

Eindrapport

Mogelijke fouten en corrigerende maatregelen bij de ringtest 'Bepaling van gasvormig HF'

W. Swaans, G. Lenaers, R. Brabers, B. Baeyens, W. Aerts, C. Vanhoof, A. Cluyts, E. Moens

Studie uitgevoerd in opdracht van: Departement Omgeving
[2023/HEALTH/R/3100](#)
Juli 2024



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

De laboratoria lucht (zowel de erkende als de niet erkende) scoren over het algemeen beduidend minder goed op de ringtest gasvormig waterstoffluoride georganiseerd door het referentielaboratorium lucht dan op vergelijkbare ringtesten zoals bijvoorbeeld de HCl-ringtest. Voor dit type van ringtesten wordt nochtans eenzelfde generatie-infrastructuur gebruikt en eenzelfde werkwijze voor aanmaak van de gasstroom toegepast.

Een overzicht van de resultaten van de ringtest gasvormig waterstoffluoride van 2010 tot en met 2022 is in dit rapport opgenomen. De gemiddelde afwijking van de labo's ten opzichte van de referentiewaarden van het referentielaboratorium over de verschillende ringtesten van 2010 t.e.m. 2022 bedraagt $(-10 \pm 3)\%$. Als referentiewaarde wordt de werkelijke aanmaakwaarde en niet het gemiddelde van de laboratoria gebruikt.

Aangezien de ringtest voor gasvormig waterstoffluoride 3 parameters telt, moet iedere parameter "goed" beoordeeld worden om volgens VLAREL een gunstige pakketbeoordeling voor het pakket L.5.15 op te leveren. De toegestane afwijking bedraagt 20%. Voor het pakket L.16.1.6 'keuring en kalibratie van vast opgestelde apparatuur voor HF' dat via dezelfde ringtest beoordeeld wordt, moet eveneens iedere parameter "goed" beoordeeld worden en bedroeg de toegestane afwijking t.e.m. de LABS 2021 ringtest 10%. Bij een ongunstige pakketbeoordeling wordt een actieplan met corrigerende maatregelen gevraagd en bij twee ongunstige pakketbeoordelingen wordt bijkomend een aanmaning verstuurd door de bevoegde afdeling.

Naar aanleiding van deze problematiek werd op de werkgroep van november 2012 een presentatie gegeven over de kwaliteitsborging die bij de ringtesten gasvormig waterstoffluoride gebeurt.

Tijdens de LABS 2018-6 ringtest werd onderzoek uitgevoerd met als doel om mogelijke fouten tijdens de bemonstering enerzijds en tijdens de analyse anderzijds op te sporen.

In een eerste fase van het onderzoek in 2018 werden dubbelstalen van de laboratoria door het referentielaboratorium geanalyseerd. Een deel van de absorptievloeistoffen van 12 laboratoria van de LABS2018-6 ringtest gasvormig HF werd door het referentielaboratorium met drie analysetechnieken geanalyseerd:

- Ionselectieve elektrode
- Ionchromatografie
- Doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie

Vanuit een bijhorende vragenlijst bleken dit de door de laboratoria toegepaste analysemethoden voor bepaling van de fluorideconcentratie in de absorptievloeistof te zijn. Deze vragenlijst had als doel om een beter inzicht te krijgen in de monsternemingsparameters en kwaliteitscontroles bij bemonstering en analyse die door de laboratoria worden toegepast.

Uit de vragenlijst bleek dat diverse werkwijzen toegepast worden voor kalibratie en controle bij de analyse:

- Kalibratiestandaarden aangemaakt in water, controle in het medium van de stalen (NaOH)
- Kalibratiestandaarden en controles beide aangemaakt in water. Deze werkwijze volstaat volgens het LUC enkel indien de stalen standaard voldoende met water verdund zouden worden of geneutraliseerd worden vóór analyse (bv voor IC over een IC-H cartridge sturen).
- Eén labo geeft aan gelijkwaardigheid aangetoond te hebben tussen een kalibratie in water en een kalibratie in het medium van de stalen (opmerking: conform het LUC dient verder ook steeds een controlestandaard in het medium van de stalen meegenomen te worden)

De door de laboratoria gerapporteerde bepalingsgrens was op één niet erkend labo na kleiner dan of gelijk aan de minimum vereiste bepalingsgrens van 0,2 mg fluoride/l die in LUC/III/006 van het Compendium Lucht voorgeschreven wordt.

Naast verschillende werkwijzen bij de analyses bleken er tussen de laboratoria eveneens verschillen te bestaan in een aantal bemonsteringsparameters zoals het type wasfles (volledig borosilicaatglas of delen uit PTFE en wasflessen met en zonder frit), het volume van de wasfles (100 tot 500 ml) en de hoeveelheid absorptievloeistof per wasfles (van 50 tot 100 ml per wasfles) en de aanzuigdebieten doorheen de wasflessen (van 1,4 tot 5,4 l/min). De meeste laboratoria gebruikten 2 wasflessen voor de monsterneming van gasvormig waterstoffluoride, sommige labo's drie wasflessen. Praktisch alle laboratoria hadden de laatste wasfles afzonderlijk geanalyseerd ter controle van de absorptie-efficiëntie. Uit de analyse van een deel van de absorptievloeistoffen door het referentielaboratorium bleek dat de fluorideconcentratie in de laatste wasfles steeds lager lag dan de bepalingsgrens van de analyse (<0,1 mg F/l voor ionchromatografie en ionselectieve elektrode en <0,2 mg F/l voor doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie). Dit is een indicatie dat geen doorbraak bij de ringtest LABS 2018-6 heeft plaatsgevonden.

De analyseresultaten van de laboratoria waren over het algemeen vrij goed vergelijkbaar met de resultaten van het referentielaboratorium en dit zowel t.o.v de door het labo toegepaste techniek als t.o.v. het gemiddelde van de 3 technieken toegepast door het referentielaboratorium. Voor 64% van de meetresultaten werden afwijkingen binnen 5% ten opzichte van de meetwaarde van het referentielaboratorium met een vergelijkbare analysetechniek bekomen, voor 86% van de meetresultaten afwijkingen binnen de 10%.

In totaal namen 16 laboratoria deel aan de LABS 2018-6 ringtest voor gasvormig waterstoffluoride. Van de 16 deelnemende laboratoria waren 9 laboratoria erkend voor pakket 'L.5.15 gasvormige anorganische fluorverbindingen als HF' en hiervan waren 3 laboratoria tevens erkend voor pakket 'L.16.1.6 keuring en kalibratie van vast opgestelde apparatuur voor de volgende metingen en bemonsteringen in emissies: HF'. Één van de 9 erkende labo's had een ongunstige score voor pakket L.5.15 en alle labo's die erkend waren voor pakket L.16.1.6 hadden een ongunstige score voor dit pakket. Indien de afwijkingen bij de analyse alleen -vanuit de analyse van een deel van de absorptie-oplossingen door het referentielaboratorium- en bij analyse en bemonstering samen voor deze laboratoria vergeleken worden, dan was de analyse niet de voornaamste oorzaak van de te hoge afwijkingen.

De meetonzekerheid van de drie verschillende analysemethoden werd bepaald vanuit duplo-analyse (analysen 1 maand gespreid in de tijd) van een aantal absorptieoplossingen van de laboratoria van de ringtest LABS2018-6 door het referentielaboratorium en bedroeg resp. 9%, 8% en 13% voor ionselectieve elektrode, ionchromatografie en doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie. De uitgebreide meetonzekerheid van de analyse alleen lag dus reeds rond 10% en voor doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie zelfs boven 10%.

De uitgebreide onzekerheid op de meting van het gasvolume met een gasmeter mag volgens EN-normen 5% niet overschrijden. De in 2012 bepaalde uitgebreide meetonzekerheid op de HF gasgeneratie bedroeg 3,2%. Voor de ringtest van 2018 werd een herevaluatie van de onzekerheidsfactoren uitgevoerd en bedroeg de uitgebreide meetonzekerheid resp. 2,7, 3,3 en 3,4% voor de generatiestap 1, 2 en 3.

De gecombineerde uitgebreide meetonzekerheid van analyse, bemonstering en generatie werd voornamelijk bepaald door de grootste onzekerheidsbijdrage ten gevolge van de analyse alleen en lag reeds in de buurt of hoger dan het 10%-criterium voor monsterneming en analyse samen dat in

2018 gehanteerd werd voor pakket L.16.1.6 'Keuring en kalibratie van vast opgestelde apparatuur'. Vanuit deze bevindingen en een herevaluatie van de ringtestcriteria in 2020 werd voorgesteld om dit criterium naar 15% op te trekken. In 2021 werd dit criterium voor pakket L.16.1.6 naar 15% aangepast.

In een tweede fase van het onderzoek in 2018 werden een aantal mogelijke foutenbronnen bij de monsterneming onderzocht:

- absorptie-efficiëntie en mogelijke doorbraak in functie van het aanzuigdebiet doorheen de monsternemingstrein (aanzuigdebieten tussen 1 en 5 l/min werden getest)
- eventuele verliezen ten gevolge van het gebruik van een onverwarmde PTFE-leiding voor aansluiting van de monsternemingsopstellingen van de laboratoria aan de gasverdeelleiding van het referentielaboratorium bij een concentratie van circa 13 ppm gasvormig waterstoffluoride

Uit de resultaten van deze testen bleek dat er bij de door het referentielaboratorium toegepaste meetopstelling geen doorbraak van gasvormig HF bij de verschillende geteste debieten plaatsvond. Er traden ook geen verliezen van gasvormig waterstoffluoride in de niet verwarmde PTFE-leiding aan de gasverdeelleiding van de generatie-infrastructuur op.

De homogeniteit van de gegenereerde HF-gasstroom in functie van plaats in de gasverdeelleiding en de stabiliteit in functie van tijd werd herhaaldelijk getest en was telkens in orde:

- Bij de ingebruikname van de initiële gasverdeelleiding (site Boeretang 200, Mol) door simultane bemonstering van de gasstroom op verschillende plaatsen met een monsternemingstrein met wasflessen en aansluitende analyse van de absorptievloeistoffen in het laboratorium.
- Herhaling van de homogeniteits- en stabiliteitstest met behulp van een FTIR na de LABS LABS 2018-6 ringtest voor gasvormig waterstoffluoride;
- Na de verhuis naar de site Vlasmeer 5 te Mol waarbij een volledig nieuwe leiding voor gasvormig HF geconstrueerd werd.

Vanuit het onderzoek tijdens de LABS 2018-6 volgden geen specifieke oorzaken voor de te grote afwijkingen bij de ringtesten gasvormig waterstoffluoride.

In 2022-2023 werden bijkomende testen van het HF-generatiesysteem en de HF-bemonsteringsopstelling uitgevoerd:

- Bepaling van de reproduceerbaarheid van het generatiesysteem en de meting met FTIR en nagaan van eventuele verliezen in de gasverdeelleiding;
- Testen van eventuele HF-verliezen in een iso-versinic leiding van de vloeistof(slangen)pomp van de HF-generatie;
- Testen van een eventueel verschil bij de HF-generatie in N₂ of lucht;
- Nagaan van eventuele doorbraak of HF-verliezen bij verschillende types van wasflessen (met en zonder frit, borosilicaatglas of PTFE, variatie van de diepte van het insteekstuk ten opzichte van de bodem van de wasfles) en bij verschillende absorptievloeistoffen (0,1 N NaOH of KOH, water); tijdens deze testen werd eveneens het HF-verlies in een glazen insteekstuk van een wasfles nagegaan.

Om na te gaan hoe reproduceerbaar HF-concentraties met dezelfde generatie-instellingen aangemaakt kunnen worden, werd de generatie van HF met identieke instellingen over verschillende dagen herhaald en werd de HF-concentratie met FTIR na uit- en aanschakelen van het toestel gemeten. Het HF-generatiesysteem bestaat uit een HF-generatie-oplossing die met behulp van een vloeistof(slangen)pomp aan een draaggas gedoseerd en vervluchtigd wordt en waaraan

verdunningsgas toegevoegd wordt. In de praktijk wordt het vloeistofdebiet van de HF-generatie-oplossing bij iedere generatie gewogen en gelogd en worden de toegevoegde draaggas- en verdunningsdebieten telkens gekalibreerd ten opzichte van een kwikringmeter. Een slechte reproduceerbaarheid van de HF-vloeistofgeneratie bij identieke generatie-instellingen kan echter wijzen op onregelmatigheden bij de generatie. De reproduceerbaarheid van de HF-generatie en de meting met FTIR was goed. Er werden kleine spreidingen op de verhouding HF FTIR/generatie over de verschillende dagen vastgesteld.

Er werd geen HF vrijgesteld bij verhoging van de temperatuur van de gasverdeelleiding van 50 naar 75°C (FTIR-concentratie < 0,1 ppm).

Eventuele HF-verliezen door absorptie van HF in de iso-versinische leiding van de vloeistof(slangen)pomp – die deel uitmaakt van de HF-generatie – werden onderzocht. Er vond geen absorptie van HF in deze leiding plaats.

Met FTIR werd de HF-concentratie achter verschillende types van wasflessen (borosilicaatglazen wasfles met en zonder frit, variatie van de diepte van het insteekstuk van de wasfles) en absorptievloeistoffen (0,1 N NaOH of KOH en milli Q water) en na een insteekstuk van een wasfles gemeten om doorbraak of verliezen na te gaan. Er werd eveneens met FTIR na een onverwarmde PTFE-leiding die tijdens de HF-ringtest gebruikt wordt om de opstellingen van de laboratoria aan de gasverdeelleiding te koppelen, gemeten. Er werd geen significant verschil tussen de HF-meting in de gasverdeelleiding ten opzichte van de HF-meting na de niet verwarmde PTFE-leiding vastgesteld.

Verder bleek vanuit deze testen dat een belangrijk deel HF verloren gaat in een lege borosilicaatglazen wasfles/insteekstuk en dat de verliezen het grootst zijn bij koeling van de wasfles/insteekstuk en bij een lager aanzuigdebiet doorheen het insteekstuk. Bij geen enkel type wasfles of absorptievloeistof werd doorbraak na 1 glazen wasfles vastgesteld.

Aanvullend werden eveneens natchemische bemonsteringen met zowel glazen wasflessen met insteekstuk of frit als met PTFE wasflessen uitgevoerd. De HF-recoveries bij gebruik van glazen wasflessen lagen 13 à 15% lager ten opzichte van de gegenereerde HF-concentratie. De terugvindingen bij de bemonsteringen in PTFE wasflessen lagen duidelijk hoger dan deze in glazen wasflessen en bij gebruik van wasflessen met een insteekstuk met vernauwing rond 100% ten opzichte van de gegenereerde HF-concentratie.

Er was geen aantoonbaar verschil tussen de gemiddelde HF-recovery bij bemonsteringen met 0,1 N NaOH en water als absorptievloeistof of tussen de recovery bij gebruik van glazen wasflessen met frit of met recht insteekstuk. Ook was er geen verschil tussen de HF-recoveries bij bemonsteringen van een gasstroom die volledig in N₂ werd aangemaakt ten opzichte van recoveries bij bemonstering van een gasstroom in lucht (met een kleine fractie draaggas in N₂).

Tijdens de initiële validaties in 2005-2006 en daaropvolgende verschillende HF-ringtesten werden bij de natchemische bemonsteringen met glazen wasflessen door het referentielaboratorium HF-terugvindingen rond 100% bekomen. Bij de ringtesten 2022-2023 en tijdens voorliggend bijkomend onderzoek van de HF-terugvinding in functie van het materiaal van de wasfles heeft VITO echter lagere terugvindingen rond 90% (verschillende kwaliteit glas?).

In 2024 werden bijkomende testen van de natchemische HF-monsternemingsmethode uitgevoerd:

- FTIR-metingen na een speciaal geconstrueerde wasfles om HF-verliezen door reactie met glas te onderzoeken; bedoeling van deze testen was om eventuele HF-verliezen in een glazen insteekstuk tijdens bemonstering na te gaan. Een speciaal geconstrueerde glazen wasfles werd in een thermostaatbad op 80°C geplaatst en vervolgens afgekoeld. De HF-concentratie na de wasfles werd met FTIR opgevolgd.

- HF-terugvindingen in functie van het materiaal van de wasfles, het waterdampgehalte en de HF-concentratie in de gasstroom;
- FTIR-metingen na filters in een verwarmde HF-sonde om eventuele verliezen te onderzoeken.

Vanuit de FTIR-metingen na een speciaal geconstrueerde glazen wasfles om HF-verliezen door reactie met glas te onderzoeken bleek dat bij afkoeling van de wasfles (initieel op 80°C) HF-verliezen optraden nog voor het dauwpunt bereikt was en er dus nog geen condensatie kon zijn. Bij afkoeling nam het HF-verlies toe. Hoe hoger het vochtgehalte van de gasstroom, hoe meer verlies van HF al van het begin bij 80°C met FTIR gemeten werd:

- bij 0,7% water 17,5 ppm t.o.v. 18,1 ppm (-3,3%)
- bij 2% water 13,5 ppm t.o.v. 17,9 ppm (-25%)

Indien alle testen die resp. met PFA of glazen wasflessen werden uitgevoerd, werden samengenomen dus ongeacht een eventueel andere HF-concentratie of waterdampgehalte in de gasstroom, dan werd op een betrouwbaarheidsniveau van 99,7% statistisch een significant verschil in HF-terugvinding tussen PFA en glazen wasflessen vastgesteld.

Er werd geen verschil in functie van het waterdampgehalte in de gasstroom (resp. 5 of 10 vol.%) of in functie van de HF-concentratie in de gasstroom (resp. 1,2 – 15 of 50 mg HF/Nm³droog) vastgesteld.

Vanuit HF-metingen met FTIR na een verwarmde HF-sonde die leeg was of met verschillende types filters blijkt dat:

- een glaswol- of kwartswolprop niet geschikt is voor gebruik bij HF wegens sterke HF-verliezen na de filters.
- er geen HF-verliezen plaatsvinden na een verwarmde sonde (150°C) met glazen liner en leeg glazen filterhuis; na de sonde wordt 99% HF t.o.v. een rechtstreekse meting van HF in de gasverdeelleiding met FTIR gemeten.
- vanaf een vochtgehalte in de gasstroom van 2% zowel PTFE als kwartsvezel vlakfilters kunnen gebruikt worden, maar bij een lager vochtgehalte van 0,6% HF-verlies na een kwartsvezelvlakfilter of een kwartswolprop optrad; bij dit lagere vochtgehalte werd geen verlies na een PTFE vlakfilter vastgesteld, een PTFE vlakfilter is dus steeds geschikt.

Bij de testen na een verwarmde sonde en filter moest er een zekere minimum hoeveelheid vocht in de gasstroom aanwezig zijn om 100% rendement voor HF na de sonde te bekomen, terwijl er bij de test met speciale wasfles net meer HF-verlies optrad bij een hoger vochtgehalte. Dit is dus een discrepantie.

Vanuit een test waarbij het aanzuigdebiet na de sonde werd verhoogd van 4 naar 7 l/min werden geen hogere HF-verliezen bij PTFE-filters gedetecteerd.

Een te lage temperatuur van sonde/filter leidt tot HF-verliezen bij 0,6% vocht in de gasstroom: 8% verlies bij afkoeling van 150°C → 25°C (filterhuis)/35°C (liner). De vereiste om sonde en filter steeds tot 20°C boven het dauwpunt te verwarmen is onvoldoende bij lage afgastemperaturen; een temperatuur van sonde/filter(huis) op 150°C vermijdt verliezen bij lage temperatuur.

De test om de invloed van het materiaal van wasflessen op de HF-terugvinding na te gaan werd herhaald met een groot aantal metingen (12 per type wasfles) bij identieke omstandigheden. Met wasflessen volledig uit PFA of glazen wasflessen met een insteekstuk volledig uit PTFE wordt een goede gemiddelde HF-terugvinding van resp. 97% en 96% bekomen, bij het gebruik van wasflessen volledig uit glas ligt de gemiddelde HF-terugvinding (86%) lager.

Vanuit statistische analyse blijkt op een betrouwbaarheidsniveau van 99,7 % een significant verschil te bestaan tussen de HF-terugvinding (%) bij het gebruik van glazen wasflessen ten opzichte van PFA wasflessen/glazen wasflessen met PTFE insteekstuk. Het verschil bedraagt ongeveer 10%, wat vergelijkbaar is met het gemiddelde tekort dat bij ringtesten wordt waargenomen ten opzichte van de referentiewaarde.

Er is geen statistisch verschil tussen de HF-terugvinding (%) bij het gebruik van PFA wasflessen en de HF-terugvinding (%) bij het gebruik van glazen wasflessen met PTFE insteekstuk. Dit bevestigt de eerdere resultaten waarbij grote verliezen in het glazen insteekstuk plaatsvinden.

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	VII
Lijst van tabellen	IX
Lijst van figuren	X
Lijst van afkortingen	XII
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Overzicht ringtestresultaten HF ringtest LABS2018-6	2
2.1. Resultaten ringtest LABS2018-6 Gasvormig waterstoffluoride	2
2.1.1. Aangeboden concentraties	2
2.1.2. Bespreking resultaten	3
2.1.3. Beoordeling ringtest LABS2018-6 bemonstering gasvormig HF	5
HOOFDSTUK 3. Overzicht afwijkingen bij HF LABS ringtesten 2010-2022	7
HOOFDSTUK 4. Resultaten onderzoek HF	9
4.1. Resultaten labospecifiek deel tijdens LABS 2018-6 (deel 1)	9
4.1.1. Uitwisseling dubbelstalen bij de ringtest LABS 2018-6 Gasvormig waterstoffluoride	9
4.1.2. Resultaten vragenlijst HF	9
4.1.3. Resultaten vergelijkende analyses door het referentielaboratorium	13
4.1.4. Resultaten ringtest fluoride in oppervlaktewater en drinkwater (ORKA & BACIL 2018)	23
4.2. Resultaten algemeen methode-deel tijdens LABS 2018-6 (deel 2)	24
4.2.1. Homogeniteitstest van de gasverdeelleiding	24
4.2.2. Doorbraaktest na de wasflessen in functie van het aanzuigdebiet	26
4.2.3. Test van eventuele verliezen in de niet verwarmde PTFE leiding die het referentielaboratorium voorziet bij ringtesten	29
4.2.4. Herevaluatie meetonzekerheid op de gegenereerde HF-concentraties tijdens de LABS-2018 HF- ringtest	31
4.3. Bijkomend onderzoek van de HF generatie- en bemonsteringsopstelling in 2022-2023	38
4.3.1. Reproduceerbaarheid van het HF-generatiesysteem/FTIR en nagaan verliezen in de gasverdeelleiding	38
4.3.2. Testen van mogelijke invloed van de iso-versinac leiding van de vloeistof(slangen)pomp	40
4.3.3. Meting van HF met FTIR na verschillende types wasflessen en absorptievloeistoffen om doorbraak/verliezen in kaart te brengen	44
4.3.4. Natchemische bemonsteringen met verschillende absorptievloeistoffen/types wasflessen en bij generatie volledig in N ₂ of (grotendeels) in lucht	47
4.4. Bijkomend onderzoek in 2024	53
4.4.1. FTIR-metingen na een speciaal geconstrueerde wasfles om HF-verliezen door reactie met glas te onderzoeken.	53

4.4.2.	Natchemische monsternemingen (25-26/03/2024) om de mogelijke invloed van het materiaal van de wasflessen, de invloed van het waterdampgehalte van de gasstroom en de HF-concentratie op de HF-terugvinding na te gaan	58
4.4.3.	Metingen van de HF-concentratie met FTIR na een verwarmde sonde met diverse types filters (27/03 en 2-3-4/04/2024)	64
4.4.4.	Natchemische monsternemingen om de mogelijke invloed van het materiaal van de wasflessen na te gaan (uitgebreide test)	73
HOOFDSTUK 5.	Besluit	78
Literatuurlijst		84
Bijlage A: Vragenlijst HF-onderzoek		85
Bijlage B: Samenvatting van de resultaten van de HF-vragenlijst		87
Bijlage C: Meetonzekerheid analysemethoden		92
Bijlage D: invloed van het materiaal van de wasflessen op de HF-terugvinding (resultaten finale test 06/2024)		94

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1: Referentieconcentraties van de verschillende stappen, uitgedrukt in mg/Nm ³ , bij 0°C en 1013 hPa, droog gas.	2
Tabel 2: Overzicht afwijkingen bij HF LABS ringtesten 2010-2022	8
Tabel 3: Kalibratie en controle bij de verschillende analysetechnieken	13
Tabel 4: Vergelijking toegepaste analysetechnieken door het referentielaboratorium	16
Tabel 5: Resultaten van de vergelijkende analyses van absorptievloeistoffen van de LABS2018-6 ringtest HF door het referentielaboratorium (3 analysetechnieken)	17
Tabel 6: Meetonzekerheid op de analysemethoden vanuit de analyse van een deel van de absorptievloeistoffen van de labo's van de LABS HF ringtest 2018 door het referentielaboratorium	21
Tabel 7: Overzicht ringtestresultaten voor opgelost fluoride tijdens ORKA & BACIL 2018	23
Tabel 8: Test van de homogeniteit van de gasverdeelleiding voor gasvormig HF	25
Tabel 9: Doorbraaktest in functie van het aanzuigdebiet	27
Tabel 10: Doorbraaktest in functie van het aanzuigdebiet (herhaling december)	29
Tabel 11: Bemonstering van een deelgasstroom vanuit de gasverdeelleiding via verwarmde en onverwarmde leiding om mogelijke verliezen na te gaan	30
Tabel 12: Gegenereerde HF-concentraties met identieke generatie-instellingen gedurende 3 opeenvolgende dagen	38
Tabel 13: Testen ter bepaling van de reproduceerbaarheid van de FTIR-meting en om HF-verliezen in de gasverdeelleiding na te gaan	39
Tabel 14: Invloed van het overpompen van HF-oplossing met vloeistofpomp met iso-versiniec leiding	42
Tabel 15: Meting van HF na wasflessen (HF generatie volledig in stikstof)	45
Tabel 16: Overzicht van de resultaten	46
Tabel 17: HF terugvinding t.o.v. generatie ifv de absorptievloeistof (glazen wasfles)	48
Tabel 18: HF terugvinding t.o.v. generatie ifv het type insteekstuk van de (glazen) wasfles (0,1 N NaOH absorptievloeistof)	48
Tabel 19: HF terugvinding t.o.v. generatie ifv het materiaal van de wasflessen (0,1 N NaOH absorptievloeistof)	48
Tabel 20: Natchemische bemonsteringen van een HF-gasstroom met verschillende type wasflessen/absorptievloeistoffen	51
Tabel 21: HF FTIR-metingen tijdens de natchemische bemonsteringen	52
Tabel 22: Natchemische monsternemingen: testen van de invloed van het materiaal van de wasfles bij een HF-conc $\approx$ 5 mg/Nm ³ droog gas en 0,6% H ₂ O in de gasstroom	60
Tabel 23: Natchemische monsternemingen: testen van de invloed van het waterdampgehalte van de gasstroom (HF-conc $\approx$ 5 mg/Nm ³ droog gas en glazen WF, huidig type)	61
Tabel 24: Natchemische monsternemingen: testen van de invloed van de HF-concentratie van de gasstroom (0,7 à 0,8 vol% H ₂ O, wasflessen PFA)	62
Tabel 25: Gegenereerde HF-concentraties over de 3 verschillende dagen en stabiliteit opgevolgd met FTIR	75
Tabel 26: Natchemische monsternemingen: testen van de invloed van het materiaal van de wasfles bij een HF-conc $\approx$ 15 mg/Nm ³ droog gas en 0,7% H ₂ O in de gasstroom	76

LIJST VAN FIGUREN

<i>Figuur 1: Meetwaarde t.o.v. de referentiewaarde voor de verschillende laboratoria tijdens stap 1_</i>	<i>3</i>
<i>Figuur 2: Meetwaarde t.o.v. de referentiewaarde voor de verschillende laboratoria tijdens stap 2_</i>	<i>4</i>
<i>Figuur 3: Meetwaarde t.o.v. de referentiewaarde voor de verschillende laboratoria tijdens stap 3_</i>	<i>4</i>
<i>Figuur 4: Gemiddelde % afwijking per stap ten opzichte van de referentiewaarde van alle deelnemende labo's voor de HF LABS ringtesten 2010-2022 (typisch 3 stappen per ringtest) _</i>	<i>7</i>
<i>Figuur 5: Voorbeelden van HF-bemonsteringsopstellingen tijdens de LABS 2018-6 ringtest_____</i>	<i>11</i>
<i>Figuur 6: Afwijkingen van de labo's tijdens de 3 ringteststappen in functie van het aanzuigdebiet</i>	<i>12</i>
<i>Figuur 7: Resultaten van vergelijkende analyses met dezelfde analysetechniek van een deel van de absorptievloeistoffen van de LABS2018-6 ringtest HF door de laboratoria en het referentielaboratorium lucht _____</i>	<i>15</i>
<i>Figuur 8: Resultaten van vergelijkende analyses van een deel van de absorptievloeistoffen van de LABS2018-6 ringtest HF door de laboratoria en het referentielaboratorium lucht (vergelijking t.o.v. de gemiddelde meetwaarde van 3 analysetechnieken toegepast door het referentielabo) _____</i>	<i>15</i>
<i>Figuur 9: Vergelijking van ionchromatografie en ionselectieve elektrode (analysen absorptievloeistoffen LABS2018-6 ringtest HF door het referentielaboratorium) _____</i>	<i>18</i>
<i>Figuur 10: Vergelijking van doorstroomanalyse en ionchromatografie en (analysen absorptievloeistoffen LABS2018-6 ringtest HF door het referentielaboratorium) _____</i>	<i>19</i>
<i>Figuur 11: Vergelijking van doorstroomanalyse en ionselectieve elektrode en (analysen absorptievloeistoffen LABS2018-6 ringtest HF door het referentielaboratorium) _____</i>	<i>20</i>
<i>Figuur 12: % Afwijkingen van de laboratoria t.o.v. het referentielaboratorium tijdens de LABS2018-6 HF ringtest voor monsterneming+analyse samen en voor de analyse afzonderlijk (vergelijkbare analysetechniek) _____</i>	<i>22</i>
<i>Figuur 13: HF-generatiesysteem vanuit vloeistof _____</i>	<i>25</i>
<i>Figuur 14: Testen van eventuele doorbraak van HF na de wasflessen met FTIR _____</i>	<i>27</i>
<i>Figuur 15: Opstelling voor het testen van doorbraak van gasvormig HF na een set van twee wasflessen met 0,1 N NaOH absorptievloeistof bij verschillende aanzuigdebieten _____</i>	<i>28</i>
<i>Figuur 16: Niet verwarmde PTFE aanzuigleiding aan de gasverdeelleiding bij de HF ringtest _____</i>	<i>30</i>
<i>Figuur 17: Schematische weergave van het generatiesysteem voor gasvormig HF tijdens ringtesten georganiseerd door het referentielaboratorium _____</i>	<i>31</i>
<i>Figuur 18: Onzekerheidsfactoren bij de generatie van gasvormig HF tijdens de ringtesten _____</i>	<i>33</i>
<i>Figuur 19: Monterings van de aanzuigleiding in de HF-oplossing _____</i>	<i>36</i>
<i>Figuur 20: Testen van de invloed van het overpompen van HF-oplossingen met de vloeistof(slangen)pomp _____</i>	<i>40</i>
<i>Figuur 21: Schema voor het testen van de invloed van verpompen van HF-oplossingen mbv de vloeistofpomp met ISO versinac leiding van het HF-generatiesysteem _____</i>	<i>41</i>
<i>Figuur 22: Metingen van de HF-concentratie na verschillende types van wasflessen/absorptievloeistoffen met FTIR _____</i>	<i>44</i>
<i>Figuur 23: Onderzoek naar de invloed van het type absorptievloeistof en type wasfles op eventuele HF-verliezen bij natchemische bemonsteringen _____</i>	<i>48</i>
<i>Figuur 24: PTFE insteekstuk met vernauwing voor een wasfles _____</i>	<i>49</i>
<i>Figuur 25: Speciaal geconstrueerde borosilicaatglazen wasfles om HF-verliezen in het insteekstuk na te gaan _____</i>	<i>53</i>
<i>Figuur 26: Testen met de speciale wasfles in een waterbad _____</i>	<i>54</i>
<i>Figuur 27: HF-meting met FTIR na een speciale wasfles in een warmwaterbad; test bij 0,7% water in de gasstroom _____</i>	<i>55</i>
<i>Figuur 28: HF-meting met FTIR na een speciale wasfles in een warmwaterbad; test bij 2% water in de gasstroom _____</i>	<i>56</i>

<i>Figuur 29: Natchemische monsternemingen: HF-terugvinding in functie van het materiaal van de wasfles, het waterdampgehalte van de gasstroom en de HF-concentratie</i>	58
<i>Figuur 30: Testen van de invloed van het materiaal van de wasflessen bij de natchemische monsterneming op de HF-terugvinding</i>	59
<i>Figuur 31: Gemiddelde HF-terugvinding ten opzichte van generatie i.f.v. het type wasfles (95% CL)</i>	60
<i>Figuur 32: Gemiddelde HF-terugvinding ten opzichte van generatie i.f.v. het type wasfles (99,73%CL en alle monsternemingen met hetzelfde type materiaal samengenomen)</i>	61
<i>Figuur 33: Gemiddelde HF-terugvinding ten opzichte van generatie i.f.v. het waterdampgehalte van de gasstroom (95% CL)</i>	62
<i>Figuur 34: Gemiddelde HF-terugvinding ten opzichte van generatie i.f.v. de HF-concentratie in de gasstroom (95% CL)</i>	63
<i>Figuur 35: Metingen met FTIR na een verwarmde sonde om eventuele HF-verliezen in de glazen liner en filterhouder of op de filter te onderzoeken</i>	64
<i>Figuur 36: glazen filterhouder met glaswol propfilter</i>	65
<i>Figuur 37: HF-concentratie gemeten met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding (=referentie) en na een verwarmde sonde met glazen liner en filterhuis, al dan niet gevuld met resp. glaswol of kwartswol propfilters</i>	66
<i>Figuur 38: Metingen met FTIR na een verwarmde sonde met glazen filterhouder met kwartsvezelvlakfilter om eventuele HF-verliezen te onderzoeken</i>	67
<i>Figuur 39: HF-concentratie gemeten met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding (=referentie) en na een verwarmde sonde met glazen liner en filterhouder met kwartsvezelvlakfilter</i>	68
<i>Figuur 40: HF-concentratie gemeten met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding (=referentie) en na een verwarmde sonde met glazen liner en filterhouder met PTFE en kwartsvezel vlakfilters/kwartswolfilter</i>	70
<i>Figuur 41: HF-concentratie gemeten met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding (=referentie) en na een verwarmde sonde met glazen liner en filterhouder met PTFE vlakfilters</i>	72
<i>Figuur 42: HF-meting met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding en na één glazen wasfles met PTFE insteekstuk gevuld met NaOH 0,1 N</i>	73
<i>Figuur 43: Uitgebreide test van de invloed van het materiaal van de wasflessen bij de natchemische monsternemingsmethode voor HF (17-18-19/06/2024)</i>	74
<i>Figuur 44: Glazen wasflessen met volledig insteekstuk uit PTFE (2 van de 4 gaten werden uitgeboord van 0,5 mm naar 0,7 mm, zie rechtse foto b)</i>	75
<i>Figuur 45: Gemiddelde HF-terugvinding ten opzichte van generatie i.f.v. het type wasfles (gemiddelde boxplot links; mediaan boxplot rechts)</i>	76
<i>Figuur 46: Opbouw van een mediaan boxplot</i>	77

LIJST VAN AFKORTINGEN

CL	Confidence Level
DW	Drinkwater
FA	Flow Analysis (doorstroomanalyse)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IC	Ionchromatografie
ISE	Ionselectieve elektrode
OW	Oppervlaktewater
PFA	Perfluoroalkoxy
PTFE	Polytetrafluorethyleen
Rsd(%)	% relatieve standaardafwijking
SE	Standard Error

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Bij HF ringtesten georganiseerd door het referentielaboratorium scoren de erkende labo's over het algemeen beduidend minder goed dan bij de andere vergelijkbare ringtesten. Om de kwaliteit van de HF-bepalingen te verbeteren werd tijdens de LABS 2018-6 HF-ringtest bijkomend onderzoek uitgevoerd om mogelijke fouten bij bemonstering en analyse op te sporen. De resultaten van de HF LABS 2018-6 ringtest zijn onder HOOFDSTUK 2 samengevat. Een overzicht van de resultaten van de ringtesten van 2010 t.e.m. 2022 is resp. onder HOOFDSTUK 3 opgenomen.

