

De HF ringtest en zijn afwijkende resultaten: EUREKA!

M.m.v. R. Brabers, W. Swaans, W. Aerts, B. Baeyens, C. Vanhoof, A. Cluyts, M. Spruyt

Guido Lenaers

Probleemstelling en doel onderzoek

- De laboratoria lucht scoren beduidend minder goed op de ringtest gasvormig HF dan op vergelijkbare ringtesten met gebruik van dezelfde generatie-infrastructuur bv HCl
- Gemiddelde afwijking van de labo's ten opzichte van de referentiewaarden over de verschillende ringtesten van 2010 t.e.m. 2022 bedraagt **(-10 ± 3)%** waarbij de referentiewaarde = aanmaakwaarde



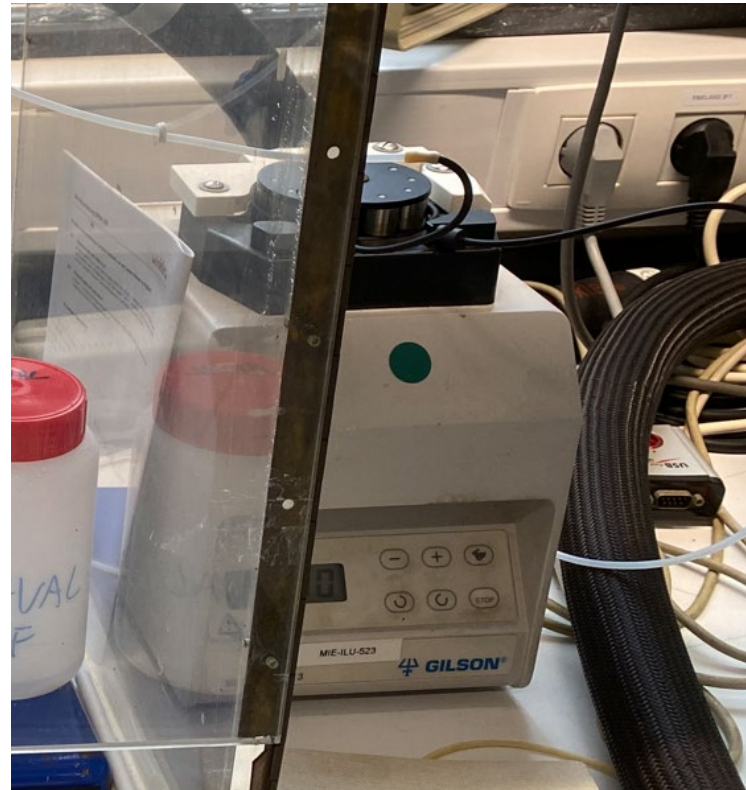
Verder onderzoek naar mogelijke oorzaken werd uitgevoerd volgend op het Analysedeel en het Generatiedeel; beide zonder afdoende verklaring

Inhoud

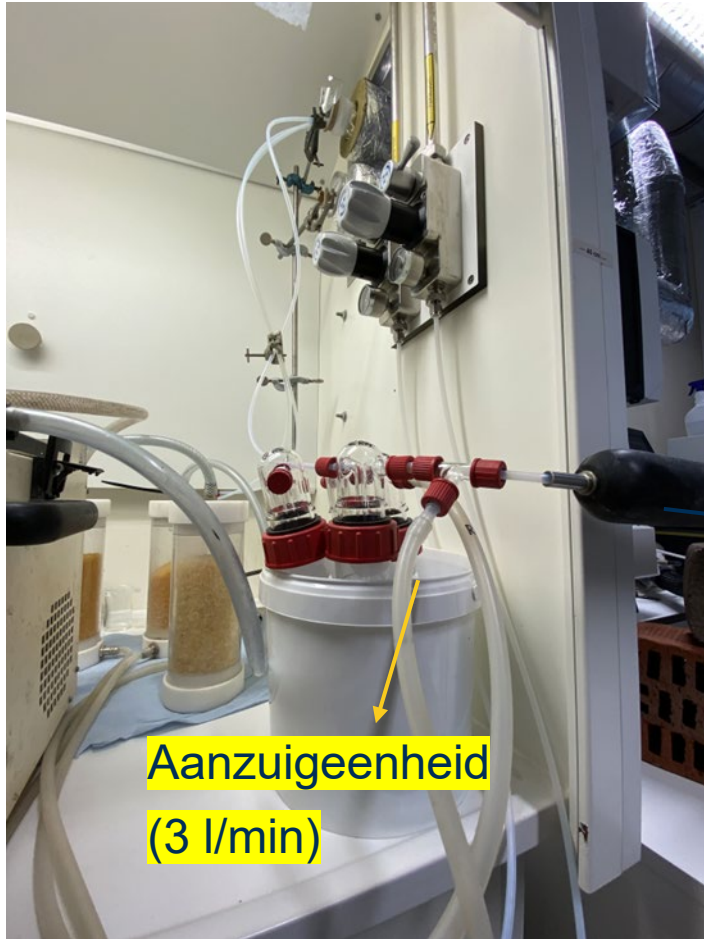
1. Aantal bijkomende testen van het HF-generatiesysteem
2. Doorbraak/HF-verliezen met **FTIR** bij verschillende types van wasflessen/absorptievloeistoffen en na een glazen insteekstuk wasfles
3. **Natchemische monsternemingen** met verschillende types van wasflessen/absorptievloeistoffen en bij generatie volledig in N₂ versus in lucht
4. **FTIR**-metingen na een speciaal geconstrueerde wasfles om HF-verliezen door reactie met glas te onderzoeken
5. **FTIR**-metingen na een verwarmde sonde: leeg en met verschillende types filters
6. **Natchemische monsternemingen** : HF-terugvinding in functie van het materiaal van de wasflessen, het watergehalte, de HF-concentratie

