

## Bestemmelse af koncentrationen af gasformige aminer i strømmende gas (NIT-metoden)

Parametre	Aminer, alifatiske og aromatiske
Anvendelsesområde	Måling af aminer i luftemissioner
Metode	Manuel opsamling på coatede adsorptionsrør, og efterfølgende analyse ved højtryksvæskekromatografi med UV-detektion.
Reference	Se afsnit 12 [1].
År	Første udgave 2005

## Indholdsfortegnelse

<b>1. BRUGERVEJLEDNING TIL MILJØMYNDIGHEDER.....</b>	<b>2</b>
<b>2. ANVENDELSESOMRÅDE .....</b>	<b>3</b>
2.1 Aminer .....	3
2.2 Måleområde.....	3
2.3 Begrænsninger .....	4
<b>3. PRINCIP .....</b>	<b>4</b>
3.1 Prøvetagning.....	4
3.2 Transport af rør/filter.....	5
3.3 Analyse .....	5
<b>4. Udstyr .....</b>	<b>5</b>
4.1 Prøvetagning.....	5
4.2 Analyse .....	6
<b>5. PLANLÆGNING.....</b>	<b>6</b>
<b>6. FREMGANGSMÅDE .....</b>	<b>6</b>
6.1 Prøvetagning:.....	6
6.2 Transport af prøver .....	7
6.3 Analyse .....	7
6.4 Rapportering.....	9
<b>7. KVALITETSSIKRING .....</b>	<b>9</b>
7.1 Prøvetagning.....	9
7.2 Analyse .....	9
<b>8. SIKKERHED .....</b>	<b>9</b>
<b>9. USIKKERHED.....</b>	<b>9</b>
<b>10. RAPPORTERING.....</b>	<b>10</b>
<b>11. MODIFIKATIONER.....</b>	<b>10</b>
<b>12. REFERENCER .....</b>	<b>11</b>
12.1 Supplerende litteratur .....	11
<b>BILAG 1 .....</b>	<b>13</b>

## 1. Brugervejledning til miljømyndigheder

Kapitel 8 i Luftvejledningen [2] indeholder en liste over Miljøstyrelsens anbefalede metoder til måling af luftforurening fra virksomheder (emission). Metodelisten revideres og opdateres af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften. Den reviderede metodeliste er (kun) tilgængelig [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk). Ud over metodelisten udgiver Referencelaboratoriet endvidere en række metodeblade for udvalgte parametre. Disse metodeblade er i nyeste version tilgængelige på [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk). Metodeliste og metodeblade sendes i høring inden udgivelse og væsentlige ændringer.

**Metodelisten** er beregnet til brug ved miljøgodkendelser og sagsbehandling. Et vilkår bør altid indeholde målemetode samt henvisning til metodeblad, såfremt der er udarbejdet et. Vilkår uden angiven målemetode står juridisk svagt i en eventuel klagesag.

**Metodebladene** er målrettet til målefirmaer og andre med specialinteresse for målinger, og giver information, på dansk, om hvordan målingerne skal udføres og hvilke særlige forholdsregler og modifikationer der kan forekomme efter danske forhold. Formålet er at sikre ensartede måleresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler er påkrævet. For miljømyndighederne har metodebladene kun interesse i det omfang der foreligger en mistanke om at målingerne ikke er udført med tilfredsstillende kvalitet eller hvis der er tvivl om tolkningen af resultater mv. I situationer, hvor målefirmaer eller virksomheder henvender sig til myndigheden med et måleteknisk problem eller problemstilling kan miljømyndigheden have glæde af at læse metodebladet.

Metodebladet for planlægning og rapportering, MEL-01, er aldrig blevet udgivet, men er i stedet indarbejdet som en del af kapitel 8 i Luftvejledningen [2], der indeholder generelle forskrifter vedr. indretning af målested samt adgangsforhold til målestedet. Indretningen af et målested kan være et væsentligt bidrag til et måleresultats troværdighed, og bør være en del af virksomhedens vilkår. Miljømyndighederne bør således ud over de almindelige vilkår, også stille vilkår om målestedets indretning samt adgangsforhold til målestedet.