Aangezien de HF-ringtest 3 parameters telt, moet iedere parameter "goed" beoordeeld worden om volgens VLAREL een gunstige pakketbeoordeling voor het pakket L.5.15 op te leveren. De toegestane afwijking bedraagt 20%. Voor het pakket L.16.1.6 'keuring en kalibratie van vast opgestelde apparatuur voor HF' dat via dezelfde ringtest beoordeeld wordt, moet eveneens iedere parameter "goed" beoordeeld worden en bedroeg de toegestane afwijking tot de LABS 2021-6 ringtest slechts 10%. Bij een ongunstige pakketbeoordeling wordt een actieplan met corrigerende maatregelen gevraagd en bij twee ongunstige pakketbeoordelingen wordt bijkomend een aanmaning verstuurd door de bevoegde afdeling.

Tijdens de LABS-2018-6 werden dubbelstalen van de labo's geanalyseerd door het referentielabo. Deze oefening geeft in principe al aan of de afwijkingen zich situeren in de analyse dan wel in monsterneming en dit per labo. Deze taak werd bijkomend ondersteund met de resultaten van de HF metingen die in de ringtest water werden bekomen. Mogelijke invloedsfactoren bij de bemonstering (spoelen van de aanzuigleiding, het gebruik van afwijkende absorptievloeistoffen, het absorptierendement van de impingers, aanzuigdebiet, ...) en bij de analyse (aanmaak + medium kalibratielijn, analysemethode, verdunningen) werden bekeken.

In 2022-2023 en 2024 werden bijkomende testen van het HF-generatiesysteem en de HF-bemonsteringsopstelling uitgevoerd. Deze resultaten zijn resp. onder 4.3 en 4.4 opgenomen.

HOOFDSTUK 2. OVERZICHT RINGTESTRESULTATEN HF RINGTEST LABS2018-6

2.1. RESULTATEN RINGTEST LABS2018-6 GASVORMIG WATERSTOFFLUORIDE

2.1.1. AANGEBODEN CONCENTRATIES

Zestien laboratoria hebben in 2018 deelgenomen aan de ringtest gasvormig waterstoffluoride. Bij de ringtest werden drie stalen als halfuurgemiddelde aangeboden. De concentraties van deze stalen bevonden zich in de range 0,5 - 50 mg/Nm³. Voor de berekening van de z-scores komt een absolute z-score van 2 overeen met de maximaal toegestane afwijking van 20%.

Als referentiewaarde werd de werkelijke aanmaakwaarde en niet het gemiddelde van de laboratoria gebruikt.

Een verdunde HF-oplossing (1,977 g HF/kg, 0,990 g HF/kg of 0,503 g HF/kg afhankelijk van de aan te maken HF-concentratie) werd met behulp van een vloeistofpomp opgezogen. De verpompte hoeveelheid HF werd continu gewogen en de balansuitlezing werd op PC gelogd. Een verwarmde luchtgasstroom van ≈ 110 l/min werd als verdunningsgas bijgevoegd.

De debieten aan verdunningsgas werden met een Bell-provervat van het merk Sierra, type MPB 20 (MIE-ILU-319) gekalibreerd. Deze kalibraties vonden net voor en na de ringtest plaats.

De HF-generatie-oplossingen werden aangemaakt door verdunning vanuit een aangekochte en geanalyseerde HF-oplossing. De verschillende oplossingen werden ter controle getitreerd en geanalyseerd.

In onderstaande tabel worden de referentiewaarden weergegeven.

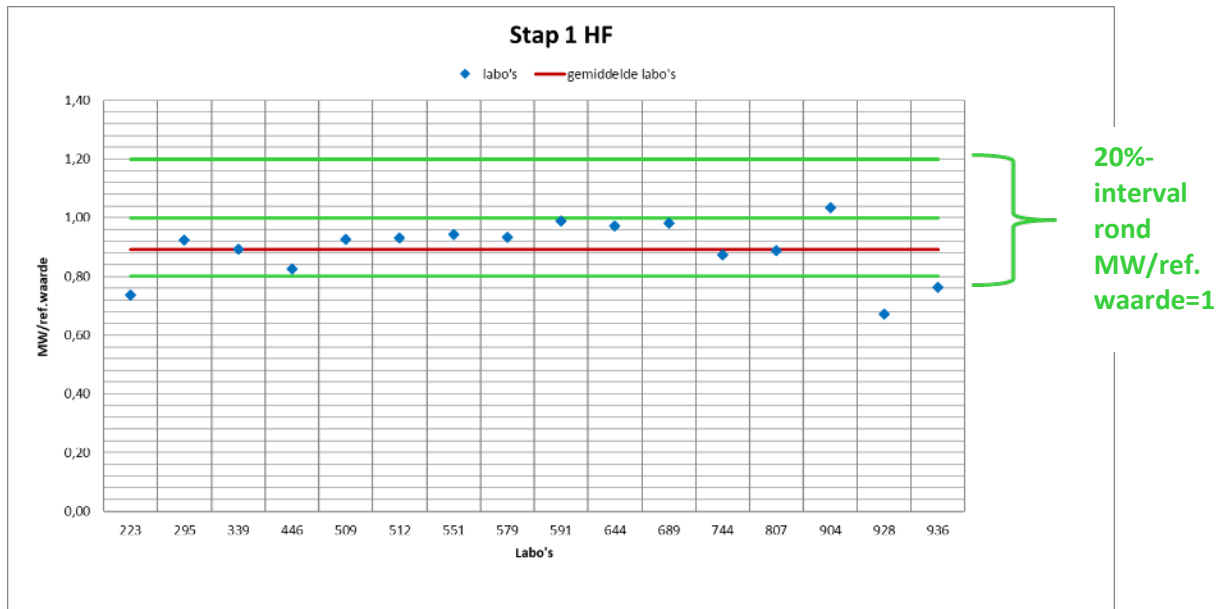
Tabel 1: Referentieconcentraties van de verschillende stappen, uitgedrukt in mg/Nm³, bij 0°C en 1013 hPa, droog gas.

	Concentratie HF in mg/Nm ³
Stap 1	9,96
Stap 2	5,19
Stap 3	1,46

2.1.2. BESPREKING RESULTATEN

Stap 1

In stap 1 werd een referentiewaarde van 9,96 mg/Nm³ HF aangeboden. Twee labo's hebben een absolute z-score >2 en ≤3 (Labo's 223 en 936). Eén labo heeft een absolute z-score >3 (Labo 928).

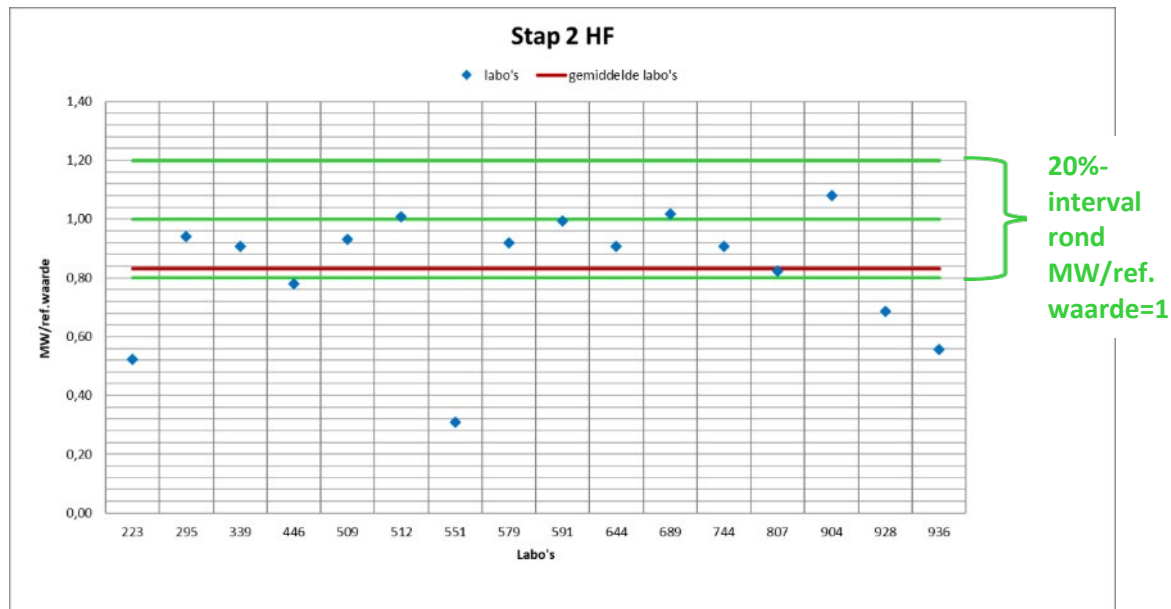


Figuur 1: Meetwaarde t.o.v. de referentiewaarde voor de verschillende laboratoria tijdens stap 1

De gemiddeld gerapporteerde concentratie van alle 16 labo's is 8,89 mg/Nm³ HF, dit is -11% ten opzichte van de referentiewaarde. De mediaan bedraagt 9,21 mg/Nm³ HF, dit is -8% ten opzichte van de referentiewaarde.

Stap 2

In stap 2 werd een referentiewaarde van 5,19 mg/Nm³ HF aangeboden. Eén labo heeft een absolute z-score >2 en ≤3 (Labo 446). Vier labo's hebben een absolute z-score >3 (Labo's 223, 551, 928 en 936).

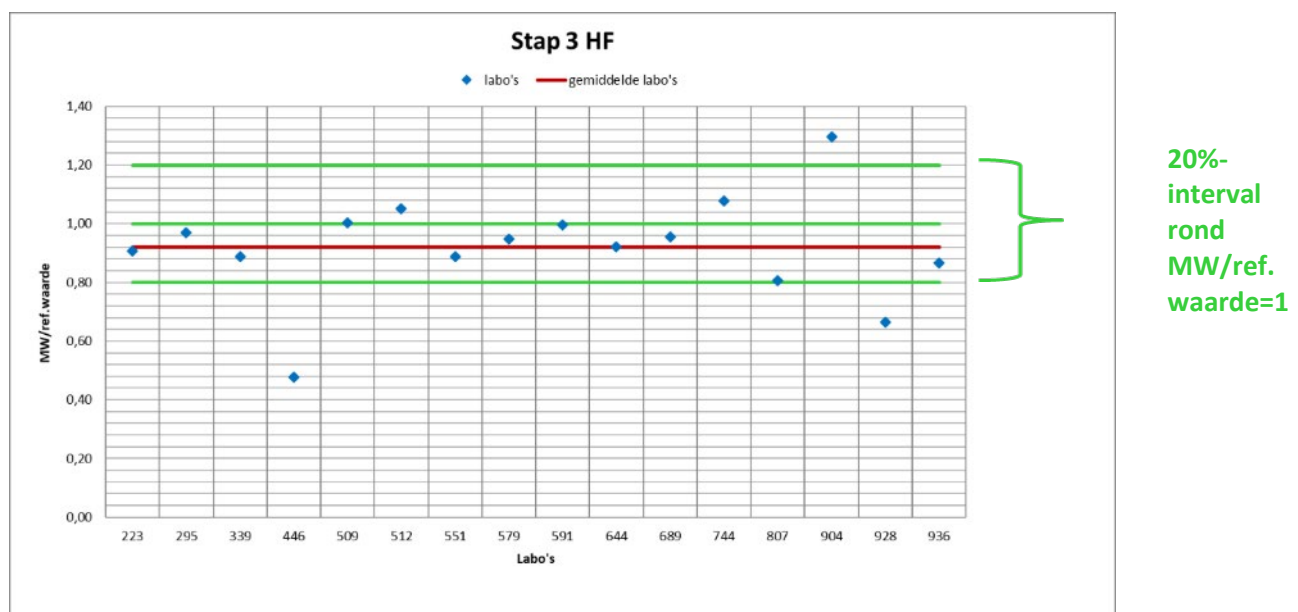


Figuur 2: Meetwaarde t.o.v. de referentiewaarde voor de verschillende laboratoria tijdens stap 2

De gemiddeld gerapporteerde concentratie van alle 16 labo's is 4,31 mg/Nm³ HF, dit is -17% ten opzichte van de referentiewaarde. De mediaan bedraagt 4,71 mg/Nm³ HF, dit is -9% ten opzichte van de referentiewaarde.

Stap 3

In stap 3 werd een referentiewaarde van 1,46 mg/Nm³ HF aangeboden. Drie labo's hebben een absolute z-score >3 (Labo 446, 904 en 928).



Figuur 3: Meetwaarde t.o.v. de referentiewaarde voor de verschillende laboratoria tijdens stap 3

De gemiddeld gerapporteerde concentratie van alle 16 labo's is 1,35 mg/Nm³ HF, dit is -8% ten opzichte van de referentiewaarde. De mediaan bedraagt 1,37 mg/Nm³ HF, dit is -6% ten opzichte van de referentiewaarde.

2.1.3. BEOORDELING RINGTEST LABS2018-6 BEMONSTERING GASVORMIG HF

Over de resultaten van de ringtest kunnen volgende besluiten getrokken worden:

- op de in totaal 48 resultaten waarvoor er een criterium werd gegeven (3 stappen, 16 labo's per stap) zijn er 3 resultaten met een absolute z-score >2 en ≤3 ten opzichte van de referentiewaarde en 8 resultaten met een z-score >3 ten opzichte van de referentiewaarde.
- de afwijkingen van de gemiddelde waarden t.o.v. de referentiewaarden bedragen respectievelijk -10,7 %, -16,9 % en -7,6% voor respectievelijk stappen 1, 2 en 3.

Van de 16 deelnemende laboratoria zijn 9 laboratoria erkend voor pakket 'L.5.15 gasvormige anorganische fluorverbindingen als HF' en 3 laboratoria erkend voor pakket 'L.16.1.6 keuring en kalibratie van vast opgestelde apparatuur voor de volgende metingen en bemonsteringen in emissies: HF' (labo's 223, 339 en 744). Één van de 9 erkende labo's heeft een ongunstige score voor pakket L.5.15 en alle labo's die erkend zijn voor pakket L.16.1.6 hebben een ongunstige score voor dit pakket.

Voor deelnemers die erkend zijn voor VLAREL pakket L.16 (keuring en kalibratie van vast opgestelde apparatuur voor metingen en bemonsteringen in emissies) bedroeg de toegestane afwijking voor HF bij de LABS2018-6 10%. Van de deelnemers die erkend zijn voor VlareL pakket L.16 hebben 2 labo's een absolute z-score >2 voor 1 of meerdere stappen (Labo's 339 en 744). Één labo heeft voor twee stappen een absolute z-score >3 (Labo 223).

Bij labo 339 lag de oorzaak van de te hoge afwijkingen in het rapporteren van de resultaten bij mg/m³ in plaats van mg/Nm³. Na correctie van de gegevens werd ruimschoots voldaan aan het 10% criterium.

Bij labo's 223 en 936 is de analyse niet de oorzaak van de te hoge afwijkingen, maar eerder de monstername of eindberekening. Dit blijkt vanuit de dubbel-analyse van een deel van de absorptievloeistoffen door het referentielaboratorium (zie Figuur 7 in hoofdstuk 4.1.3 verder in dit rapport). Labo 223 geeft in z'n actieplan aan dat er vermoedelijk verliezen aan HF tijdens of na de monstername zijn opgetreden, mogelijk door onvoldoende spoelen of HF dat in de gebruikte borosilicaatwasflessen of borrelbuis achtergebleven is, aangezien er enkel negatieve afwijkingen zijn van meer dan 10%. Tevens wordt door het labo aangegeven dat het bij de ringtest HF niet mogelijk was om gebruik te maken van de bij veldmetingen toegepaste verwarmde sonde. Er werd daarom door de staalnemers gebruik gemaakt van een zo kort mogelijke (onverwarmde) PTFE leiding van ongeveer 20 cm tussen de verdeelleiding en de opgestelde wasflessen. De PTFE leiding werd telkens uitgespoeld na iedere meting. Bij de staalname werd gebruik gemaakt van borosilicaat-glazen wasflessen die voldoen voor staalname van HF. Vanuit het oorzaken-onderzoek bleek dat bij de monstername-apparatuur geen oorzaken te vinden waren die de negatieve afwijkingen kunnen verklaren (lektesten van de monsternemingsopstellingen en de nauwkeurigheid van de gasmeters waren in orde).

Ook de oorzaak van de afwijking van -13% van labo 744 bij de eerste ringteststap situeert zich niet in de analyse. Labo 744 geeft aan een onderzoek naar de eventuele invloed van een verhoogde NaOH concentratie bij een andere ringtest uitgevoerd te hebben. Bij drie ringteststappen werd simultaan een monstername met 0,1 mol/l NaOH en met 1 mol/l NaOH uitgevoerd. De resultaten van dit

beperkt onderzoek geven aan dat bij de hogere concentratie aan HF (11,44 mg/Nm³) er met 1 mol/l NaOH betere resultaten verkregen worden dan met 0,1 mol/l NaOH terwijl bij een lage HF-concentratie (1,68 mg/Nm³) juist betere resultaten verkregen worden met de 0,1 mol/l NaOH absorptievloeistof.

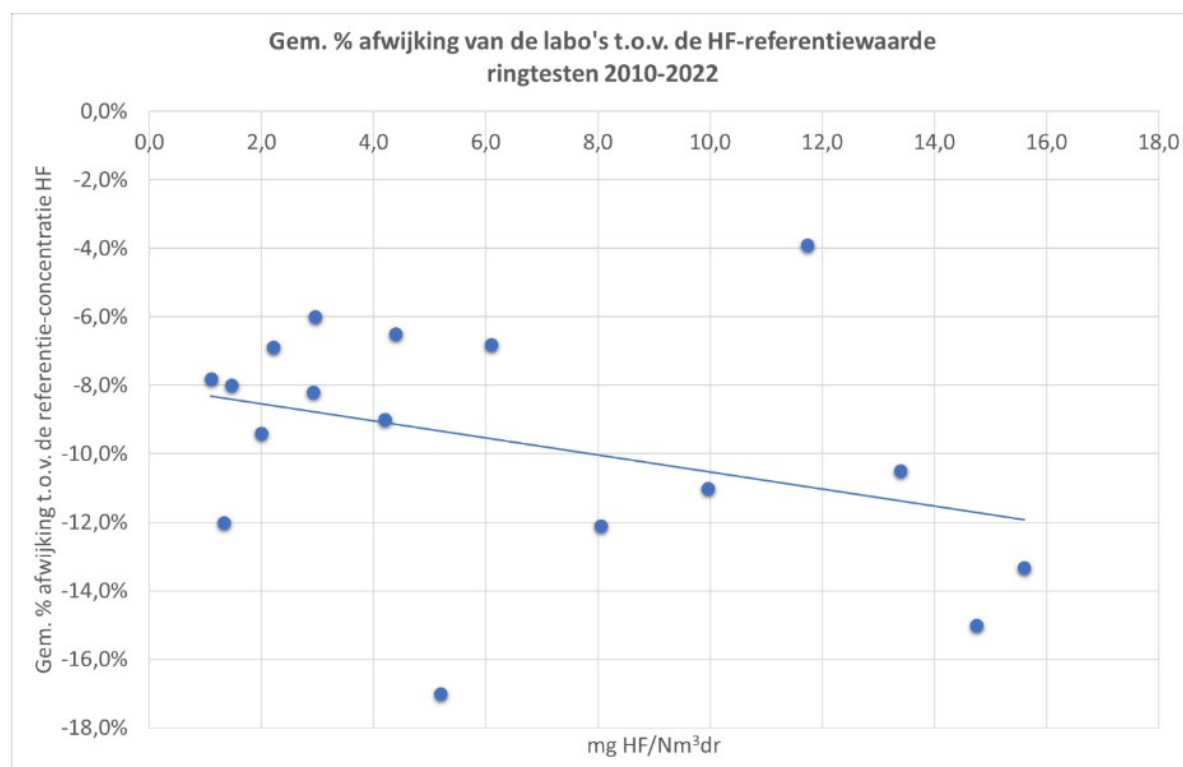
Aangezien de Europese norm prEN 17340 (versie november 2018) voor HF die in ontwikkeling was, bij gebruik van natriumhydroxide als absorptievloeistof ook enkel een concentratie van 0,1 N NaOH voorschrijft en alle labo's dit ook gebruiken- met uitzondering van 1 bedrijfslabo dat 0,05 M gebruikt en een grondige validatie heeft uitgevoerd- werd dit verder niet getest door het referentielaboratorium.

HOOFDSTUK 3. OVERZICHT AFWIJINGEN BIJ HF LABS RINGTESTEN 2010-2022

Tabel 2 geeft een overzicht van de afwijkingen die werden vastgesteld bij de tweejaarlijks georganiseerde HF-ringtesten van 2010 tot en met 2022. In 2020 werd uitzonderlijk geen HF-ringtest georganiseerd omwille van de verhuis van het referentielaboratorium lucht naar een ander gebouw waarbij een volledig nieuw labo werd ingericht. Vóór de indienstneming van de nieuwe verwarmde HF-leiding werd de homogeniteit en stabiliteit van waterstoffluoride in de gasverdeelleiding gecontroleerd bij een hoge (28,6 ppm, droog) en een lage HF-concentratie (2,1 ppm, droog). De homogeniteit en stabiliteit in functie van tijden voldeden aan de vastgelegde criteria. De resultaten van deze voorafgaande validatietesten zijn opgenomen in VITO-rapport 2024/HEALTH/R/3171.

De gemiddelde afwijking ten opzichte van de referentiewaarde (in %) per stap van alle deelnemende laboratoria (erkende en niet erkende) werden voor de ringtesten van 2010 t.e.m. 2022 voor alle ringteststappen in functie van de aangeboden HF-referentieconcentraties uitgezet in Figuur 4. Het gemiddelde van al deze gemiddelde afwijkingen van de labo's per ringteststap bedraagt $(-10 \pm 3)\%$ voor de ringtesten van 2010 t.e.m. 2022.

Volgende tendens wordt vastgesteld maar is niet uitgesproken: bij een toenemende HF-concentratie is er een grotere procentuele negatieve afwijking.



Figuur 4: Gemiddelde % afwijking per stap ten opzichte van de referentiewaarde van alle deelnemende labo's voor de HF LABS ringtesten 2010-2022 (typisch 3 stappen per ringtest)

Tabel 2: Overzicht afwijkingen bij HF LABS ringtesten 2010-2022

	2010 alle 15 labo's (erkende en niet erkende)		2012 alle 15 labo's (erkende en niet erkende)		2014 alle 15 labo's (erkende en niet erkende)		2016 alle 14 labo's (erkende en niet erkende)		2018 alle 16 labo's (erkende en niet erkende)		2022 alle 15 labo's (erkende en niet erkende)	
	HF-ref. conc mg/Nm ³ dr	% afwijking rekenkundig gem t.o.v ref.	HF-ref. conc mg/Nm ³ dr	% afwijking rekenkundig gem t.o.v ref.	HF-ref. conc mg/Nm ³ dr	% afwijking rekenkundig gem t.o.v ref.	HF-ref. conc mg/Nm ³ dr	% afwijking rekenkundig gem t.o.v ref.	HF-ref. conc mg/Nm ³ dr	% afwijking rekenkundig gem t.o.v ref.	HF-ref. conc mg/Nm ³ dr	% afwijking rekenkundig gem t.o.v ref.
STAP 1	11,7	-3,9% (1 outlier verworpen)	14,8	-15%	11,9	-11%	8,1	-12%	10,0	-11% (-9%)*	15,6	-13%
STAP 2	3,0	-6%	4,2	-9%	5,6	-7%	2,9	-8%	5,2	-17% (-11%)*	4,4	-6%
STAP 3	0,6	-2,3% (zeer grote spreiding) Geen criterium- niet beoordeeld	1,3	-12%	0,92	-8%	2,0	-9%	1,5	-8% (-3%)*	2,2	-7%

* gemiddelde erkende laboratoria

HOOFDSTUK 4. RESULTATEN ONDERZOEK HF

4.1. RESULTATEN LABOSPECIFIEK DEEL TIJDENS LABS 2018-6 (DEEL 1)

4.1.1. UITWISSELING DUBBELSTALEN BIJ DE RINGTEST LABS 2018-6 GASVORMIG WATERSTOFFLUORIDE

Bij de LABS 2018-6 ringtest HF werden dubbelstalen van de labo's door het referentielabo geanalyseerd. Tijdens of na de ringtest werd een deel van de absorptievloeistoffen van de labo's voor analyse aan het referentielaboratorium overhandigd. Voor de niet erkende labo's was deze deelname vrijwillig, voor de erkende labo's verplicht. Van de 16 labo's die aan de ringtest deelgenomen hebben, hebben 12 labo's absorptievloeistoffen uitgewisseld. Labo's 446, 551, 807 en 928 hebben geen deel van de stalen uitgewisseld voor analyse door het referentielaboratorium.

4.1.2. RESULTATEN VRAGENLIJST HF

Aan de labo's werd eveneens gevraagd een bijhorende vragenlijst in te vullen (zie bijlage A) om een beter inzicht te krijgen in de monsternemingsparameters en toegepaste analysemethoden en kwaliteitscontroles bij de analyse van de absorptievloeistoffen door de labo's. Een samenvatting van de resultaten is in bijlage B opgenomen.

Vanuit de vragenlijst bleek dat volgende analysemethoden voor de analyse van fluoride in de absorptievloeistof door de labo's in de praktijk toegepast worden:

- Ionselectieve elektrode (8 labo's);
- Ionchromatografie (3 labo's);
- Doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie (1);

Kalibratie en controle bij de analyse

Diverse werkwijzen worden toegepast voor kalibratie en controle bij de analyse:

- Kalibratiestandaarden aangemaakt in water, controle in het medium van de stalen (NaOH)
- Kalibratiestandaarden en controles aangemaakt in water. Deze werkwijze volstaat volgens het LUC enkel indien de stalen standaard voldoende met water verdund worden of geneutraliseerd worden vóór analyse. Labo 644 geeft bijvoorbeeld aan de stalen voor IC over een IC-H cartridge te sturen.
- Eén labo geeft aan gelijkwaardigheid aangetoond te hebben tussen een kalibratie in water en een kalibratie in het medium van de stalen. Volgens het LUC dient wel steeds een controlestandaard in het medium van de stalen meegenomen te worden.

Rapporteur- en bepalingsgrens analyse

Volgens methode LUC/III/006 'Bepaling van de concentratie van gasvormige fluoriden in een afgaskanaal, uitgedrukt als HF' van het LUC-compendium is de vereiste bepalingsgrens voor de analysemethode 0,2 mg/l. In volgende paragraaf wordt toegelicht hoe deze bepalingsgrens werd afgeleid. Vanuit de formulieren blijkt dat de bepalingsgrens van alle labo's 0,2 mg F/l of lager is, behalve voor labo 904 (BG=0,5 mg F/l). Dit laatste laboratorium is echter niet erkend in Vlaanderen.

Bij 8 van de 12 labo's is de rapporteergrens gelijk gesteld aan de bepalingsgrens van de analysemethode.

Volgens VLAREM II artikel 4.4.4.2. § 3. moet de bepalingdrempel, de gevoeligheid, de precisie en de betrouwbaarheid van de methode zijn aangepast aan de emissiegrenswaarde die voor de te meten stof voorgeschreven is. Het meetbereik moet ten minste het gebied dat gelegen is tussen 0,1 maal de emissiegrenswaarde en drie maal de emissiegrenswaarde bestrijken. Volgens dit VLAREM artikel mag de rapportagegrens dus niet hoger liggen dan 0,1 keer de emissiegrenswaarde. De algemene emissiegrenswaarde voor fluor en zijn gasvormige verbindingen, uitgedrukt als waterstoffluoride volgens 'VLAREM II Bijlage 4.4.2. Algemene emissiegrenswaarden voor lucht' bedraagt 5 mg/Nm³. Het meetbereik moet dus ten minste van 0,5 mg/Nm³ tot 15 mg/Nm³ bestrijken wat wil zeggen dat de bepalingsgrens of rapportagegrens niet hoger mag zijn dan 0,5 mg/Nm³ voor bemonstering en analyse samen. Vanuit de formulieren blijkt dat de parameters tijdens de monsterneming zoals aanzuigdebiet, aantal wasflessen, types van wasflessen, hoeveelheid absorptievloeistof per wasfles, ... verschillen van labo tot labo. Rekening houdend met een gemiddeld aanzuigdebiet van 3 l/min en een monsternemingsduur van 30 minuten en 250 ml absorptievloeistof na monsterneming en spoelen, komt dit overeen met een rapporteergrens van minimaal 0,2 mg fluoride/l voor de analyse. Indien een lagere sectorale EGW van toepassing is, dient de bepaling- en rapporteergrens verlaagd te worden.

Bemonsteringsparameters

Vanuit de overzichtstabel met bemonsteringsparameters uit bijlage B blijken er tussen de laboratoria verschillen te bestaan in een aantal parameters tijdens de bemonstering:

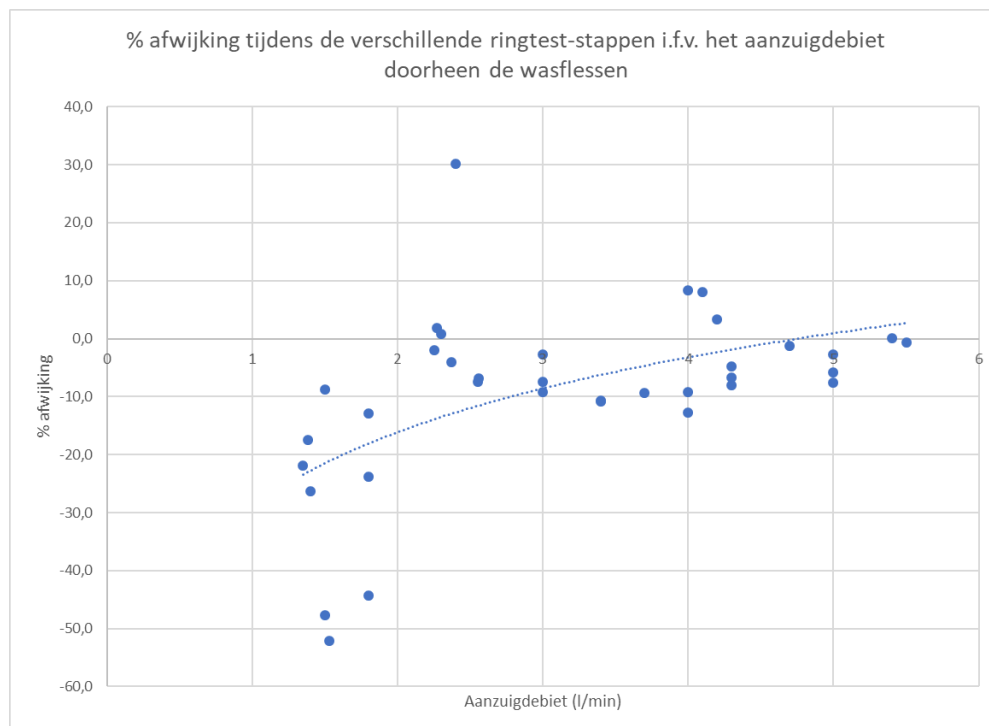
- Ingestelde aanzuigdebieten doorheen de wasflessen: variërend van 1,4 l/min tot 5,4 l/min
- Type wasflessen
 - o met of zonder frit
 - o wasfles volledig uit borosilicaatglas of wasflessen met delen bestaande uit PTFE (PTFE frit)
 - o volume 100 ml tot 500 ml
 - o koppelstukken: glas of PTFE, siliconenleiding (niet toegelaten)
- Aantal wasflessen (2 of 3)
- Hoeveelheid absorptievloeistof per wasfles (van 50 tot 125 ml per wasfles)

Figuur 5 toont een aantal verschillende sets van wasflessen die tijdens de LABS-2018-6 ringtest door laboratoria gebruikt werden.



Figuur 5: Voorbeelden van HF-bemonsteringsopstellingen tijdens de LABS 2018-6 ringtest

Indien de procentuele afwijkingen ten opzichte van de referentiewaarde van de labo's uitgezet worden in functie van het aanzuigdebiet doorheen de wasflessen, dan worden globaal grotere afwijkingen bekomen bij een lager aanzuigdebiet (zie Figuur 6). Het is echter niet aangetoond dat dit de oorzaak is voor de te grote afwijkingen bij een aantal laboratoria tijdens de ringtest van 2018. In de draft-EN norm voor HF die in ontwikkeling was, was sprake van aanzuigdebieten tussen 1 en 3,3 l/min ($0,06 \text{ m}^3/\text{h}$ – $0,2 \text{ m}^3/\text{h}$). Volgens de Belgische norm NBN T95-501 moet het aanzuigdebiet tussen 150 l/h en 250 l/min liggen, dit komt overeen met 2,5 tot 4,2 l/min.



Figuur 6: Afwijkingen van de labo's tijdens de 3 ringteststappen in functie van het aanzuigdebiet

Praktisch alle laboratoria hebben een afzonderlijke analyse van de verschillende wasflessen uitgevoerd om doorbraak te controleren. Uit de analyses van een deel van de absorptievloeistoffen door het referentielaboratorium bleek dat de fluorideconcentraties in de laatste wasfles steeds beneden de rapporteergrens van de analysemethode lagen ($< 0,1$ mg F/l voor ISE en IC en $< 0,2$ mg F/l bij doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie). Dit kan erop wijzen dat geen doorbraak opgetreden is. Het afzonderlijk analyseren van de verschillende wasflessen resulteert in een lagere detectiegrens voor de eerste wasfles ten opzichte van het samenvoegen van de wasflessen. Bij afzonderlijke analyse van de verschillende wasflessen, kan een concentratie in de laatste wasfles beneden een bepalingsgrens van $0,2$ mg F/l afhankelijk van de methode bij lage HF-concentraties in de gasstroom tot een significante onderschatting van de totale fluorideconcentratie leiden. Om 5% doorbraak te kunnen meten bij een aangeboden HF-concentratie van bijvoorbeeld 1 mg/Nm^3 - een concentratieniveau dat bij de HF-ringtesten wordt aangeboden - en bij afzonderlijke analyse van twee wasflessen moet de bepalingsgrens minimaal $0,05$ mg F/l bedragen bij een bemonsterd gasvolume van $0,1 \text{ Nm}^3$ en 100 ml absorptievloeistof in de wasflessen na spoelen. Dit is lager dan wat in de prEN 17340:2018 opgegeven wordt (bepalingsgrens ionselectieve elektrode en spectrofotometrie rond $0,3$ mg/l, detectielimiet IC rond $0,1$ mg/l volgens deze draft norm).

Labo 509 rapporteert voor de derde ringteststap ($1,35 \text{ mg HF/Nm}^3$) bijvoorbeeld $1,53 \text{ mg F/l}$ als concentratie in de eerste wasfles en ' $< 0,2 \text{ mg F/l}$ ' als concentratie in de tweede wasfles (absorptievloeistoffen uit iedere wasfles worden na bemonstering telkens tot eenzelfde volume aangelengd). Indien de concentratie in de laatste wasfles niet meegerekend wordt, dan kan de totale concentratie mogelijk met 12% ($= 0,2/(1,53+0,2)$) onderschat zijn. In de praktijk is het echter niet zo dat bij de laagste aangeboden HF-concentraties grotere afwijkingen ten opzichte van de aangeboden HF referentieconcentraties voorkomen, eerder omgekeerd (zie Figuur 4).

4.1.3. RESULTATEN VERGELIJKENDE ANALYSEN DOOR HET REFERENTIELABORATORIUM

Het deel van de absorptievloeistoffen van de labo's van de LABS 2018-6 ringtest HF dat aan het referentielaboratorium overhandigd werd, werd door het referentielaboratorium met drie verschillende analysetechnieken geanalyseerd die volgens de vragenlijst door de labo's toegepast werden:

- Ionselectieve elektrode;
- Ionchromatografie;
- Doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie;

Meer informatie betreffende kalibratie en controle en behandeling van de stalen door het referentielaboratorium bij de drie verschillende analysetechnieken is weergegeven in Tabel 3.

