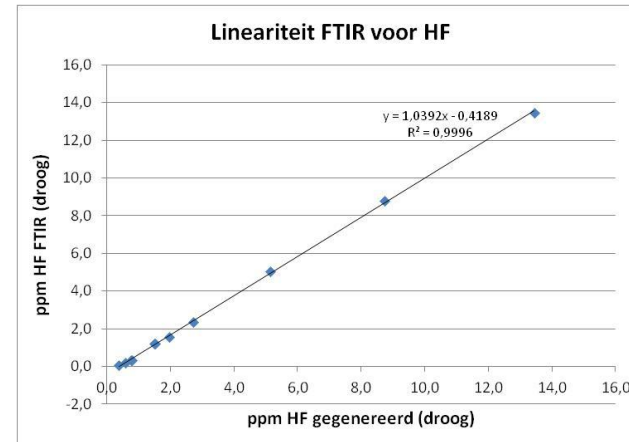
Kwaliteitscontrole tijdens de ringtest

- » Referentie-monsterneming aan het uiteinde van de gasverdeelleiding

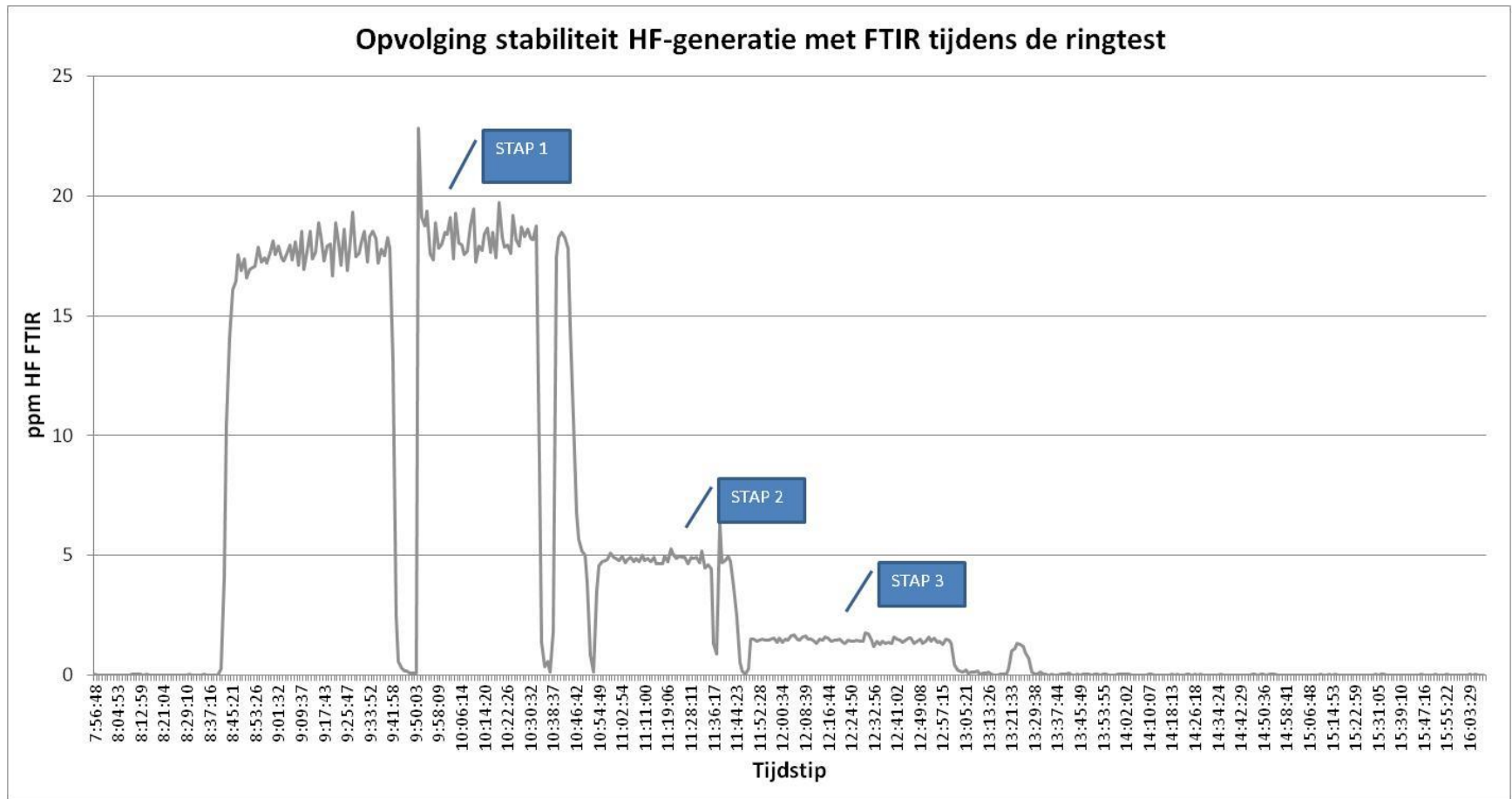
Ringtest-stap	Generatie HF-conc mg/Nm ³ dr	Meting HF-conc mg/Nm ³ dr	% terugvinding t.o.v. aanmaak
1	14,8	14,4	98
2	4,20	4,20	100
3	1,33	1,35	102