Vilkår bør i øvrigt indeholde krav til relevant produktion under præstationskontrol samt rapportering af produktionens reelle størrelse/omfang under målingernes gennemførelse. Uden et sådan krav kan præstationskontrol i værste fald være misvisende og ikke nødvendigvis et mål for den reelle emission på andre dage. Et sådant vilkår bør udarbejdes i samarbejde med virksomheden.

Når vilkår indeholder et krav om målemetode samt krav om akkrediteret måling bør der være tillid til at målingen så også er gennemført efter forskrifterne i metodeblad, standard mv. Der kan dog være situationer, hvor miljømyndigheden ønsker at vurdere kvaliteten af målingen eller ønsker at vurdere om målemetoden rent faktisk er egnet til formålet. Til disse formål kan metodebladet læses af miljømyndigheden specielt med fokus på følgende emner:

- Målestedets indretning
- Dokumentation for produktionsforhold under målingen
- Anvendt prøvetagnings system (materiale og temperatur)
- Feltblind

- Varme fugtige gasser (er der taget højde for risiko for kondensation)
- Interferens
- Isokinetisk udsugning (skal ligge mellem 95 % og 115 % af korrekt isokinetisk flow ved alle partikelmålinger)
- Antallet af travers punkter
- Laboratorieblind

Usikkerhed.

Det er krævet i ISO 17025 [3], som laboratorierne akkrediteres efter, at laboratorierne estimerer usikkerheden på målingerne<sup>1</sup>. Usikkerheden på målingen skal endvidere angives i rapporten.

I Luftvejledningen [2] kapitel 5.4.1 er det angivet, at: *Emissionsvilkåret anses for overholdt, når det aritmetiske gennemsnit af alle enkelt-målinger udført ved præstationskontrollen er mindre end eller lig med kravværdien*. Usikkerheden indgår således ikke i vurderingen af en præstationskontrol, og det er op til den enkelte tilsynsmyndighed, at afgøre om den opnåede usikkerhed på målingen er tilfredsstillende.

## 2. Anvendelsesområde

### 2.1 Aminer

Dette metodeblad beskriver en målemetode for emissionen af en række udvalgte aminer fra afkast med strømmende gasser typisk uden forbrænding. Metoden er udelukkende anvendelig til primære og sekundære aminer – samtlige tertiære aminer i B-værdilisten kan bestemmes på basis af MEL-17.

Med afkast menes skorstene, ventilationsafkast eller kanaler, gennem hvilke der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren. Metoden er ikke umiddelbart egnet til måling i varme og fugtige gasser, men kan dog modificeres til formålet som beskrevet i MEL-17 [6].

Aminer har en betydelig udbredelse i industrien, og anvendes primært i hærdesystemer for epoxy- og polyurethan. Anvendes desuden som mellemprodukt i syntesearbejde og som antioxidant og korrosionsinhibitor.

### 2.2 Måleområde

Typisk ca. 1 µg – 500 µg absolut, svarende til ca. 0,1 til 5 mg/m<sup>3</sup>(n,t) ved et prøvetagningsvolumen på ca. 10 liter.

Måleområdet kan udvides ved at forøge eller reducere prøvetagningstid eller –flow, eller ved at fortynde den eksponerede prøve. Det aktuelle måleområde vil endvidere kunne afhænge af det anvendte prøvetagnings- og analyseudstyr.

---

<sup>1</sup> Skal gennemføres i overensstemmelse med GUM [4], det vil sige enten ISO 14956 [5], eller de rapporter på Referencelaboratoriets hjemmeside ([www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk)), der findes om emnet. For visse komponenter er der nyttig information i den standard der beskriver metoden. Målestedets indretning bør indgå i beregningen af usikkerheden.

### 2.3 Begrænsninger

Metoden gælder kun for de aminer der er nævnt i liste på bilag 1. Metoden kan dog i princippet anvendes til måling af alle primære og sekundære aminer.

Hvis der kan være risiko for at aminerne findes som aerosoler (eller adsorberede på partikler), bør der anvendes isokinetisk prøvetagning. Dette kan f.eks. ske ved at indskyde et glasfiber- eller kvartsfiltet imellem sonde og adsorptionsrør. Flow til adsorptionsrøret udtages i så fald som en delstrøm. Prøvetagning med filter foregår da analog med beskrivelsen i MEL-02 [7].