Tabel 3: Kalibratie en controle bij de verschillende analysetechnieken

	Ionselectieve elektrode	Ionchromatografie	Doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie
Meetbereik kalibratiecurve	0,05 – 10 mg F/l in water	0,01 – 1 mg F/l in 0,01 N NaOH	0,2 – 1 mg F/l, uitbreidbaar door verdunning
Controlestandaarden	1,5 en 10 mg F/l in water	0,02 en 0,4 mg F/l in 0,01 N NaOH	0,3 – 0,5 – 0,8 mg F/l in 0,1 N NaOH
stalen	Controle pH 20 ml standaarden + 20 ml TISAB buffer 10 ml staal + 10 ml UPW (dus 2x verdund) + 20 ml TISAB bufferoplossing	10 x verdund met water dus in 0,01 N NaOH gemeten	Verdund met 0,1 N NaOH
Rapporteergrens analyse	0,1 mg F/l	0,1 mg F/l	0,2 mg F/l

Bij doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie werden zowel de kalibratiestandaarden als de controlestandaarden in 0,1 N NaOH aangemaakt om de invloed van de absorptievloeistof bij de analyse uit te sluiten. Eventuele verdunningen werden eveneens met 0,1 N NaOH uitgevoerd.

Bij ionchromatografie werden kalibratie- en controlestandaarden in 0,01 N NaOH bereid en werden de stalen standaard met een factor 10 verdund om piekverstoringen bij de analyse te vermijden.

Bij ISE werden de stalen minstens een factor 2 verdund vooraleer TISAB buffer werd toegevoegd opdat de pH na toevoeging van TISAB binnen het juiste pH-gebied lag (5,6-6,0).

De resultaten van het referentielaboratorium werden vervolgens vergeleken met de resultaten van de labo's. Indien onvoldoende absorptievloeistof beschikbaar was om de drie analysetechnieken toe te passen, dan werden de stalen geanalyseerd met de analysetechniek die door het labo zelf werd toegepast.

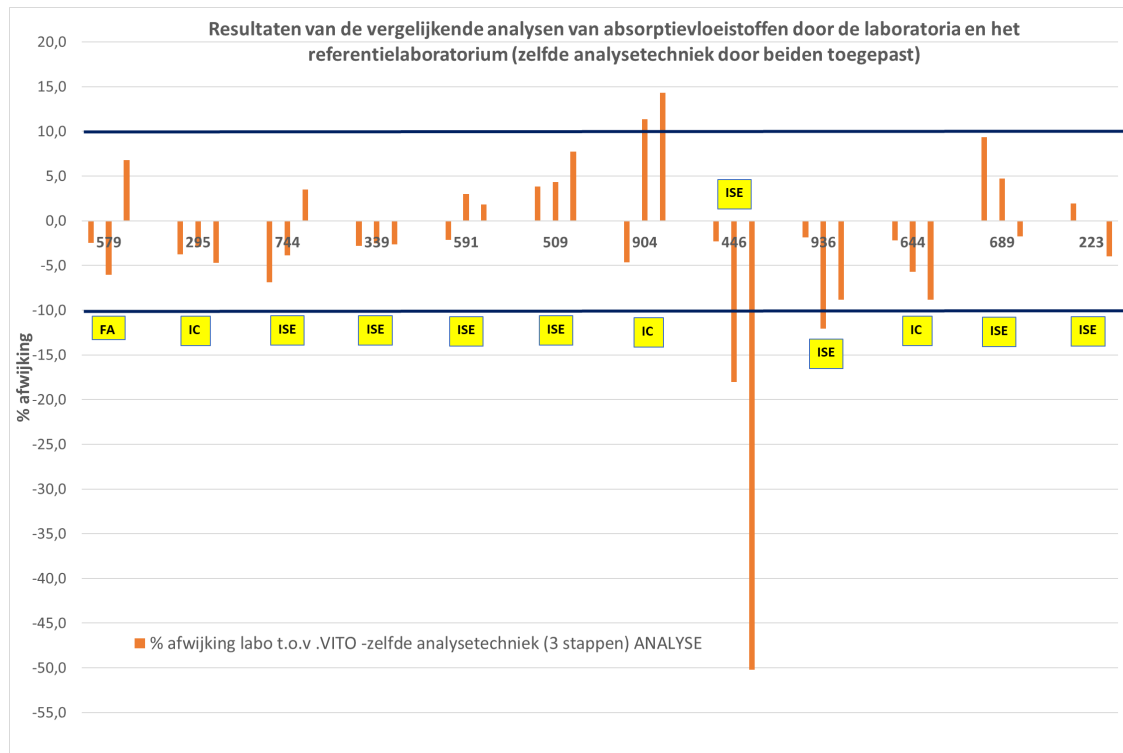
De resultaten van de vergelijkende analyses door de laboratoria en het referentielaboratorium met eenzelfde analysetechniek zijn weergegeven in Figuur 7. Figuur 8 geeft de procentuele afwijkingen van de meetresultaten van de laboratoria t.o.v. de gemiddelde meetwaarde van de drie verschillend toegepaste analysetechnieken door het referentielaboratorium.

Van de 12 laboratoria die deelgenomen hebben aan de uitwisseling van een deel van de absorptievloeistof, zijn de verschillen tussen de resultaten van het labo en het resultaat van het referentielaboratorium voor eenzelfde analysetechniek voor 4 laboratoria bij alle 3 ringteststappen kleiner dan 5% en voor 9 laboratoria bij alle stappen kleiner dan 10%. Voor 3 laboratoria wijken de resultaten voor minstens 1 stap meer dan 10% af. Bij vergelijking van de resultaten van de laboratoria t.o.v. de gemiddelde meetwaarde van drie analysetechnieken toegepast door het referentielaboratorium, liggen de afwijkingen van 4 laboratoria binnen 5% en de afwijkingen van 10 laboratoria binnen 10%.

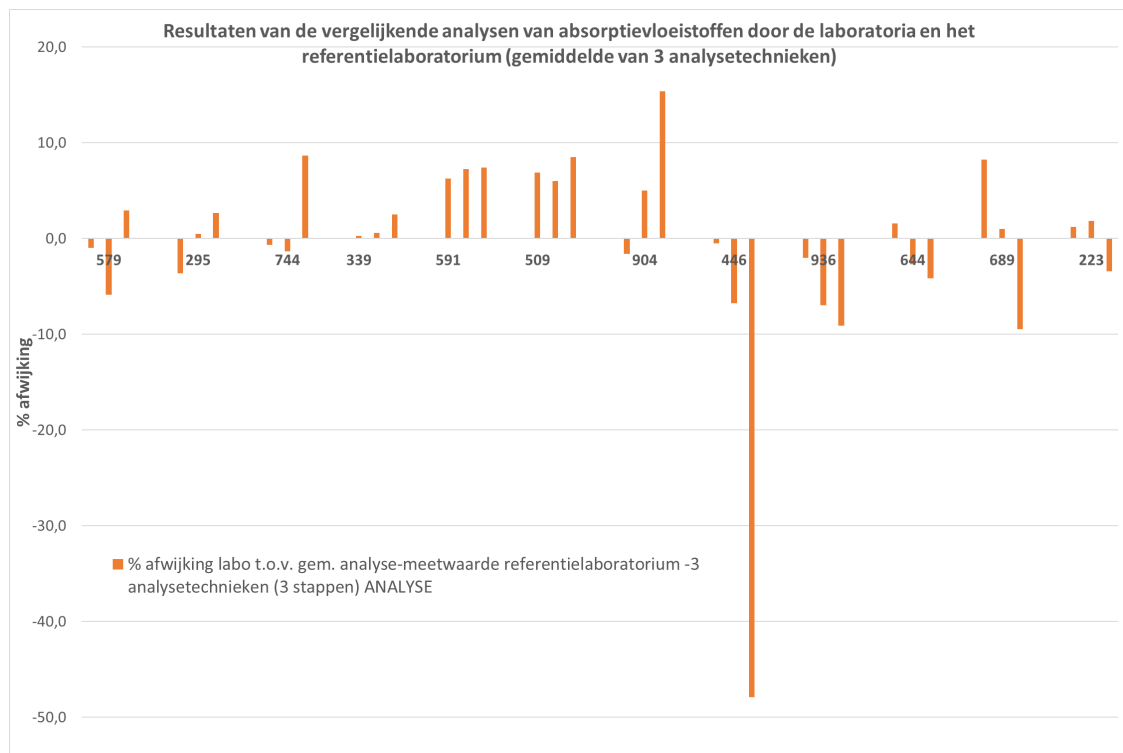
Voor 64% van de meetresultaten worden afwijkingen binnen 5% ten opzichte van de meetwaarde van het referentielaboratorium met een vergelijkbare analysetechniek bekomen, voor 86% van de meetresultaten afwijkingen binnen de 10% (opmerking: voor labo 223 is de afwijking tussen het resultaat van het labo en VITO voor de tweede stap 0% en dus niet zichtbaar in Figuur 7).

In het algemeen worden dus vrij vergelijkbare resultaten tussen de analyses van de laboratoria en het referentielaboratorium bekomen en dit zowel t.o.v. de eigen toegepaste techniek als t.o.v. het gemiddelde van de 3 technieken.

Een uitschieter is labo 446 dat voor stappen 2 en 3 resp. -18 en -50% afwijkt t.o.v. de analyses door het referentielaboratorium met een vergelijkbare analysetechniek (ionselectieve elektrode).



Figuur 7: Resultaten van vergelijkende analyses met dezelfde analysetechniek van een deel van de absorptievloeistoffen van de LABS2018-6 ringtest HF door de laboratoria en het referentielaboratorium lucht



Figuur 8: Resultaten van vergelijkende analyses van een deel van de absorptievloeistoffen van de LABS2018-6 ringtest HF door de laboratoria en het referentielaboratorium lucht (vergelijking t.o.v. de gemiddelde meetwaarde van 3 analysetechnieken toegepast door het referentielabo)

→ **Vergelijking van de drie analysetechnieken ionchromatografie (IC), ionselectieve elektrode (ISE) en doorstroomanalyse met specrofotometrische detectie (FA) d.m.v. statistische analyse**

De resultaten van de verschillende door het referentielabo toegepaste analysetechnieken werden per twee statistisch vergeleken door middel van een T-Test (Paired Two Sample for Means). Er dient opgemerkt te worden dat bij de LABS2018-6 ringtest HF enkel gasvormig waterstoffluoride werd gegenereerd en dus geen andere mogelijke interferenten in de absorptievloeistoffen aanwezig waren. In de geanalyseerde absorptievloeistoffen is dus enkel opgelost fluoride aanwezig.

De resultaten van de statistische analyses zijn weergegeven in Figuur 9 t.e.m. Figuur 11. Voor de statistische analyse werden enkel stalen weerhouden waarvoor resultaten voor alle drie analysetechnieken beschikbaar waren (zie Tabel 5). Eind oktober 2018 werden de resultaten voorgesteld op de werkgroep lucht. In de presentatie die op deze werkgroep gegeven werd, werden de resultaten van 40 stalen gebruikt. In voorliggend rapport werden de resultaten van één staal bijkomend toegevoegd waardoor kleine verschillen kunnen optreden. Initieel lag het resultaat voor dit extra staal bij ionchromatografie net buiten de kalibratiecurve. Later werd dit staal in een andere analysereeks verdund ingezet waardoor ook voor dit staal resultaten voor alle analysetechnieken beschikbaar zijn (wat bij de presentatie op de werkgroep niet het geval was).

Vanuit de statistische analyse blijkt dat er geen significant verschil tussen IC en ISE (Figuur 9) is maar wel tussen IC en FA (Figuur 10) en tussen FA en ISE (Figuur 11). De verschillen tussen de drie verschillende analysetechnieken liggen echter binnen de meetonzekerheid van de analysemethoden (zie Tabel 4 en meetonzekerheden uit Tabel 6).

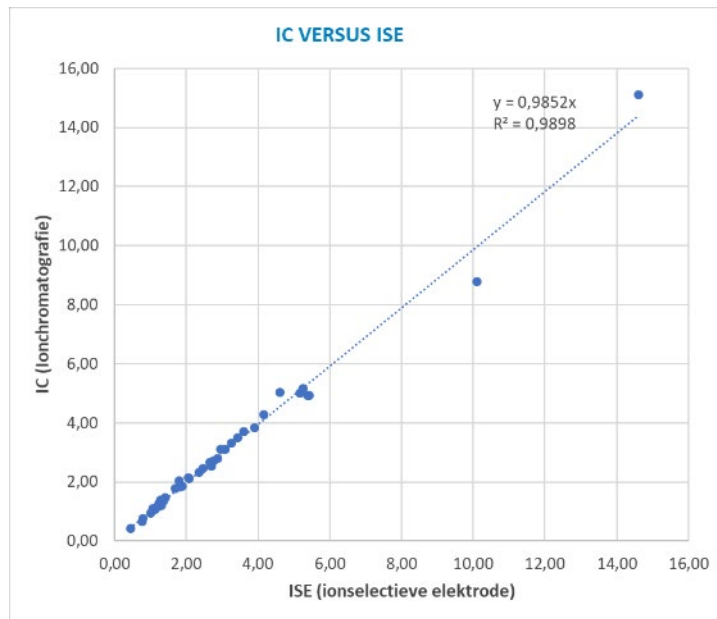
Tabel 4: Vergelijking toegepaste analysetechnieken door het referentielaboratorium

Ringteststap	mg fluoride/l		
	ISE	IC	FA
Gem. alle stappen samen	2,9	2,9	2,8
Gem. conc stap 1	5,1	5,0	4,8
Gem. conc stap 2	2,5	2,4	2,4
Gem. conc stap 3	1,4	1,4	1,4

In de laatste kolom van Tabel 5 wordt de spreiding op het gemiddeld resultaat van de drie analysetechnieken voor ieder staal weergegeven als % relatieve standaardafwijking (% rsd). De gemiddelde %rsd van alle stalen bedraagt 4,4%. Alhoewel de spreiding op de analyseresultaten van de drie technieken voor 66% van de stalen kleiner is dan 5%, ligt deze spreiding als %rsd voor ongeveer één derde van de stalen tussen 5 en 10% (voor 1 staal is het %rsd > 10%, maar dit betreft een lage fluoride-concentratie in de buurt van 0,6 mg F/l).

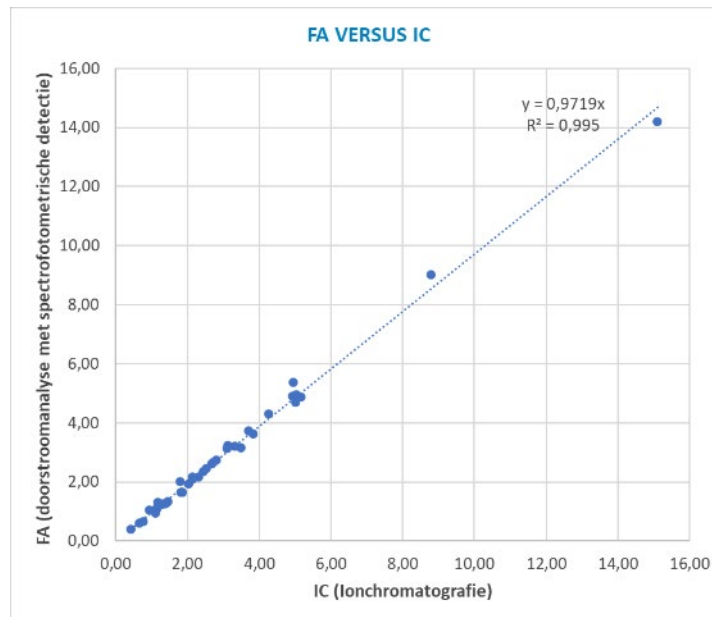
Tabel 5: Resultaten van de vergelijkende analyses van absorptievloeistoffen van de LABS2018-6 ringtest HF door het referentielaboratorium (3 analysetechnieken)

mg fluoride/l			% RSD
ISE	IC	FA	
3,08	3,10	3,13	0,81
1,10	1,08	1,06	1,85
1,00	0,94	1,04	4,90
3,26	3,32	3,22	1,54
1,30	1,22	1,22	3,70
1,23	1,18	1,32	5,71
3,91	3,83	3,63	3,81
2,36	2,32	2,18	4,13
1,13	1,08	1,01	5,62
10,10	8,79	9,03	7,49
5,16	5,02	4,70	4,75
2,70	2,53	2,45	4,99
2,65	2,67	2,62	0,95
1,38	1,37	1,25	5,43
0,79	0,76	0,65	10
2,96	3,12	3,23	4,37
1,69	1,79	2,02	9,23
5,42	4,92	4,90	5,80
2,88	2,80	2,74	2,50
1,89	1,85	1,66	6,83
3,44	3,49	3,15	5,46
1,82	1,82	1,65	5,57
1,08	1,10	0,96	7,23
5,25	5,17	4,88	3,82
2,76	2,72	2,67	1,66
1,42	1,46	1,35	3,95
3,60	3,70	3,73	1,85
2,08	2,13	2,10	1,20
1,18	1,16	1,10	3,63
4,16	4,27	4,30	1,74
2,05	2,14	2,16	2,77
1,25	1,28	1,23	2,01
4,61	5,04	4,96	4,70
1,81	2,04	1,93	5,97
1,29	1,40	1,28	5,03
1,31	1,28	1,27	1,62
0,77	0,66	0,60	12,74
0,45	0,43	0,41	4,65
14,60	15,1	14,20	3,08
5,39	4,94	5,38	4,91
2,47	2,45	2,36	2,41



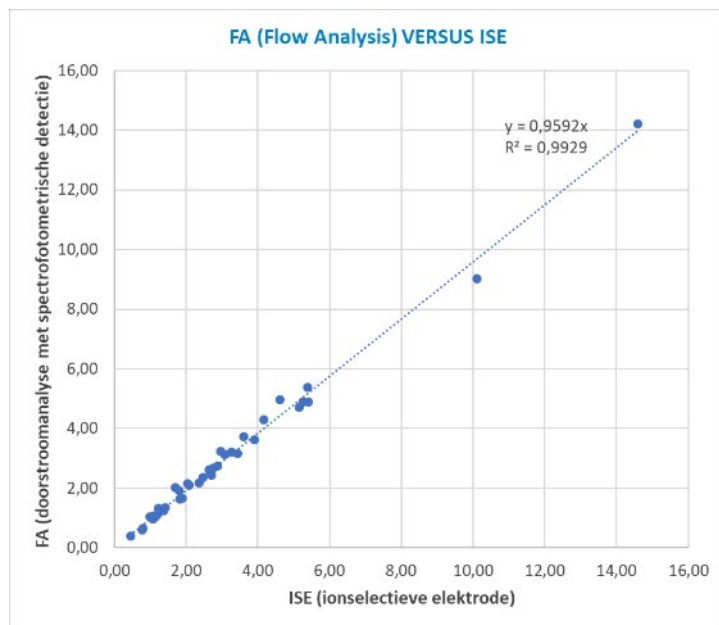
t-Test: Paired Two Sample for Means		
	ISE	IC
	Variable 1	Variable 2
Mean	2,897073	2,865195
Variance	6,85398622	6,656067061
Observations	41	41
Pearson Correlation	0,994911221	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	40	
t Stat	0,770441222	niet significant
P(T<=t) one-tail	0,22278252	
t Critical one-tail	1,683851013	
P(T<=t) two-tail	0,44556504	
t Critical two-tail	2,02107539	

Figuur 9: Vergelijking van ionchromatografie en ionselectieve elektrode (analysen absorptievloeistoffen LABS2018-6 ringtest HF door het referentielaboratorium)



t-Test: Paired Two Sample for Means		
	IC	FA
	<i>Variable 1</i>	<i>Variable 2</i>
Mean	2,865195	2,798293
Variance	6,656067061	6,239139512
Observations	41	41
Pearson Correlation	0,997531081	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	40	
t Stat	2,18148337	significant
P(T<=t) one-tail	0,017541985	
t Critical one-tail	1,683851013	
P(T<=t) two-tail	0,035083969	
t Critical two-tail	2,02107539	

Figuur 10: Vergelijking van doorstroomanalyse en ionchromatografie en (analysen absorptievloeistoffen LABS2018-6 ringtest HF door het referentielaboratorium)



t-Test: Paired Two Sample for Means		
	ISE	FA
	Variable 1	Variable 2
Mean	2,897073	2,798293
Variance	6,85398622	6,239139512
Observations	41	41
Pearson Correlation	0,996512144	
Hypothesized Mean Difference	0	
df	40	
t Stat	2,580874601	significant
P(T<=t) one-tail	0,006814569	
t Critical one-tail	1,683851013	
P(T<=t) two-tail	0,013629138	
t Critical two-tail	2,02107539	

Figuur 11: Vergelijking van doorstroomanalyse en ionselectieve elektrode en (analysen absorptievloeistoffen LABS2018-6 ringtest HF door het referentielaboratorium)

→ Meetonzekerheid van de analysemethoden

Een selectie van absorptie-oplossingen van de labo's van de LABS2018-6 ringtest HF met verschillende fluoride-gehalten werd na een maand opnieuw geanalyseerd om de reproduceerbaarheid van de analyse te bepalen. Vanuit deze reproduceerbaarheid en de bias vanuit analyse van QC's, werd de meetonzekerheid van de drie verschillende analysemethoden conform WAC/VI/A/002 berekend (zie bijlage D voor de onderliggende gegevens):

$$U = |b| + 2\sqrt{(CV_{RW})^2 + (u_{bias})^2}$$

Met:

U	gecombineerde meetonzekerheid op het analyseresultaat (op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau, via dekkingsfactor k=2), in %
b	gemiddelde bias, in %
CV _{RW}	intra-reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt, in %
u _{bias}	standaardonzekerheid op de gemiddelde procentuele bias, in %

Tabel 6: Meetonzekerheid op de analysemethoden vanuit de analyse van een deel van de absorptievloeistoffen van de labo's van de LABS HF ringtest 2018 door het referentielaboratorium

Analysemethode	CV _{RW}	Uitgebreide meetonzekerheid op ca. 95% betrouwbaarheidsniveau)
Doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie	5,7%	13%
Ionchromatografie	3,2%	8%
Ionselectieve elektrode	4,0%	9%

Uit Tabel 6 blijkt dat de intra-reproduceerbaarheid en meetonzekerheid het grootste is bij doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie.

De uitgebreide meetonzekerheid van de analyse alleen ligt reeds rond 10% en voor doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie zelfs boven 10%.

De uitgebreide onzekerheid op de meting van het gasvolume met een gasmeter mag volgens recente EN-normen 5% niet overschrijden. De uitgebreide meetonzekerheid op de HF gasgeneratie werd in 2012 bepaald en bedraagt 3,2%. Voor de LABS HF-ringtest 2018 werd een herevaluatie van de onzekerheidsbijdragen en gecombineerde meetonzekerheid uitgevoerd. Deze evaluatie is verder in dit rapport opgenomen.

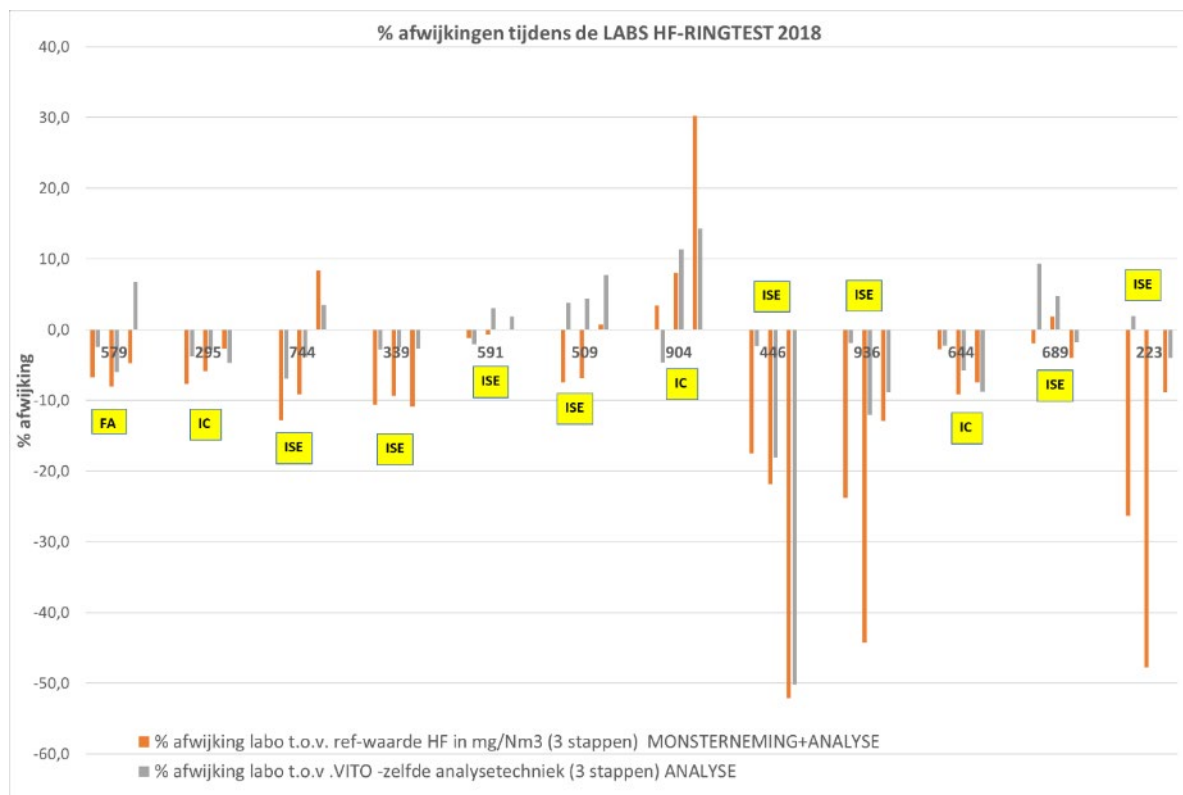
De gecombineerde uitgebreide meetonzekerheid van analyse, bemonstering en generatie wordt voornamelijk bepaald door de grootste onzekerheidsbijdrage ten gevolge van de analyse en ligt reeds in de buurt of hoger dan het 10%-criterium voor monsterneming en analyse samen gehanteerd voor pakket L.16.1.6 'Keuring en kalibratie van vast opgestelde apparatuur'. Een voorstel is om dit criterium naar 15% op te trekken.

→ **Vergelijking van de afwijkingen van de labo's ten opzichte van de meetwaarde van het referentielaboratorium bij de LABS2018-6 ringtest HF voor monsterneming en analyse samen enerzijds en analyse alleen anderzijds**

In Figuur 12 worden de afwijkingen (in %) van de laboratoria ten opzichte van de meet- of referentiewaarden van het referentielaboratorium bij de LABS2018-6 HF ringtest vergeleken:

- voor analyse afzonderlijk
- voor monsterneming en analyse samen

Uit deze figuur blijkt dat de te grote afwijkingen bij de LABS2018-6 ringtest HF niet in hoofdzaak veroorzaakt worden door afwijkingen bij de analyse. Bij labo 936 kan slechts een deel van de te grote afwijking door afwijkingen bij de analyse verklaard worden. Labo 223 heeft zeer kleine afwijkingen bij de analyse, maar wijkt voor ringteststappen 1 en 2 meer dan 10% af ten opzichte van de referentiewaarde. Ook voor labo 904 dat bij de derde ringteststap 30% afwijkt, kan slechts ongeveer de helft van de afwijking door een afwijking bij analyse verklaard worden.



Figuur 12: % Afwijkingen van de laboratoria t.o.v. het referentielaboratorium tijdens de LABS2018-6 HF ringtest voor monsterneming+analyse samen en voor de analyse afzonderlijk (vergelijkbare analysetechniek)

4.1.4. RESULTATEN RINGTEST FLUORIDE IN OPPERVLAKTewater EN DRINKwater (ORKA & BACIL 2018)

Tijdens de ringtest ORKA & BACIL 2018 werd een ringteststaal voor opgelost fluoride in oppervlaktewater en een ringteststaal voor fluoride in drinkwater aan de laboratoria aangeboden. De resultaten zijn in Tabel 7 samengevat. De spreiding op de gemiddeld toegewezen waarde uitgedrukt als % relatieve standaardafwijking ligt rond 5%. Deze spreiding is vergelijkbaar met de intra-reproduceerbaarheidsvariatiecoëfficiënt 'CV_{RW}' uit Tabel 6 die bepaald werd vanuit duplo-analysen van verschillende stalen (=deel van absorptie-oplossingen van de labo's) door het referentielaboratorium. Deze variatiecoëfficiënt is een kwantitatieve maat voor de toevallige afwijking (of tenminste een groot gedeelte ervan).

Tabel 7: Overzicht ringtestresultaten voor opgelost fluoride tijdens ORKA & BACIL 2018

Matrix	Fluoride-conc theoretisch* mg F/l	Toegewezen waarde in de ringtest μ	Aantal beoordeelde labo's	%rsd	Aantal scores 'twijfelachtig'	Aantal scores 'slecht'
OW (2018/W.3.1a-ow/)	0,46	0,4449	23	5,412 (=20)	1	1
DW (2018/W.3.1a-dw/)	2,21	2,184	22	4,675 (n=21)	1	0

OW: oppervlaktewater (kanaalwater uit het Albertkanaal met toevoeging van spike)

DW: drinkwater (kraantjeswater uit regio Berchem met toevoeging van spike)

%rsd: % relatieve standaardafwijking

* bij de ringtest water wordt het gemiddelde van de laboratoria als referentiewaarde " μ " gebruikt (zie kolom 3); de theoretische waarde wordt hier informatief weergegeven

4.2. RESULTATEN ALGEMEEN METHODE-DEEL TIJDENS LABS 2018-6 (DEEL 2)

Uit de vergelijkende analyses van een deel van de absorptievloeistoffen van de labo's tijdens de LABS2018-6 ringtest gasvormig waterstoffluoride door het referentielaboratorium (4.1) bleek dat de te grote afwijkingen t.o.v. de referentiewaarden niet voornamelijk toe te schrijven waren aan te grote afwijkingen bij de analyse. Bij de grootste afwijkingen ten opzichte van de referentiewaarden situeerde een belangrijk deel zich in het algemeen in de monsterneming.

In een tweede deel werden daarom een aantal mogelijke invloedsfactoren bij de bemonstering bekeken:

- Eventuele doorbraak van gasvormig waterstoffluoride na de wasflessen (absorptierendement van de wasflessen) in functie van het aanzuigdebiet doorheen de wasflessen
- Eventuele verliezen in de niet verwarmde PTFE leiding waaraan de laboratoria hun monsternemingstrein tijdens de ringtest koppelen in plaats van het gebruik van een verwarmde aanzuigsonde. Laboratoria geven in hun actieplan met corrigerende acties regelmatig aan dat het bij de ringtesten niet mogelijk is om gebruik te maken van de bij veldmetingen toegepaste verwarmde sonde.

Er werd eveneens opnieuw een homogeniteitstest van de gasverdeelleiding uitgevoerd door middel van metingen met een FTIR. De resultaten zijn weergegeven onder 4.2.1.

4.2.1. HOMOGENITEITSTEST VAN DE GASVERDEELLEIDING

Een concentratie aan gasvormig waterstoffluoride van ongeveer 12 mg HF/Nm³ werd gegenereerd. Een verdunde HF-oplossing (1,977 g HF/kg) werd met behulp van een vloeistofpomp opgezogen (zie Figuur 13). De verpompte hoeveelheid HF werd continu gewogen en de balansuitlezing wordt op PC gelogd. Een verwarmde luchtgasstroom van ± 110 l/min werd als verdunningsgas bijgevoegd.

De debieten aan verdunningsgas werden met een Bell-provervat van het merk Sierra, type MPB 20 (MIE-ILU-319) gekalibreerd.

De HF-generatie-oplossingen werden aangemaakt door verdunning vanuit een aangekochte en geanalyseerde HF-oplossing (VWR 1.0513.1000 Hydrofluoric acid 48% ultrapur, certificaatwaarde 49,2%). De oplossing werd ter controle door het referentielaboratorium getitreerd en geanalyseerd. De concentratie vanuit rechtstreeks titratie van de generatieoplossing werd gebruikt voor de bepaling van de aanmaakwaarde.



Figuur 13: HF-generatiesysteem vanuit vloeistof

Op drie plaatsen van de gasverdeelleiding (begin-midden-einde) die bij de ringtesten voor gasvormig waterstoffluoride gebruikt wordt, werd de concentratie aan gasvormig waterstoffluoride gemeten met FTIR. De resultaten zijn weergegeven in onderstaande tabel. De spreiding op alle verhoudingen tussen de FTIR-metwaarde en de HF-generatiewaarde bedraagt slechts 0,5%. Indien enkel de metingen in het midden van de gasverdeelleiding in beschouwing genomen worden, dan is de spreiding op de verhoudingen tussen de FTIR-metwaarde en de aanmaakwaarde eveneens 0,5%. De spreiding ten gevolge van plaats en tijd wordt dus volledig bepaald door de spreiding op de gasgeneratie in functie van de tijd en niet door de positie. Hieruit blijkt dat de aangeboden HF-concentratie homogeen is over de leiding en stabiel in de tijd.

Tabel 8: Test van de homogeniteit van de gasverdeelleiding voor gasvormig HF

Datum	Meetperiode	Plaats meting	HF-generatie		Meetwaarde FTIR (halfuursgemiddelde) in ppm	% meting t.o.v. generatie
			mg HF/min*	ppm HF droog **	ppm HF droog	
10/10/2018	9:05-10:08	midden	581	11,6	12,2	105,2
10/10/2018	10:10-10:40	Begin	579	11,6	12,2	105,2
10/10/2018	10:42-11:13	midden	575	11,5	12,2	106,1
10/10/2018	11:16-11:47	Einde	573	11,4	12,1	106,1
10/10/2018	11:50-12:22	midden	571	11,3	12,0	106,2
					Gem (alle metingen)	105,8 ± 0,5 (0,5%rsd)
					Gem (metingen midden)	105,8 ± 0,5 (0,5%rsd)

* pompdebiet HF-oplossing

** 110 NI/min stikstof

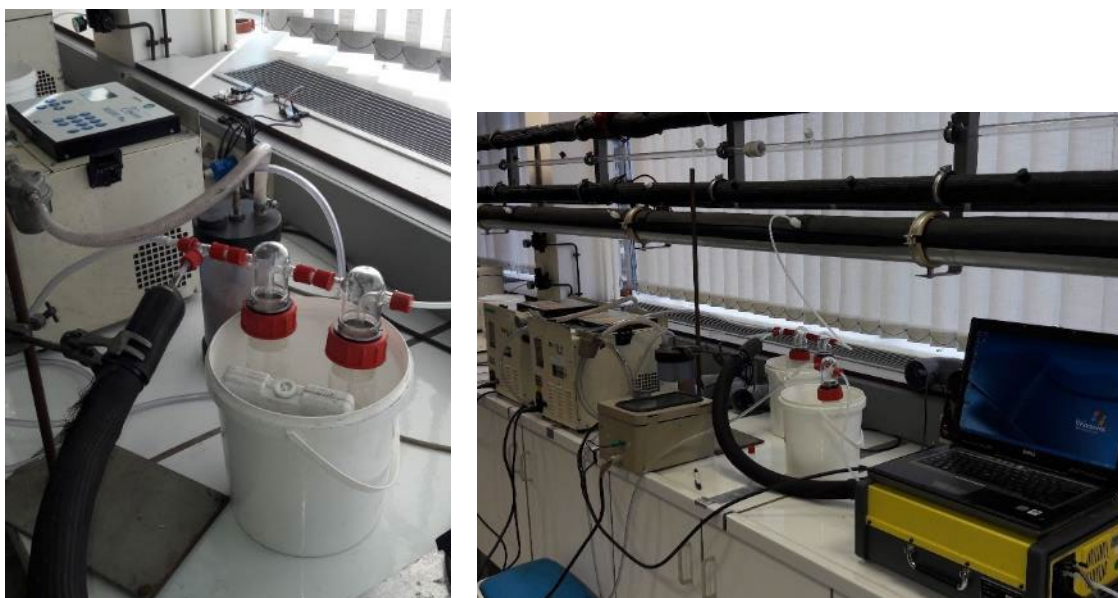
4.2.2. DOORBRAAKTEST NA DE WASFLESSEN IN FUNCTIE VAN HET AANZUGDEBIET

Vanuit de vragenlijst die door de laboratoria in het kader van het vergelijkend analytisch onderzoek bij de LABS 2018-6 ringtest gasvormig waterstoffluoride (zie 4.1.2) werd ingevuld, bleek er veel variatie te bestaan in het type gebruikte wasflessen (volledig uit borosilicaatglas of met PTFE delen), het volume absorptievloeistof per wasfles en het aanzugdebiet doorheen de wasflessen toegepast door de verschillende laboratoria.