1 Aantal voorafgaande testen van het HF-generatiesysteem

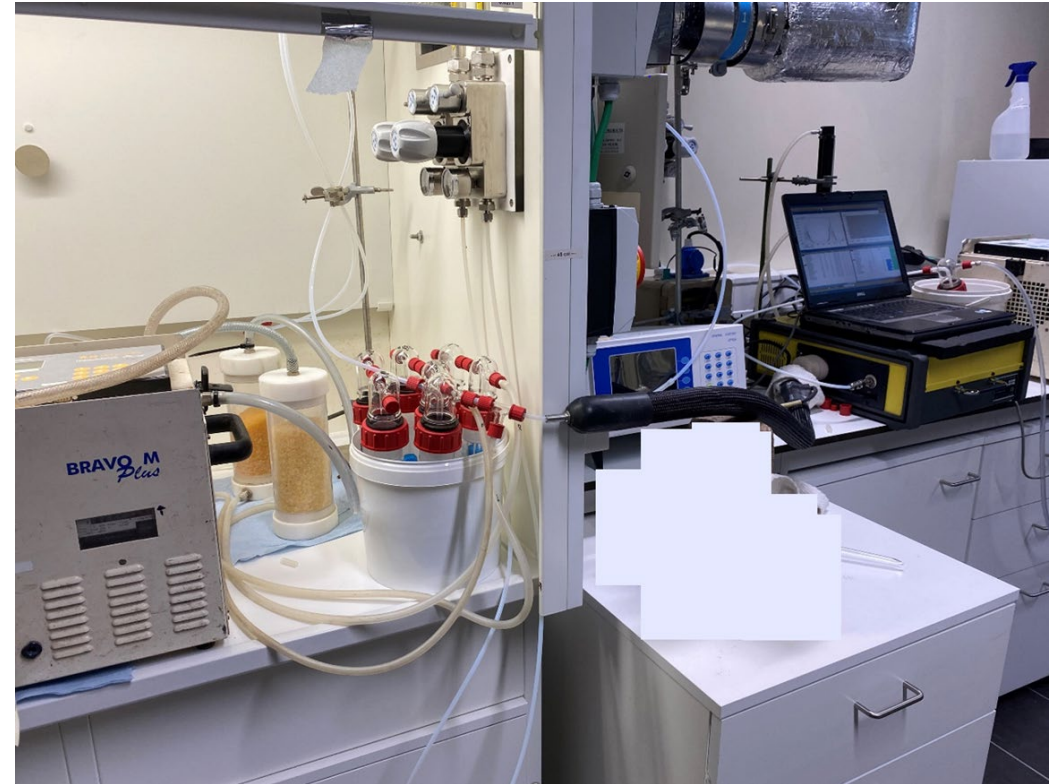
- Geen verlies van HF in de iso-versinic (zwarte) leiding van de vloeistof(slangen)pomp
- Kleine spreidingen op de verhouding HF FTIR/generatie over de \neq dagen
- Geen HF vrijgesteld bij verhoging temperatuur gasverdeelleiding van 50 naar 75°C (FTIR-conc < 0,1 ppm)



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



FTIR
(1 l/min)



Meting van HF met FTIR na een wasfles

HF FTIR meting na verschillende types wasflessen/absorptievloeistoffen

Testen 21/11/2023	ppm HF generatie	ppm HF meting FTIR	Plaats meting met FTIR
09:35	17,1	16,0	in gasverdeelleiding
11:54	17,1	<0,1	na 1 glazen wasfles met 0,1 N NaOH normaal insteekstuk
12:24	17,1	<0,1	na 1 glazen wasfles met 0,1 N NaOH dieper insteekstuk
12:56	17,1	<0,1	na 1 glazen wasfles met 0,1 N NaOH minder diep insteekstuk
13:27	17,1	<0,1	na 1 glazen wasfles met 0,1 N NaOH frit
13:59	17,1	<0,1	na 1 glazen wasfles met milli-Q water normaal insteekstuk
14:30	17,1	<0,1	na 1 WF met 0,1 N KOH normaal insteekstuk
15:13-15:43	17,1	15,9	In gasverdeelleiding

HF FTIR meting na verschillende types wasflessen/absorptievloeistoffen



Insteekstukken van wasflessen met
verschillende afstand tot de bodem

HF FTIR meting na een lege glazen wasfles of insteekstuk

Plaats meting met FTIR	% HF tov generatie
In gasverdeelleiding	94 ± 3
Na onverwarmde PTFE leiding naar de WF	92 ± 3
Na gekoelde glazen WF (geen frit), leeg, 4 l/min	13 ± 4
Na ongekoelde glazen WF (geen frit), leeg, 4 l/min	16
Na glazen insteekstuk WF*, gekoeld, 4 l/min	13
Na glazen insteekstuk WF*, ongekoeld, 1 l/min	22
Na glazen insteekstuk WF*, ongekoeld, 4 l/min	38 ± 2
Na glazen insteekstuk WF*, ongekoeld, 8 l/min	49
Na glazen insteekstuk WF*, verwarmd, 4 l/min	105 (begin test)** 88 (eind test)



* Zie foto rechts ongekoeld= omgevingstemperatuur

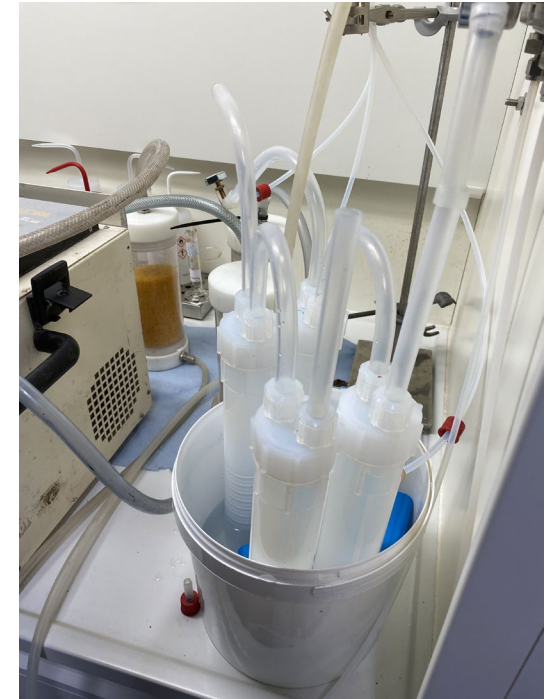
** verhitting met heteluchtblazer; in het begin kwam er vermoedelijk nog HF van de vorige testen af

2 Doorbraak/HF-verliezen bij verschillende types van wasflessen/absorptievloeistoffen en na insteekstuk van wasfles - **Conclusies**

- Nergens HF-doorbraak vastgesteld na 1 glazen wasfles
- Geen significant \neq tussen HF meting in gasverdeelleiding tov HF meting na niet verwarmde PTFE-leiding
- Na glazen insteekstuk gekoeld of op kamertemperatuur: veel lagere HF-concentratie nl. resp. slechts 13% en 38% van de gegenereerde concentratie; bij verhitten van het insteekstuk stijgt de HF-concentratie tot 88%
- Vanuit analyse van spoelsel van het insteekstuk blijkt een fractie van de hoeveelheid verloren gegaan HF terug te worden gerecupereerd.

3 Natchemische monsternemingen met verschillende types wasflessen/absorptievloeistoffen en bij generatie in N₂ versus in lucht

- Nagaan of HF-verliezen in reactie van HF met de absorptievloeistof zitten
- Parallele bemonsteringen met 3 treinen met resp. milli Q water, 0,1 N NaOH of 0,1 N KOH als absorptievloeistof
- Naast glas eveneens bemonsteringen in PTFE ('Polytetrafluorethyleen') wasflessen



3 Natchemische monsternemingen met verschillende types wasflessen/absorptievloeistoffen en bij generatie in N₂ versus in lucht

HF-terugvinding t.o.v. de generatiewaarde ifv de absorptievloeistof (glazen wasfles, geen frit)

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

HF-terugvinding t.o.v. de generatiewaarde ifv type insteekstuk van glazen wasfles (0,1 N NaOH)

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

3 Natchemische monsternemingen met verschillende types wasflessen/absorptievloeistoffen en bij generatie in N₂ versus in lucht

HF-terugvinding t.o.v. de generatiewaarde ifv het materiaal van de wasflessen (0,1 N NaOH)