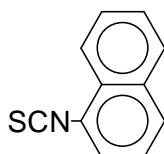
## 3. Princip

### 3.1 Prøvetagning

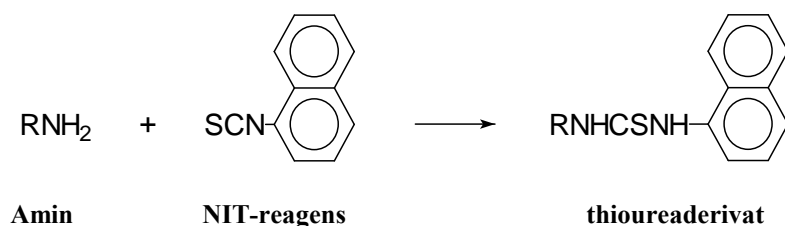
Prøvetagning foretages på et coatet XAD-II materiale (f.eks. SKC rør type 226-30-18).

Prøvetagningen analog med beskrivelsen i MEL-17 [6].

Som coatings-/derivatiseringsreagens anvendes NIT<sup>2</sup> (1-naphthylisothiocyanat)  
MW= 185,24 ; CAS-nr.: 551-06-4



Aminer reagerer med naphthylisothiocyanat (NIT-reagens) under dannelse af et stabilt derivat efter følgende reaktion:



Diaminer reagerer med to molekyler NIT-reagens.

Prøvetagningssystemet skal bestå af materialer, der ikke reagerer kemisk eller fysisk med prøvegassen (f.eks. glas eller teflon). Ved risiko for kondensation skal prøvetagningssystemet under målingen være opvarmet til 110°C.

<sup>2</sup> Forkortes også NITC eller ANIT. Stoffet kaldes også alpha-naphthylisothiocyanat.

Gasprøven udsuges med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en kalibreret gasmåler samt et termometer til registrering af temperaturen. Den tørre gasmængde bestemmes ved hjælp af den kalibrerede gasmåler, som aflæses før og efter hver prøvetagning.

Skitser af mulige opstillinger findes også i MEL-17.

## 3.2 Transport af rør/filter

Umiddelbart efter prøvetagning transporteres prøver til laboratoriet uden særlige foranstaltninger.

## 3.3 Analyse

Røret elueres med acetonitril og analyseres ved højtryksvæskekromatografi med UV-detektion (HPLC/ UV).

Aminer identificeres ud fra retentionstiden. Såfremt laboratoriet råder over en diode-array detektor, kan der til verifikation i tvivlstilfælde supplerende optages et UV-spektrum (sammenlignes med standard).

Koncentrationen af aminen bestemmes ud fra toppens areal, og ud fra en kalibreringskurve fremstillet ud fra analyse af standardopløsninger med et kendt indhold af den pågældende amin.

Evt. anvendelse af HPLC/MS eller HPLC/MS-MS giver mulighed for at opnå en lavere detektionsgrænse og større sikkerhed ved identifikation [14].

## 4. Udstyr

### 4.1 Prøvetagning

- *Sonderør* i rustfrit stål, glas, teflon el lign. inert materiale, der ikke reagerer kemisk eller fysisk med prøvegassen i passende længde i forhold til kanalen/skorstenens diameter.
- *In-stack* eller *out-stack* partikelfilterholder af glasfiber/kvarts, sintret metal eller keramisk materiale der ikke reagerer kemisk eller fysisk med prøvegassen.
- *Coatet rør*: SKC type 226-30-18. Holdbarhed uexponeret: se røremballage.
- *Samlinger*: må ikke kunne reagere med prøvegassen. Afstanden mellem kanal og rør skal være så kort som muligt.
- *Lufttørrer* – f.eks. en tom vaskeflaske fyldt med tørret silicagel (blågel).
- *Gastæt pumpe* af materiale, der ikke reagerer kemisk eller fysisk med prøvegassen. Pumpen skal være forsynet med reguleringsventil, og kunne levere et tilstrækkelig flow.
- Kalibreret *gasmåler*
- *Manometer* (optionelt)
- *Termometer*

- *Flowmeter*
- *Barometer* til lufttryk registrering

#### **4.2 Analyse**

- *Højtryksvæskekromatograf (HPLC)* forsynet med UV detektor med dataopsamling
- *Reversed phase analytisk kolonne* af C18-typen
- *Guard kolonne* af samme type (anbefalet)
- *Målekolber, Finnpietter m.m.*
- *1-Naphthylisothiocyant, f.eks. Sigma-Aldrich nr. 4525*
- *Acetonitril, HPLC-kvalitet*
- *Sporbare kalibreringsstandarder* – Rene aminer (begrænset holdbarhed)

### **5. Planlægning**

Planlægning udføres i henhold til kapitel 8 i Luftvejledningen [2].