Uit Figuur 6 blijkt verder dat er bij de LABS 2018-6 ringtest HF over het algemeen grotere afwijkingen lijken op te treden bij een lager aanzugdebiet doorheen de monsternemingstrein. Aangezien het aanzugdebiet doorheen de monsternemingstrein een invloed op de absorptie-efficiëntie van gasvormig waterstoffluoride kan hebben, werd de eventuele doorbraak van gasvormig waterstoffluoride (concentratie ongeveer 12 mg/Nm³dr) na twee ijsgekoelde wasflessen zonder frit gevuld met 75 ml 0,1 N NaOH bij verschillende aanzugdebieten doorheen de wasflessen met een FTIR gemeten. Het betreft hier enkel de bemonsteringsconfiguratie die door het referentielaboratorium wordt toegepast. Bij de ringtest LABS 2018-6 HF werd een aanzugdebiet rond 4 l/min ingesteld met goede resultaten tot gevolg. Bij de hier uitgevoerde testen werd nagegaan of een slechtere absorptie-efficiëntie en mogelijke doorbraak optreedt bij andere aanzugdebieten doorheen de monsternemingstrein.

Foto's van de meetopstelling worden weergegeven in Figuur 14. Figuur 15 geeft een schematische weergave van de testopstelling. Aanzugdebieten van resp. 1, 2, 3, 4 en 5 l/min doorheen de set van wasflessen werden gedurende telkens een half uur ingesteld. De concentratie aan gasvormig HF na de wasflessen werd continu met FTIR gemeten. Het aanzugdebiet van de FTIR bedroeg 1 l/min. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 9. Uit deze tabel blijkt dat er maximum 0,2 ppm gasvormig HF na de wasflessen gemeten wordt ofwel maximum 1,7% van de gegenereerde HF-concentratie bij 4 en 5 l/min doorheen de wasflessen. Bij aanzugdebieten van 1, 2 en 3 l/min bedraagt de doorbraak 0,8%.

Uit de resultaten volgt dat er bij de door het referentielaboratorium toegepaste meetopstelling geen doorbraak van gasvormig HF met FTIR wordt vastgesteld. Uit de testen blijkt dat het percentage gasvormig HF na de wasflessen iets toeneemt bij hogere aanzugdebieten terwijl uit Figuur 6 bleek dat de procentuele afwijkingen ten opzichte van de referentiewaarde bij de labo's eerder hoger zijn bij de laagste aanzugdebieten. Hierbij moet opgemerkt worden dat de FTIR-meetwaarden na de wasflessen rond de bepalingsgrens van de FTIR liggen en de meetonzekerheid op deze meetwaarden dus groter is. Mogelijk zijn de verschillende doorbraakgehalten bij verschillende aanzugdebieten eerder toe te schrijven aan de meetonzekerheid op dergelijke lage meetwaarden dan aan een verschil in aanzugdebiet. Dit laatste werd bevestigd door herhaalde doorbraaktesten die op 04/12/2018 werden uitgevoerd (zie Tabel 10) en waarbij het percentage doorbraak bij 1 en 5 l/min in beide gevallen 2,3% bedroeg.



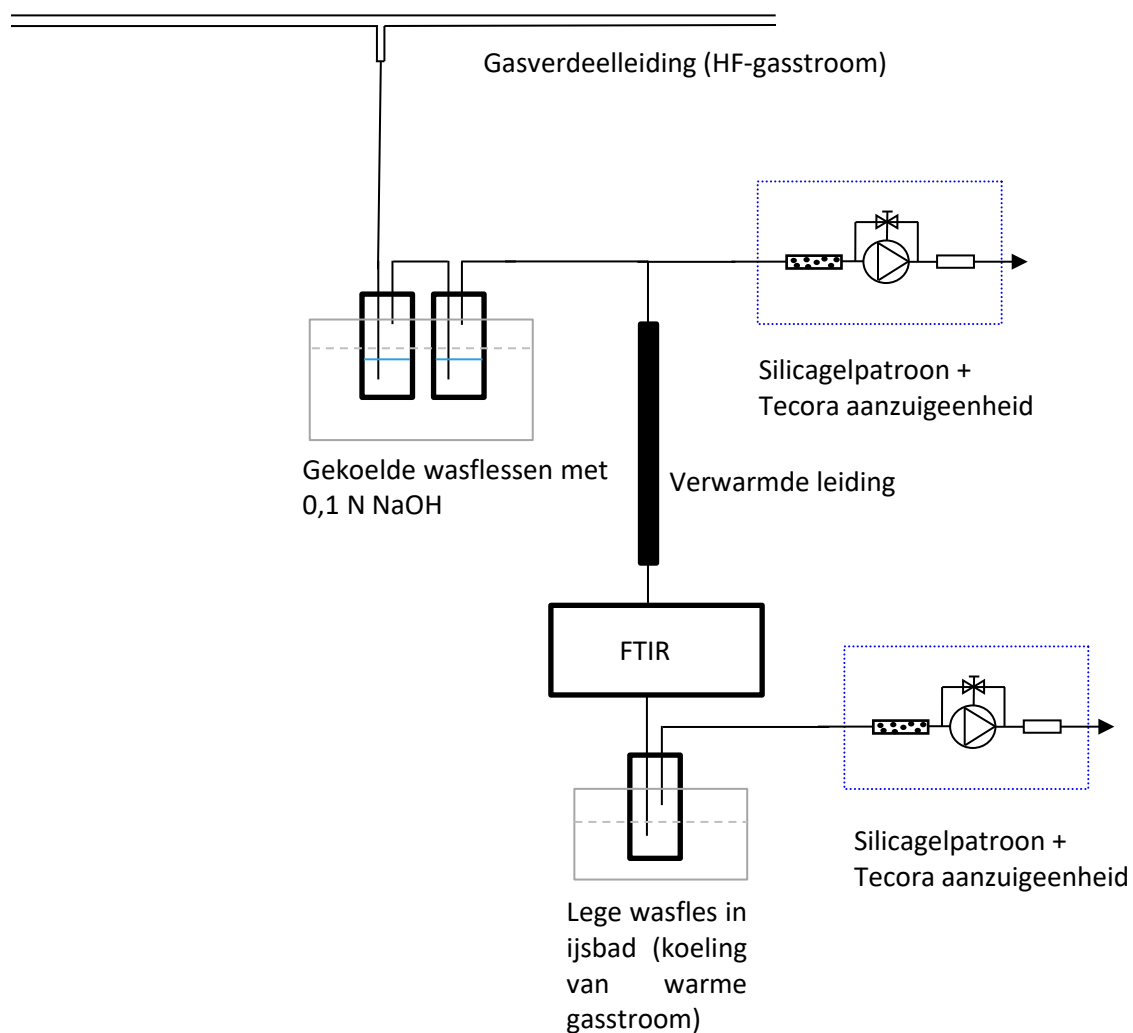
Figuur 14: Testen van eventuele doorbraak van HF na de wasflessen met FTIR

Tabel 9: Doorbraaktest in functie van het aanzuigdebiet

Datum	Meet-periode	Meting	Debiet door WF	HF-generatie		Meetwaarde FTIR (halfuursgemiddelde) in ppm	% HF t.o.v. generatie gemeten na WF
				mg HF/min *	ppm HF droog **		
09/10/2018	Vóór aanvang van testen	Gasverdeel-leiding rechtstreeks		598	11,9	11,8 (99,2% t.o.v. aanmaak)	
09/10/2018	8:45-9:15	Bemonstering omgevingslucht				0,4	
09/10/2018	9:15-9:45	Bemonstering na 2 wasflessen	5 l/min	608	12,1	0,2	1,7
09/10/2018	9:45-10:15	Bemonstering na 2 wasflessen	4 l/min	608	12,1	0,2	1,7
09/10/2018	10:15-10:45	Bemonstering na 2 wasflessen	3 l/min	608	12,1	0,1	0,8
09/10/2018	10:45-11:15	Bemonstering na 2 wasflessen	2 l/min	607	12,1	0,1	0,8
09/10/2018	11:15-11:45	Bemonstering na 2 wasflessen	1 l/min	606	12,1	0,1	0,8
09/10/2018	11:45-12:15	Bemonstering na 2 wasflessen	5 l/min	605	12,1	0,1	0,8
09/10/2018	13:15-13:45	Gasverdeel-leiding rechtstreeks		601	12,0	11,9 (99,2% t.o.v. aanmaak)	

* pompdebiet HF-oplossing

** 110 NI/min verdunningslucht



Figuur 15: Opstelling voor het testen van doorbraak van gasvormig HF na een set van twee wasflessen met 0,1 N NaOH absorptievloeistof bij verschillende aanzuigdebieten

Tabel 10: Doorbraaktest in functie van het aanzuigdebiet (herhaling december)

Datum	Meet-periode	Meting	Debiet door WF	HF-generatie		Meetwaarde FTIR (halfuursgemiddelde) in ppm	% HF t.o.v. generatie gemeten na WF
				mg HF/min *	ppm HF droog **		
						ppm HF droog	
05/12/2018	8:15-8:45	Gasverdeel-leiding rechtstreeks		608	13,3	15,1 (113,5% t.o.v. aanmaak***)	
05/12/2018	9:05-9:35	Bemonstering na 2 wasflessen	5 l/min	600	13,2	0,3	2,3
05/12/2018	9:40-10:10	Bemonstering na 2 wasflessen	3 l/min	597	13,1	0,2	1,5
05/12/2018	10:15-10:45	Bemonstering na 2 wasflessen	1 l/min	595	13,1	0,3	2,3
05/12/2018	11:10-11:40	Gasverdeel-leiding rechtstreeks		591	13,0	14,3 (110,5% t.o.v. aanmaak***)	

* pompdebiet HF-oplossing

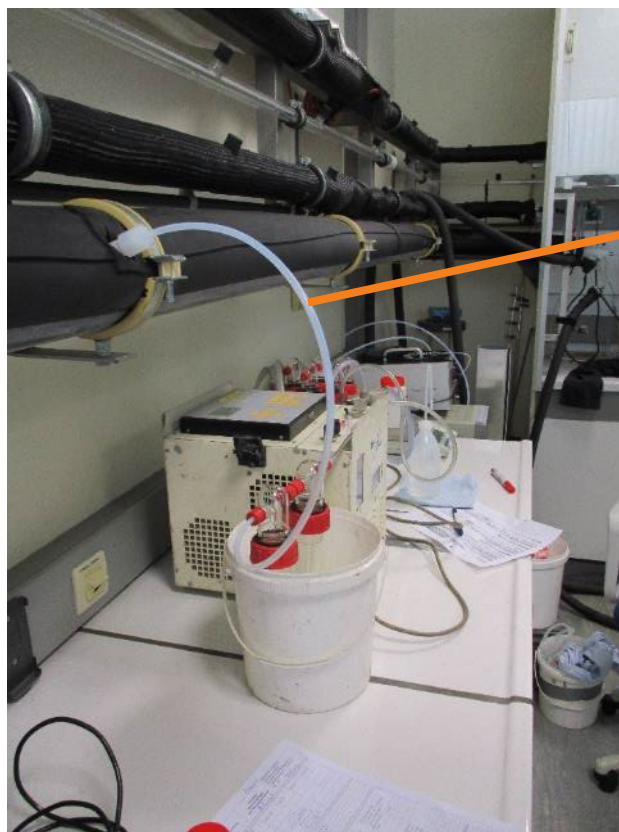
** 100 NI/min verdunningslucht

*** de FTIR wordt niet gekalibreerd

4.2.3. TEST VAN EVENTUELE VERLIEZEN IN DE NIET VERWARMDE PTFE LEIDING DIE HET REFERENTIELABORATORIUM VOORZIET BIJ RINGTESTEN

Bij de ringtest gasvormig HF (of HCl, NH₃, ...) voorziet het referentielaboratorium standaard niet verwarmde PTFE aanzuigleidingen voor het aankoppelen van de monsternemingstreinen van de laboratoria aan de gasverdeelleiding. Dit is mogelijk aangezien er nagenoeg geen water in de aangeboden gasstroom aanwezig is. Laboratoria halen het gebruik van deze niet verwarmde aanzuigleiding echter aan als mogelijke oorzaak voor verliezen bij de ringtesten.

Op 09/10/2018 werd een gasstroom met circa 12 ppm gasvormig waterstoffluoride gegenereerd en werd 459,3 Nldr gas via een niet verwarmde PTFE leiding vanuit de gasverdeelleiding aangezogen. Na de bemonsteringen werd de niet verwarmde aanzuigleiding met 10,5 g gedestilleerd water nagespoeld. De pH van deze oplossing werd met pH papier gemeten en was gelijk aan de pH van gedestilleerd water (5). Deze test geeft een eerste indicatie dat geen verliezen van gasvormig waterstoffluoride in de leiding optreden.



Niet verwarmde PTFE aanzuigleiding die tijdens de ringtest voorzien wordt door het referentielaboratorium

Figuur 16: Niet verwarmde PTFE aanzuigleiding aan de gasverdeelleiding bij de HF ringtest

In tweede instantie werd op 04/12/2018 een deel van de gasstroom met circa 13 ppm HF uit de gasverdeelleiding bemonsterd en naar een FTIR gestuurd voor meting van de concentratie aan gasvormig waterstoffluoride:

- via een 1 meter verwarmde aanzuigleiding op 150°C naar de FTIR
- via een 2 meter onverwarmde aanzuigleiding naar de FTIR (de lengte van deze PTFE leiding is langer dan de onverwarmde PTFE leidingen gebruikt bij ringtesten om een mogelijk effect te maximaliseren)

Tabel 11: Bemonstering van een deelgasstroom vanuit de gasverdeelleiding via verwarmde en onverwarmde leiding om mogelijke verliezen na te gaan

Datum	Meet-periode	Meting	HF-generatie		Meetwaarde FTIR (uurgemiddelde) in ppm	% HF gemeten t.o.v. generatie
			mg HF/min*	ppm HF droog **		
04/12/2018	09:00 – 10:00	Met 1 m verwarmde leiding (150°C) naar de FTIR	610	13,4	15,8	118
05/12/2018	10:15-11:15	Met een 2 m onverwarmde leiding	620	13,6	15,9	117

* pompdebiet HF-oplossing

** 100 NI/min verdunningslucht

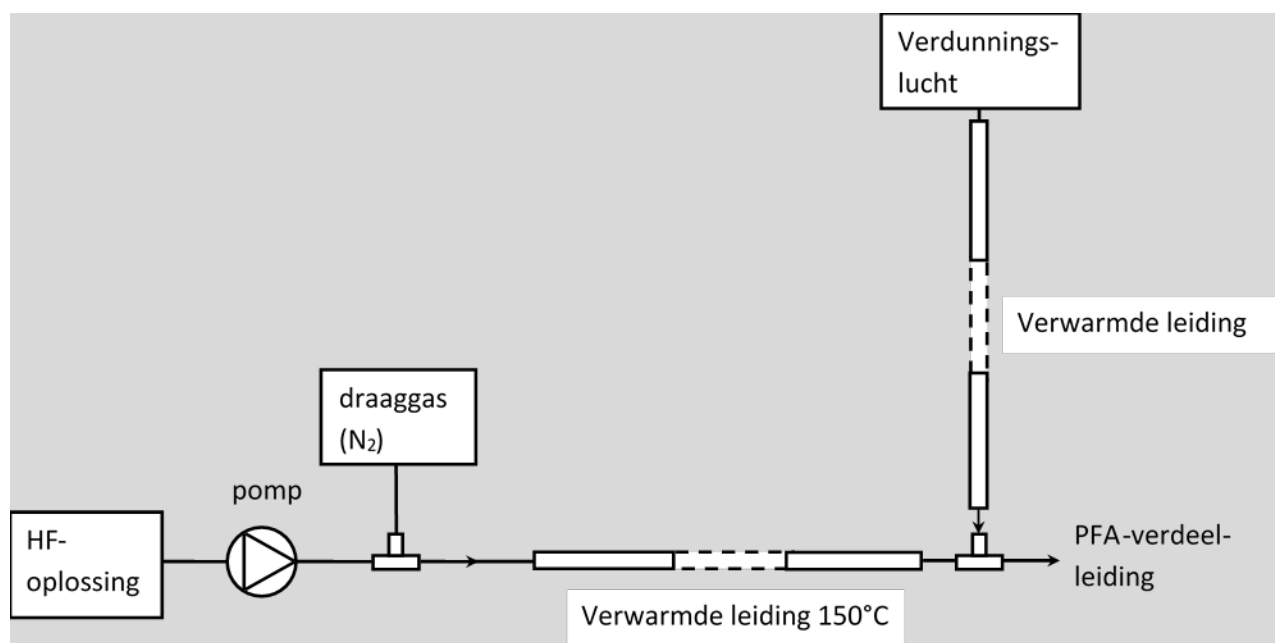
Uit Tabel 11 blijkt slechts 1% verschil tussen het percentage waterstoffluoride uitgedrukt t.o.v. de gegenereerde concentratie bij gebruik van een verwarmde en niet verwarmde leiding. Er treden dus geen verliezen van gasvormig waterstoffluoride in de niet verwarmde PTFE leiding op.

4.2.4. HEREVALUATIE MEETONZEKERHEID OP DE GEGENEREERDE HF-CONCENTRATIES TIJDENS DE LABS-2018 HF- RINGTEST

Figuur 17 geeft een schematische weergave van het gasgeneratiesysteem voor gasvormig waterstoffluoride tijdens de LABS ringtesten die door het referentielaboratorium georganiseerd worden. Verdunde HF-oplossingen bereid vanuit een HF-stockoplossing (Hydrofluoric acid 48% ultrapur) worden met behulp van een vloeistofpomp opgezogen (zie Figuur 13). De verpompte hoeveelheid HF wordt continu gewogen en de balansuitlezing wordt op PC gelogd. Een draaggasstroom wordt via een T-stuk bijgevoegd en vervolgens komt dit draaggas met HF in een verwarmde leiding terecht waar alle HF verdampt wordt. Een verwarmde luchtgasstroom wordt vervolgens als verdunningsgas bijgevoegd.

De debieten aan verdunningsgas worden tot één gasstroom samengevoegd voor kalibratie en met een Bell-provervat van het merk Sierra, type MPB 20 (MIE-ILU-319) gekalibreerd.

De concentraties van de gravimetrisch bereide HF-generatie-oplossingen worden rechtstreeks gesteld t.o.v. een NaOH-oplossing die vooraf gesteld werd t.o.v. kaliumwaterstofftalaat. Iedere titratie wordt in drievoud uitgevoerd. De gemiddelde concentraties vanuit deze titratie werden gebruikt als concentraties voor de generatie-oplossingen.



Figuur 17: Schematische weergave van het generatiesysteem voor gasvormig HF tijdens ringtesten georganiseerd door het referentielaboratorium

De HF-concentratie $C(HF)$ in mg/Nm^3dr van het gegenereerde verdunde gasmengsel wordt met volgende formules berekend:

$$C(HF) = \frac{HF - afgifte (mg/min)}{totaal verdunningsdebiet (Nm^3dr/min)}$$

$$C(HF) = \frac{pompdebiet oplossing (g/min) \times C HF - opl (g HF/l) \times factor(0,991)}{totaal verdunningsdebiet (Nm^3dr/min)}$$

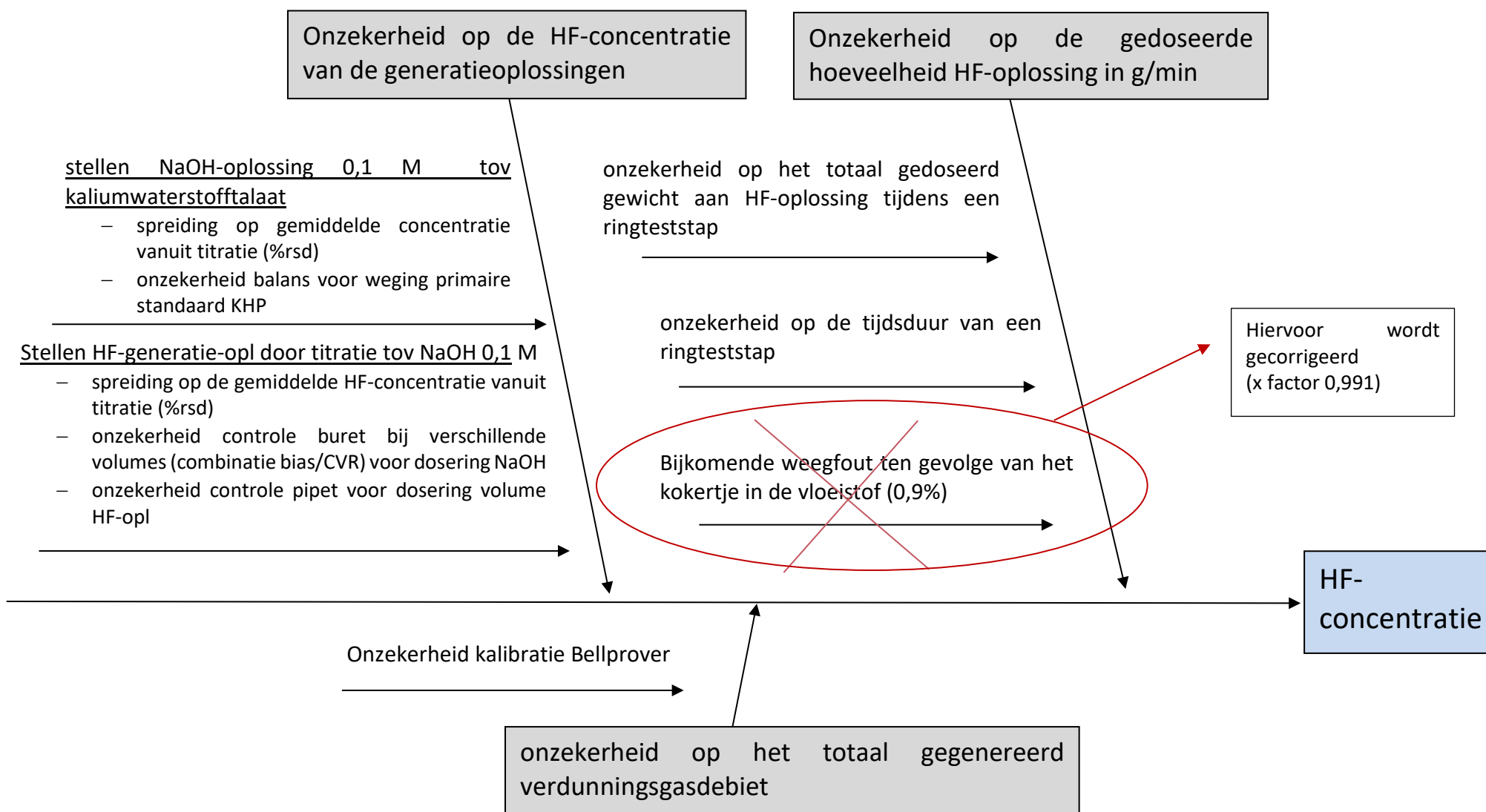
Waarbij:

$C(HF)$: Gegenereerde HF-concentratie in mg/Nm^3dr

$C HF-opl$: Concentratie van de resp. verdunde HF generatie-oplossing per stap bepaald vanuit rechtstreekse titratie met NaOH dat eerst gesteld werd t.o.v. kaliumwaterstofftalaat (in $g HF/l = g HF/1000 g$)

Factor 0,991: Factor voor de invloed van de ophanging van een kokertje in de vloeistof op de balans (= 1-0,9%)

De verschillende factoren die bijdragen tot de totale meetonzekerheid op het gegenereerde gasmengsel en de kwantificering worden grafisch voorgesteld in volgende figuur.



Figuur 18: Onzekerheidsfactoren bij de generatie van gasvormig HF tijdens de ringtesten

Onzekerheid op de HF-concentratie van de verschillende generatie-oplossingen

De HF-generatie-oplossingen werden gravimetrisch aangemaakt vanuit een aangekochte HF-stockoplossing (Hydrofluoric acid 48% ultrapur). Resp. 2, 4 of 8 g van deze HF-stockoplossing werd afgewogen op een analytische balans en overgebracht naar een 2-liter maatkolf. Het totaalgewicht van de oplossing na aanlengen met water werd eveneens afgewogen op een bovenweger.

De HF-concentratie van de aangekochte fles (Merck Art. 1.01513.1000 Hydrofluoric acid 48% Ultrapur, batch K93399213) bedroeg 49,2% volgens het bijgeleverde analysecertificaat. De werkelijke concentraties van de verdunde generatie-oplossingen werden bepaald vanuit titratie met NaOH 0,1 M dat eerst zelf gesteld werd ten opzichte van de primaire standaard kaliumwaterstoftalaat. Het stellen van de verschillende generatie-oplossingen en van de 0,1 M NaOH werd in 3-voud uitgevoerd, waarbij volgende gemiddelde concentraties en spreidingen bekomen werden:

NaOH: $0,1079 \pm 0,0009$ M (0,83% rsd)

Generatie-oplossing stap 1: $1,9772 \pm 0,0054$ g HF/l (0,27% rsd)

Generatie-oplossing stap 2: $0,9905 \pm 0,0026$ g HF/l (0,26% rsd)

Generatie-oplossing stap 3: $0,5032 \pm 0,0031$ g HF/l (0,62% rsd)

De gemiddelde concentraties vanuit titratie werden gebruikt voor berekening van de gegenereerde HF-concentraties.

Voor het stellen van de NaOH 0,1 M werd een hoeveelheid kaliumwaterstoftalaat ($\approx 0,2600$ g) nauwkeurig afgewogen op een analytische balans. De standaardonzekerheid op de afgewogen massa wordt berekend door het delen van de maximum afwijking toegestaan tijdens controle van de balans (0,0005 g) door $\sqrt{3}$. Dit komt overeen met een relatieve standaardonzekerheid van 0,11%.

De standaardonzekerheid op de volumes aan titrant gedoseerd met een buret tijdens het stellen van de NaOH-oplossing of de HF-generatie-oplossingen werd bepaald vanuit periodieke controle van de buretten bij 5 en 10 ml met water (= volumes titrant rond deze waarden tijdens de titraties) en bedraagt 0,16%.

Tijdens het stellen van de HF-generatie-oplossingen met NaOH werd een volume oplossing van 10 of 20 ml gepipetteerd, afhankelijk van de te verwachte concentratie. De maximum toegelaten afwijking tijdens controle van de pipet bedroeg 0,16 ml op een volume van 10 ml. Dit maximum criterium werd omgezet naar een standaardonzekerheid door delen door $\sqrt{3}$.

Onzekerheid op de gedoseerde hoeveelheid HF-oplossing in g/min (=pompdebiet)

Een HF-oplossing met gekende concentratie wordt met een vloeistofpomp in een N₂-gasstroom gepompt en vervluchtigd. De pot met vloeistof bevindt zich op een analytische balans en het signaal van de balans wordt per minuut gelogd. Op die manier wordt de hoeveelheid vloeistof die verpompt wordt continu geregistreerd. Na elke generatie wordt het gedoseerde debiet aan HF-oplossing in g/min berekend uit het eindgewicht min het begingewicht van de pot met vloeistof op de balans gedeeld door de totale generatieduur (30 of 60 minuten afhankelijk van de generatiestap):

$$\text{pompdebiet HF - oplossing (g/min)} = \frac{m_{\text{eind}}(\text{g}) - m_{\text{begin}}(\text{g})}{\text{tijd}_{\text{eind}}(\text{min}) - \text{tijd}_{\text{begin}}(\text{min})}$$

De maximum toegelaten afwijking tijdens controle van het type gebruikte balans bedroeg volgens procedure maximum 0,050 g bij een afgewogen nominale massa van 500 g en een afleesnauwkeurigheid van 0,001 g. Deze maximum afwijking werd omgezet naar een standaardafwijking door dit criterium te delen door $\sqrt{3}$.

Aangezien het hier telkens een verschilweging betreft is de gecombineerde onzekerheid op de massa HF-oplossing per generatie:

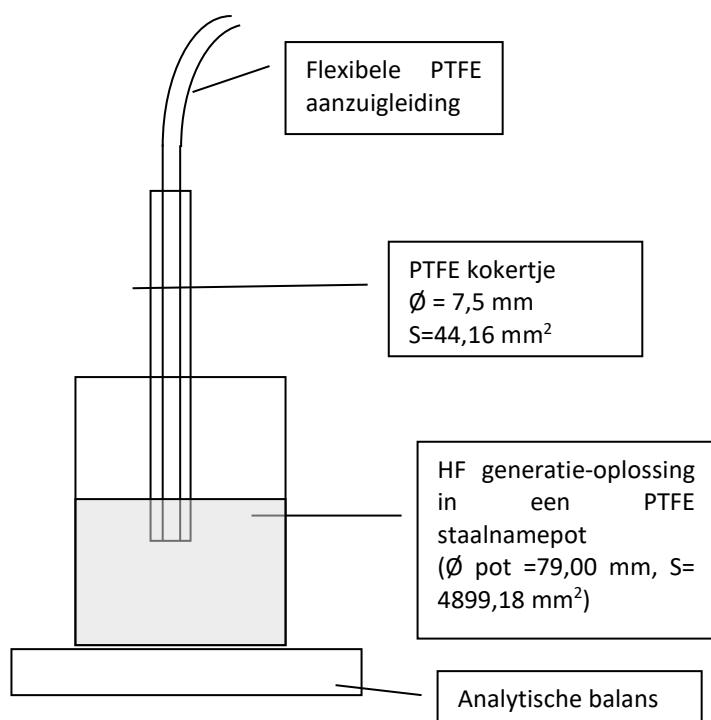
$$u(\text{massa HF} - \text{oplossing}) = \sqrt{\left(\frac{0,050}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,050}{\sqrt{3}}\right)^2} = 0,04 \text{ g}$$

Bij alle generaties (30 en 60 minuten) werd in het totaal ongeveer 20 g HF-oplossing verpompt, de maximale onzekerheid op de massa HF is dus gelijk aan 0,04/20,00 g of 0,2% (bij stap 1 is de exacte waarde 0,24%)

Als standaardonzekerheid voor de tijdsuitlezing werd 2 seconden op 30 of 60 minuten ingebracht, maar deze onzekerheidsfactor is verwaarloosbaar.

Bijkomende weegfout waarvoor gecorrigeerd wordt

De HF-oplossing werd opgezogen doorheen een dunne flexibele PTFE leiding. Om deze leiding steeds in dezelfde positie in de oplossing te kunnen brengen, is deze nauwsluitend in een hard PTFE kokertje gemonteerd (zie Figuur 19).



Figuur 19: Montering van de aanzuigleiding in de HF-oplossing

Het PTFE kokertje (diameter 7,5 mm) met aanzuigleiding heeft een invloed op de weging van 0,9% (= 44,16/4899,18). De wegingen werden gecorrigeerd voor deze invloed door vermenigvuldiging met een factor 0,991.

Onzekerheid op het totale debiet aan verdunningsgas (N_2)

Alle debieten aan verdunningsgas werden samen met een Bellprover-vat gekalibreerd. De standaardonzekerheid (1s-niveau) op deze volumekalibratiestandaard werd in een afzonderlijk meetonzekerheidsdossier bepaald en bedraagt 0,2%.

Combinatie van al deze onzekerheidsfactoren (=wortel van de som van de kwadraten van iedere relatieve standaardonzekerheid) geeft volgende uitgebreide onzekerheden (2s) op de gegenereerde HF-gasconcentratie:

Ringteststap 1 (9,96 mg HF/ Nm^3dr): 2,7%

Ringteststap 2 (5,19 mg HF/ Nm^3dr): 3,3%

Ringteststap 3 (1,46 mg HF/ Nm^3dr): 3,4%

Er zijn volgende verschillen t.o.v. de meetonzekerheidsberekening van 2012:

1) Bepalen van de concentraties van de HF-generatieoplossingen door titratie:

- In 2012 werd een 25 x verdunde HF-oplossing vanuit een aangekochte standaard (Merck Hydrofluoric Acid 48% Ultrapur) aangemaakt en getitreerd t.o.v. een NaOH-oplossing die vooraf gesteld werd t.o.v. kaliumwaterstoftalaat. Vanuit deze titratie werd de concentratie

van de HF-fles berekend die vervolgens gebruikt werd voor berekening van de gravimetrisch bereide HF-generatie-oplossingen.

- In 2018 werden de gravimetrisch bereide HF-generatie-oplossingen rechtstreeks gesteld t.o.v. een NaOH-oplossing die vooraf gesteld werd t.o.v. kaliumwaterstoftalaat. De concentraties vanuit deze titratie werden gebruikt als concentraties voor de generatie-oplossingen.

2) Invloed van de ophanging van de aanzuigleiding in een kokertje op de weging met balans*:

In 2012 werd niet gecorrigeerd voor deze invloed (0,9% fout), maar werd deze fout in de meetonzekerheid ingebracht, terwijl vanaf 2016 een correctie in de berekening van de gegenereerde HF-concentraties voor deze fout wordt doorgevoerd.

3) Actualisering van criteria vanuit geldende procedures en in rekening brengen van maximum toegelaten afwijkingen bij controle van buretten/pipetten

*sinds de LABS 2022-6 wordt er gebruik gemaakt van een smal (1/8") insteekstuk en wordt deze correctie niet meer toegepast (niet meer relevant).

4.3. BIJKOMEND ONDERZOEK VAN DE HF GENERATIE- EN BEMONSTERINGSOPSTELLING IN 2022-2023

4.3.1. REPRODUCEERBAARHEID VAN HET HF-GENERATIESYSTEEM/FTIR EN NAGAAN VERLIEZEN IN DE GASVERDEELLEIDING

Zoals reeds eerder aangegeven wordt het werkelijk vloeistofdebiet aan HF-oplossing bij iedere generatie op een balans gelogd en het totaal toegevoegd debiet aan verdunningsgas telkens ten opzichte van een kwikring debietmeter gekalibreerd. In de praktijk wordt bij iedere generatie met de effectief gegenereerde HF-concentratie gerekend. Om echter een idee te krijgen van de fluctuatie op de gegenereerde HF-concentratie bij identieke generatie-instellingen, werd een HF-gasmengsel op drie achtereenvolgende dagen aangemaakt met dezelfde generatie-instellingen:

- Vanuit eenzelfde HF-vloeistof generatie-oplossing;
- Bij eenzelfde instelling van het vloeistof-pompdebiet;
- Bij dezelfde instellingen van de MFC's voor dosering van het debiet aan verdunningsgas.

Er werd zowel een hogere als lagere HF-concentratie gegenereerd. De gegenereerde HF-concentratie werd ook telkens opgevolgd met een FTIR. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 12.

Tabel 12: Gegenereerde HF-concentraties met identieke generatie-instellingen gedurende 3 opeenvolgende dagen

HF-concentratie-niveau	datum	ppm HF generatie	ppm HF FTIR	FTIR/generatie	% afwijking FTIR tov generatie
Hoog	24/10/2023	21,6	20,7	0,96	-4,0
	25/10/2023	22,9	22,9	1,00	-0,1
	26/10/2023	22,2	21,9	0,98	-1,6
	Gem	22,2	21,8	0,98	-1,9
	Stdev	0,7	1,1	0,02	
	%rsd	3,1	5,0	2,0	
Laag	24/10/2023	8,3	7,6	0,92	-8,1
	25/10/2023	7,9	7,3	0,93	-7,2
	26/10/2023	8,0	7,5	0,94	-6,1
	Gem	8,0	7,5	0,93	-7,1
	Stdev	0,2	0,2	0,01	
	%rsd	2,6	2,0	1,1	

Aan het eind van iedere meetdag werd de FTIR telkens 3,5 h uitgeschakeld en opnieuw aangeschakeld en werd de typische insteltemperatuur van de HF gasverdeelleiding (50°C) naar 75°C verhoogd om na te gaan of er door temperatuurverhoging HF werd vrijgesteld. Indien er tijdens deze test HF wordt gemeten, betekent dit dat er HF-verliezen in de leiding bij de typische insteltemperatuur van 50°C plaatsvinden. De met FTIR gemeten HF-concentraties tijdens deze testen zijn in Tabel 13 weergegeven.