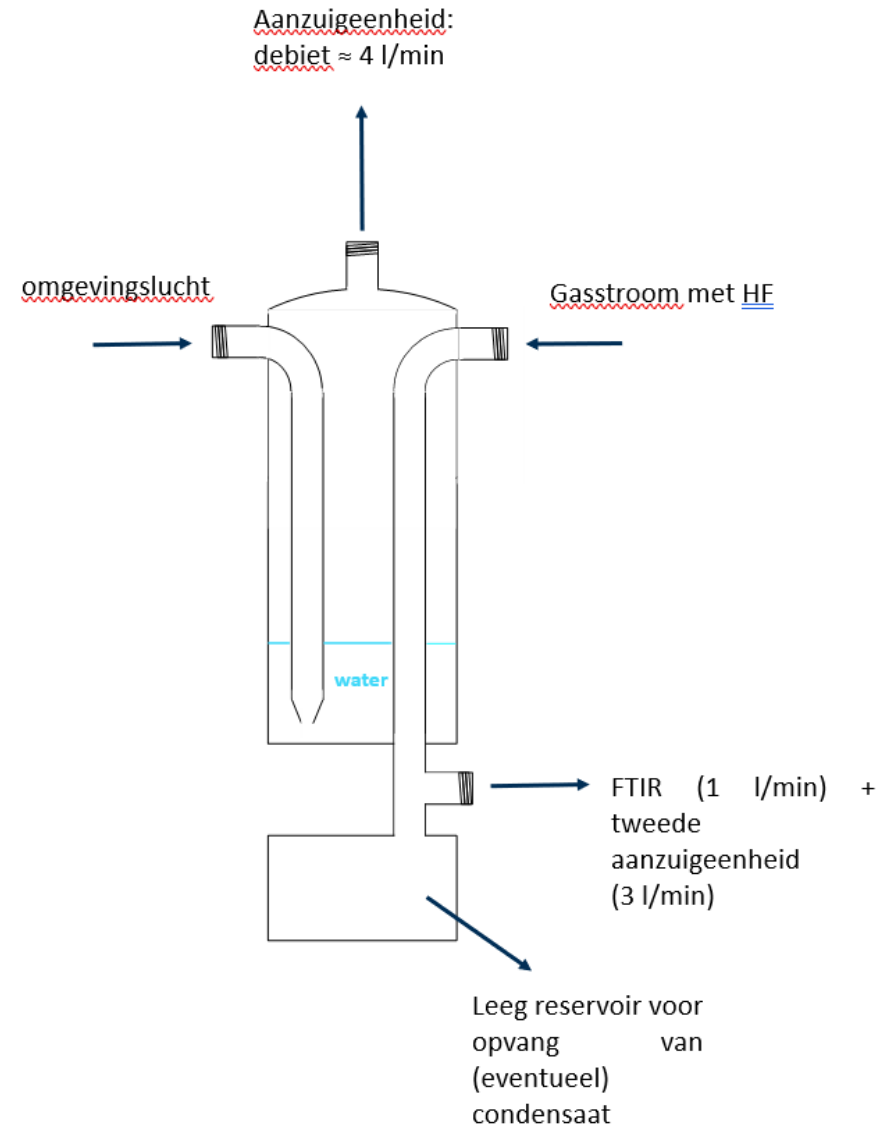
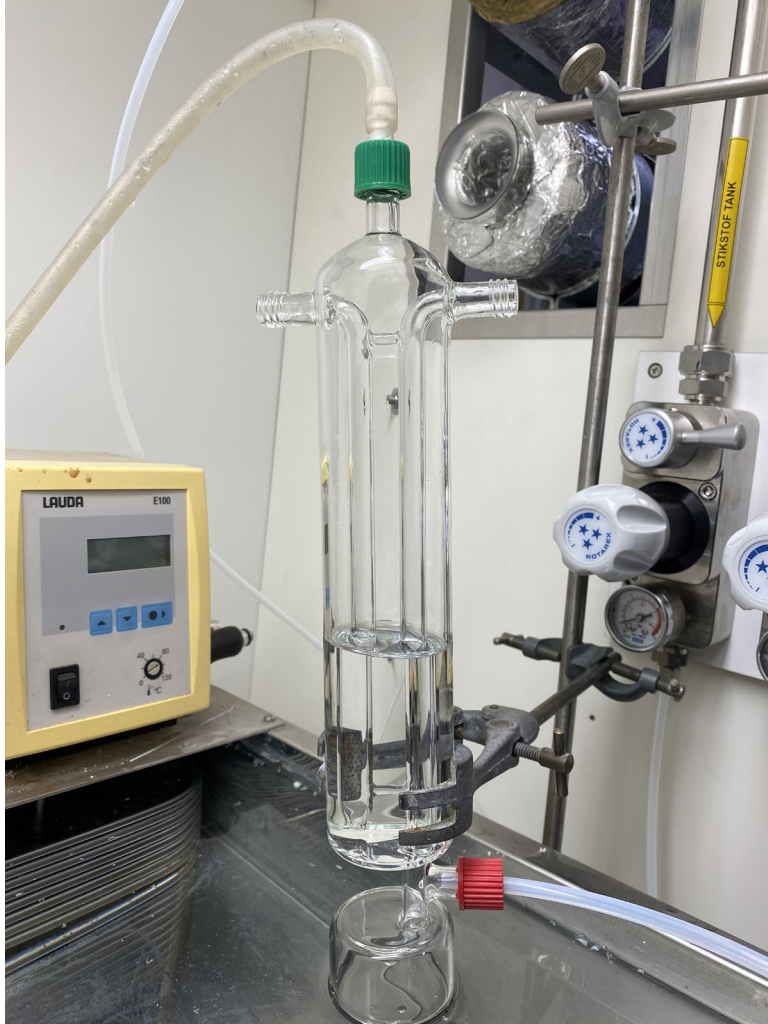
Absorptie-vloeistof	% HF-terugvinding met natchemie t.o.v. de gegenereerde HF-concentratie
Glas (alle types insteekstuk)	87 ± 1
PTFE, met insteekstuk met vernauwing	98 ± 1
PTFE, met open insteekstuk	91