Inden målingen skal det vurderes/skønnes hvor stor en mængde gas, der er nødvendigt at suge ud, for at den opsamlede mængde er på et niveau som tilgodeser både detektionsgrænsen, samt rørets (filtrets) kapacitet (den øvre grænse for hvor meget det kan opsamle).

### **6. Fremgangsmåde**

#### **6.1 Prøvetagning:**

##### **6.1.1 Inden måling**

Se MEL-17 [6].

##### **6.1.2 Måling**

Se MEL-17 [6]

Metoden kan modificeres til også at benyttes til varme fugtige afkast. Der anvendes en kondensatflaske mellem kanal og adsorptionsmedie til opsamling af kondensat og køling af gassen. Kondensatet medanalyseres som beskrevet i MEL-17 [6].

Metoden kan yderligere modificeres hvis der er risiko for at aminerne findes som aerosoler (eller adsorberede på partikler) som beskrevet i afsnit 2.3. I disse tilfælde anvendes isokinetisk prøvetagning efter MEL-02 [7], og flowet til adsorptionsrøret udtages som en delstrøm. Følgende procedure for skylning og håndtering af filteret skal benyttes:

Efter prøvetagning udtages filteret af filterholderen med en pincet og placeres i en glasbeholder af passende størrelse. filterholder og sonderør samles igen uden filteret monteret og skylles med mindst mulig acetonitril, og skyllevæsken overføres kvantitativt til samme glasbeholder som filteret. Filter og skyllevæske analyseres for indhold af

aminer.

## 6.2 Transport af prøver

Efter prøvetagning lukkes røret og mærkes éntydigt. Prøverne skal analyseres inden 14 døgn efter prøvetagning. Såfremt prøverne ikke analyseres omgående, bør de opbevares ved max. 5°C på laboratoriet.

## 6.3 Analyse

### 6.3.1 Prøveforberedelser

1. Røret ”knækkes” og adsorbenten udtages delt i hoved- og kontrolzone og anbringes i hver deres dram-eller hætteglas. Tilsat 3 ml acetonitril og luk umiddelbart efter tilsætningen og behandling med ultralyd i 20 min. Prøverne skal herefter være klare – alternativt filtreres der. En delprøve overføres til brune HPLC-vials.
2. Er der opsamlet på filter, skal skyllevæske/filter analyseres separat. Der tilsættes passende mængde NIT-reagens – f.eks. med-elueres et adsorptionsrør.
3. Der medtages laboratorieblind fra samme rørbatch samt en kontrolprøve som behandles som prøver.
4. Stamopløsningen fremstillet efter afsnit 6.3.3 spikes med f.eks. 10, 25 og 75 µl i vial med indhold af én rørhovedzone i 3ml acetonitril.
5. Er indholdet i en prøve større end den højeste standard fortyndes den i acetonitril og reanalyseres.

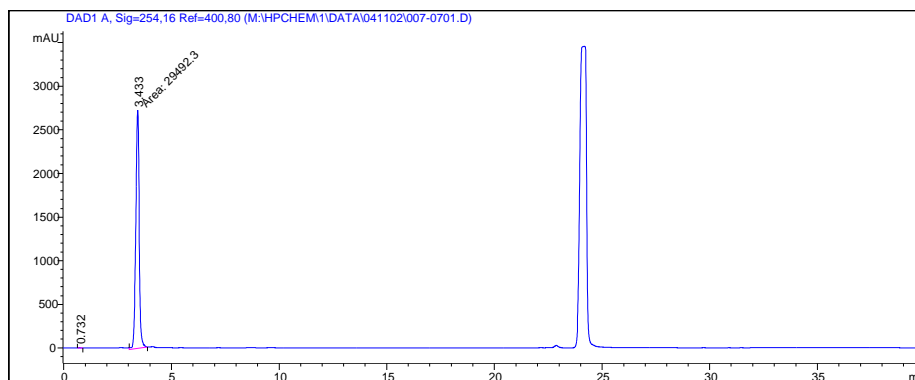
### 6.3.2 HPLC-analyse

Egnede analytiske betingelser er f.eks.:

Kolonne	RP18
Guardkolonne	RP18
Detektor	UV (evt. med diode-array)
Bølgelængde	254 nm
Flow	0,8 ml/min
Injektionsvolumen	10 µl
Mobilfase	A: Acetonitril B: Vand
Gradient:	

Min	A%	B%
0	50	50
15	50	50
30	100	0
35	100	0
40	50	50

Chromatogrameksempel:



Amin ved 3,5 min. Top ved 24 min er overskudsreagens.