Tabel 13: Testen ter bepaling van de reproduceerbaarheid van de FTIR-meting en om HF-verliezen in de gasverdeelleiding na te gaan

			24-Oct-22		25-Oct-22		26-Oct-22	
			tijd	ppm	tijd	ppm	tijd	ppm
stap 1:	gasverdeelleiding koud, 0 ppm HF	analyse FTIR background	08:46		08:53		08:26	
stap 2:	gasverdeelleiding 50°C, 20 ppm HF		10:05	20,7	09:40	22,9	09:50	21,9
stap 3:	gasverdeelleiding 50°, 8 ppm HF		11:10	7,6	10:56	7,3	11:00	7,5
stap 4:	gasverdeelleiding 50°, 0 ppm HF		12:10	<0,1	11:56	<0,1	12:00	<0,1
stap 5:	gasverdeelleiding 75°, 0 ppm HF		12:25	<0,1	12:15	<0,1		
stap 6:	gasverdeelleiding spoelen en afkoelen, FTIR uit		13:00		13:00			
stap 7:	gasverdeelleiding spoelen, FTIR terug aan		16:30		16:30			
stap 8:	FTIR aan onverdunde (verw.) HF-leiding 0 ppm HF						12:15	<0,1

Conclusies

- Bij generatie van HF-concentraties over verschillende dagen met identieke generatie-instellingen werden kleine spreidingen op de gegenereerde HF-concentraties bekomen: resp. 3,1% spreiding op een gemiddelde HF-concentratie van 22,2 ppm en 2,6% spreiding op een gemiddelde HF-concentratie van 8,0 ppm.
- De spreiding op de verhouding tussen de HF-concentratie gemeten met FTIR ten opzichte van de gegenereerde HF-concentratie is eveneens klein bij beide HF-concentraties: resp. 2,0% bij de hoogste gegenereerde HF-concentratie en 1,1% bij de laagste HF-concentratie.
- Bij verhogen van de temperatuur van de gasverdeelleiding na de HF-generaties van 50°C naar 75°C, werden met FTIR HF-concentraties lager dan 0,1 ppm gemeten en werd dus geen HF vrijgesteld.

4.3.2. TESTEN VAN MOGELIJKE INVLOED VAN DE ISO-VERSINIC LEIDING VAN DE VLOEISTOF(SLANGEN)POMP

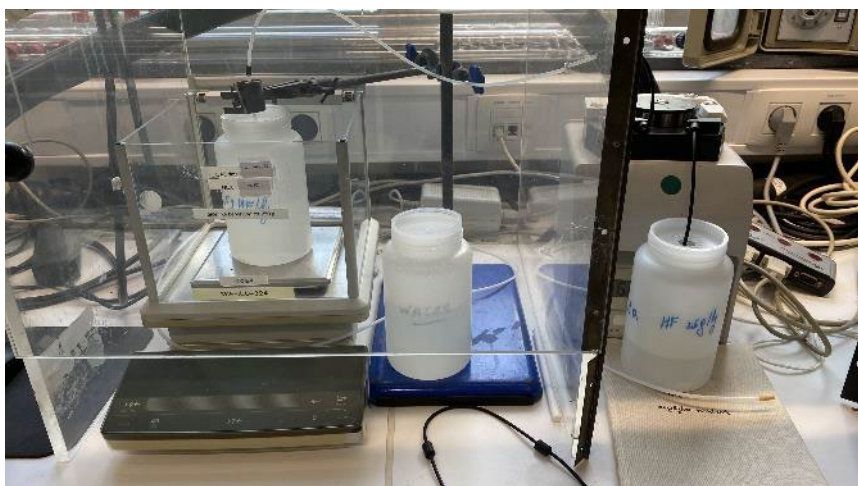
In 2023 werd de mogelijke invloed onderzocht van het verpompen van HF-oplossingen met de vloeistof(slangen)pomp inclusief de iso-versinic (zwarte) leiding met inwendige diameter van 1 mm van de HF-generatie-opstelling. Iso-versinic is een materiaal met buitengewone chemische bestendigheid tegen zuren. Hierbij werd een HF-oplossing van 2,4 g/kg gebruikt. Volgende stappen werden uitgevoerd:

- Stap 1: De oplossing van 2,4 g HF/kg werd vanuit een HDPE pot (staal 023LU880) rechtstreeks met FTIR gemeten dus 1 keer doorheen de leiding van de vloeistof(slangen)pomp gestuurd;
- Stap 2: De oplossing 2,4 g HF/kg werd vanuit een eerste HDPE-pot naar een tweede pot (staal 023LU881) overgepompt en daarna aan de FTIR aangeboden (= dus nog een keer door de iso-versinic leiding);
- Stap 3: De oplossing 2,4 g/kg werd drie keer van een ene naar een andere HDPE-pot (staal 023LU883) overgepompt doorheen de iso-versinic leiding + daarna nog een keer voor meting met FTIR
- Stap 4: de iso-versinic leiding die gebruikt wordt bij de HF-generatie werd 2 weken in een pot met stockoplossing gelegd; daarna werd deze pot met stockoplossing via de FTIR gemeten (staal 023LU884)
- Stap 5: HF-oplossing 2,4 g/kg vanuit HDPE-pot rechtstreeks gemeten met FTIR = idem aan stap 1

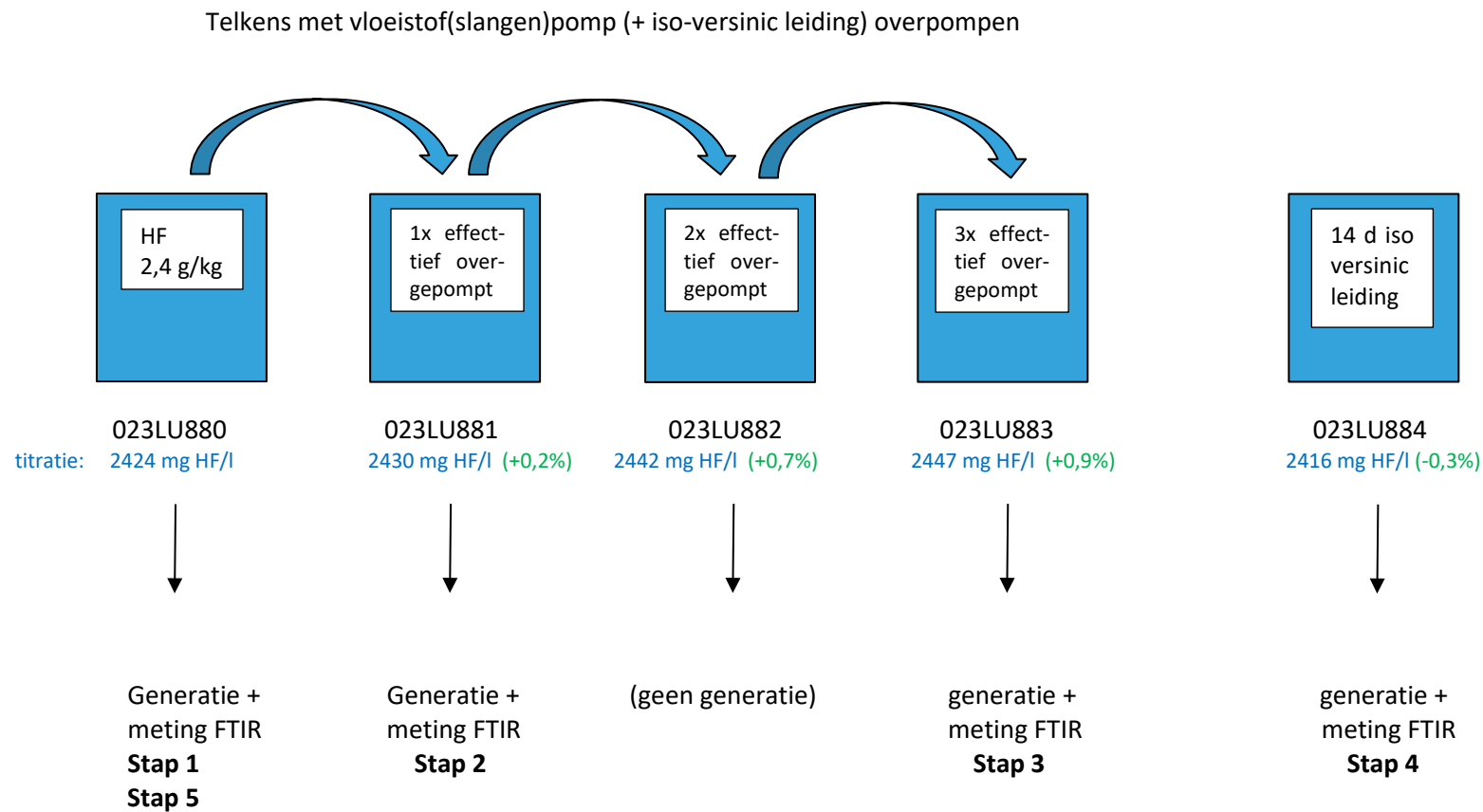
Staal 023LU882 werd 2 x effectief met de vloeistof(slangen)pomp van een ene naar een andere staalpot gepompt maar vanuit deze pot werd geen generatie met FTIR-meting uitgevoerd.

Binnen één dag kon de HF-oplossing twee keer overgepompt worden. Het overpompen werd vooraf uitgevoerd.

Alle stalen werden vervolgens op HF geanalyseerd door titratie met 0,1 N NaOH.



Figuur 20: Testen van de invloed van het overpompen van HF-oplossingen met de vloeistof(slangen)pomp



Figuur 21: Schema voor het testen van de invloed van verpompen van HF-oplossingen mbv de vloeistofpomp met ISO versinic leiding van het HF-generatiesysteem

Tabel 14: Invloed van het overpompen van HF-oplossing met vloeistofpomp met iso-versinic leiding

	Stap 1 generatie vanuit 023LU880 (orig oplossing) en meting met FTIR ¹	Stap 2 generatie vanuit 023LU881 (1x effectief overgepompt) en meting met FTIR	Stap 3 generatie vanuit 023LU883 (3x effectief overgepompt) en meting met FTIR	Stap 4 HF-oplossing met leiding 14 d in oplossing en dan meting met FTIR	Stap 5 generatie vanuit 023LU880 en meting met FTIR ¹ = stap 1 bis
Start:	09h00	10h35	12h05	13h30	15h00
Stop:	10h00	11h35	13h05	14h30	16h00
uitgemiddeld pompdebiet (g/min)	0,606	0,596	0,598	0,596	0,596
Oplossing mg HF/kg aangemaakt	2400	2400	2400	2400	2400
HF-dosering mg HF/min	1,455	1,431	1,435	1,430	1,431
Concentratie mg HF/Nm ³ dr ppm HF	15,5 17,3	15,2 17,0	15,3 17,1	15,2 17,0	15,2 17,0
Meting FTIR ppm HF	14,3	15,3	16,2	16,8	16,7
% afwijking t.o.v. aanmaak-concentratie	-17,4%	-10,2%	-5,2%	-1,3%	-2,0%
Titratie HF-oplossing na test mg HF/l	2424	2430 (+0,2% tov stap 1)	2447 (+0,9% tov stap 1)	2416 (-0,3% tov stap 1)	2424

¹ rechtstreekse meting van de oplossing met FTIR waarbij de HF-oplossing 1 x doorheen de iso-versinic leiding gaat

De HF-oplossingen (023LU880 tot en met 023LU884) werden na de verschillende testen (stap 1 t.e.m. 5) getitreerd met NaOH.

Een zeer kleine toename van +0,9% van de HF-concentratie ten opzichte van de oorspronkelijke oplossing werd waargenomen na 3 x overpompen. Ook trad een zeer lichte stijging in functie van het aantal keren overpompen op, die echter binnen de meetonzekerheid van de analysemethode lag. In de HF-oplossing waarin gedurende 14 dagen een iso-versinac leiding aanwezig was, werd een 0,3% lagere HF-concentratie gemeten. Bij absorptie van HF door de iso-versinac leiding zou in dit staal de laagste HF-concentratie verwacht worden aangezien de contactduur het grootst is.

Er kan dus geconcludeerd worden dat er geen absorptie van HF door de iso-versinac leiding van de vloeistof(slangen)pomp van de HF-generatie optreedt.

Vanuit de metingen met FTIR blijkt dat drift van de FTIR opgetreden is. Dit blijkt uit stap 5 die een herhaling is van stap 1; tijdens beide stappen werd gegenereerd vanuit de primaire oplossing waarbij het aangemaakte HF-gas in de gasverdeelleiding met FTIR gemeten werd.

4.3.3. METING VAN HF MET FTIR NA VERSCHILLENDE TYPES WASFLESSEN EN ABSORPTIEVLOEISTOFFEN OM DOORBRAAK/VERLIEZEN IN KAART TE BRENGEN



Test van een lege glazen wasfles

test van het glazen insteekstuk van een WF alleen

Figuur 22: Metingen van de HF-concentratie na verschillende types van wasflessen/absorptievloeistoffen met FTIR

In november 2023 werd een gasstroom met een gekende HF-concentratie aangeboden aan een bemonsteringstrein met verschillende types wasflessen die met verschillende absorptievloeistoffen gevuld werden en werd de HF-concentratie na de wasfles met FTIR gemeten. Bedoeling was om eventuele doorbraak van HF in functie van verschillen in absorptievloeistof, koeling, het aanzuigdebiet en de diepte van het insteekstuk ten opzichte van de bodem te onderzoeken.

Er werden eveneens testen met een lege wasfles en met een glazen insteekstuk alleen uitgevoerd om na te gaan of verliezen van HF door reactie met glas plaatsvinden. Bij de test met de lege glazen wasfles is het glasoppervlak en de contacttijd voor het gasvormig HF veel groter dan bij een normale bemonstering. Als er geen verlies van HF tijdens deze test wordt vastgesteld, kan de reactie met glas uitgesloten worden.

Tijdens de testen werd een glazen T-stuk achter de wasfles of het insteekstuk geplaatst. Aan dit T-stuk werd enerzijds een Tecora aanzuigeenheid (pomp + gasmeter) met voorafgaand silicagelpatroon gekoppeld (aanzuigdebiet tijdens de meeste testen ongeveer 3 l/min) en anderzijds een FTIR met voorafgaande verwarmde leiding (aanzuigdebiet ongeveer 1 l/min), zie *Figuur 22*. In totaal werd bij de meerderheid van testen met een reëel aanzuigdebiet van 4 l/min doorheen de wasfles bemonsterd.

Volgende testen werden uitgevoerd:

- Meting na een lege glazen wasfles (gekoeld/niet gekoeld);
- Meting na een glazen insteekstuk (resp. gekoeld en ongekoeld en eveneens bij een lager/hoger aanzuigdebiet van resp. 1 en 8 l/min totaal);
- Meting na een glazen wasfles met recht insteekstuk (zonder frit) gevuld met resp. 0,1 N NaOH, 0,1 N KOH of milli Q water als absorptievloeistof; insteekstukken met verschillende dieptes ten opzichte van de bodem van de wasfles werden eveneens getest.
- Meting na een glazen wasfles met frit, gevuld met 0,1 N NaOH

De HF-concentratie achter de glazen wasfles of het glazen insteekstuk gemeten met FTIR werd vergeleken met de HF-concentratie bij rechtstreekse bemonstering van eenzelfde gasstroom vanuit de gasverdeelleiding. Vóór aanvang van de testen werd nagegaan of er verlies in de onverwarmde

PTFE leiding (< 1 m) naar de wasfles/het insteekstuk plaatsvond. De FTIR werd hierbij achter deze leiding aangekoppeld.

De resultaten van alle individuele testen zijn opgenomen in *Tabel 15*. In *Tabel 16* wordt een overzicht gegeven waarbij het gemiddelde en spreiding (% rsd) van identieke testen gerapporteerd wordt.

Tabel 15: Meting van HF na wasflessen (HF generatie volledig in stikstof)

	Pompdebiet HF oplossing mg/min	ppm HF generatie	ppm HF meting FTIR	Plaats meting
21/11/2023				
08:30	477,24	17,1	16,2	in gasverdeelleiding
09:03	477,24	17,1	2,8	na gekoelde lege WF, 4 l/min
09:19	477,24	17,1	15,3	na onverwarmde PTFE aanzuigleiding (≈0,5 m)
09:35	477,24	17,1	16,0	in gasverdeelleiding
09:46	477,24	17,1	16,1	na onverwarmde PTFE aanzuigleiding (≈0,5 m)
09:56	477,24	17,1	3,7	na insteekstuk WF, ongekoeld, 1 l/min
10:10	477,24	17,1	6,3	na insteekstuk WF, ongekoeld, 4 l/min
10:21	477,24	17,1	8,3	na insteekstuk WF, ongekoeld, 8 l/min
10:41	477,24	17,1	7,6	na insteekstuk WF, gekoeld, 8 l/min
10:51	477,24	17,1	5,9	na insteekstuk WF, gekoeld, 4 l/min
10:55	477,24	17,1	6,9	na insteekstuk WF, ongekoeld, 4 l/min
11:14	477,24	17,1	2,8	na ongekoelde lege WF, 4 l/min
11:34	477,24	17,1	1,8	na gekoelde lege WF, 4 l/min
11:54	477,24	17,1	<0,1	na 1 WF met 0,1 N NaOH normaal insteekstuk
12:24	477,24	17,1	<0,1	na 1 WF met 0,1 N NaOH dieper insteekstuk
12:56	477,24	17,1	<0,1	na 1 WF met 0,1 N NaOH minder diep insteekstuk
13:27	477,24	17,1	<0,1	na 1 WF met 0,1 NaOH frit
13:59	477,24	17,1	<0,1	na 1 WF met UPW normaal insteekstuk
14:30	477,24	17,1	<0,1	na 1 WF met 0,1 N KOH normaal insteekstuk
15:00	478,60	17,1	15,5	in gasverdeelleiding
15:13-15:43	478,64	17,1	15,9	In gasverdeelleiding Bemonsteringsreeks natchemisch
27/11/2023				
09:15	479,76	17,2	15,3	in gasverdeelleiding
9:23-10:23	479,76	17,2	6,5	na insteekstuk, omgevingstemp, 4 l/min +spoelsel
10:23	479,76	17,2	15,3	in gasverdeelleiding
10:42-11:18	479,76	17,2	6,2	na insteekstuk, omgevingstemp, 4 l/min
11:18-11:33	479,76	17,2	18-15,1	na insteekstuk, verwarmd, 4 l/min

Tabel 16: Overzicht van de resultaten

Plaats meting met FTIR	Gemiddelde HF-terugvinding in % tov generatie ppm HF FTIR/ppm HF generatie (x 100)	Spreiding (%rsd)
in gasverdeelleiding	94	3
na onverwarmde PTFE leiding naar WF	92	4
na gekoelde WF leeg	13	31
na ongekoelde WF leeg	16	
na insteekstuk, gekoeld 4 l/min	13	
na insteekstuk, ongekoeld, 1 l/min	22	
na insteekstuk, ongekoeld 4 l/min (omgevingstemp)	38	5
na insteekstuk, ongekoeld, 8 l/min	49	
na insteekstuk, verwarmd 4 l/min	105 (begin test)-88% (eind test)*	

WF=wasfles

*Het insteekstuk werd met een heteluchtblazer verhit; in het begin van deze test kwam er waarschijnlijk nog HF van voorgaande testen af, vandaar dat in het begin meer HF na het insteekstuk gemeten werd dan op het eind van de test. Op het eind van de test werd na stabilisatie 88% ten opzichte van aanmaak na het insteekstuk gemeten.

Volgende conclusies kunnen uit deze testen getrokken worden:

- Er wordt nergens HF-doorbraak na 1 glazen wasfles met 0,1 N NaOH vastgesteld
- Er is geen significant verschil tussen de rechtstreekse HF-meting in de gasverdeelleiding en de gemeten HF-concentratie na een niet verwarmde PTFE-leiding die bij de verdere testen gebruikt wordt; in die leiding treedt dus geen verlies op.
- Er is geen significant verschil tussen de HF-concentratie na een gekoelde en ongekoelde lege glazen wasfles, maar in beide gevallen blijkt slechts 13 à 16% van de gegenereerde HF-concentratie na de wasfles met FTIR gemeten te worden. Er gaat dus een belangrijk deel HF verloren in een lege glazen wasfles.
- Achter een gekoeld glazen insteekstuk en een glazen insteekstuk op omgevingstemperatuur wordt eveneens een veel lagere HF-concentratie ten opzichte van de generatiewaarde met FTIR gemeten. Er treedt meer verlies op bij een lagere temperatuur: na het insteekstuk op kamertemperatuur wordt 38% van de gegenereerde HF gemeten, na het gekoeld insteekstuk slechts 13%. Indien eenzelfde insteekstuk met een heteluchtblazer opgewarmd wordt, stijgt de terugvinding ten opzichte van de aangeboden HF-concentratie initieel naar 105% om te stabiliseren op een recovery van 88% ten opzichte van aanmaak.
- Des te hoger het aanzuigdebiet doorheen het glazen ongekoelde insteekstuk, des te minder HF verloren gaat in het insteekstuk.

Op 27/11/2023 werd de test herhaald waarbij een HF gasstroom doorheen een insteekstuk op omgevingstemperatuur aangezogen werd en de HF-concentratie na het insteekstuk met FTIR gemeten werd. Slechts 6,5 ppm HF werd na het insteekstuk gemeten, dit komt overeen met 38% van de aangeboden HF-concentratie (17,2 ppm of 15,3 mg HF/Nm³ droog) ofwel 5,8 mg HF/Nm³. Dit betekent dat 9,5 mg HF/Nm³ in het insteekstuk verloren gegaan is.

Na aanzuiging van de HF gasstroom doorheen het insteekstuk gedurende één uur aan in totaal 4 l/min werd het insteekstuk met 36,97 ml 0,1 N NaOH gespoeld en op fluoride geanalyseerd. De fluorideconcentratie bedroeg 3,38 mg F/liter (3,56 mg/l HF) wat wil zeggen dat in 36,97 ml 0,13 mg HF absoluut zit. Op een bemonsterd volume van 0,240 Nm³, is dit een HF-concentratie van slechts 0,6 mg HF/Nm³. Slechts een fractie van de hoeveelheid HF die in het insteekstuk achtergebleven is, wordt terug gerecupereerd door het spoelen.

4.3.4. NATCHEMISCHE BEMONSTERINGEN MET VERSCHILLENDE ABSORPTIEVLOEISTOFFEN/TYPES WASFLESSEN EN BIJ GENERATIE VOLLEDIG IN N₂ OF (GROTENDEELS) IN LUCHT

Om na te gaan of de HF-verliezen die bij de ringtest geconstateerd worden in de reactie van HF met de absorptievloeistof zitten, werd de terugvinding bij parallele bemonsteringen met een trein met verschillende absorptievloeistoffen vergeleken:

- milli Q water
- 0,1 N NaOH
- 0,1 N KOH

Na de bemonsteringen met glazen wasflessen werd eveneens een reeks bemonsteringen met PTFE wasflessen uitgevoerd (zie *Figuur 23* rechts). De technische specificatie CEN/TS 17040 stelt dat PTFE, borosilicaat of kwartsglas als materiaal gebruikt mogen worden. Andere materialen zijn toegelaten indien aangetoond wordt dat het materiaal bij de temperatuur in kwestie niet met componenten in het staalgas reageert. Specifiek voor de wasflessen wordt PTFE, polymethylmethacrylaat, PE of ander compatibel plastic materiaal voorgeschreven. Borosilicaatglas mag enkel gebruikt worden op voorwaarde dat de inhoud van de wasflessen onmiddellijk na de bemonstering naar een plastic container wordt overgebracht wat tijdens deze testen en bij reële bemonstering steeds gebeurt. Eventuele verliezen van HF zullen echter plaatsvinden vooraleer HF in de absorptievloeistof geabsorbeerd wordt dus in de fase waarbij HF nog als gas aanwezig is. Na absorptie van HF en vorming van fluoride in de absorptievloeistof zullen geen bijkomende verliezen meer optreden. Het overgieten na de bemonstering heeft dus geen effect, eventuele verliezen hebben dan al plaatsgevonden.

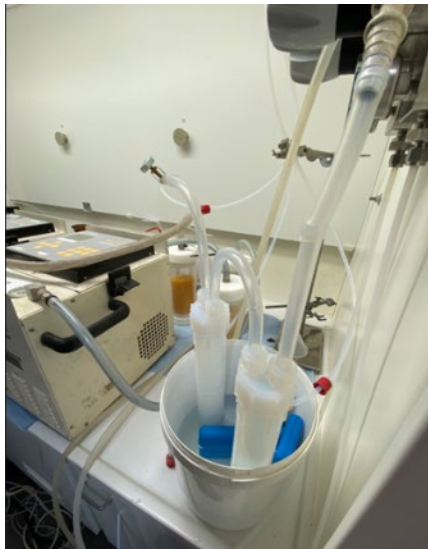
Een overzicht van de resultaten van alle natchemische bemonsteringen zijn in Tabel 20 opgenomen. In Tabel 17, Tabel 18 en Tabel 19 wordt het % terugvinding van de gemeten HF-concentratie ten opzichte van de gegenereerde HF-concentratie resp. weergegeven in functie van het type absorptievloeistof, het type insteekstuk van de wasfles en het materiaal van de wasfles. Bij testen waar herhaalde bemonsteringen beschikbaar zijn, werd de gemiddelde terugvinding en relatieve standaarddeviatie in % in de tabellen weergegeven. Bij de meeste testen werden slechts 2 herhalingen met een identieke bemonsteringstrein uitgevoerd. Een standaarddeviatie op een gemiddelde van twee waarden heeft eigenlijk weinig zin, omdat het geen goed beeld geeft van de variatie in de populatie waaruit de twee waarden zijn getrokken. Bovendien is de standaarddeviatie van twee waarden altijd gelijk aan de helft van het verschil tussen die twee waarden. De uitgevoerde

testen dienen in de toekomst opnieuw herhaald te worden, maar dan met een statistisch relevant aantal herhaalmetingen (minimum 5 of 6 per test).

Tijdens alle natchemische bemonsteringen werd de gegenereerde HF-concentratie in de gasverdeelleiding continu met FTIR opgevolgd. De resultaten en de verhouding tussen de HF-concentratie gemeten met FTIR t.o.v. de gegenereerde HF-concentratie zijn opgenomen in *Tabel 21*.



Glazen wasflessen met ≠ absorptie
Vloeistoffen



PTFE wasflessen met 0,1 N NaOH

Figuur 23: Onderzoek naar de invloed van het type absorptievloeistof en type wasfles op eventuele HF-verliezen bij natchemische bemonsteringen

Tabel 17: HF terugvinding t.o.v. generatie ifv de absorptievloeistof (glazen wasfles)

Absorptievloeistof	% terugvinding HF met natchemie t.o.v. de gegenereerde HF-concentratie
Water	85 ± 5
0,1 N NaOH	87 ± 1
0,1 N KOH	83 ± 0

Tabel 18: HF terugvinding t.o.v. generatie ifv het type insteekstuk van de (glazen) wasfles (0,1 N NaOH absorptievloeistof)

Insteekstuk	% terugvinding HF met natchemie t.o.v. de gegenereerde HF-concentratie
Recht zonder frit	87 ± 1
Met frit	86 ± 0

Tabel 19: HF terugvinding t.o.v. generatie ifv het materiaal van de wasflessen (0,1 N NaOH absorptievloeistof)

Materiaal wasfles	% terugvinding HF met natchemie t.o.v. de gegenereerde HF-concentratie
Glas (alle types insteekstuk)	87 ± 1
PTFE, met insteekstuk met vernauwing	98 ± 1

PTFE, met open insteekstuk	91
----------------------------	----

Vanuit de metingen (aantal herhaalmetingen beperkt) kunnen volgende conclusies getrokken worden:

- De HF-recoveries bij gebruik van glazen wasflessen liggen allemaal te laag (13 à 15% dus nog meer dan bij de ringtesten) ten opzichte van de gegenereerde HF-concentratie.
- Er is geen aantoonbaar verschil tussen de gemiddelde HF-recovery bij bemonsteringen met 0,1 N NaOH en water als absorptievloeistof. De recoveries van de twee herhaalmetingen bij water liggen wel vrij ver uiteen (resp. 88 en 81%).
- De terugvindingen bij de bemonsteringen in PTFE wasflessen **liggen duidelijk hoger** dan deze in glazen wasflessen. Een PTFE wasfles met 'open' insteekstuk heeft bovendien een iets lagere HF-recovery t.o.v. wasflessen met een vernauwing in het insteekstuk (zie Figuur 24). Deze laatste geven een gemiddelde HF-recovery van 98% dus zeer dicht bij de gegenereerde HF-concentratie.



Figuur 24: PTFE insteekstuk met vernauwing voor een wasfles

- Bij 0,1 N KOH als absorptievloeistof ligt de gemiddelde terugvinding iets lager dan bij 0,1 N NaOH. Bij analyse van de stalen in water en 0,1 N NaOH werd de ijkcurve opgesteld in het medium van de stalen. De stalen in 0,1 N KOH werden echter eveneens ten opzichte van de 0,1 N NaOH ijkcurve berekend. Hierdoor kan de onzekerheid op de analyse groter zijn.
- Er is geen verschil tussen de HF-recovery met glazen wasflessen met frit of met recht insteekstuk
- Er is geen verschil tussen de HF-recoveries bij bemonsteringen van een gasstroom die volledig in N_2 werd aangemaakt ten opzichte van recoveries bij bemonstering van een gasstroom in lucht (met een kleine fractie draaggas in N_2).

Bij alle ringtesten gasvormig HF uit het verleden en eerdere validaties werd door VITO gebruik gemaakt van (borosilicaat) glazen wasflessen. Na de bemonstering werd de inhoud van de wasflessen steeds onmiddellijk overgebracht naar HDPE staalpotten.

Van 2006 t.e.m. 2018 lag de HF-recovery steeds rond 100% ten opzichte van de gegenereerde HF-concentratie. Bij ringtesten georganiseerd in 2022 en 2023 werden door VITO eveneens lagere HF-terugvingen ten opzichte van aanmaak bekomen. Indien zou blijken dat dit veroorzaakt wordt door verlies van HF door een reactie met glas, dan kan niet verklaard worden waarom dezelfde flessen in het verleden geen verlies gaven.

Tabel 20: Natchemische bemonsteringen van een HF-gasstroom met verschillende type wasflessen/absorptievloeistoffen

Datum uitvoering	Tijdstip	Medium generatie	Absorptievloeistof	Type wasfles	Materiaal wasfles	Tecora ID	aanzuigvolume	gegenereerde HF-conc	gemeten HF-conc	% terugvinding
							NI droog	mg/Nm ³ dr	mg/Nm ³ dr	t.o.v HF generatie
		generatie	bemonstering	bemonstering	bemonstering	bemonstering	bemonstering	generatie	bemonstering	
21/11/2023	15:13-15:43	volledig in N ₂	water	met insteekstuk, geen frit	glas	442	112,69	15,3	13,5	88
21/11/2023	15:13-15:43	volledig in N ₂	NaOH 0,1 M	met insteekstuk, geen frit	glas	441	108,77	15,3	13,4	88
21/11/2023	15:13-15:43	volledig in N ₂	KOH 0,1 M	met insteekstuk, geen frit	glas	398	109,81	15,3	12,7	83
22/11/2023	10:22-10:52	volledig in N ₂	water	met insteekstuk, geen frit	glas	442	110,21	15,2	12,3	81
22/11/2023	10:22-10:52	volledig in N ₂	NaOH 0,1 M	met insteekstuk, geen frit	glas	441	111,94	15,2	13,2	87
22/11/2023	10:22-10:52	volledig in N ₂	KOH 0,1 M	met insteekstuk, geen frit	glas	398	113,09	15,2	12,6	83
22/11/2023	11:33-12:03	lucht (draaggas N ₂)	NaOH 0,1 M	met frit	glas	442	110,84	15,2	13,1	86
22/11/2023	11:33-12:03	lucht (draaggas N ₂)	NaOH 0,1 M	met insteekstuk, geen frit	glas	441	108,03	15,2	13,1	86
22/11/2023	12:19-12:49	lucht (draaggas N ₂)	NaOH 0,1 M	met frit	glas	442	108,74	15,3	13,2	86
22/11/2023	12:19-12:49	lucht (draaggas N ₂)	NaOH 0,1 M	met insteekstuk, geen frit	glas	441	109,20	15,3	13,5	89
22/11/2023	13:16-13:46	lucht (draaggas N ₂)	NaOH 0,1 M	met insteekstuk met vernauwing	teflon	442	103,03	15,2	15,0	99
22/11/2023	14:04-14:34	lucht (draaggas N ₂)	NaOH 0,1 M	met open insteekstuk	teflon	442	107,57	15,3	13,8	91
22/11/2023	14:37-15:07	lucht (draaggas N ₂)	NaOH 0,1 M	met insteekstuk met vernauwing	teflon	442	107,33	15,3	14,7	97

Tabel 21: HF FTIR-metingen tijdens de natchemische bemonsteringen

	Pompdebiet HF oplossing mg/min	ppm HF generatie	ppm HF meting FTIR*	FTIR/ generatie	Omschrijving test
21/11/2023					
15:00	478,60	17,1	15,5	0,91	Meting met FTIR in de gasverdeelleiding
15:13-15:43	478,64	17,1	15,9	0,93	Bemonstering natchemisch Invloed absorptievloeistoffen
22/11/2023					
10:22-10:52	474,92	17,0	16,9	0,99	Bemonstering natchemisch Invloed absorptievloeistoffen
11:33-12:03	477,01	17,1	16,4	0,96	Bemonstering natchemisch Invloed frit
12:19-12:49	478,47	17,1	16,4	0,96	Bemonstering natchemisch Invloed frit
13:16-13:46	475,79	17,0	16,4	0,96	Bemonstering natchemisch, PTFE WF, vernauwd insteekstuk
14:04-14:34	477,71	17,1	16,3	0,95	Bemonstering, PTFE WF, open insteekstuk
14:37-15:07	477,57	17,1	16,5	0,96	Bemonstering, PTFE WF, vernauwd insteekstuk
			Gem	0,95	
			Stdev	0,03	
			%rsd	2,7%	

*Tijdens de natchemische bemonsteringen werd steeds parallel met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding gemeten
WF= wasfles

4.4. BIJKOMEND ONDERZOEK IN 2024

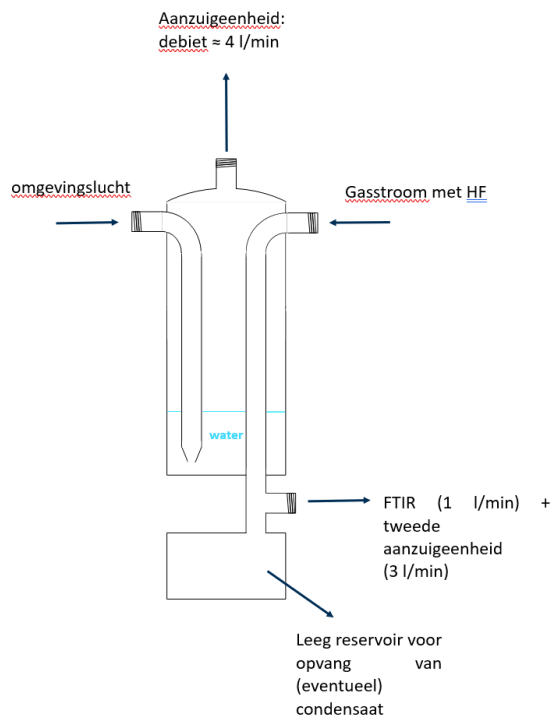
4.4.1. FTIR-METINGEN NA EEN SPECIAAL GECONSTRUEERDE WASFLES OM HF-VERLIEZEN DOOR REACTIE MET GLAS TE ONDERZOEKEN.

Een speciale borosilicaatglazen wasfles (zie *Figuur 25*) werd vervaardigd om eventuele verliezen van HF in een glazen insteekstuk tijdens bemonstering te simuleren.