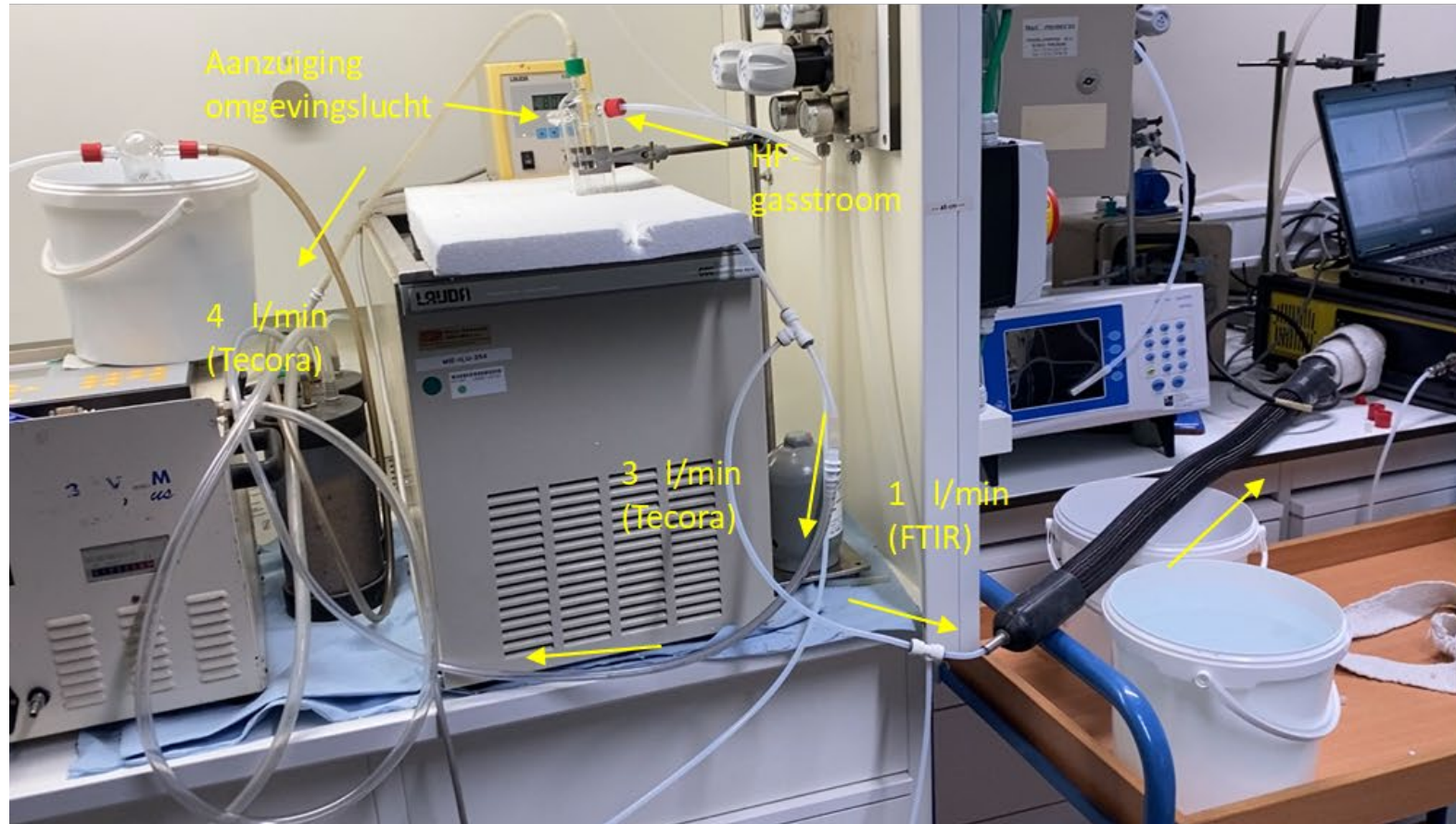
3 Natchemische monsternemingen met verschillende types wasflessen/absorptievloeistoffen en bij generatie in N₂ versus in lucht- **Conclusies**

- De HF-terugvindingen bij gebruik van glazen wasflessen liggen allemaal te laag (13 à 15%)
- Geen aantoonbaar verschil tussen de gemiddelde HF-terugvinding bij bemonsteringen met 0,1 N NaOH, 0,1 N KOH en water als absorptievloeistof; tijdens deze testen is enkel gasvormig HF in de gasstroom aanwezig.
- De terugvinding bij de bemonsteringen met PTFE wasflessen is duidelijk hoger dan met glazen wasflessen. Bij initiële validatie van de HF-ringtest werden nochtans goede HF-terugvindingen met glazen wasflessen bekomen.
- In het verleden werden eveneens goede terugvindingen met glazen wasflessen tijdens de ringtest bekomen, zowel door VITO als door sommige labo's. Bij ringtesten 2022-2023 heeft VITO echter lagere terugvindingen rond 90%.

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



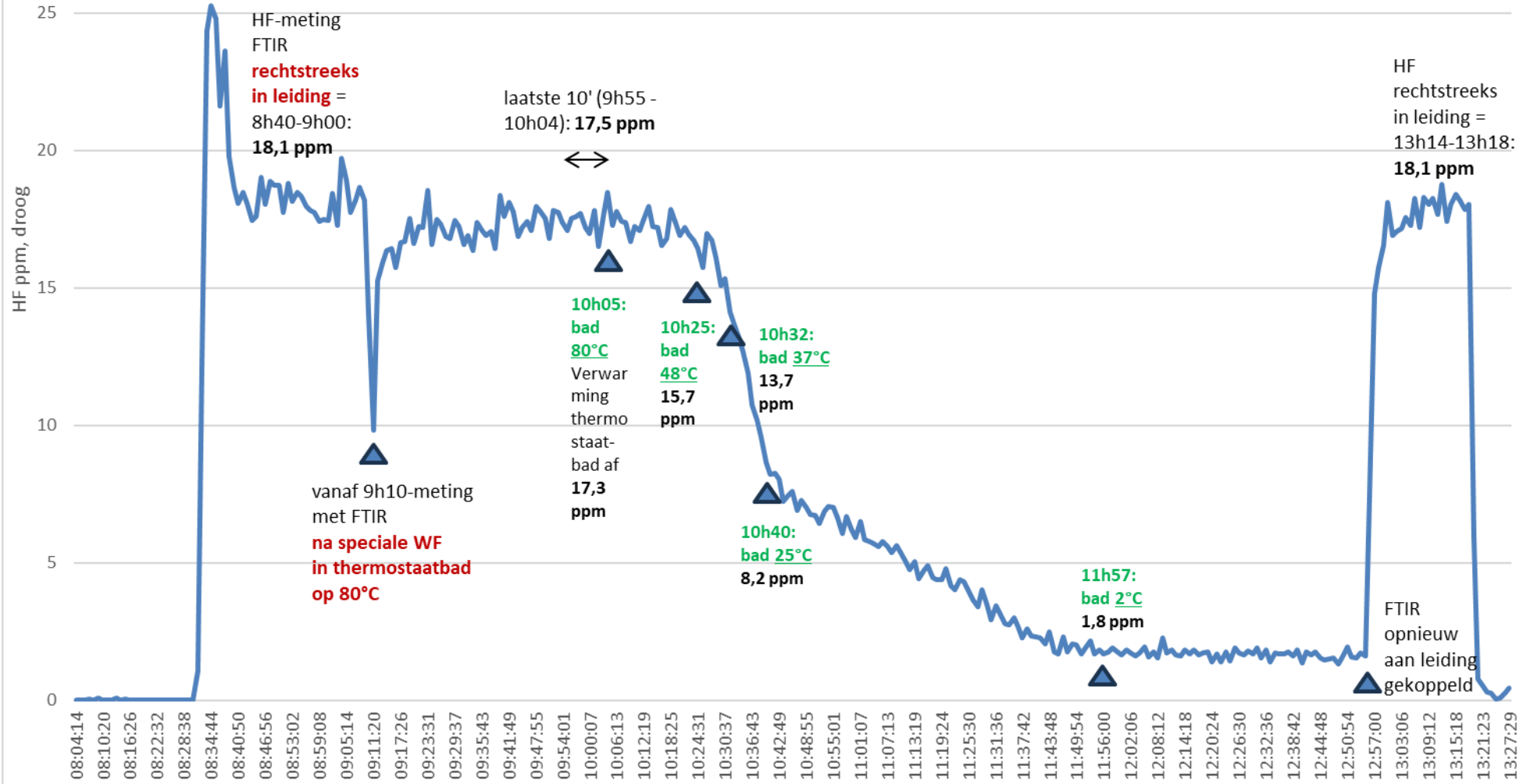
4 FTIR-metingen na een speciaal geconstrueerde wasfles om HF-verliezen door reactie met glas te onderzoeken