Kwaliteitscontrole tijdens de ringtest

- » Opvolging stabiliteit gegenereerde HF-concentraties met FTIR



Kwaliteitscontrole tijdens de ringtest



Kwaliteitscontrole voor/na de ringtest

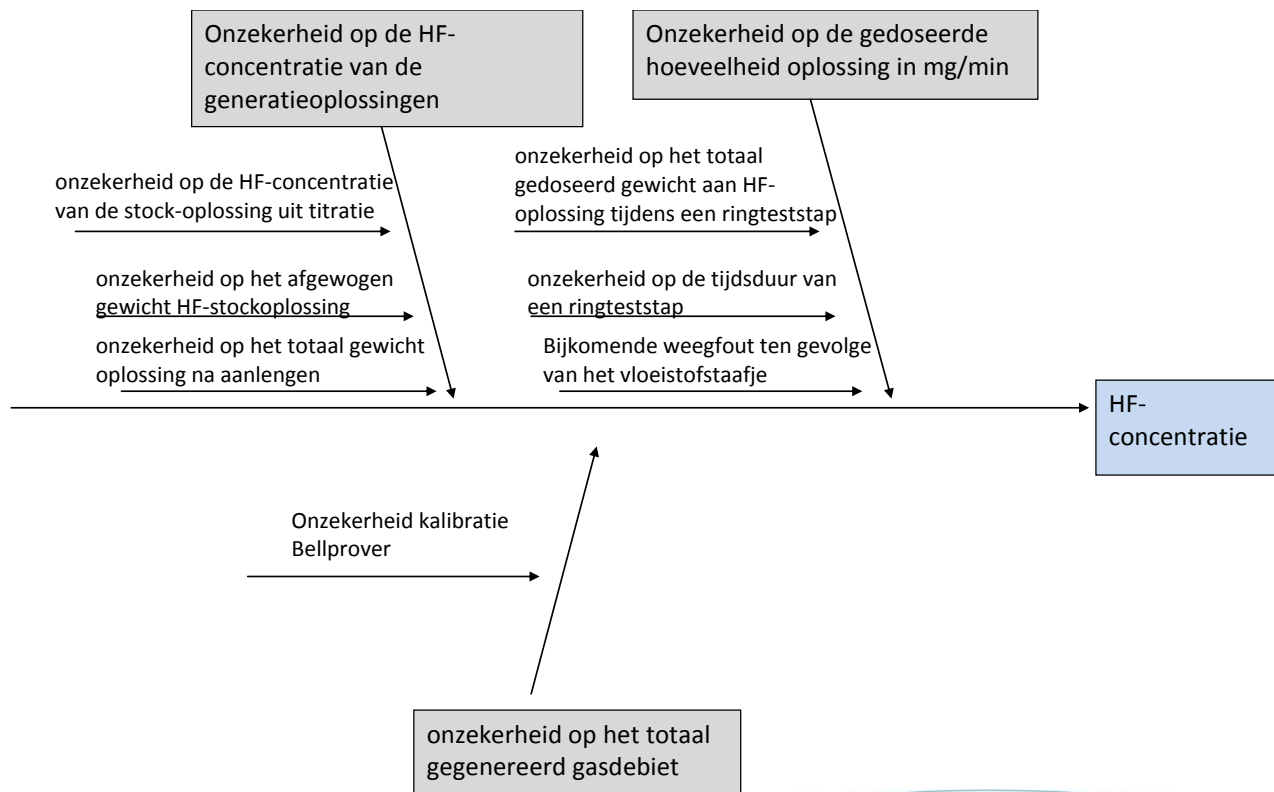
Analyse ringtestoplossingen voor en na de ringtest

Aanmaak- waarde* mg HF/kg	Analyse** voor ringtest mg HF/l	Analyse** na ringtest mg HF/l	Analyse** Gemiddelde mg HF/l	% rsd analyse	% verschil t.o.v. aanmaak
213	219	210	215	2,8	+0,9
675	722	704	713	1,8	+5,7
2368	2257	2419	2338	4,0	-1,3

- » * op basis van de titratiewaarde van de stock-fles
- » ** analyse met doorstroomanalyse (spectrofotometrie)

Kwaliteitscontrole voor/na de ringtest

» Inschatting onzekerheidsfactoren bij de HF-generatie



Kwaliteitscontrole voor/na de ringtest

» Kwantificatie onzekerheidsfactoren bij de HF-generatie