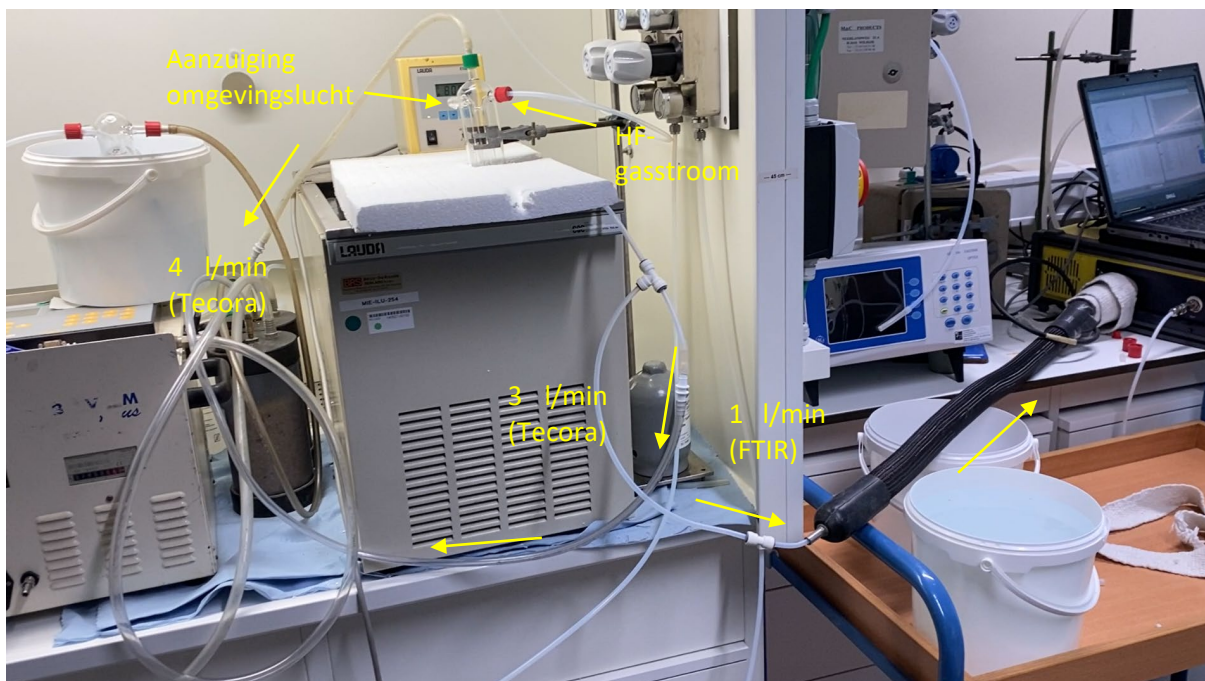
De wasfles werd gedeeltelijk gevuld met water en in een waterbad op 80°C geplaatst (zie *Figuur 26*). Bovenaan de wasfles werd een Tecora aanzuigeenheid aangesloten die met een debiet van 4 l/min - eenzelfde debiet dan tijdens de reële bemonsteringen- omgevingslucht doorheen het water via de linkeropening aanzoo. Hierdoor werd eenzelfde doorborreling rond beide insteekstukken bekomen als tijdens reële bemonsteringen.

Aan de rechterkant van de wasfles zijn twee aansluitingen. Via de aansluiting bovenaan werd de wasfles met een PTFE-leiding aan de gasverdeelleiding aangesloten waarin de HF-gasstroom werd gegenereerd. Via de aansluiting onderaan werd een debiet van 4 l/min in totaal afgezogen vanuit de gasverdeelleiding: via een T-stuk na de wasfles ging resp. 1 l/min naar de FTIR en 3 l/min naar een tweede Tecora.

De speciale wasfles is onderaan voorzien van een reservoir om eventueel gevormd condens op te vangen.

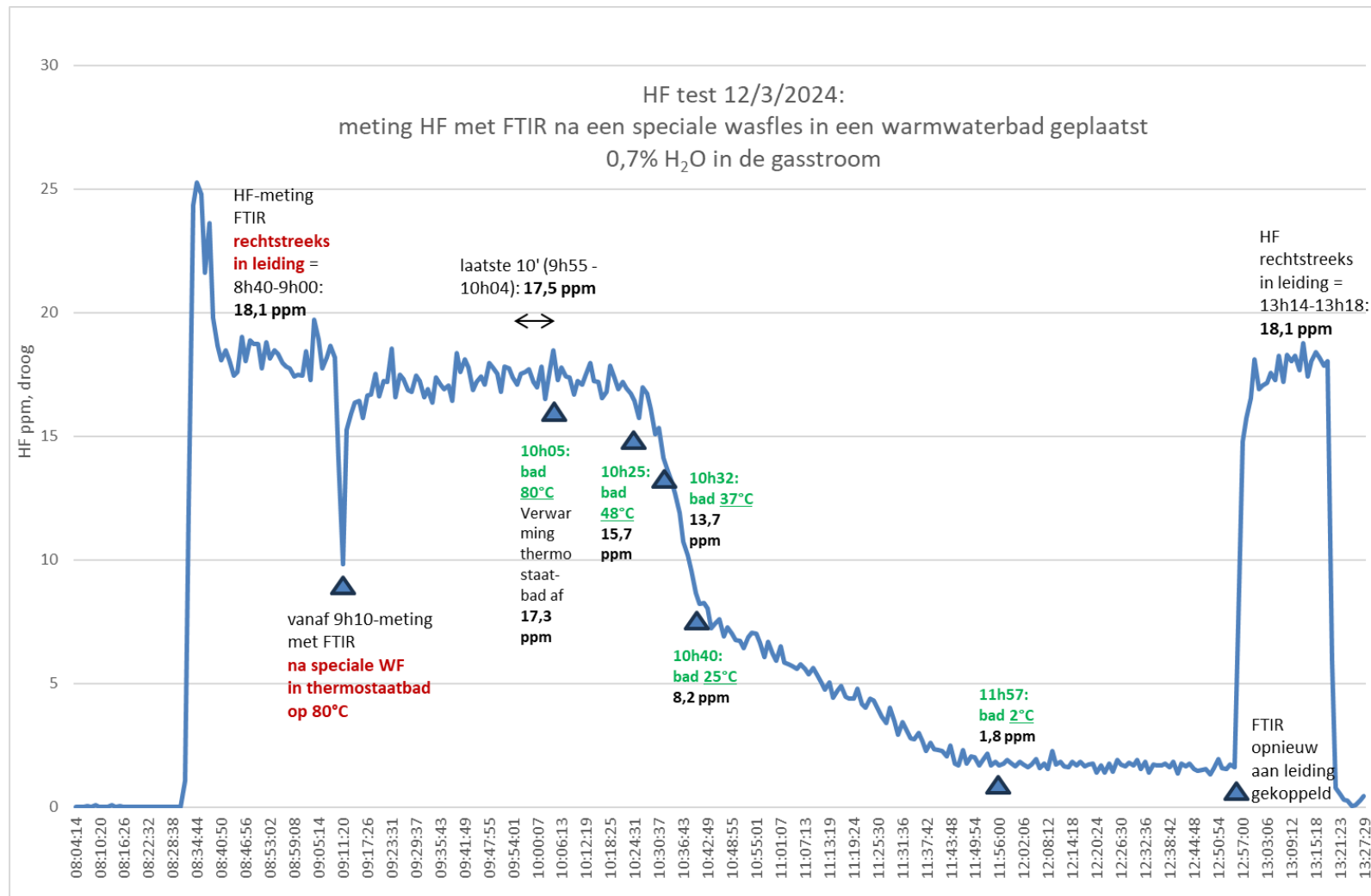


Figuur 25: Speciaal geconstrueerde borosilicaatglazen wasfles om HF-verliezen in het insteekstuk na te gaan

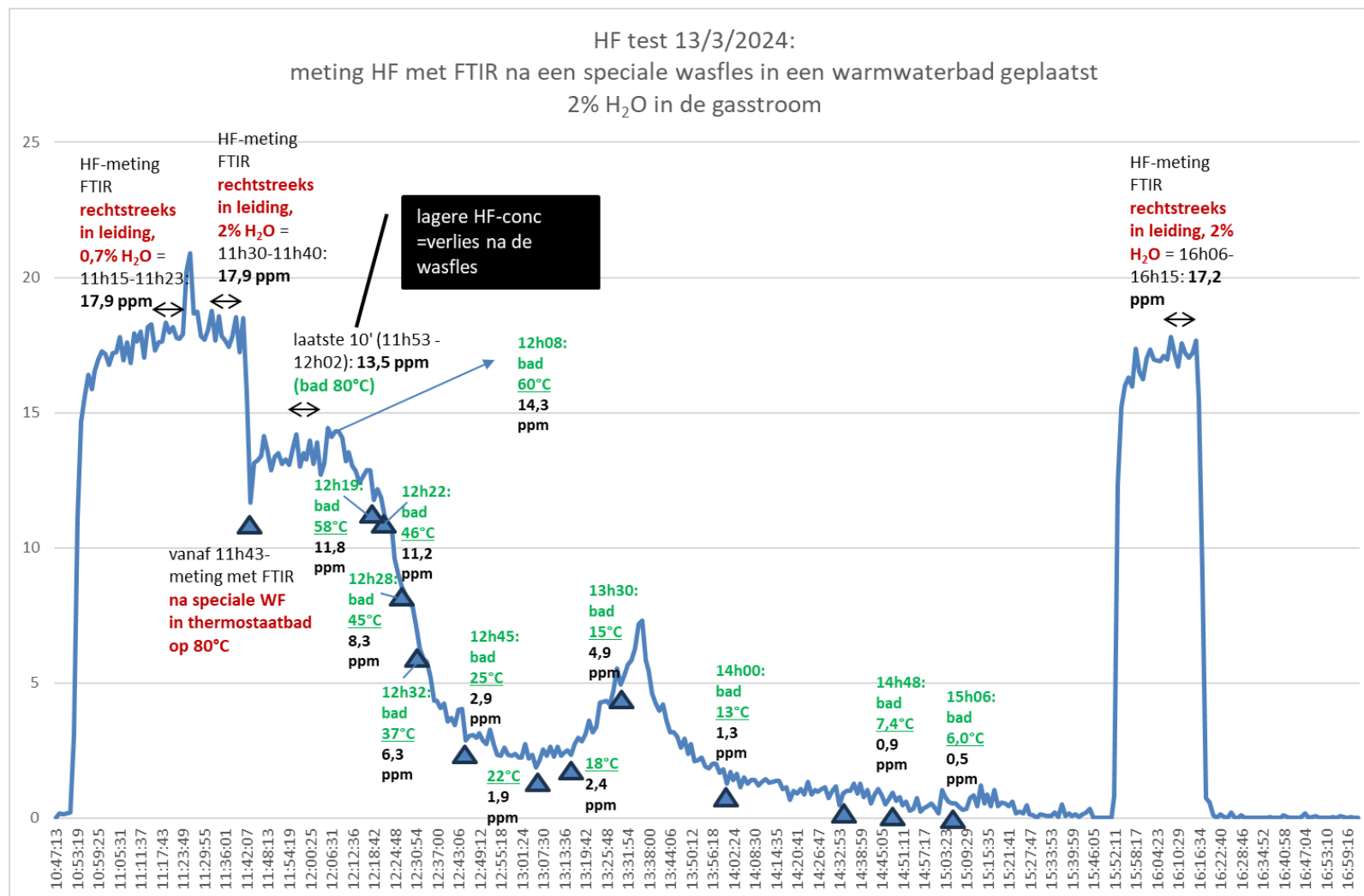


Figuur 26: Testen met de speciale wasfles in een waterbad

Bij de start van iedere test werd het warmwaterbad ingesteld op een temperatuur van 80°C. Vervolgens werd de verwarming uitgeschakeld en werd het verloop van de met FTIR gemeten HF-concentratie (ppm minuutsgemiddelden) na de wasfles in functie van temperatuur opgevolgd. Om een snellere afkoeling te bekomen werden koelelementen aan het bad toegevoegd.



Figuur 27: HF-meting met FTIR na een speciale wasfles in een warmwaterbad; test bij 0,7% water in de gasstroom



Figuur 28: HF-meting met FTIR na een speciale wasfles in een warmwaterbad; test bij 2% water in de gasstroom

Conclusies

Bij beide waterdampgehaltes in de gasstroom werd na de speciale wasfles in het thermostaatbad op 80°C een lagere HF-concentratie gemeten ten opzichte van de rechtstreekse meting van de gegenereerde gasstroom in de gasverdeelleiding.

Hoe hoger het vochtgehalte, hoe meer verlies van HF al van het begin bij 80°C met FTIR gemeten werd:

- bij 0,7% H₂O 17,5 ppm t.o.v. 18,1 ppm (-3,3%);
- bij 2% H₂O 13,5 ppm t.o.v. 17,9 ppm (-25%);

De HF-verliezen treden op nog voor het dauwpunt bereikt is en er dus nog geen condensatie kan zijn. Bij afkoeling nam het HF-verlies toe.

Bij de test met 2% water in de gasstroom daalde de temperatuur omstreeks 13h beneden het dauwpunt en vond dus zeker condensatie plaats. De piek om 13h19 is mogelijk een condensdruppel met HF die meegenomen werd en in de verwarmde leiding naar de FTIR verdampte.

4.4.2. NATCHEMISCHE MONSTERNEMINGEN (25-26/03/2024) OM DE MOGELIJKE INVLOED VAN HET MATERIAAL VAN DE WASFLESSEN, DE INVLOED VAN HET WATERDAMPGEHALTE VAN DE GASSTROOM EN DE HF-CONCENTRATIE OP DE HF-TERUGVINDING NA TE GAAN

In het generatielabo werd een gasstroom met HF gegenereerd vanuit verschillende HF-absorptie-oplossingen die gravimetrisch door verdunning vanuit een stockoplossing met 48,2% HF in water bereid werden. De concentratie van deze HF-stockfles werd eind 2023 bepaald vanuit titratie. De HF-concentraties op basis van de gravimetrische bereiding van de vier bereide generatie-oplossingen zijn:

- 7509,6 mg HF/kg
- 2499,5 mg HF/kg
- 1000,6 mg HF/kg
- 200,4 mg HF/kg

De HF-terugvindingen in absorptie-vloeistof (0,1 N NaOH) na natchemische monsterneming ten opzichte van de generatiewaarde werd bepaald bij:

- verschillende materialen van wasflessen
 - PFA (Perfluoroalkoxy= fluorpolymeer)
 - Oud type en huidig type glazen
 - Huidig type glazen wasfles met PFTE (polytetrafluorethyleen) -leiding als insteekstuk
- waterdampgehalte in de gasstroom (0,6% – 5% en 10% H₂O absoluut)
- verschillende gegenereerde HF-concentraties (ongeveer 1, 5, 15 en 50 mg HF/Nm³ in het droog gas)



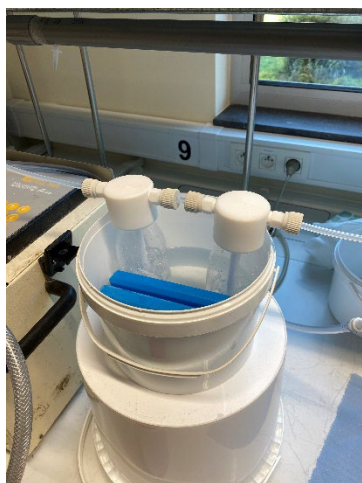
Figuur 29: Natchemische monsternemingen: HF-terugvinding in functie van het materiaal van de wasfles, het waterdampgehalte van de gasstroom en de HF-concentratie

→ Invloed van het type materiaal van de wasflessen

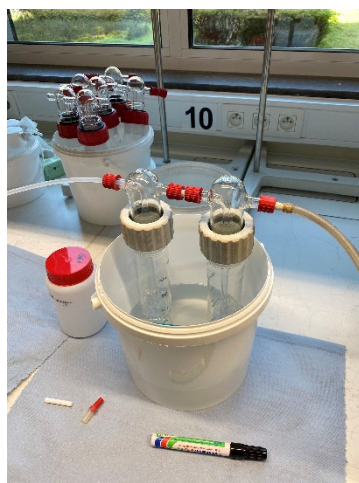
In dit onderzoek werden PTFE en PFA impingers getest alsook glazen wasflessen met PTFE insteekstuk. PTFE (polytetrafluorethyleen) en PFA (Perfluoralkoxy= fluorpolymeer) zijn zeer analoog wat chemische bestendigheid betreft. PFA combineert echter de voordelen van PTFE met verbeterde verwerkbaarheid en kan worden gebruikt bij temperaturen tot +260°C.

Er werden drie reeksen parallelle monsternemingen uitgevoerd met telkens 3 types van wasflessen (WF):

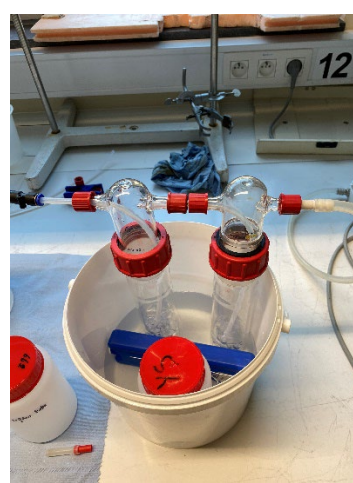
- **PFA;**
- **Glazen wasflessen die vroeger** gebruikt werden om na te gaan of er verschil bestaat tussen verschillende glassoorten;
- **Huidige glazen wasflessen met PTFE-insteekstuk (= stuk PTFE-leiding die onderaan capillair getrokken werd = waarin een vernauwing aangebracht werd)**



PFA



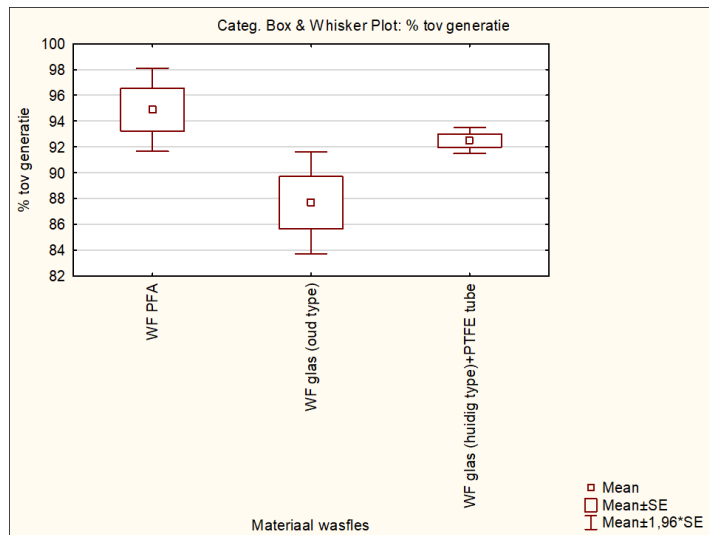
Glazen WF (oud type)



Huidige glazen WF met PTFE-insteekstuk

Figuur 30: Testen van de invloed van het materiaal van de wasflessen bij de natchemische monsterneming op de HF-terugvinding

De gemiddelde HF-terugvindingen ten opzichte van aanmaak per type wasfles na monsterneming van een gasstroom met een HF-concentratie van 5 mg/Nm³ en een waterdampgehalte van 0,6% zijn weergegeven in Tabel 22. Per type wasfles (PFA/oude glazen wasflessen of het huidig type glazen wasflessen met PTFE-leiding als insteekstuk) werden 3 metingen uitgevoerd. Een boxplot is weergegeven in Figuur 31.



Figuur 31: Gemiddelde HF-terugvinding ten opzichte van generatie i.f.v. het type wasfles (95% CL)

Tabel 22: Natchemische monsternemingen: testen van de invloed van het materiaal van de wasfles bij een HF-conc $\approx 5 \text{ mg/Nm}^3$ droog gas en 0,6% H_2O in de gasstroom

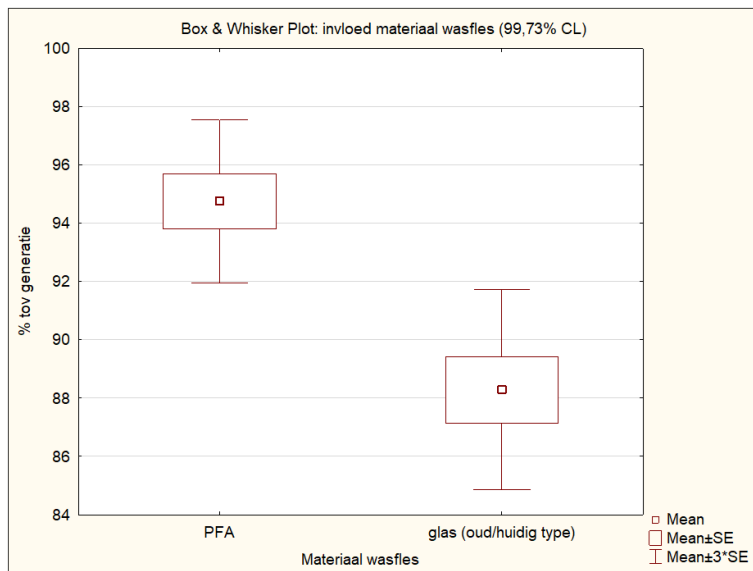
Type wasfles	% terugvinding HF t.o.v. generatie ± stdev*
PFA	(95 ± 3) %
WASFLES type vroeger, glas	(88 ± 3) %
Huidig type glazen wasfles met PTFE insteekstuk	(92 ± 1) %

* Stdev: standaarddeviatie; slechts indicatief aangezien het aantal herhaalmetingen beperkt is tot 3

Gezien het te beperkt aantal herhaalmetingen per type wasfles om statistische berekeningen uit te voeren, werden alle testen die werden uitgevoerd met resp. PFA wasflessen (12) en met alle types van volledig glazen wasflessen (oud en huidig type; 9) samengenomen, dit ongeacht een eventueel ander waterdampgehalte of HF-concentratie in de gegenereerde gasstroom (zie verder in dit rapport):

- PFA: 94,8% t.o.v. HF-generatie
- Glas: 88,3% t.o.v. HF-generatie

Op een 99,73% CL (confidence level; betrouwbaarheidsniveau) bestaat er een statistisch significant verschil tussen PFA en glas. Een boxplot van de HF-terugvinding (%) in functie van het materiaal van de wasfles voor dit CL is weergegeven in Figuur 32.



SE = Standard Error = $\text{stdev}/\sqrt{N}$ met N=aantal metingen
N= resp. 12 (PFA) en 9 (glas)

Figuur 32: Gemiddelde HF-terugvinding ten opzichte van generatie i.f.v. het type wasfles (99,73%CL en alle monsternemingen met hetzelfde type materiaal samengenomen)

→ Invloed van het waterdampgehalte van de gasstroom

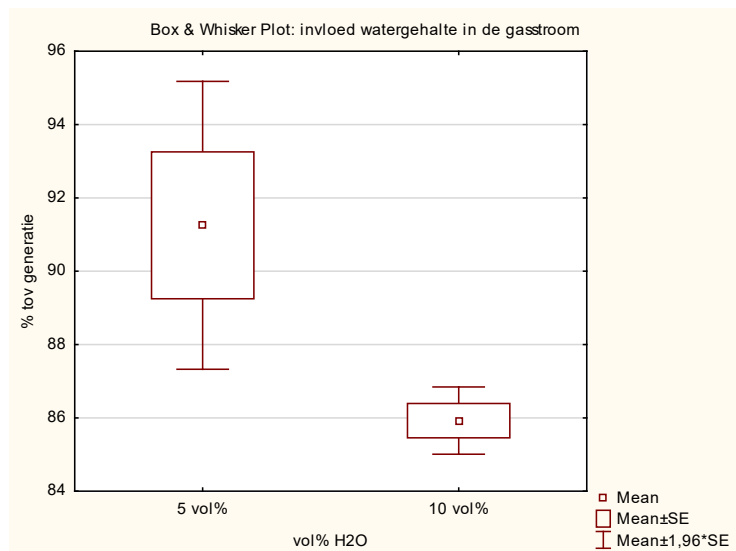
Voorgaande testen werden uitgevoerd bij 0,6 vol% water in de gasstroom. Om na te gaan of een hoger waterdampgehalte resulteert in een betere HF-terugvinding, werden natchemische monsternemingen van een gasstroom met resp. 5 en 10 vol.% water uitgevoerd. De gemiddelde HF-terugvinding van telkens 3 herhaalmetingen per waterdampgehalte is weergegeven in Tabel 23.

Tabel 23: Natchemische monsternemingen: testen van de invloed van het waterdampgehalte van de gasstroom (HF-conc $\approx 5 \text{ mg}/\text{Nm}^3$ droog gas en glazen WF, huidig type)

Waterdampgehalte van de gasstroom Vol.%	% terugvinding HF t.o.v. generatie $\pm \text{stdev}^*$
5	(91 $\pm$ 3) %
10	(86 $\pm$ 1) %

* Stdev: standaarddeviatie; slechts indicatief aangezien het aantal herhaalmetingen beperkt is tot 3

Alhoewel het aantal herhaalmetingen hier te beperkt is om een conforme statistische analyse uit te voeren werd een indicatieve T-test uitgevoerd waaruit blijkt dat er op een 95% CL-niveau geen statistisch significant verschil tussen de gemiddelde HF-terugvinding bij beide waterdampgehalten is.



Figuur 33: Gemiddelde HF-terugvinding ten opzichte van generatie i.f.v. het waterdampgehalte van de gasstroom (95% CL)

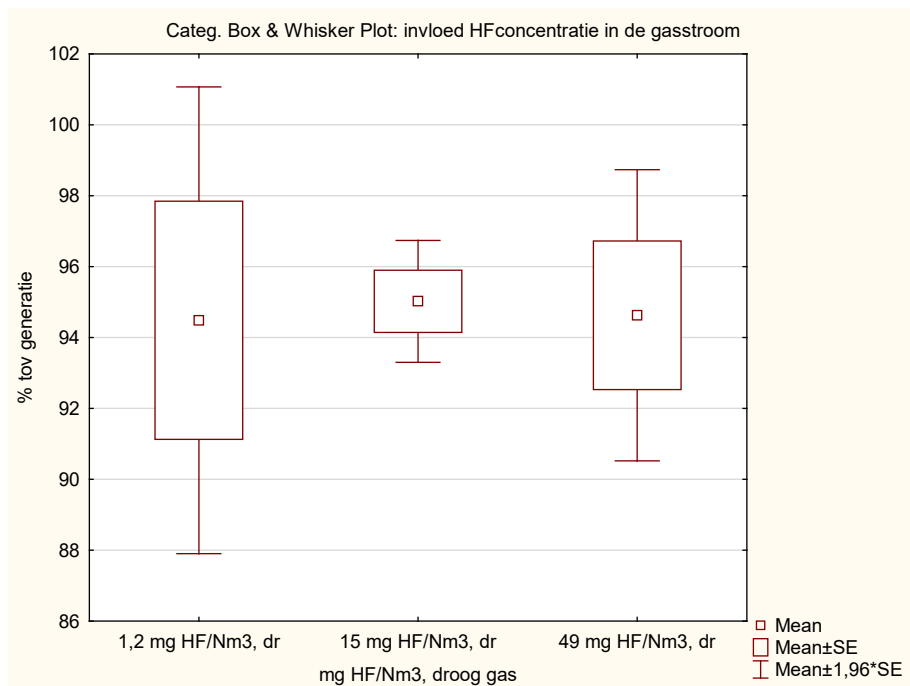
→ Invloed van de HF-concentratie in de gasstroom

In een laatste reeks testen werd de eventuele invloed van de HF-concentratie in de gasstroom op de HF-terugvinding ten opzichte van aanmaak nagegaan. Er werden gasstromen met drie verschillende HF-concentraties aangemaakt: resp. 1,2 - 15 en 50 mg HF/Nm³ droog gas. Bij iedere HF-concentratie werden 3 herhaalmetingen uitgevoerd. De gemiddelde HF-terugvindingen per concentratieniveau zijn in Tabel 24 weergegeven.

Tabel 24: Natchemische monsternemingen: testen van de invloed van de HF-concentratie van de gasstroom (0,7 à 0,8 vol% H₂O, wasflessen PFA)

HF-concentratie in de gasstroom mg HF/Nm ³ , droog	% terugvinding HF t.o.v. generatie ± stdev*
1,2	(94 ± 6) %
15	(95 ± 2) %
50	(95 ± 4) %

* Stdev: standaarddeviatie; slechts indicatief aangezien het aantal herhaalmetingen beperkt is tot 3



Figuur 34: Gemiddelde HF-terugvinding ten opzichte van generatie i.f.v. de HF-concentratie in de gasstroom (95% CL)

Alhoewel het aantal herhaalmetingen hier te beperkt is om een conforme statistische analyse uit te voeren werd een indicatieve T-test uitgevoerd waaruit blijkt dat er op een 95% CL-niveau geen statistisch significant verschil is tussen de gemiddelde HF-terugvinding bij de verschillende HF-concentraties in de gegenereerde gasstroom.

4.4.3. METINGEN VAN DE HF-CONCENTRATIE MET FTIR NA EEN VERWARMDE SONDE MET DIVERSE TYPES FILTERS (27/03 EN 2-3-4/04/2024)

→ Proefopzet

De opzet van deze testen was om na te gaan of er in een verwarmde sonde (150°C) met glazen liner/filterhuis en resp. glaswolfilters, kwartsvezelfilters of PTFE filters gasvormig HF verloren gaat. Zowel filterproppen als vlakfilters werden getest. Er werd een HF-concentratie rond de EGW aangemaakt, dit wil zeggen een HF-concentratie van 5 mg/Nm³ in het droog gas. Een gasstroom met HF werd gegenereerd vanuit HF-oplossingen in water. Indien er geen extra water aan de gasstroom werd toegevoegd, was er ongeveer 0,6% water in de uiteindelijk gegenereerde gasstroom aanwezig afkomstig van verdamping van de oplossing. Een deel van de testen gebeurde bij dit watergehalte, een ander deel testen bij een watergehalte van 2% in de gasstroom waarbij extra water aan de gasstroom wordt toegevoegd.

De HF-concentratie na de sonde werd met FTIR opgevolgd. De met FTIR gemeten HF-concentratie ondervond bij 2% water in de gasstroom interferentie van water waardoor het HF-sigitaal daalde (3,7 ppm bij 2% water ipv 5,0 ppm bij 0,6% water). Om die reden werd de gemeten HF-concentratie zowel bij 0,6% als 2% water in de gasstroom vergeleken ten opzichte van een rechtstreekse meting met FTIR in de gasverdeelleiding en niet ten opzichte van de generatiewaarde (= berekende waarde vanuit de HF-concentratie van de oplossing, het gedoseerde debiet aan HF-oplossing en debieten verdunningsgas).



Figuur 35: Metingen met FTIR na een verwarmde sonde om eventuele HF-verliezen in de glazen liner en filterhouder of op de filter te onderzoeken

→ 27/03/2024: testen met glazen liner + lege glazen filterhouder in de verwarmde HF-sonde alsook met een filterhouder met glaswolprop of kwartswolprop (testen bij 0,6% water in de gasstroom)

Een HF-concentratie rond de EGW van 5,0 mg HF/Nm³ werd aangemaakt in de gasverdeelleiding van het generatielaboratorium. Metingen van de HF-concentratie met FTIR werden uitgevoerd:

- Rechtstreeks in de gasverdeelleiding (= referentiewaarde);
- Na een glazen liner + lege glazen filterhouder in een verwarmde sonde op 150°C;
- Na een verwarmde sonde met glazen liner en verwarmde glazen filterhouder (beide op 150°C) met **resp. glaswol- en kwartswolprop** als filter (zie Figuur 36). De verwarmde sonde met glazen liner werd aan de gasverdeelleiding gekoppeld. Achter de sonde werd via een T-stuk 3 l/min aangezogen via een Tecora aanzuigeenheid en 1 l/min via de FTIR die op een temperatuur van 180°C stond. Bij de koppeling van de glazen liner van de verwarmde HF-sonde met de gasverdeelleiding werd condensatie vermeden door het gebruik van verwarmingslint op een temperatuur van 80°C.

Het signaal van de FTIR analyser en de verschillende stappen wordt weergegeven in Figuur 37.



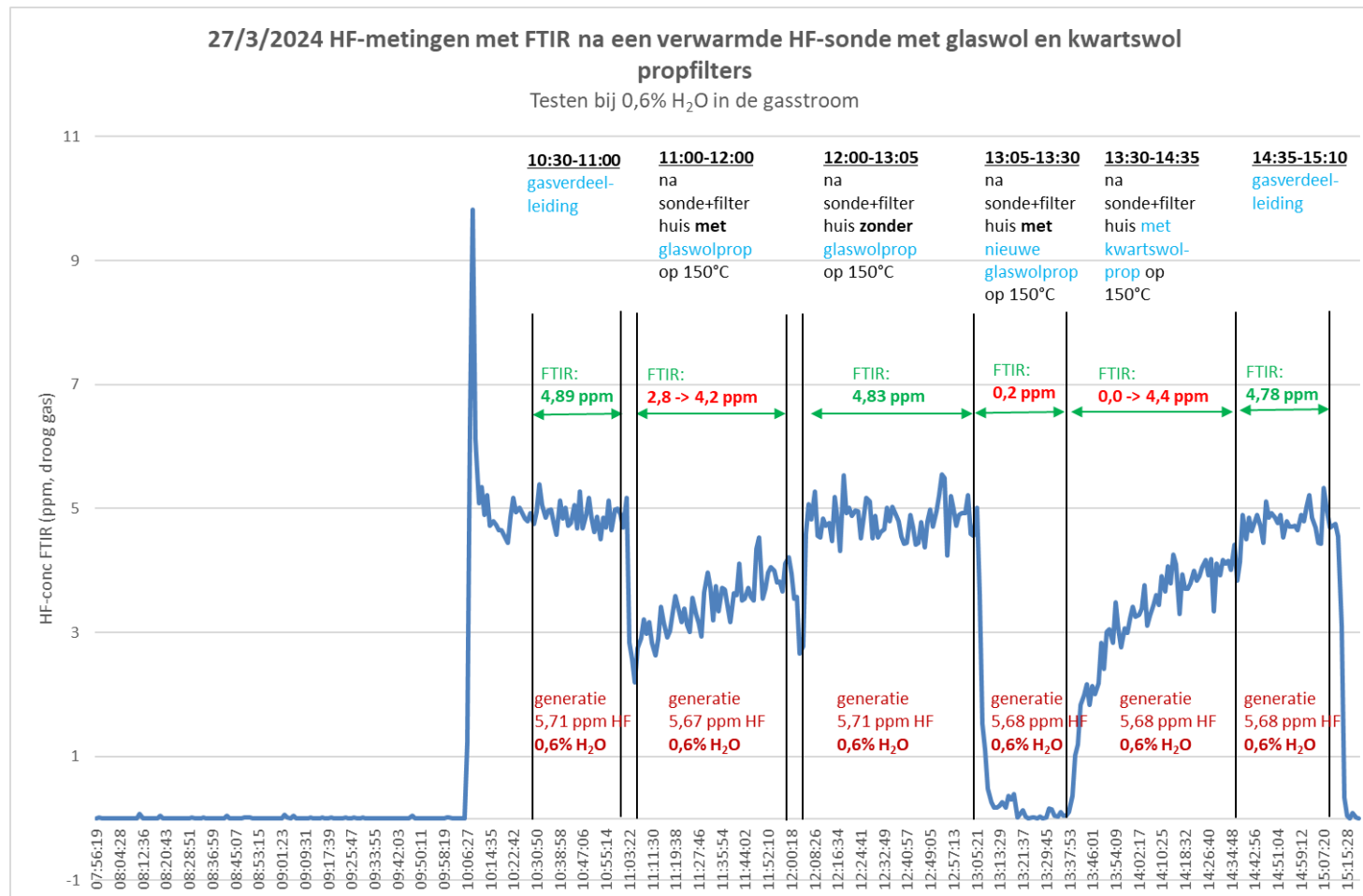
Figuur 36: glazen filterhouder met glaswol propfilter

Conclusies:

Glaswol is niet geschikt voor gebruik. Bij 1 van de 2 testen met een glaswolprop in het filterhuis werd geen HF na de prop meer gemeten, bij de andere test trad een sterk verlies in het begin van de test op. Gebruik van glaswol dient volgens de CEN/TS 17340 ook vermeden te worden:

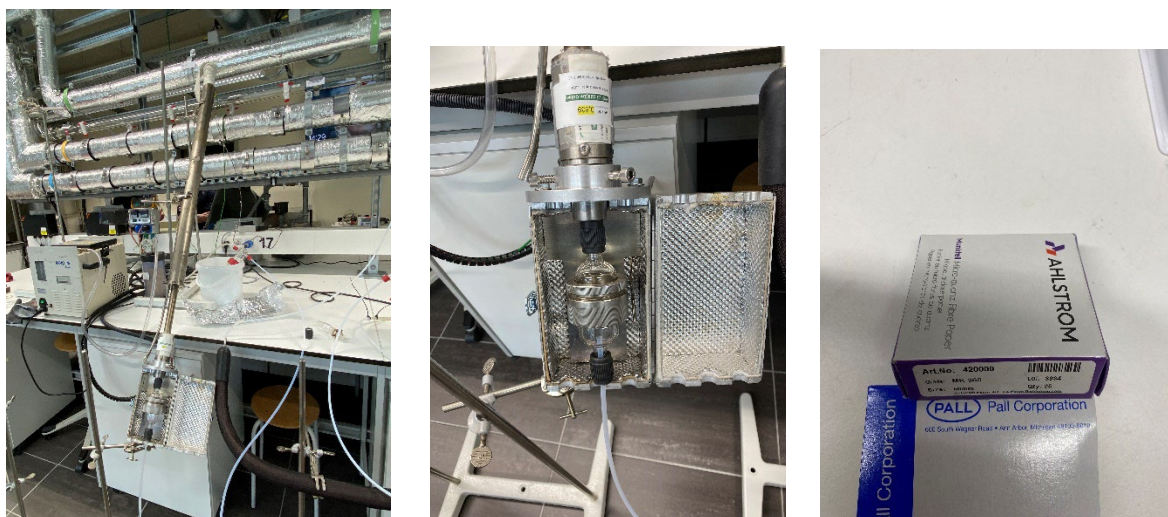
With the alkaline extraction method, it appears that the extraction of fluorides is much more efficient in PTFE filters than in glass fibre filters and to a lesser extent in quartz filters. Glass fibre filters shall be avoided, because glass fibre filters can react with hydrogen fluorides.