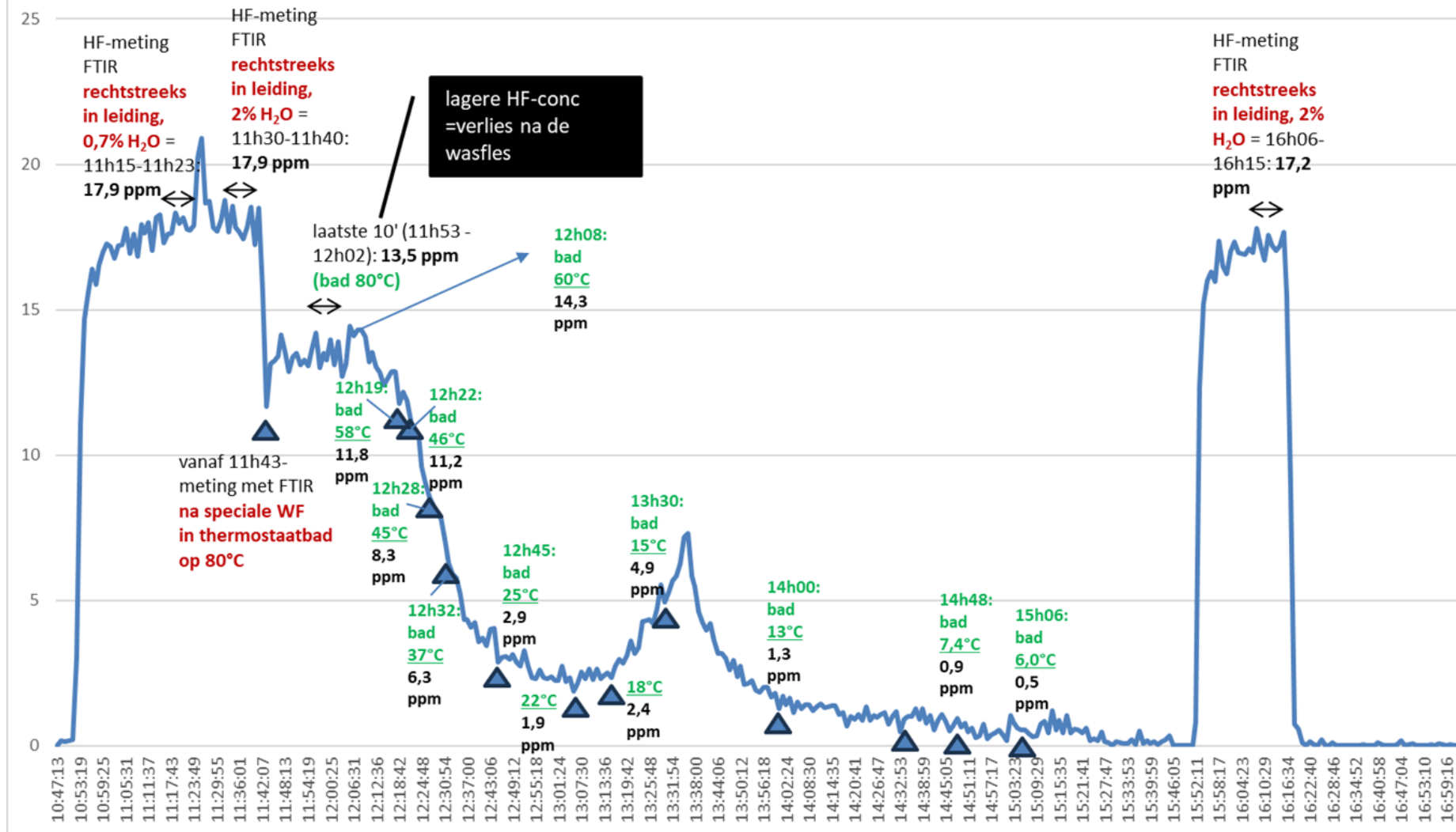
4 FTIR-metingen na een speciaal geconstrueerde wasfles om HF-verliezen door reactie met glas te onderzoeken

- Doel: simulatie van HF-verliezen in een glazen insteekstuk tijdens bemonstering
- Speciale wasfles opgesteld in een thermostaatbad
- Bij start van iedere test wordt het bad ingesteld op 80°C, vervolgens uitschakelen verwarming + toevoeging koelelementen
- Test bij resp. 0,7% en 2% H₂O in de gasstroom

HF test 12/3/2024:
meting HF met FTIR na een speciale wasfles in een warmwaterbad geplaatst
0,7% H₂O in de gasroom



HF test 13/3/2024:
meting HF met FTIR na een speciale wasfles in een warmwaterbad geplaatst
2% H₂O in de gasroom

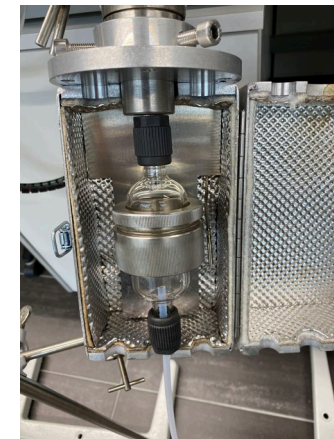
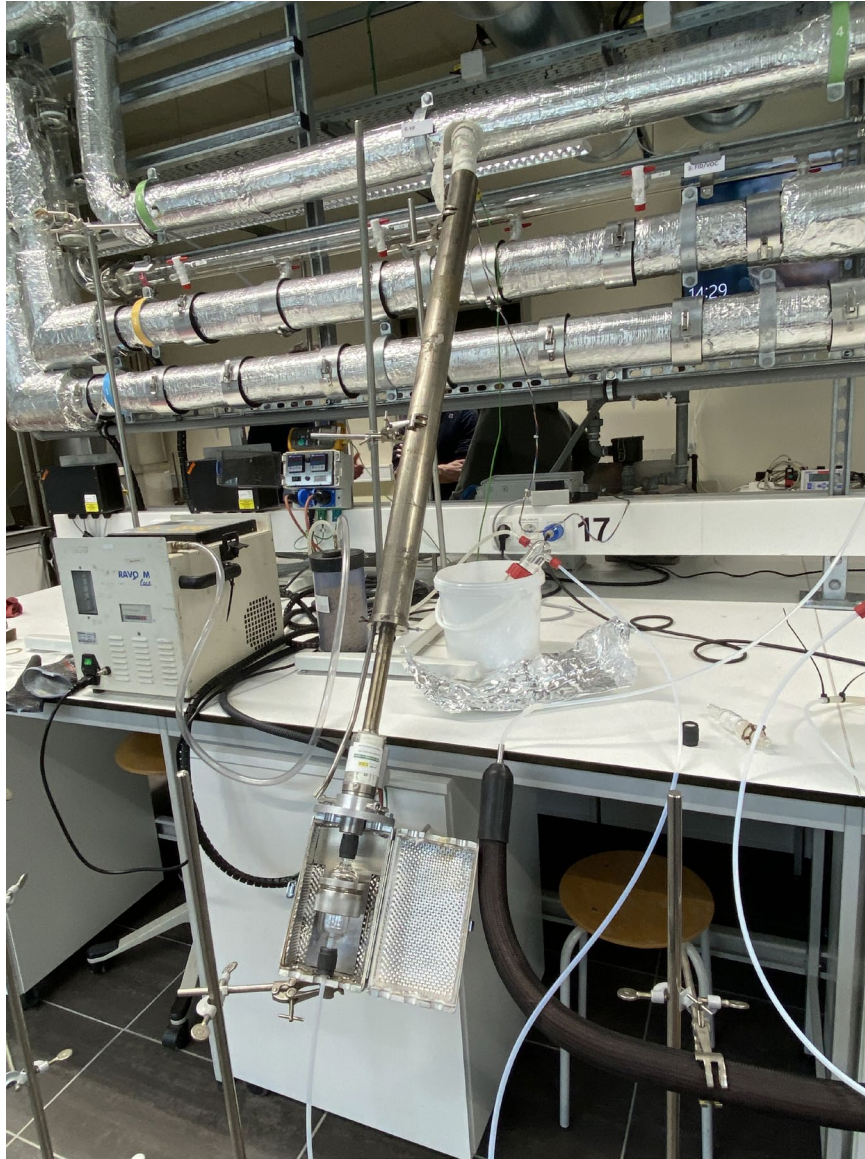