### 6.3.3 Kalibrering

En kalibrering af den samlede metode ud fra en standardatmosfære er mulig, men kræver relativt avancerede gasgenereringsfaciliteter.

Der anvendes derfor en kalibrering baseret på sporbare eksterne standarder af rene aminer. Der fremstilles en stamopløsning på ca. 1000 µg/ml af hver amin i acetonitril. Stamopløsningen er holdbar i minimum 3 måneder.

### 6.3.4 Beregninger

Indholdet bestemmes på baggrund af kalibreringskurven. Der korrigeres for laboratorieblindværdier.

$$m = c \times 3$$

- m Mængde total i prøve (µg)  
 c Koncentration af amin i ekstraktion/opsamlingsvæsken (µg/ml).  
 3 Slutvolumen af prøven (ml)

Indholdet i gasprøven bestemmes ud fra følgende formel:

$$C = \frac{m}{V \cdot 1000}$$

- C Koncentration i kanal/skorsten (mg/m<sup>3</sup>(n,t))  
 m Mængde total i prøve (µg)  
 V Volumet af den tørrede opsamlede luftmængde i normtilstand (m<sup>3</sup>(n,t))

### 6.3.5 Detektionsgrænse

Den analytiske detektionsgrænse skal være bedre end ca. 1 µg/ml. Bestemmes ved validering af analysemetode på det enkelte laboratorium.



## 6.4 Rapportering

Den målte koncentration af amin rapporteres normalt i enheden mg/m<sup>3</sup>(n,t), hvilket betyder mg pr. m<sup>3</sup> tør gas ved 0°C og 101,3 kPa.

## 7. Kvalitetssikring

### 7.1 Prøvetagning

- Tæthed af prøvetagningssystemet skal kontrolleres umiddelbart før prøvetagning (se afsnit 6.1.2).
- Gasmåler og flowmeter kalibreres regelmæssigt.
- Der udtages altid feltblind umiddelbart efter prøvetagning for at kontrollere evt. kontaminering af filtre under prøvetagning eller transport.

### 7.2 Analyse

- Laboratorieblindprøver medtages for at kontrollere evt. kontaminering under oplagring eller analysen.
- Der udføres dobbeltbestemmelse – dvs. alle prøver analyseres to gange. Afvigelsen imellem dobbeltbestemmelserne bør ikke overstige 10%. Middelværdien anvendes som resultat.
- Standardkurven bør være lineær i hele måleområdet.
- Der skal anvendes kontrolprøver og føres kontrolkort for analysen.
- Der bør regelmæssigt analyseres certificeret referencemateriale for at dokumentere sporbarhed.
- Laboratoriet bør regelmæssigt deltage i præstationsprøvninger.

## 8. Sikkerhed

1. Acetonitril er en flygtig og brandfarlig væske, sundhedsskadeligt ved indtagelse, indånding og hudkontakt. Håndteres ekstraktionsvæskerne i et trangt lokale uden ventilation, kan der supplerende anvendes en kulfiltermaske.
2. Såfremt den beskrevne skylleprocedure ved isokinetisk prøveudtagning benyttes tages samme forholdsregler som i 1. Ved risiko for hudkontakt bør der anvendes beskyttelseshandsker.
3. NIT-reagenset er irriterende ved hud- og øjenkontakt, samt ved indånding, giftigt ved indtagelse, indånding og hudkontakt og muligt kræftfremkaldende. Der sker ingen afdampning af NIT under prøvetagningen. Alt laboratoriearbejde med begge stoffer skal foregå i stinkskaab.

## 9. Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en prøvetagningsusikkerhed og en analyseusikkerhed eller en samlet usikkerhed for både prøvetagning og analyse.