Ook na een kwartswolprop bedroeg de HF-concentratie gemeten met FTIR in het begin 0 ppm HF, dus er trad eveneens een sterk verlies op (bij 0,6 % H₂O).



Figuur 37: HF-concentratie gemeten met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding (=referentie) en na een verwarmde sonde met glazen liner en filterhuis, al dan niet gevuld met resp. glaswol of kwartswol propfilters

→ 2/04/2024: testen met glazen liner + filterhouder met kwartsvezelvlakfilters in de verwarmde sonde (testen bij resp. 0,6% en 2% water in de gasstroom)



Figuur 38: Metingen met FTIR na een verwarmde sonde met glazen filterhouder met kwartsvezelvlakfilter om eventuele HF-verliezen te onderzoeken

Een HF-concentratie rond de EGW van 5,0 mg HF/Nm³ werd aangemaakt in de gasverdeelleiding van het generatielaboratorium. Metingen van de HF-concentratie met FTIR werden uitgevoerd:

- Rechtstreeks in de gasverdeelleiding (= referentiewaarde);
- Na een verwarmde sonde met glazen liner en verwarmde glazen vlakfilterhouder (beide op 150°C) met **kwartsvezelvlakfilters** (zie Figuur 38). De verwarmde sonde werd aan de gasverdeelleiding gekoppeld. Achter de sonde werd via een T-stuk 3 l/min aangezogen via een Tecora aanzuigenheid en 1 l/min via de FTIR die op een temperatuur van 180°C stond. Bij de koppeling van de glazen liner van de verwarmde HF-sonde met de gasverdeelleiding werd condensatie vermeden door het gebruik van verwarmingslint op een temperatuur van 80°C.

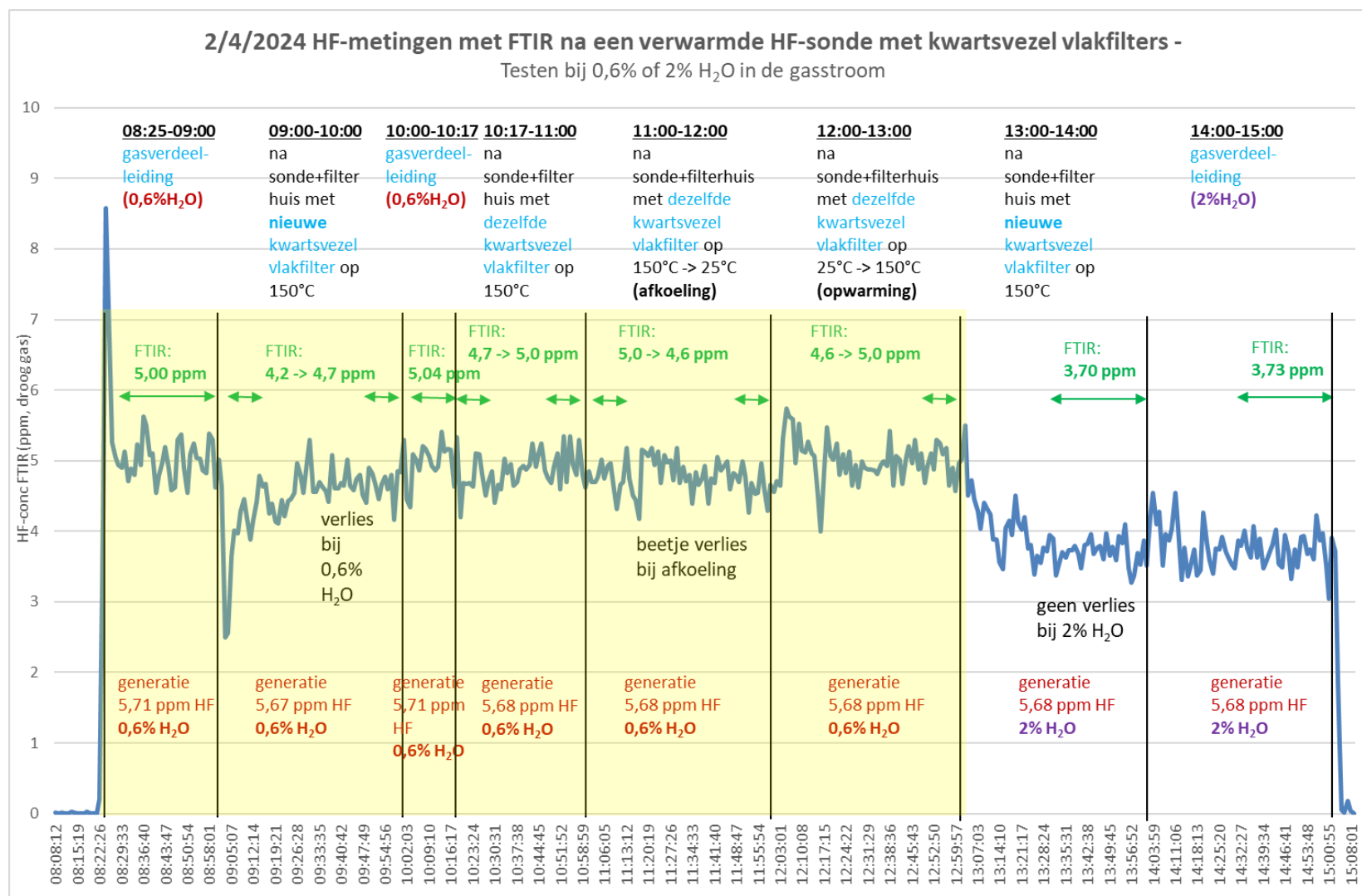
Het signaal van de FTIR analyser en de verschillende stappen wordt weergegeven in Figuur 39.

Conclusies:

Bij een laag waterdampgehalte in de gasstroom (0,6% H₂O) trad er na een op 150°C verwarmde sonde met kwartsvezelvlakfilter in het begin verlies op (zie test 09:00 – 10:00 h). Het FTIR-signaal liep op van 4,2 ppm bij start van de test tot 4,7 ppm na 30 minuten, wat nog steeds lager is dan de HF-concentratie die met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding gemeten werd (5,04 ppm). Indien eenzelfde test herhaald werd met dezelfde filter, dan begon het FTIR-signaal bij 4,7 ppm en steeg het signaal tot 5,0 ppm.

Bij afkoeling van de sonde van 150°C naar omgevingstemperatuur (25°C) trad een beperkt verlies op. Het HF-signaal daalde van 5,0 naar 4,6 ppm, dit is zo'n 8% lagere HF-concentratie.

Bij een hoger waterdampgehalte (2%) in de gegenereerde gasstroom werd **geen verlies** van HF na de kwartsvezelvlakfilter meer waargenomen.



Figuur 39: HF-concentratie gemeten met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding (=referentie) en na een verwarmde sonde met glazen liner en filterhouder met kwartsvezelvlakfilter

→ **3/04/2024: Testen met glazen liner + filterhouder met PTFE vlakfilters (test bij 0,6% water in de gasstroom) in de verwarmde HF-sonde en herhaling testen 02/04 met kwartsvezelvlakfilter bij 0,6 en 2% water)**

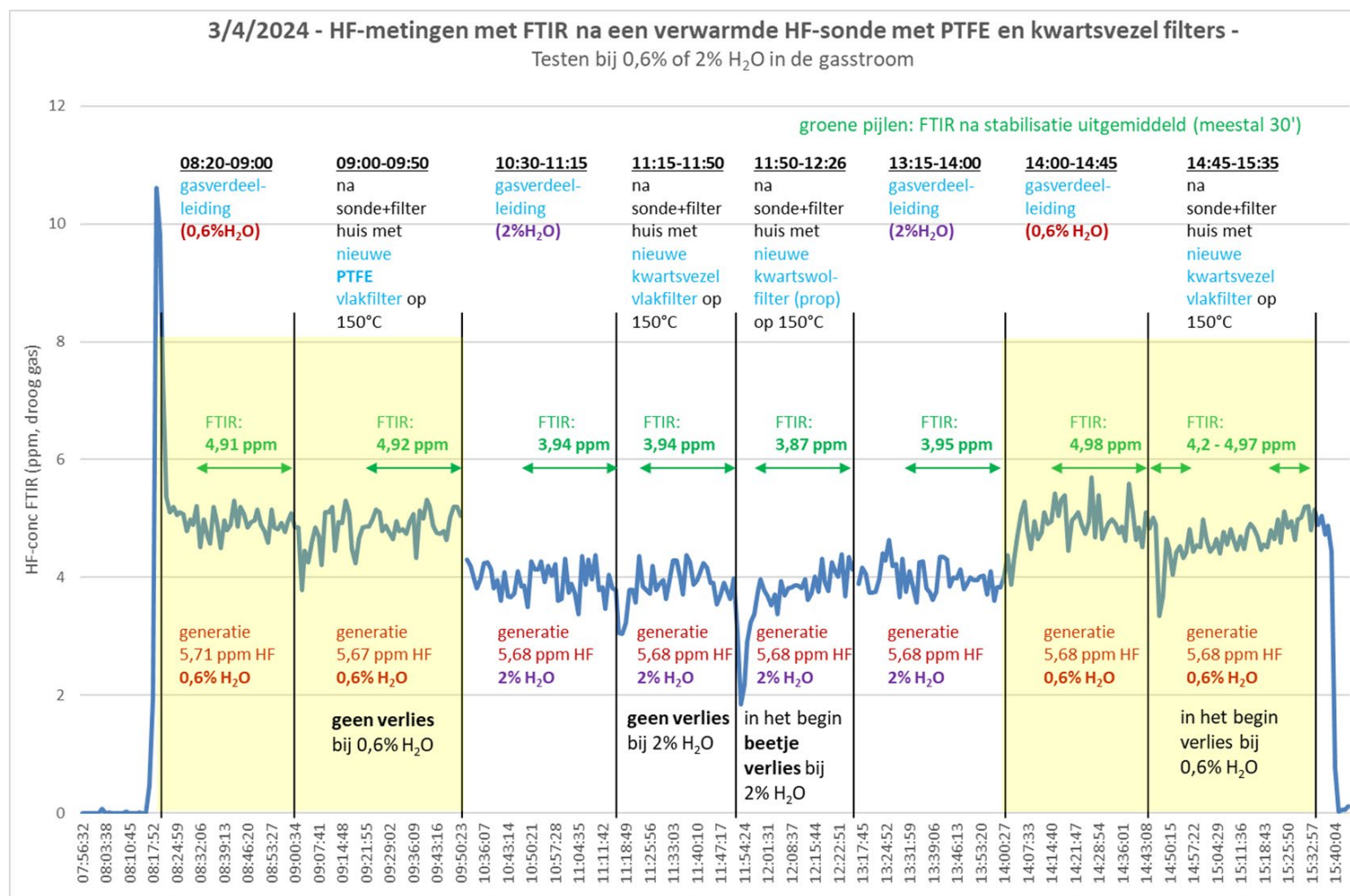
Op 3/04/2024 werden volgende testen uitgevoerd:

- Meting van een gasstroom met een HF-concentratie rond de EGW van 5,0 mg HF/Nm³ en **resp. 0,6% water** na een PTFE vlakfilter
- Meting van een gasstroom met een HF-concentratie rond de EGW van 5,0 mg HF/Nm³ en **resp. 0,6 en 2% water** na een kwartsvezelvlakfilter (= herhaling test van 02/04)
- Meting van een gasstroom met een HF-concentratie rond de EGW van 5,0 mg HF/Nm³ en 2% water na een kwartswolfilter

Het signaal van de FTIR bij de rechtstreekse meting in de gasverdeelleiding (= referentiemeting) of na de verwarmde HF-sonde met glazen liner en glazen filterhouder met de verschillende types filters is weergegeven in Figuur 40.

Conclusies:

- Bij 0,6% water in de gegenereerde gasstroom werd geen HF-verlies vastgesteld na een PTFE filter op 150°C.
- Na een kwartsvezelvlakfilter op 150°C vond bij 0,6% water in de gasstroom HF-verlies plaats, bij 2% water niet.
- Bij 2% water in de gegenereerde gasstroom vond een beetje HF-verlies na een kwartswolfilter (prop) op 150°C plaats.



Figuur 40: HF-concentratie gemeten met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding (=referentie) en na een verwarmde sonde met glazen liner en filterhouder met PTFE en kwartsvezel vlakfilters/kwatswoolfilter

→ **04/04/2024: testen met PTFE vlakfilters in de verwarmde HF-sonde en 2% water in de gasstroom**

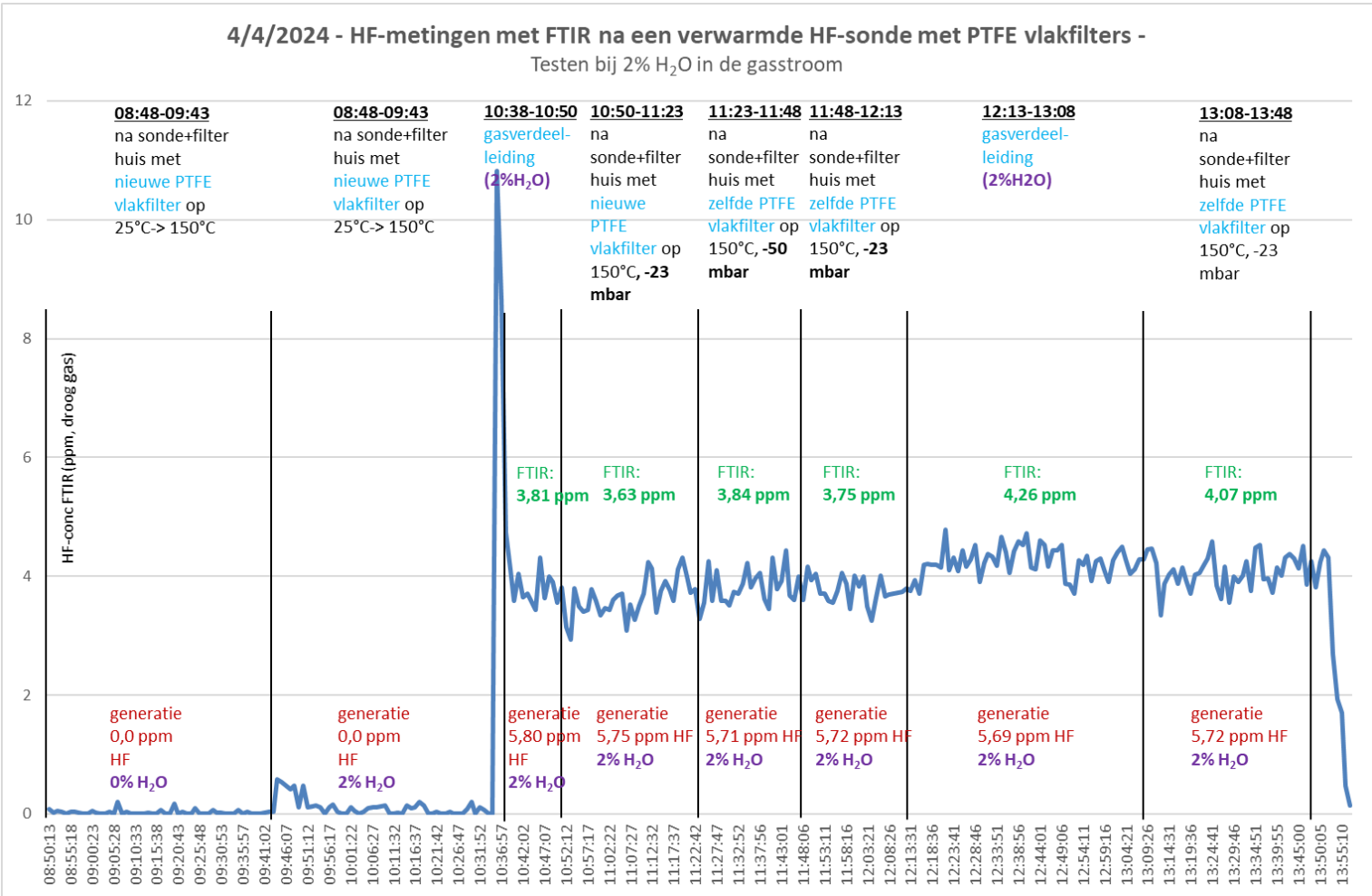
Op 4/04/2024 werden volgende testen uitgevoerd:

- Blanco-meting van een gasstroom zonder HF en **resp. 0% en 2% water** na een PTFE vlakfilter
- Meting van een gasstroom met een HF-concentratie rond de EGW van 5,0 mg HF/Nm³ en **2% water** na een PTFE vlakfilter

Het signaal van de FTIR bij de rechtstreekse meting in de gasverdeelleiding (= referentiemeting) of na de verwarmde HF-sonde met glazen liner en glazen filterhuis met de PTFE vlakfilter is weergegeven in Figuur 41.

Conclusies:

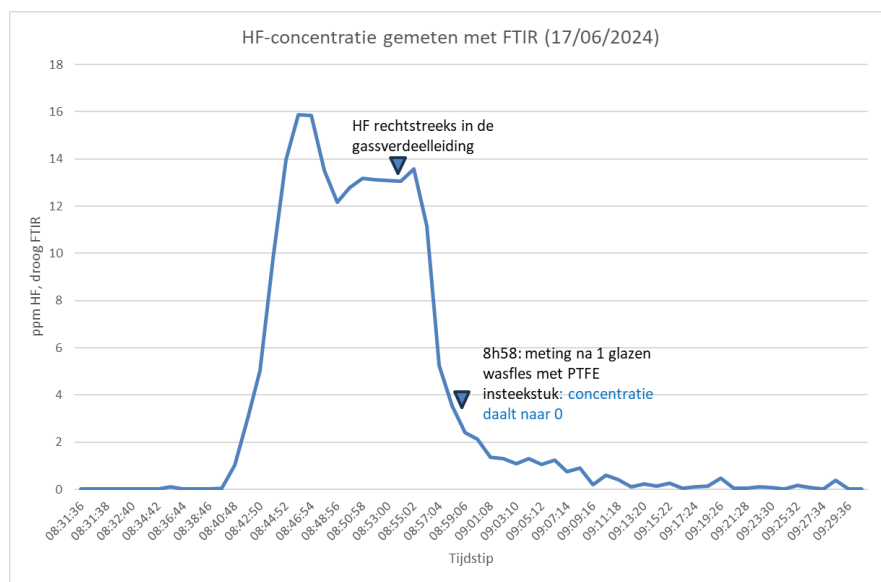
- Bij 2% water in de gegenereerde gasstroom werd geen HF-verlies vastgesteld na een PTFE filter op 150°C.
- Vanuit een test waarbij het aanzuigdebiet na de sonde werd verhoogd van 4 l/min (-23 hPa onderdruk na de filter) naar 7 l/min (-50 hPa) werden geen hogere HF-verliezen bij PTFE-filters gedetecteerd.



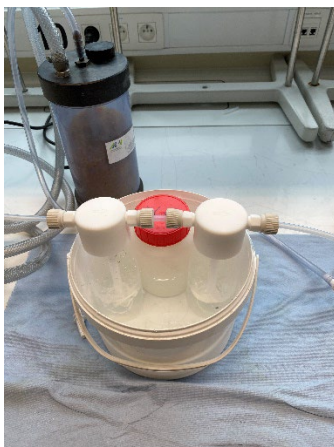
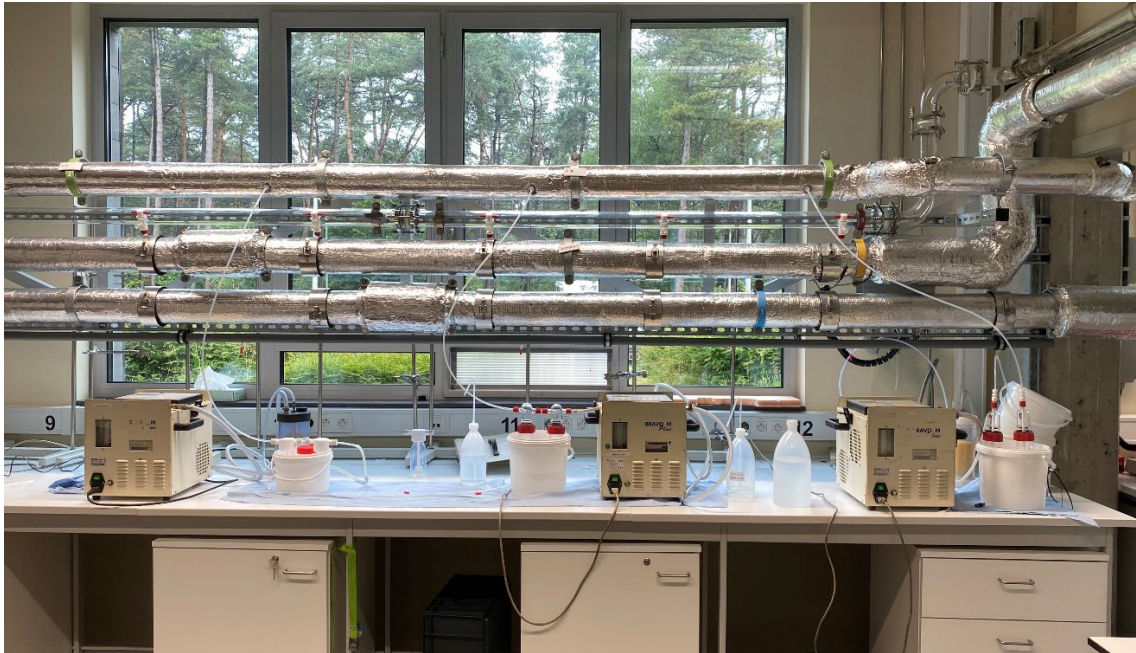
Figuur 41: HF-concentratie gemeten met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding (=referentie) en na een verwarmde sonde met glazen liner en filterhouder met PTFE vlakfilters

4.4.4. NATCHEMISCHE MONSTERNEMINGEN OM DE MOGELIJKE INVLOED VAN HET MATERIAAL VAN DE WASFLESSEN NA TE GAAN (UITGEBREIDE TEST)

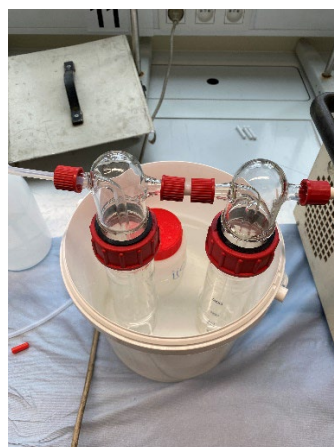
Vanuit voorgaande testen van de invloed van het materiaal van de wasflessen voor de natchemische monsterneming van HF (4.3.4 en 4.4.2) bleek een significant verschil in de HF-terugvinding bij gebruik van glazen versus PTFE of PFA wasflessen. Omwille van het feit dat glazen wasflessen een te lage terugvinding opleverden, is het gebruik ervan niet langer toegelaten. Het gebruik van PFA (Figuur 43, a) of PTFE wasflessen (Figuur 43, b) wordt als alternatief voorgeschreven maar dit type wasflessen is moeilijk lekdicht te krijgen. PFA wasflessen kunnen eveneens imploderen bij het uitvoeren van de lekttest. Daarom werd een wasfles geconstrueerd die later commercieel beschikbaar gesteld kan worden: een glazen wasfles met volledig PTFE insteekstuk (zie Figuur 43,c). Op 17/06/2024 werd in eerste instantie eventuele doorbraak van een HF-gasstroom met FTIR na één wasfles van dit type getest. Eerst werd een HF-gasstroom met ongeveer 15 mg HF/Nm³, dr in een gasverdeelleiding gegenereerd en werd rechtstreeks met FTIR in de leiding gemeten. Vanaf 8h58 werd de FTIR na één glazen wasfles met PTFE-insteekstuk en gevuld met NaOH 0,1 N gekoppeld. Het signaal daalde praktisch onmiddellijk naar 0 waaruit blijkt dat geen doorbraak plaatsvindt (zie Figuur 42).



Figuur 42: HF-meting met FTIR rechtstreeks in de gasverdeelleiding en na één glazen wasfles met PTFE insteekstuk gevuld met NaOH 0,1 N



(a) PFA wasflessen

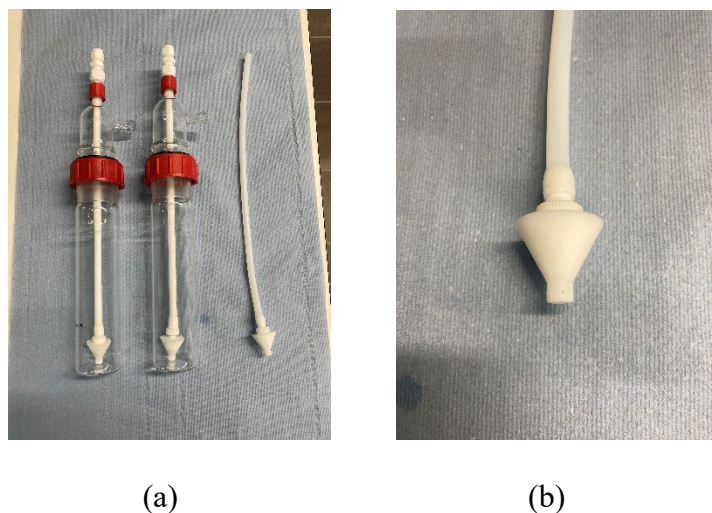


(b) Volledig glazen wasflessen



(c) glazen wasflessen met PTFE insteekstuk

Figuur 43: Uitgebreide test van de invloed van het materiaal van de wasflessen bij de natchemische monsternemingsmethode voor HF (17-18-19/06/2024)



Figuur 44: Glazen wasflessen met volledig insteekstuk uit PTFE (2 van de 4 gaten werden uitgeboord van 0,5 mm naar 0,7 mm, zie rechtse foto b)

In totaal werden 12 monsternemingsreeksen verspreid over drie dagen met drie parallelle treinen uitgevoerd zodat per type wasfles 12 herhaalmetingen beschikbaar zijn. De gegenereerde HF-concentraties zijn weergegeven in *Tabel 25*. De stabiliteit van de gegenereerde HF-gasstroom werd continu opgevolgd met FTIR, de afwijking van de FTIR ten opzichte van de gegenereerde concentratie is slechts indicatief in *Tabel 25* weergegeven aangezien dit toestel niet gekalibreerd wordt.

Tabel 25: Gegenereerde HF-concentraties over de 3 verschillende dagen en stabiliteit opgevolgd met FTIR

Dag en duurtijd generatie	Gegenereerde HF-concentratie mg/Nm ³ , dr*	Gegenereerde HF-concentratie ppm, dr*	FTIR HF-concentratie ppm, dr*	Afwijking FTIR tov generatie (%)
17/6/2024 10:15 – 14:37	14,99	16,8	15,9	95
18/06/2024 08:40 – 14:24	15,03	16,8	16,8	100
19/06/2024 09:00 – 10:32	14,96	16,8	16,1	96

*HF-concentratie in het droge gas

De gemiddelde HF-terugvinding in % t.o.v. generatie werd per type wasflessen die bij de natchemische monsternemingen gebruikt werden in *Tabel 26* samengevat. De individuele resultaten zijn opgenomen in bijlage D.

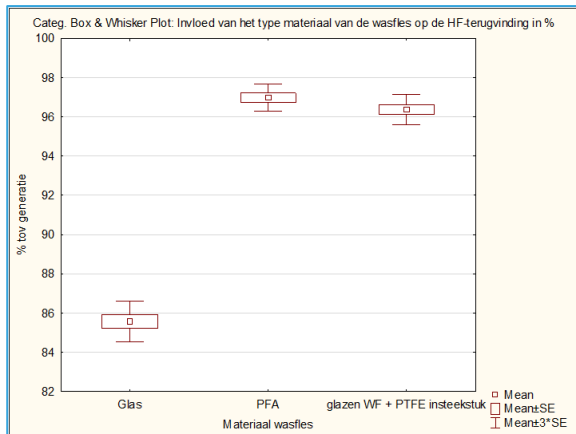
Met wasflessen uit PFA en wasflessen uit glas met een volledig PTFE insteekstuk worden goede gemiddelde terugvindingen van resp. 97% en 96% bekomen. De gemiddelde HF-terugvinding bij het gebruik van wasflessen volledig uit glas bedraagt slechts 86% en ligt zo'n 10% lager.

Tabel 26: Natchemische monsternemingen: testen van de invloed van het materiaal van de wasfles bij een HF-conc $\approx 15 \text{ mg/Nm}^3$ droog gas en 0,7% H_2O in de gasstroom

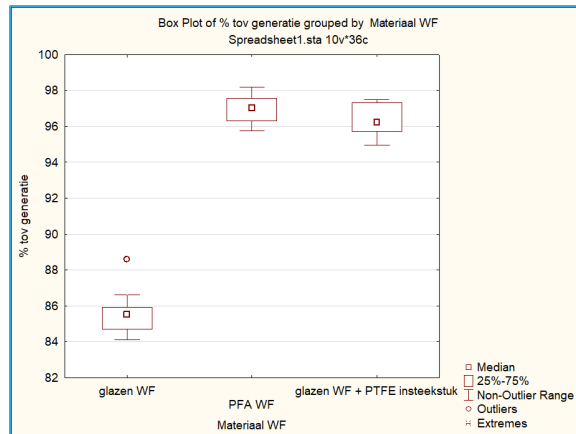
Type wasfles	% terugvinding HF t.o.v. generatie $\pm$ stdev*
Volledig glas	(86 $\pm$ 1) %
PFA	(97 $\pm$ 1) %
Glazen wasfles met PTFE insteekstuk	(96 $\pm$ 1) %

* Stdev: standaarddeviatie; 12 herhaalmetingen per type wasfles

Figuur 45 geeft de gemiddelde en mediaan Box & Whisker Plots per type wasfles weer. Vanuit deze figuur blijkt een duidelijk verschil tussen de HF-terugvinding in % ten opzichte van generatie bij het gebruik van glazen versus resp. PFA of glazen wasflessen met PTFE insteekstuk. Er is geen overlap tussen het gemiddelde % HF-terugvinding t.o.v. generatie ± 3 keer de standaardfout - gedefinieerd als de standaardafwijking gedeeld door het aantal metingen (12)- bij gebruik van glazen wasflessen en het gemiddelde % HF-terugvinding $\pm 3 \times \text{SE}$ bij gebruik van resp. PFA of glazen wasflessen met PTFE insteekstuk.



Gemiddelde boxplot



Mediaan boxplot

Figuur 45: Gemiddelde HF-terugvinding ten opzichte van generatie i.f.v. het type wasfles (gemiddelde boxplot links; mediaan boxplot rechts)

De gemiddelde boxplot toont de volgende elementen:

Box: Dit is het rechthoekige blok in het midden van de plot. Het omvat het gemiddelde $\pm$ de standaardfout ($\text{SE} = \text{standard error}$).

Whiskers: Dit zijn lijnen die uit de box komen. Ze reiken tot de minimale en maximale waarden binnen een bepaalde afstand van het gemiddelde (gemiddelde $\pm 3 \text{ SE} = 99,7\%$ confidentie-interval).

Gemiddelde (of gemiddelde waarde): de stip binnen de box geeft het gemiddelde van de gegevens weer.

Standaardfout: $SE = \text{stdev}/\sqrt{N}$ waarbij stdev= standaardafwijking op het gemiddelde van de herhaalmetingen per type wasfles en N=aantal herhaalmetingen=12

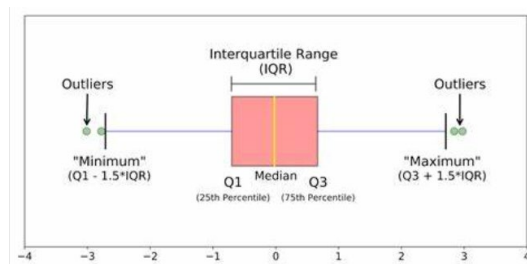
De gemiddelde boxplot is handig om het gemiddelde en de spreiding van de gegevens te begrijpen.

De mediaan boxplot toont de volgende elementen:

Box: Dit rechthoekige blok bevindt zich in het midden van de plot en omvat het interkwartielbereik (IQR). Het IQR strekt zich uit van het eerste kwartiel (25e percentiel) tot het derde kwartiel (75e percentiel) van de gegevens.

Whiskers: Deze lijnen komen uit de box en reiken tot de minimale en maximale waarden binnen een bepaalde afstand van de mediaan (het middelpunt van de gegevens).

Mediaan: Een stip of lijn binnen de box geeft de mediaan van de gegevens weer.



Figuur 46: Opbouw van een mediaan boxplot

De mediaan boxplot is handig om te begrijpen hoe de middelste 50% van de gegevens zich verspreidt.

Vanuit statistische analyse blijkt op een betrouwbaarheidsniveau van 99,7 % een significant verschil te bestaan tussen de HF-terugvinding (%) bij het gebruik van glazen ten opzichte van PFA wasflessen of glazen wasflessen met PTFE insteekstuk. Het verschil bedraagt ongeveer 10%, wat vergelijkbaar is met het gemiddelde tekort dat bij ringtesten wordt waargenomen ten opzichte van de referentiewaarde.

Er is geen statistisch verschil tussen de HF-terugvinding (%) bij het gebruik van PFA wasflessen en de HF-terugvinding (%) bij het gebruik van glazen wasflessen met PTFE insteekstuk. Dit bevestigt de eerdere resultaten waarbij grote verliezen in het glazen insteekstuk plaatsvinden.

HOOFDSTUK 5. BESLUIT

De erkende laboratoria scoren de voorbije jaren beduidend slechter bij de HF-ringtest georganiseerd door het referentielaboratorium dan op andere vergelijkbare ringtesten zoals bijvoorbeeld de HCl-ringtest. Voor dit type van ringtesten wordt nochtans eenzelfde generatie-infrastructuur gebruikt en eenzelfde werkwijze voor aanmaak van de gasstroom toegepast. De kwaliteitsborging bij de HF-ringtest werd reeds op de werkgroep van november 2012 toegelicht. Tijdens deze presentatie werd ook ingegaan op de onzekerheidsbijdragen bij de generatie van gasvormig waterstoffluoride. De uitgebreide meetonzekerheid (ca 95% betrouwbaarheidsniveau) op de gegenereerde gasstroom bedroeg 3,2% (zie https://reflabos.vito.be/werkgroep/6_HF.pdf).

Dit verslag geeft de resultaten weer van een aanvullend onderzoek naar mogelijke fouten bij de bemonstering of analyse tijdens de LABS 2018-6 HF-ringtest en bijkomend onderzoek tijdens daaropvolgende jaren.