4 FTIR-metingen na een speciaal geconstrueerde wasfles om HF-verliezen door reactie met glas te onderzoeken

Conclusies

- Hoe hoger het vochtgehalte, hoe meer verlies van HF al van het begin bij 80°C met FTIR gemeten wordt:
 - 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%);
- HF-verliezen treden op nog voor het dauwpunt bereikt is en er dus nog geen condensatie kan zijn
- Bij afkoeling neemt het HF-verlies toe

5 FTIR-metingen na een verwarmde sonde: leeg of met verschillende types filters



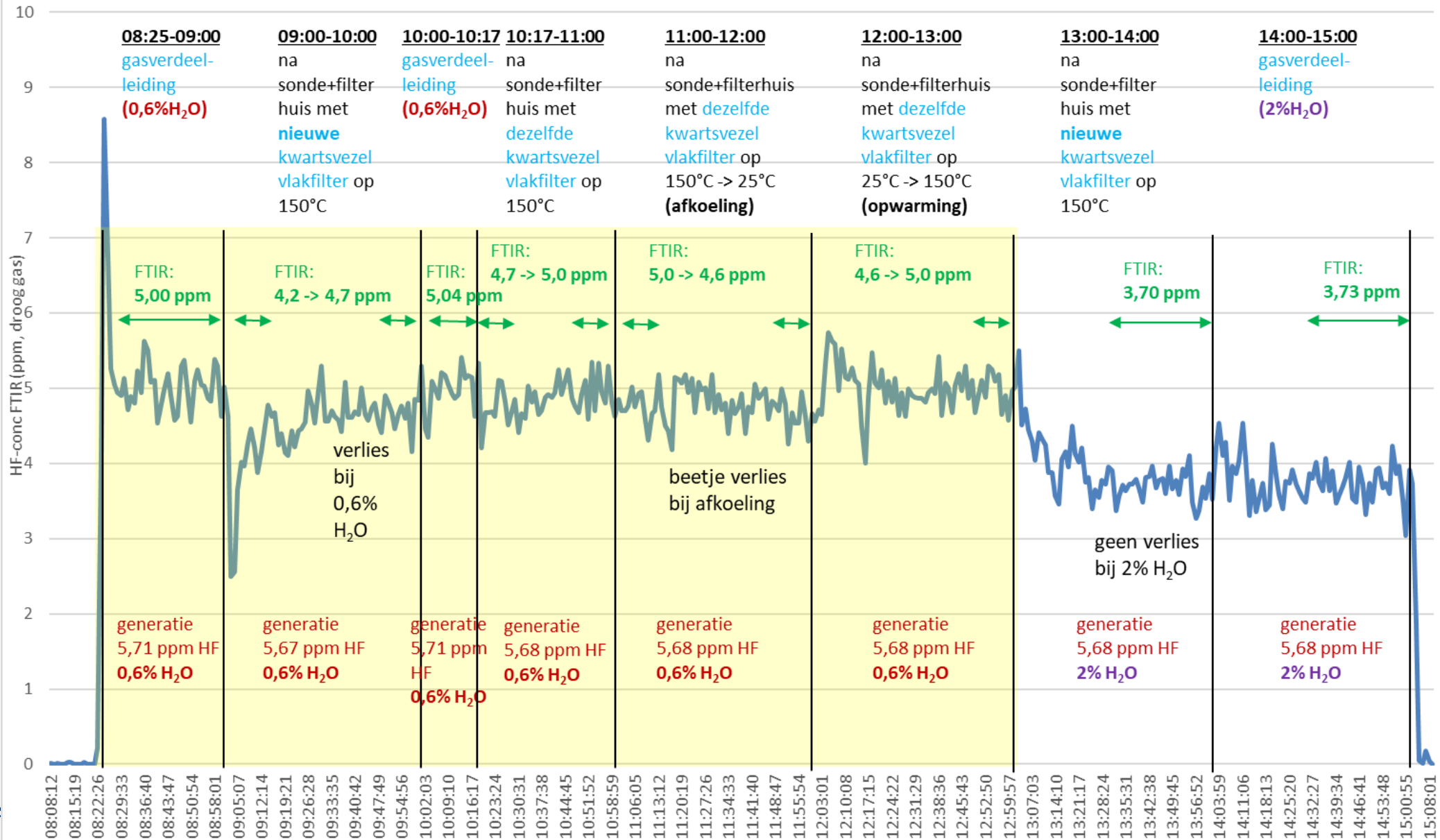
5 FTIR-metingen na een verwarmde sonde: leeg of met verschillende types filters

Opzet

- Verwarmde sonde met glazen 'liner' op 150°C met kwartsvezel of PTFE vlakfilter; initieel ook testen met kwartswol- of glaswolprop
- Gasstroom met 5 mg HF/Nm³ droog, resp. met 0,6 of 2% vocht
 - Rechtstreekse meting met FTIR in gasverdeelleiding = referentie
 - Meting met FTIR na de sonde met filterhuis: leeg of met verschillende types filters
 - Opvolging HF-concentratie indien verwarming sonde/filterhuis wordt uitgeschakeld