Usikkerheden er normalt estimeret i et usikkerhedsbudget. Der henvises til DS/EN ISO 14956 [5] for beregninger af usikkerheden ved prøvetagning og analyse.

Usikkerheden på den pågældende målemetode (prøvetagning og analyse) vil normalt andrage ca. 25-30% (95% konfidensniveau).

## **10. Rapportering**

Rapporten udformes som beskrevet i kap. 8 i Luftvejledningen [2]. I rapporten skal der refereres til dette metodeblad. Væsentlige afvigelser skal angives i rapporten.

## **11. Modifikationer**

Dette metodeblad er udarbejdet med udgangspunkt i referencer [1], hvoraf mange endnu kun foreligger i et draft. I forhold til referencerne [1] er der følgende modifikationer:

1. Der anvendes acetonitril og en anden type HPLC-kolonne/mobilfase i overensstemmelse med ref. [9] til [13].

## 12. Referencer

- [1] NIOSH 2540 (diethylentriamin) / OSHA: PV 2018(diethanolamin), PV 2111 (ethanolamin), PV 2116 (aminoethyletahnolamin), PV 2122 (1-amino-2-propanol), PV 2116 (isopropylamine).
- [2] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- [3] DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriers kompetence.
- [4] DS/ISO/CEN Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). 2000.
- [5] DS/EN ISO 14956. Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty. 1998.
- [6] Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-17: Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden) ([www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk)).
- [7] Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-02: Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas ([www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk)).

### 12.1 Supplerende litteratur

- [8] K. Andersson m.fl. , Determination of ethylenediamine in air using reagent-coated adsorbent tubes and high-performance liquid chromatography on the 1-naphthylisothiourea derivative, Am. Ind. Hyg. Assoc. J, 46(4), 225-229 (1985)
- [9] J.-O. Levin m.fl. , Determination of monoethanolamin and diethanolamine in air, Ann. Occup. Hyg., 33 (2), 175-180 (1989).
- [10] J.-O. Levin m.fl. , Determination of gaseous and particulate polyamines in air using sorbent or filter coated with naphthylisothiocyanate, Appl. Ind. Hyg., 4(4), 98-100 (1989).
- [11] J.-O. Levin m.fl. , Exposure to low molecular polyamines during road paving, Ann. Occup. Hyg., 38 (3), 257-264 (1994).

Passiv opsamling af aminer:

- [12] J.-O. Levin m.fl., High-performance liquid-chromatographic determination of diethylamine in air using diffusive sampling, *Chemosphere*, 18 (11/12), 2121-2129 (1989).
- [13] R. Lindahl, Determination of volatile amines in air by diffusive sampling, thioureaformation and high-performance liquid chromatography.

Litteratur vedr. brug af HPLC/MS (evt. HPLC-MS/MS) i stedet for HPLC/UV:

- [14] A.-S. Cleason m.fl. , Development of a LC-MS/MS method for the analysis of volatile primary and secondary amines as NIT (naphthylisothiocyanate) derivatives, *Anal. Bioanal. Chem.* 378, 932-939 (2004).

**BILAG 1**

Aminer der kan bestemmes med indeværende metode.

Stofnavn	CAS nr.	B-værdi (mg/m <sup>3</sup> )	Hoved- Gruppe	Klasse
<b>Alifatiske aminer</b>				
Methylamin	74-89-5	0,07	2	II
Dimethylamin	124-40-3	0,04	2	II
Ethylamin	75-04-7	-	2	I
Diethylamin	109-89-7	0,02	2	II
Isopropylamin	75-31-0	0,3	2	III
Di-n-butylamin	111-92-2	0,01	2	I
Isophorondiamin	2855-13-2	0,01	2	I
<b>Aromatiske aminer</b>				
m-Phenylendiamin	108-45-2	0,001	2	I
2,2-Dichlor-4,4methylen-dianilin	101-14-4	0,001	1	-
<b>Ethanolaminer</b>				
2-Aminoethanol	141-43-5	0,01	2	I
Diethanolamin	111-42-2	0,01	2	I
2-Dimethylaminoethanol	108-01-0	0,005	2	I
<b>Heterocycliske aminer</b>				
Piperidin	110-89-4	0,01	2	I
2-Pyrrolidon	616-45-5	0,003	2	I
3-Amino-1H-1,2,4-Triazol	61-82-5	-	2	-