Aanvullend onderzoek tijdens de LABS-2018-6 ringtest

In een eerste fase van dit onderzoek werd een deel van de absorptievloeistoffen van de laboratoria van de LABS2018-6 ringtest gasvormig waterstoffluoride door het referentielaboratorium met drie verschillende analysetechnieken geanalyseerd:

- Ionchromatografie
- Ionselectieve elektrode
- Doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie

De ionselectieve elektrode werd door acht van de twaalf laboratoria voor de analyse van fluoride in de absorptievloeistoffen toegepast, ionchromatografie werd door drie laboratoria als analysetechniek aangewend. Eén laboratorium gebruikte doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie.

De analyseresultaten van het referentielaboratorium van de drie verschillende analysetechnieken werden onderling en eveneens ten opzichte van de analyseresultaten van de laboratoria vergeleken. De spreiding op de analyseresultaten van de drie technieken is voor 66% van de stalen kleiner dan 5% en ligt voor ongeveer één derde van de stalen tussen 5 en 10% (voor 1 staal is het %rsd > 10%, maar dit betreft een lage fluoride-concentratie in de buurt van 0,6 mg F/l).

Vanuit statistische analyse blijkt er geen significant verschil tussen ionchromatografie en ionselectieve elektrode maar wel tussen ionchromatografie en doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie en tussen doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie en ionselectieve elektrode. De verschillen tussen de drie verschillende analysetechnieken liggen echter binnen de uitgebreide meetonzekerheid (ca. 95% betrouwbaarheidsinterval) van de analysemethoden bepaald vanuit duplo-analysen van een deel van de absorptievloeistoffen (tweede meting één maand later dan eerste analyse):

- Doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie: 13%
- Ionchromatografie: 8%
- Ionselectieve elektrode: 9%

De analyseresultaten van de laboratoria zijn over het algemeen goed vergelijkbaar met de resultaten van het referentielaboratorium en dit zowel t.o.v. de door het labo toegepaste techniek als t.o.v. het

gemiddelde van de 3 technieken toegepast door het referentielaboratorium. Voor 64% van de meetresultaten worden afwijkingen binnen 5% ten opzichte van de meetwaarde van het referentielaboratorium met een vergelijkbare analysetechniek bekomen, voor 86% van de meetresultaten afwijkingen binnen de 10%.

Uit vergelijking van de afwijkingen (in %) van de laboratoria ten opzichte van de resp. meetwaarden (analyse) of referentiewaarden (monsterneming en analyse samen) blijkt dat de te grote afwijkingen bij de LABS ringtest 2018 niet voornamelijk toe te schrijven zijn aan te grote afwijkingen bij de analyse. Bij een aantal laboratoria met de grootste afwijkingen ten opzichte van de referentiewaarden tijdens de LABS2018-6 ringtest gasvormig waterstoffluoride situeert een belangrijk deel zich in de monsterneming.

Indien enkel de analyse in beschouwing genomen wordt, dan ligt de uitgebreide meetonzekerheid reeds rond 10% en voor doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie zelfs boven 10%. De uitgebreide onzekerheid op de meting van het gasvolume met een gasmeter mag volgens recente EN-normen 5% niet overschrijden.

In 2018 werd een herevaluatie van de onzekerheidsfactoren en gecombineerde meetonzekerheid uitgevoerd waarbij volgende uitgebreide onzekerheden per ringteststap berekend werden:

Ringteststap 1 (9,96 mg HF/Nm³dr): 2,7%

Ringteststap 2 (5,19 mg HF/Nm³dr): 3,3%

Ringteststap 3 (1,46 mg HF/Nm³dr): 3,4%

De onzekerheid op de gegenereerde HF-concentraties wordt bepaald door volgende factoren:

- De onzekerheid op de concentraties van de HF-generatie-oplossingen; de concentraties worden bepaald vanuit titratie
- De onzekerheid op de gedoseerde hoeveelheid HF-oplossing in g/min
- De onzekerheid op het totaal gegenereerd verdunningsdebiet

De gecombineerde uitgebreide meetonzekerheid van analyse, bemonstering en generatie wordt voornamelijk bepaald door de grootste onzekerheidsbijdrage ten gevolge van de analyse alleen en ligt reeds in de buurt of hoger dan het 10%-criterium voor monsterneming en analyse samen in 2018 gehanteerd voor pakket L.16.1.6 'Keuring en kalibratie van vast opgestelde apparatuur'. Een voorstel na het bijkomend onderzoek in 2018 was om dit criterium naar 15% op te trekken. Een ringtestcriterium van 15% voor pakket L.16.1.6 is sinds de LABS-2022 van toepassing, eveneens na een grondige evaluatie van alle ringtestcriteria in 2020-2021.

In een tweede fase werden een aantal mogelijke foutenbronnen bij de monsterneming onderzocht:

- absorptie-efficiëntie en mogelijke doorbraak in functie van het aanzuigdebiet doorheen de monsternemingstrein (aanzuigdebieten tussen 1 en 5 l/min werden getest)
- eventuele verliezen ten gevolge van het gebruik van een onverwarmde PTFE-leiding voor aansluiting van de monsternemingsopstellingen van de laboratoria aan de gasverdeelleiding tijdens de ringtest HF bij een concentratie van circa 13 ppm gasvormig waterstoffluoride

Uit de resultaten van deze testen bleek dat er bij de door het referentielaboratorium toegepaste meetopstelling geen doorbraak van gasvormig HF bij de verschillende geteste debieten plaatsvond. Er traden ook geen verliezen van gasvormig waterstoffluoride in de niet verwarmde PTFE leiding aan de gasverdeelleiding van de generatie-infrastructuur op.

De homogeniteit van de gegenereerde gasstroom met gasvormig waterstoffluoride in de gasverdeelleiding werd eveneens op drie plaatsen in de leiding gemeten met FTIR: in het begin, in het midden en op het einde. Deze testen werden eveneens uitgevoerd bij de ingebruikname van de gasverdeelleiding voor HF maar toen was er nog geen FTIR voor opvolging van de concentratie aan HF tijdens de ringtest beschikbaar. Destijds werden ter controle van de homogeniteit van de HF-gasstroom in de leiding simultane natchemische monsternemingen op verschillende plaatsen met monsternemingstreinen met wasflessen uitgevoerd. Aangezien ondertussen een FTIR beschikbaar is, werd de homogeniteit in functie van plaats en de stabiliteit in functie van de tijd opnieuw met FTIR gecontroleerd. Uit de testen bleek dat de aangeboden HF-concentratie homogeen is over de leiding en stabiel in de tijd. Deze testen werden herhaald na de verhuis naar gebouw TEH in 2019 waarbij een nieuw generatie-labo werd ingericht. Ook na verhuis voldeden de homogeniteit en stabiliteit in functie van de tijd aan de vooropgestelde criteria. De resultaten van deze testen zijn opgenomen in een afzonderlijk rapport (VITO-rapport 2024/HEALTH/R/3171).

Aangezien er geen specifieke oorzaken voor de te grote afwijkingen bij de ringtest gasvormig waterstoffluoride uit dit onderzoek kwamen, volgden er geen corrigerende acties. Wel werd voorgesteld om het toen geldend criterium voor pakket L.16.1.6 'Keuring en kalibratie van vast opgestelde apparatuur voor HF' van 10% op te trekken naar 15%.

Bijkomend onderzoek in 2022/2023

In 2022-2023 werden bijkomende testen van het HF-generatiesysteem en de HF-bemonsteringsopstelling uitgevoerd:

- Bepaling van de reproduceerbaarheid van het generatiesysteem en de meting met FTIR en nagaan van eventuele verliezen in de gasverdeelleiding;
- Testen van eventuele HF-verliezen in een iso-versiniec leiding van de vloeistof(slangen)pomp van de HF-generatie;
- Testen van de eventuele invloed van de HF-generatie in N₂ of lucht;
- Nagaan van eventuele doorbraak of HF-verliezen bij verschillende types van wasflessen (met en zonder frit, variatie van de diepte van het insteekstuk van de wasfles, borosilicaatglas of PTFE) en bij verschillende absorptievloeistoffen (0,1 N NaOH of KOH, water); tijdens deze testen werd eveneens het HF-verlies in een glazen insteekstuk van een wasfles nagegaan.

Reproduceerbaarheid van de HF-generatie en meting met FTIR

De dosering van de HF-generatievloeistof wordt bij iedere HF-generatie continu opgevolgd via weging op een balans en de toegevoegde verdunningsgassen worden voorafgaand aan iedere generatie ten opzichte van een kwikringmeter gekalibreerd.

Om na te gaan hoe reproduceerbaar HF-concentraties met dezelfde generatie-instellingen aangemaakt kunnen worden, werd de generatie van HF met identieke generatie-instellingen over verschillende dagen herhaald en werd de HF-concentratie met FTIR na uit- en aanschakelen van het toestel gemeten. Hoewel de gegenereerde HF-concentratie bij iedere HF-generatie berekend wordt vanuit de balanslogging en kalibratie van de verdunningsdebieten, kunnen grote spreidingen op de gegenereerde HF-concentratie bij identieke generatie-instellingen wijzen op onregelmatigheden bij de generatie.

De spreiding op de verhouding tussen de HF-concentratie gemeten met FTIR ten opzichte van de gegenereerde HF-concentratie over de verschillende dagen is klein bij beide HF-concentraties: resp. 2,0% bij de hoogste gegenereerde HF-concentratie en 1,1% bij de laagste HF-concentratie.

Na deze testen werd eveneens nagegaan of verhogen van de temperatuur van de gasverdeelleiding van 50°C naar 75°C resulteerde in het vrijkomen van HF dat eventueel in de gasverdeelleiding achtergebleven was. Bij het verhogen van de temperatuur werden met FTIR HF-concentraties lager dan 0,1 ppm gemeten en werd dus geen HF vrijgesteld.

Testen van eventuele HF-verliezen in een iso-versinic leiding van de vloeistof(slangen)pomp van de HF-generatie

Eventuele HF-verliezen door absorptie van HF in de iso-versinic leiding van de vloeistof(slangen)pomp – die deel uitmaakt van de HF-generatie – werden onderzocht. Er werd geen absorptie van HF in deze leiding vastgesteld.

Testen van de eventuele invloed van de HF-generatie in N₂ of lucht

Er is geen verschil tussen de HF-recoveries bij bemonsteringen van een gasstroom die volledig in N₂ werd aangemaakt ten opzichte van recoveries bij bemonstering van een gasstroom in lucht (met een kleine fractie draaggas in N₂).

Doorbraak/HF-verliezen bij verschillende types van wasflessen/absorptievloeistoffen en na een glazen insteekstuk van een wasfles

Met FTIR werd de HF-concentratie achter verschillende types van glazen wasflessen (met normaal/dieper of minder diep insteekstuk of met frit) en absorptie-vloeistoffen (0,1 N NaOH, 0,1 N KOH of milli Q water) gemeten om doorbraak of verliezen na te gaan. Er werd nergens HF-doorbraak vastgesteld na 1 glazen wasfles.

Vanuit testen met een lege borosilicaatglazen wasfles of glazen insteekstuk alleen bleek dat een belangrijk deel HF verloren gaat in de wasfles of het insteekstuk en dat de verliezen het grootst zijn bij koeling van de wasfles/het insteekstuk en bij een lager aanzuigdebiet doorheen het insteekstuk.

Natchemische bemonsteringen met verschillende types wasflessen en absorptievloeistoffen

Natchemische bemonsteringen met zowel glazen wasflessen met insteekstuk of frit als met PTFE wasflessen werden uitgevoerd. De HF-recoveries bij gebruik van glazen wasflessen liggen 13 à 15% lager ten opzichte van de gegenereerde HF-concentratie. De terugvindingen bij de bemonsteringen in PTFE wasflessen liggen duidelijk hoger (rond 100% recovery voor wasflessen met insteekstuk met vernauwing) dan deze in glazen wasflessen.

Er is geen aantoonbaar verschil tussen de gemiddelde HF-recovery bij bemonsteringen met 0,1 N NaOH en water als absorptievloeistof of tussen de recovery bij gebruik van glazen wasflessen met frit of met recht insteekstuk.

Het is onduidelijk waarom tijdens de initiële validaties en daaropvolgende verschillende HF-ringtesten bij de natchemische bemonsteringen met glazen wasflessen door het referentielaboratorium HF-terugvindingen rond 100% bekomen werden. Bij ringtesten 2022-2023 heeft VITO lagere terugvindingen rond 90%. Een mogelijke verklaring is dat er verschillende kwaliteiten van glazen wasflessen bestaan.

Bijkomend onderzoek in 2024

In 2024 werden bijkomende testen van de natchemische HF-monsternemingsmethode uitgevoerd:

- FTIR-metingen na een speciaal geconstrueerde wasfles om HF-verliezen door reactie met glas te onderzoeken;
- HF-terugvindingen in functie van het materiaal van de wasfles, het waterdampgehalte en de HF-concentratie in de gasstroom;
- FTIR-metingen na filters in een verwarmde HF-sonde om eventuele verliezen te onderzoeken.

FTIR-metingen na een speciaal geconstrueerde wasfles om HF-verliezen door reactie met glas te onderzoeken

Tijdens deze testen werden eventuele HF-verliezen in een glazen insteekstuk tijdens bemonstering nagegaan. Een speciaal geconstrueerde glazen wasfles werd in een thermostaatbad op 80°C geplaatst en vervolgens afgekoeld. De HF-concentratie na de wasfles werd continu met FTIR opgevolgd.

Hoe hoger het vochtgehalte van de gasstroom, hoe meer verlies van HF al van het begin bij 80°C met FTIR gemeten werd:

- bij 0,7% water 17,5 ppm t.o.v. 18,1 ppm (-3,3%)
- bij 2% water 13,5 ppm t.o.v. 17,9 ppm (-25%)

De HF-verliezen traden op nog voor het dauwpunt bereikt was en er dus nog geen condensatie kon zijn. Bij afkoeling nam het HF-verlies toe.

HF-terugvindingen in functie van het materiaal van de wasfles, het waterdampgehalte en de HF-concentratie in de gasstroom.

VITO heeft in het verleden goede HF-terugvindingen met glazen wasflessen tijdens de initiële validatie en bij latere ringtesten bekomen maar bij de laatste ringtesten 2022-2023 werden lagere terugvindingen rond 90% vastgesteld. Daarom werd in 2024 nagegaan of er een verschil in terugvinding is bij gebruik van nieuwere of oudere glazen wasflessen bij de natchemische bemonsteringsmethode voor HF. Tijdens dit bijkomend onderzoek naar de mogelijke invloed van verschillende types wasflessen werden eveneens PFA wasflessen meegenomen. Bijkomend werd de invloed van het waterdampgehalte en de HF-concentratie van de gasstroom op de HF-terugvinding onderzocht.

Op een betrouwbaarheidsniveau van 99,7% werd statistisch een significant verschil tussen PFA en volledig glazen wasflessen vastgesteld.

Er werd geen verschil in functie van het waterdampgehalte van de gasstroom (resp. 5 of 10 vol.%) of in functie van de HF-concentratie in de gasstroom (resp. 1,2 – 15 of 50 mg HF/Nm³droog) vastgesteld. Hierbij dient opgemerkt te worden dat het aantal herhaalmetingen beperkt was tot 3.

FTIR-metingen na filters in een verwarmde HF-sonde

Met FTIR werd na een verwarmde sonde met glazen 'liner' en verwarmd filterhuis/houder met kwartsvezel of PTFE vlakfilters op 150°C gemeten om verliezen na te gaan. Initieel werden eveneens testen met glaswol- of kwartswolprop uitgevoerd. Vanuit de testen blijkt dat een glaswol- of kwartswolprop niet geschikt voor gebruik bij HF is wegens sterke HF-verliezen na de filters.

Er vinden geen HF-verliezen plaats na een verwarmde sonde/filterhuis (150°C) met glazen liner en lege glazen filterhouder; na de sonde wordt 99% HF t.o.v. een rechtstreekse meting van HF in de gasverdeelleiding met FTIR gemeten.

Bij 0,6% water in de gasstroom vindt in het begin verlies van HF na een kwartsvezel vlakfilter plaats, er wordt geen verlies vastgesteld na een PTFE vlakfilter.

Vanaf een watergehalte in de gasstroom van 2%, kunnen zowel PTFE als kwartsvezel vlakfilters gebruikt worden.

Bij de testen na een verwarmde sonde en filter moet er een zeker minimum hoeveelheid vocht in de gasstroom aanwezig zijn om 100% rendement te bekomen, terwijl er bij de test met speciale wasfles juist meer HF-verlies optrad bij een hoger vochtgehalte. Dit is dus een discrepantie. Bovendien heeft de glazen liner een veel groter intern glazen oppervlak waardoor grotere verliezen verwacht zouden worden. Vanuit een test waarbij het aanzuigdebiet na de sonde werd verhoogd van 4 naar 7 l/min werden geen hogere HF-verliezen bij PTFE-filters gedetecteerd.

Een te lage temperatuur van sonde/filter leidt tot HF-verliezen bij 0,6% water in de gasstroom: 8% verlies bij afkoeling van 150°C → 25°C (filterhuis)/35°C (liner). De vereiste om sonde en filter steeds tot 20°C boven het dauwpunt te verwarmen is onvoldoende bij lage afgastemperaturen; een temperatuur van sonde/filter(huis) op 150°C vermijdt verliezen bij lage temperatuur.

HF-terugvinding (%) in functie van het materiaal van de wasfles, herhaling met een groot aantal metingen bij identieke condities in de gegenereerde gasstroom

Tijdens de initiële test in 2024 om de invloed van het materiaal van de wasflessen, de invloed van de HF-concentratie en het waterdampgehalte van de gasstroom na te gaan, werden alle testen die werden uitgevoerd met resp. PFA wasflessen of met alle types van volledig glazen wasflessen (oud en huidig type) samengenomen ongeacht een eventueel ander waterdampgehalte of een andere HF-concentratie in de gasstroom, dit om een voldoende aantal meetwaarden te hebben voor verdere statistische verwerking.

De test om de invloed van het materiaal van wasflessen op de HF-terugvinding na te gaan werd daarom herhaald met een groot aantal metingen (12 per type wasfles) en bij identieke omstandigheden. Met wasflessen volledig uit PFA of glazen wasflessen met een insteekstuk volledig uit PTFE wordt een goede gemiddelde HF-terugvinding van resp. 97% en 96% bekomen, bij het gebruik van wasflessen volledig uit glas ligt de HF-terugvinding lager nl. gemiddeld 86%.

Vanuit statistische analyse blijkt op een betrouwbaarheidsniveau van 99,7 % een significant verschil te bestaan tussen de HF-terugvinding (%) bij het gebruik van volledig glazen wasflessen ten opzichte van PFA wasflessen/glazen wasflessen met insteekstuk volledig uit PTFE. Het verschil bedraagt ongeveer 10%, wat vergelijkbaar is met het gemiddelde tekort dat bij ringtesten wordt waargenomen ten opzichte van de referentiewaarde.

Er is geen statistisch verschil tussen de HF-terugvinding (%) bij het gebruik van PFA wasflessen en de HF-terugvinding (%) bij het gebruik van glazen wasflessen met insteekstuk volledig uit PTFE. Dit bevestigt de eerdere resultaten waarbij grote verliezen in het glazen insteekstuk plaatsvinden.

LITERATUURLIJST

prEN 17340: 2018 (in 2020 finaal als Technische Specificatie CEN/TS 17340)
Stationary source emissions - Determination of mass concentration of fluorinated compounds expressed as HF -Standard reference method

VITO-rapport 2005/MIM/R/106, augustus 2005
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

VITO-rapport 2006/MIM/R/132, september 2006
Voorbereiding HF-ringtest: validatie van een vloeistofgeneratiesysteem voor gasvormig HF en test van de HF-gasverdeelleiding – Resultaten validatietesten juni en september 2006
W. swaans, E. damen, R. De Fré, G. Otten

VITO-rapport 2024/HEALTH/R/3171, februari 2024
Eindrapport validatie ringleidingen VITO-TEH
M. Spruyt, R. Brabers, F. Maes, D. Poelmans, G. Lenaers

BIJLAGE A: VRAGENLIJST HF-ONDERZOEK

Rapportageformulier LABS2018-6bis: Ter beschikking stellen van dubbelstalen bij de ringtest voor bemonstering en analyse van gasvormig HF

Bemonstering	Staalname 1	Staalname 2	Staalname 3
Aanzuigdebiet (l/min)			
Aanzuigvolume (Nm ³)			
Aantal wasflessen			
Type wasflessen (gelieve het volume van een wasfles en het type bv met frit/insteekstuk, ...) te vermelden			
Type absorptievloeistof			
Spoelen na de bemonstering gebeurt met (NaOH 0,1 N, water, ...)			

	Wasfles	Wasfles	Wasfles	Wasfles	Wasfles	Wasfles	Wasfles	Wasfles	Wasfles
									
Hoeveelheid absorptievloeistof in de wasfles (geschat) in ml									
Totaal (exact) gewicht of volume van de absorptievloeistof *	g/ml	g/ml	g/ml	g/ml	g/ml	g/ml	g/ml	g/ml	g/ml

Resultaten									
Codering stalen									
Analyseresultaat in mg fluoride/l									
Analyseresultaat in mg fluoride/l blanco									

Analyse	
Toegepaste analysemethode (ionchromatografie, ionselectieve elektrode, doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie, ...)	
Referentie eigen procedure	
Bij gebruik van meerdere wasflessen: afzonderlijke analyse?	
Rapportteergrens analyse (mg fluoride/l)	
Bepalingsgrens analyse (mg fluoride/l)	
Meetbereik analyse	
Frequentie aanmaak kalibratiecurve analyse (bereiding nieuwe kalibratiestandaarden)	
Frequentie meting kalibratiecurve analyse (dagelijks, ...)	
Standaarden kalibratiecurve aangemaakt in (NaOH 0,1 N, water, ...)	
Controlestandaard(en) aangemaakt in	
Niveau controlestandaard(en)	
Worden de stalen standaard verdund of niet?	
Overige toegepaste voorbehandeling (bv filtratie over een cartridge)	
Eventuele verdunning van de stalen uitgevoerd met (water, ...)	
Verdunningsfactor	
* hoeveelheid na bemonstering, spoelen en eventueel aanlengen indien dit tot de procedure behoort: bv indien men gebruik maakt van ongeveer 50 ml absorptievloeistof per wasfles die na de bemonstering+ het spoelen in het labo standaard tot 100 ml wordt aangelengd, dan vermeldt men hier '100ml', indien men de absorptievloeistof na bemonstering en spoelen standaard weegt en daarmee rekent, dan vermeldt men hier de gewichten van de al dan niet samengevoegde wasflessen. Indien bv gebruik gemaakt wordt van 3 wasflessen waarvan de eerste twee en de laatste afzonderlijk geanalyseerd worden, gelieve dan bovenaan wasfles '1+2' en wasfles '3' in te vullen; indien alle 3 wasflessen samengevoegd worden, vul dan wasfles '1+2+3' bovenaan in	

BIJLAGE B: SAMENVATTING VAN DE RESULTATEN VAN DE HF-VRAGENLIJST

Bijlage B: Samenvatting van de resultaten van de HF-vragenlijst

nummer labo	Toegepaste analysemethode	Bij gebruik van meerdere WF aparte analyse?	RG analyse (mg F/l)	BG analyse (mg F/l)	Meetbereik analyse
579	doorstroomanalyse met spectrofotometrische detectie	neen	0,2 mg F/l	0,03 mg F/l	0,2-1 mg F/l
295	IC (KOH-eluens)	ja	0,073 mg F/l	0,073 mg F/l	0,073 - 50 mg F/l
904	IC	ja	-	0,5 mg F/l	0,5 à 4,0 mg F/l
644	IC	ja	0,009 mg F/l (LOD=0,003)	0,009 mg F/l (LOD=0,003)	0,1-5 mg F/l
744	ISE	normale procedure is WF1+2 en WF3 als doorslagbepaling. Bij de ringtest werden de 3 WF apart geanalyseerd	0,05 mg F/l	0,05 mg F/l	5 mg F/l
339	ISE	ja, mits de stalen niet samengevoegd worden door de monsternemer. Het lab analyseert het aantal recipiënten.	0,1 mg F/l	0,03 mg F/l	onbeperkt mits verdunning
591	ISE	iedere WF werd afzonderlijk geanalyseerd	0,2 mg F/l	0,2 mg F/l	0,2 -10 mg F/l
509	ISE	ja	0,2 mg F/l	0,1 mg F/l	10000 µg/l
446	ISE	ja	0,02 mg F/l	0,02 mg F/l	0,02-10 mg F/l
936	ISE	ja	< 0,02 mg F/l	< 0,02 mg F/l	0,02-20 mg F/l
689	ISE	ja, altijd	0,03 mg F/l	0,03 mg F/l	0,19-1,9 mg F/l (lager met std additie, hoger door verdunning)
223	ISE	ja	< 0,1 mg/l HF	LOQ: 0,1 mg F/l; LOD: 0,05 mg F/l	0,1-3,00 mg F/l

nummer labo	Frequentie aanmaak kalibratie-curve (bereiding nieuwe kalibratiestd)	Frequentie meting kalibratiecurve analyse	std kalibratiecurve aangemaakt in	controle std aangemaakt in	Niveau controlestandaard(en)
579	dagelijks	dagelijks	0,1 N NaOH	0,1 N NaOH	0,5 mg F/l
295	1x/jaar	1x/maand	water	0,05 N NaOH	1 mg F/l
904	1x/jaar en meer indien noodzakelijk	bij elke analyse	gedemineraliseerd water	gedemineraliseerd water	0,5 mg F/l
644	jaarlijks	1 controlestandaard per meetreeks; curve jaarlijks	Milli-Q water	Milli-Q water	2,5 mg F/l
744	binnen de houdbaarheidstermijn van 1 maand van de kalibratie-oplossingen	meetdagelijks	water (gelijkwaardigheid met 0,1 N NaOH werd aangetoond)	water (gelijkwaardigheid met 0,1 N NaOH werd aangetoond)	0,5 mg F/l
339	dagelijks indien analyse	dagelijks indien analyse	0,1 N NaOH +50% TISAB	0,1 N NaOH +50% TISAB	0,1 tot 5 mg F/l
591	bij iedere meetreeks	bij iedere meetreeks	water	0,1 N NaOH	5 mg F/l
509	elke meetreeks	elke meetreeks	0,1 N NaOH	0,1 N NaOH	0,2 mg F/l en 2,5 mg F/l
446	dagelijks	dagelijks	water	water	1 mg F/l
936	Bij elke batch stalen op de dag van de analyses	Bij elke batch stalen op de dag van de analyses	0,1 N NaOH	0,1 N NaOH	5,29 mg F/l
689	maandelijks	dagelijks (bij aanbieden stalen)	water	water	0,8 mg F/l
223	wekelijks	dagelijks	0,1 N NaOH	0,1 N NaOH	0,1-0,2-0,5-1,00-2,00-3,00 mg F/l

Bijlage B: Samenvatting van de resultaten van de HF-vragenlijst

nummer labo	worden de stalen standaard verdund of niet	Overige toegepaste voorbehandeling	Eventuele verdunning van de stalen uitgevoerd met	Verdunningsfactor
579	indien de waarden buiten het kalibratiegebied vallen	geen	0,1 N NaOH	2 of 5x
295	ja	nee	water	wasfles 1: 5x wasfles 2: 2,5x
904	ja	filtratie indien nodig	0,1 M NaOH	10x
644	ja	filtratie over IC-H cartridge 0,45 µm	milli-Q water	2,5
744	binnen meetbereik tot 5 mg F/l wordt er niet verdund, daarbuiten wordt zover verdund zodat deze weer binnen meetbereik valt	neen	verdunning met water indien van toepassing	WF1 van meting 1: 2x De rest werd onverdund gemeten
339	2x met TISAB	geen	water	standaard 2x met TISAB, indien meer vereist (buiten curve) eerst met water, vervolgens 2x met TISAB
591	geen verdunning	geen	geen extra verdunning	-
509	ja, op pH gebracht, 2x verdund	neen	neen	2
446	ja	nee	nee	nee
936	wanneer buiten range	geen	0,1 N NaOH	2
689	normaliter rechtstreekse meting (verdunning enkel bij hoge waarden, procesgassen)	geen	water	tot VF 10 indien nodig
223	wanneer buiten de kalibratierange; 1 staal werd verdund	geen	0,1 N NaOH	2

Nummer labo	Aanzuigdebiet (l/min)	Aantal WF	Type WF	absorptievloeistof	naspoeien met	hoeveelheid abs vloeistof per WF		
						WF1	WF2	WF3
579	4,3	2	glas, insteekstuk zonder frit	NaOH 0,1 N	NaOH 0,1 N	75 ml	75 ml	
295	5	2	500 ml met frit	NaOH 0,05 N	water	100 ml	100 ml	
904	4,2-4,1-2,4 (laatste stap)	2	wasfles met frit 100 ml	NaOH 0,1 N	water	50 ml	50 ml	
644	3	2	insteek	NaOH 0,1 N	milli Q water	100 ml	100 ml	
744	4 l/min ongeveer	3	350 ml insteekstuk met vernauwing en verdeelplaat	NaOH 0,1 N	water	125 ml	125 ml	125 ml
339	3,4 à 3,7	2	glazen wasfles met impinger en frit in teflon	NaOH 0,1 N	water	150 ml (WF1+2)	150 ml (WF1+2)	
591	4,7 à 5,4	2	volume 180 ml, zonder frit	NaOH 0,1 N	NaOH 0,1 N	120 ml	120 ml	
509	2,3 à 2,6	2	wasfles met frit 100 ml	NaOH 0,1 N	NaOH 0,1 N	50 ml	50 ml	
446	1,4-1,5	3	60 ml, geen frit	NaOH 0,1 N	NaOH 0,1 N	30 ml	30 ml	15 ml
936	1,8	2	100 ml met borrelbuis zonder frit	NaOH 0,1 N	NaOH 0,1 N	100 ml	100 ml	
689	2,3	3	400 ml, insteekstuk boro-si glas	NaOH 0,1 N	milli Q water	50 ml	50 ml	50 ml
223	1,4-1,5	2	100 ml met frit	NaOH 0,1 N	NaOH 0,1 N	100 ml	100 ml	

BIJLAGE C: MEETONZEKERHEID ANALYSEMETHODEN

Meetonzekerheid SKALAR, IC en ISE														
SKALAR					IC					ISE				
Meetonzekerheid 13 %					Meetonzekerheid 8,1 %					Meetonzekerheid 9,5 %				
CV _R uit duplo analyses					CV _R uit duplo analyses					CV _R uit duplo analyses				
monster (nr.)	identificatie	Meting 1 mg/l	Meting 2 mg/l	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{gem}$	monster (nr.)	identificatie	Meting 1 mg/l	Meting 2 mg/l	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{gem}$	monster (nr.)	identificatie	Meting 1 mg/l	Meting 2 mg/l	$(X_{i,1}-X_{i,2})/X_{gem}$
1		3,13	3,05	0,03	1		3,1	3,02	0,03	1		3,08	3,05	0,01
2		3,63	3,69	-0,02	2		1,08	1,07	0,01	2		1,10	1,07	0,03
3		9,03	10,4	-0,14	3		0,94	0,94	0,00	3		1,00	0,93	0,07
4		4,7	5,11	-0,08	4		3,32	3,32	0,00	4		3,26	3,35	-0,03
5		2,45	2,55	-0,04	5		1,22	1,25	-0,02	5		1,30	1,25	0,04
6		0,65	0,72	-0,10	6		1,18	1,21	-0,03	6		1,23	1,2	0,02
7		1,66	1,75	-0,05	7		3,83	3,85	-0,01	7		3,91	3,83	0,02
8		3,15	3,46	-0,09	8		8,79	10,1	-0,14	8		10,10	10,2	-0,01
9		4,88	5,49	-0,12	9		2,53	2,5	0,01	9		2,70	2,6	0,04
10		1,1	1,13	-0,03	10		1,37	1,38	-0,01	10		1,38	1,34	0,03
11				-	11		1,85	1,74	0,06	11		5,24	5,1	0,03
12				-	12		5,17	5,16	0,00	12		2,96	2,9	0,02
13				-	13		0,66	0,63	0,05	13		0,77	0,64	0,18
14				-	14				-	14		1,89	1,83	0,03
15				-	15				-	15		5,25	5,35	-0,02
16				-	16				-	16				-
17				-	17				-	17				-
18				-	18				-	18				-
CV _R 5,74 %					CV _R 3,24 %					CV _R 4,02 %				
BIAS					BIAS					BIAS				
	QC	Bias				QC	Bias				QC	Bias		
	0,435	-14,9				0,407	1,8				1,532	2,1		
	0,502	0,4				0,404	1,1				1,581	5,1		
	0,494	-1,2				0,406	1,6				1,487	-0,9		
	0,504	0,8				0,404	1,0				1,464	-2,5		
	0,507	1,4				0,411	2,7				1,538	2,5		
	0,466	-7,3				0,412	2,9				1,544	2,8		
	0,523	4,4				0,413	3,1				1,538	2,5		
	0,503	0,6				0,403	0,8				1,502	0,2		
	0,549	8,9				0,401	0,2				1,496	-0,3		
	0,517	3,3				0,4017	0,4							
	0,523	4,4												
	0,534	6,4												
	0,519	3,7												
	0,532	6,0												
	0,505	1,0												
	0,537	6,9												
Bias % 1,5 %					Bias % 1,6 %					Bias % 1,3 %				
u(bias) in % 1,5 %					u(bias) in % 0,3 %					u(bias) in % 0,8 %				

BIJLAGE D: INVLOED VAN HET MATERIAAL VAN DE WASFLESSEN OP DE HF-TERUGVINDING (RESULTATEN FINALE TEST 06/2024)

Staalnummer	Type Wasfles	mg HF/Nm ³ dr meting	mg HF/Nm ³ dr Generatie	% t.o.v. generatie
24LU1100	Glas	12,64	14,99	84,3
24LU1103	Glas	12,99	14,99	86,6
24LU1106	Glas	12,82	14,99	85,6
24LU1109	Glas	12,64	14,99	84,3
24LU1112	Glas	12,78	15,03	85,1
24LU1115	Glas	12,89	15,03	85,7
24LU1118	Glas	13,31	15,03	88,6
24LU1121	Glas	12,94	15,03	86,1
24LU1124	Glas	12,89	15,03	85,8
24LU1127	Glas	12,64	15,03	84,1
24LU1130	Glas	12,75	14,96	85,3
24LU1133	Glas	12,78	14,96	85,4
			gem	85,6
			stdev	1,2
			%rsd	1,4
			aantal waarden	12

Staalnummer	Type Wasfles	mg HF/Nm ³ dr meting	mg HF/Nm ³ dr Generatie	% t.o.v. generatie
24LU1101	PFA	14,54	14,99	97,0
24LU1104	PFA	14,53	14,99	96,9
24LU1107	PFA	14,67	14,99	97,8
24LU1110	PFA	14,69	14,99	98,0
24LU1113	PFA	14,41	15,03	95,9
24LU1116	PFA	14,53	15,03	96,7
24LU1119	PFA	14,61	15,03	97,2
24LU1122	PFA	14,75	15,03	98,2
24LU1125	PFA	14,41	15,03	95,9
24LU1128	PFA	14,59	15,03	97,1
24LU1131	PFA	14,32	14,96	95,7
24LU1134	PFA	14,56	14,96	97,3
			gem	97,0
			stdev	0,8
			%rsd	0,8
			aantal waarden	12

Staalnummer	Type Wasfles	mg HF/Nm ³ dr meting	mg HF/Nm ³ dr Generatie	% t.o.v. generatie
24LU1102	WF + PTFE insteekstuk	14,36	14,99	95,8
24LU1105	WF + PTFE insteekstuk	14,58	14,99	97,3
24LU1108	WF + PTFE insteekstuk	14,61	14,99	97,5
24LU1111	WF + PTFE insteekstuk	14,59	14,99	97,4
24LU1114	WF + PTFE insteekstuk	14,33	15,03	95,3
24LU1117	WF + PTFE insteekstuk	14,49	15,03	96,4
24LU1120	WF + PTFE insteekstuk	14,27	15,03	95,0
24LU1123	WF + PTFE insteekstuk	14,64	15,03	97,4
24LU1126	WF + PTFE insteekstuk	14,41	15,03	95,9
24LU1129	WF + PTFE insteekstuk	14,37	15,03	95,6
24LU1132	WF + PTFE insteekstuk	14,36	14,96	96,0
24LU1135	WF + PTFE insteekstuk	14,49	14,96	96,9
			gem	96,4
			stdev	0,9
			%rsd	0,9
			aantal waarden	12