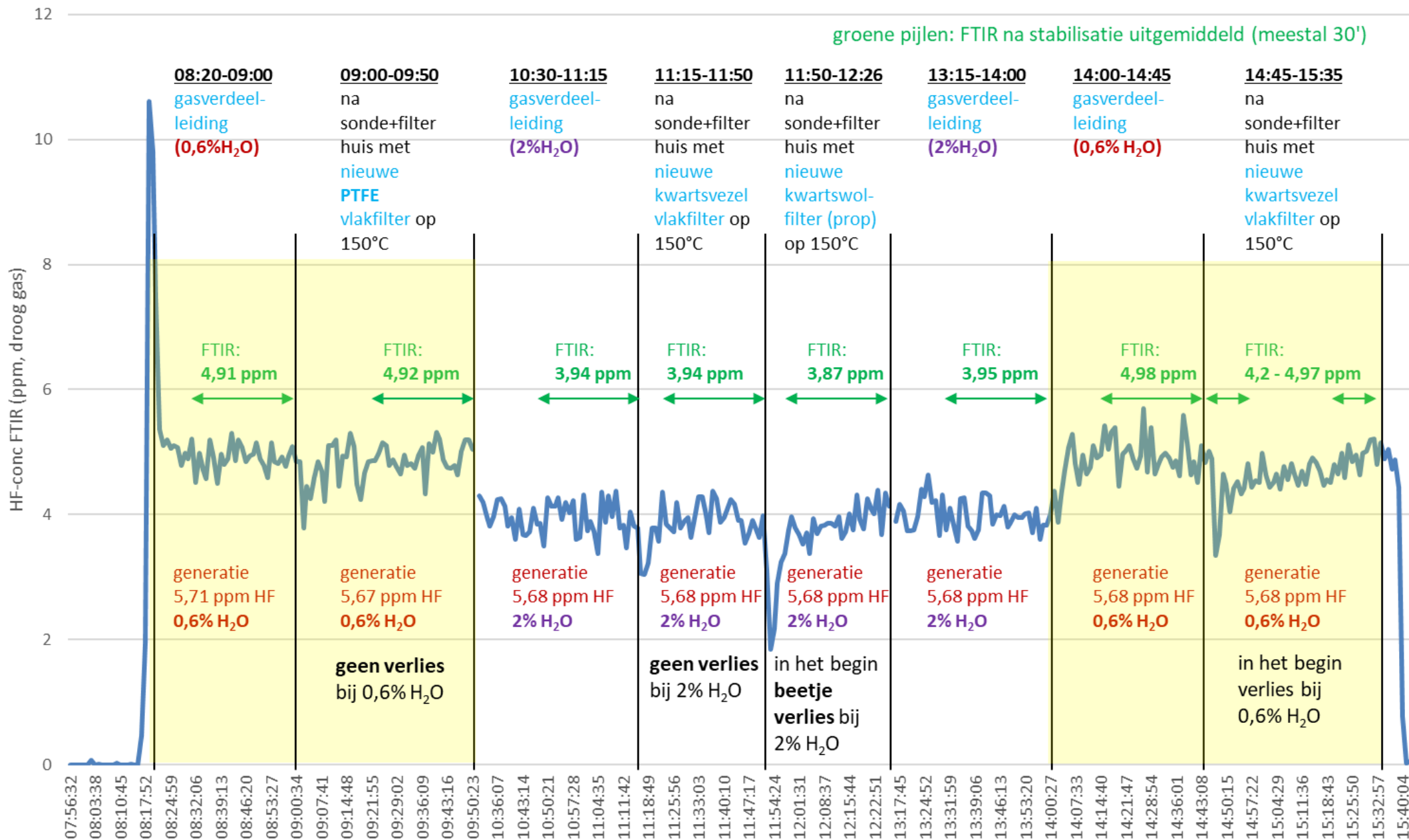
2/4/2024 HF-metingen met FTIR na een verwarmde HF-sonde met kwartsvezel vlakfilters -

Testen bij 0,6% of 2% H₂O in de gasstroom



3/4/2024 - HF-metingen met FTIR na een verwarmde HF-sonde met PTFE en kwartsvezel filters -

Testen bij 0,6% of 2% H₂O in de gasstroom



5 FTIR-metingen na een verwarmde sonde: leeg of met verschillende types filters

Conclusies

- Geen HF-verliezen 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.
- 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 temp van sonde/filter(huis) op 150°C vermijdt verliezen bij lage temperatuur.
- Bij 0,6% vocht in de gasstroom in het begin verlies van HF na een kwartsvezel vlakfilter, geen verlies na een PTFE vlakfilter
- Vanaf een vochtgehalte in de gasstroom van 2%, kunnen zowel PTFE als kwartsvezel vlakfilters gebruikt worden.

5 FTIR-metingen na een verwarmde sonde: leeg of met verschillende types filters

Conclusies

- Bij een lage afgastemperatuur treedt mogelijk HF-verlies in de nozzle op.
- Bij de testen na een verwarmde sonde en filter moet er een zekere 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= **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.

6 Natchemische bemonsteringen: HF-terugvinding in functie van het materiaal van de wasflessen, het watergehalte, de HF-concentratie



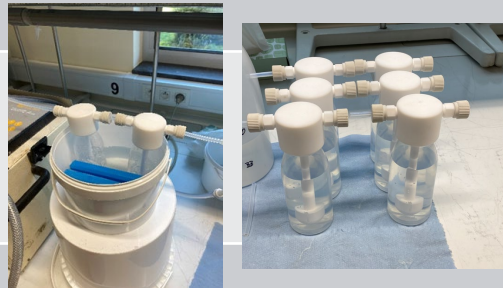
6 Natchemische bemonsteringen: HF-terugvinding in functie van het materiaal van de wasflessen

Natchemische bemonstering: invloed materiaal wasfles
 HF-conc $\approx 5 \text{ mg/Nm}^3$, dr en 0,6% H_2O in gasstroom

Type wasfles

% terugvinding HF t.o.v. generatie
 $\pm \text{stdev}^*$

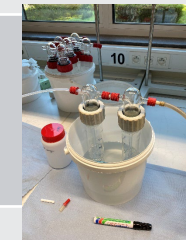
PFA



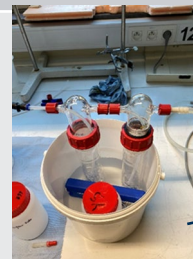
(95 \pm 3) %

WASFLES VROEGER, GLAS

(88 \pm 3) %



HUIDIG TYPE GLAZEN WF MET
 PTFE INSTEEKSTUK



(92 \pm 1) %



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

6 Natchemische bemonsteringen: HF-terugvinding in functie van het materiaal van de wasflessen

- Alle metingen met PFA wasflessen enerzijds (12) en alle types van glazen wasflessen anderzijds (9) samen:

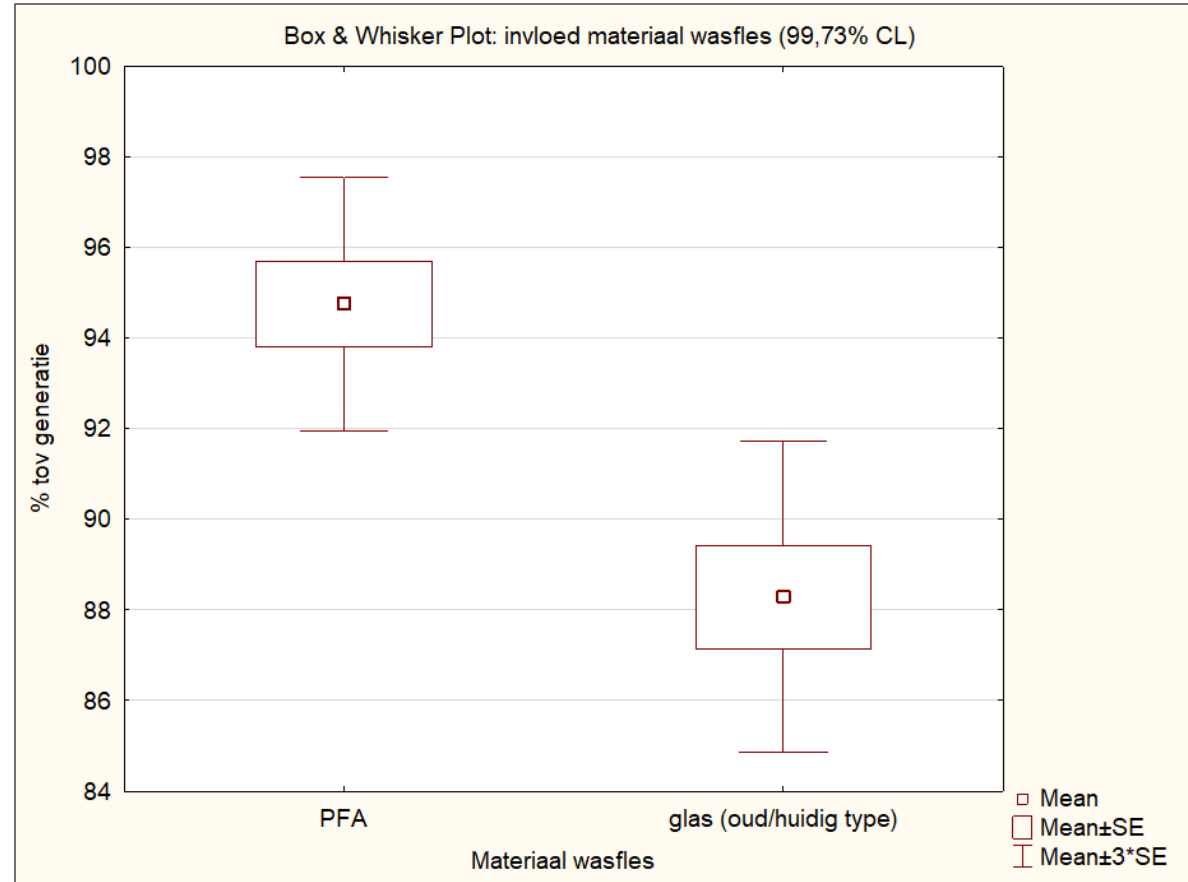
PFA: **94,8%** t.o.v. HF-generatie

Glas: **88,3%** t.o.v. HF-generatie

- Op 99,73%CL **statistisch significant verschil** tussen PFA en glas

SE = Standard Error = stdev / \sqrt{N} met N = aantal metingen

N= resp. 12 (PFA) en 9 (glas)



6 Natchemische bemonsteringen: HF-terugvinding in functie van het watergehalte in de gasstroom

Natchemische bemonstering: invloed watergehalte in de gasstroom
HF-conc $\approx 5 \text{ mg/Nm}^3$, dr en wasflessen glas (huidig type)

Watergehalte in 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 aantal herhaalmetingen beperkt tot 3

6 Natchemische bemonsteringen: HF-terugvinding in functie van de HF-concentratie in de gasstroom

Natchemische bemonstering: invloed HF-concentratie 0,7-0,8% H₂O in gasstroom, 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 aantal herhaalmetingen beperkt tot 3

6 Natchemische bemonsteringen: HF-terugvinding in functie van het materiaal van de wasflessen, het watergehalte, de HF-concentratie

Conclusies

- Op een betrouwbaarheidsniveau van 99,73% wordt statistisch een significant verschil tussen PFA en glazen wasflessen vastgesteld
- Geen verschil i.f.v. het watergehalte van de gasstroom (resp. 5 of 10 vol%) of i.f.v. de HF-concentratie in de gasstroom (resp. 1,2 – 15 -50 mg HF/Nm³ droog); aantal metingen beperkt (3 per test)

Samenvatting van de belangrijke conclusies

Generatie

- Geen HF-vrijstelling bij verhoging temperatuur van de gasverdeelleiding (van 50°C naar 75°C)
- Goede reproduceerbaarheid van de HF-generatie
- Geen HF-verliezen in Iso-versinic leiding van de vloeistofpomp bij HF-generatie

Natchemische bemonstering

- Op een betrouwbaarheidsniveau van 99,73% wordt statistisch een significant verschil tussen PFA en glazen wasflessen vastgesteld; PFA geeft een hogere HF-terugvinding (gem. zo'n 7% meer)
- Geen verschil in HF-rendement i.f.v. watergehalte (resp. 5 of 10 vol%) of i.f.v. HF-concentratie (resp. 1,2 – 15 -50 mg HF/Nm³ droog)

Samenvatting van de belangrijkste conclusies

HF-verliezen in een glazen wasfles

- Bij afkoeling van een glazen wasfles (initieel op 80°C) treden HF-verliezen op nog voor het dauwpunt bereikt is en er dus nog geen condensatie kan zijn;
- Hoe hoger het vochtgehalte in de gasstroom, hoe groter de HF-verliezen reeds bij aanvang van de test (bij 80°C)

Samenvatting van de belangrijkste conclusies

HF-verliezen in een glazen sonde (leeg of met filters)

- Geen HF-verliezen na een verwarmde sonde (150°C) met glazen liner en leeg glazen filterhuis bij 0,6% vocht in de gasstroom.
- Bij afkoeling van sonde en filterhuis van 150°C → 25°C (filterhuis)/35°C (liner) leidt een te lage temperatuur van sonde/filter tot HF-verliezen: 8% verlies bij 0,6% vocht. De vereiste om sonde en filter steeds tot 20°C boven het dauwpunt te verwarmen is onvoldoende bij lage afgastemperaturen; een temp van sonde/filter(huis) op 150°C vermijdt HF-verliezen bij lage temperatuur.
- Vanaf een vochtgehalte in de gasstroom van 2%, kunnen zowel PTFE als kwartsvezel vlakfilters gebruikt worden. Bij een lager vochtgehalte (0,6%) in de gasstroom trad HF-verlies na een kwartsvezel vlakfilter of kwartswolprop op.

Aanpak HF Ringtest en LUC methode

- Besproken met Department Omgeving
- HF Ringtest 2022:
 - eindbeoordeling: 'geen beoordeling mogelijk'
 - geen aanmaning
- Vanaf HF Ringtest 2024:
 - starten met schone lei
 - glazen impingers niet meer toegelaten; verwijzing naar ontwerp aangepaste LUC methode
 - slaagcriterium voor attestatiepakket L.16.1.6 verhoogd naar 20% zoals voor basispakket L.5.15
- Aanpassing LUC methode LUC/III/006
 - ontwerp 15/06/2023; definitief 15/01/2024
 - glazen impingers niet toegelaten
 - glazen liner van bemonsteringssonde en glazen filterhuis op minstens 150°C
 - overgangperiode veldmetingen?

■ **Vragen ?**