

**Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden)**

Parameter	Organiske opløsningsmidler.
Anvendelsesområde	Måling af organiske opløsningsmidler i luftemissioner fra virksomheder.
Metode	Manuel opsamling på adsorptionsrør og efterfølgende analyse ved gaschromatografi med detektion ved hjælp af FID eller MS.
Referencer	CEN/TS 13649:2014 "Stationary Source Emissions – Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds – Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption" /1/
Først udgivet år	2003
Revideret år	2015



Indholdsfortegnelse

1	Indledning	4
2	Brugervejledning til miljømyndigheder	4
3	Anvendelsesområde.....	5
3.1	Måleområde.....	5
3.2	Begrænsninger.....	6
4	Princip	6
4.1	Prøvetagning.....	6
4.1.1	Prøvetagning af gas med lavt vandindhold	7
4.1.1.1	Tør gas med temperatur mindre end 40 °C: "Standardopstilling"	7
4.1.1.2	Tør gas med temperatur over 40 °C	9
4.1.2	Prøvetagning af gas med højt vandindhold.....	9
4.1.3	Særlige krav ved lave prøvetagningsflow, hvor små pumper benyttes.....	10
4.2	Analyse.....	11
5	Udstyr	11
5.1	Prøvetagning.....	11
5.2	Analyse.....	12
6	Planlægning	12
7	Fremgangsmåde	13
7.1	Inden måling	13
7.1.1	Valg af adsorbent	13
7.1.2	Fastsættelse af prøvetagningsvolumen (opsamlingstid og prøvetagningsflow).....	13
7.1.3	Særlige forholdsregler ved risiko for gennembrud.....	14
7.1.4	Overbelastning af et adsorptionsrør	14
7.2	Udførelse af måling	15
7.2.1	Samling af prøvetagningsudstyret og lækagekontrol	15
7.2.2	Prøvetagning.....	15
7.2.3	Blindprøver	15
7.3	Overførsel og transport af prøver	16
7.4	Prøveopbevaring	16
7.5	Desorption af prøver.....	16
7.5.1	Desorption af prøverør.....	16
7.5.2	Bestemmelse af desorptionseffektivitet	16



Måling af emissioner til luften

Metodeblad nr.: MEL-17: 2015

7.5.3	Desorption af kondensat	17
7.6	Chromatografisk analyse.....	17
7.7	Kalibrering	18
7.8	Beregning	19
7.9	Rapportering.....	20
8	Kvalitetssikring	20
8.1	Prøvetagning.....	20
8.2	Analyse.....	21
9	Sikkerhedsforanstaltninger	21
9.1	Under prøvetagning i felten.....	21
9.2	I forbindelse med analyse	21
10	Måleusikkerhed	21
11	Rapportering.....	21
12	Modifikationer	22
13	Referencer	22

Bilag 1 Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler.

Bilag 2 Valg af anbefalede metoder til prøvetagning af organiske stoffer på adsorptionsmedier i gasser med henholdsvis lavt og højt vandindhold.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørmetoden)

1 Indledning

Dette metodeblad erstatter den første udgave af MEL-17, som blev udgivet i 2003. MEL-17 er i 2015 blevet revideret, idet standarden EN 13649:2001 er blevet trukket tilbage og udgivet i 2015 som TS (Technical Specification) /1/. EN 13649:2001 blev blandt andet trukket tilbage som følge af, at en række lande ønskede at have mulighed for at anvende termisk desorption som alternativ til solvent ekstraktion i forbindelse med den kemiske analyse. I forhold til EN 13649:2001 indeholder CEN/TS 13649:2014 en række ændringer. De væsentligste ændringer er, at CEN/TS 13649:2014 indeholder:

- en beskrivelse af opsamlingsmetoder og –medier, der retter sig mod såvel solvent ekstraktion som termisk desorption.
- Der er indført specifikationer (performance requirements) til en række nøgleparametre, der afgør, om metoden kan godkendes.
- resultater af en række valideringstests, gældende for typiske organiske komponenter i koncentrationsområder, der forekommer fra blandt andet opløsningsmiddelforbrugende industrier.

Det skal desuden nævnes, at CEN/TS 13649:2014 i forbindelse med måling af organiske forbindelser i våde (kondenserende) gasser kun beskriver fortyndingsmetoden. Den tidligere standard EN 13649:2001 beskrev her såvel fortynding som køling (kondensopsamling og efterfølgende analyse af indholdet i kondensatet). Dette er væsentligt, idet de danske laboratorier i dag kun anvender køling og kondensatopsamling ved måling med absorptionsrør til opsamling af organiske komponenter i våde gasser. Der findes en tysk standard (VDI 2457 Bl. 3 /3/), som beskriver kondensopsamling og efterfølgende analyse af indholdet af VOC i kondensatet. I dette metodeblad er det – indtil der foreligger en normativ metodebeskrivelse fra CENs side på dette område – valgt at anbefale, at vi i Danmark fortsætter den hidtidige praksis ved måling på afkast med højt vandindhold, med henvisning til VDI 2457 Bl. 3. I praksis er der tale om et relativt lille antal målinger, der hvert år udføres på dette område. Det er Referencelaboratoriets anbefaling, at der fra CENs side bør iværksættes en validering af køling/kondensation som alternativ til fortyndingsmetoden, især fordi køling/kondensation er den mest udbredte i mange lande, idet det er den mest praktisk gennemførlige (og dermed billigste) metode.

Termisk desorption er ikke inddraget i den nærværende, reviderede udgave af MEL-17. Dette skyldes, at den helt overvejende metode til emissionsmåling for specifikke organiske forbindelser blandt danske laboratorier er solventekstraktion. Det skal understreges, at termisk desorption kan anvendes til emissionsmåling, såfremt der tages højde for begrænsningerne mht. koncentrationsområdet og øget følsomhed ifm. højt vandindhold. Såfremt termisk desorption ønskes anvendt, henvises der til CEN/TS 13649:2014 (afsnit 5.3.2, 5.6.3, 5.7.2, 6.5.3, 7.1.2, 7.3.2 samt annex C).

2 Brugervejledning til miljømyndigheder

Metodebladet 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.

I situationer, hvor målefirmaer eller virksomheder henvender sig til myndigheden med spørgsmål, der vedrører måleteknik, kan miljømyndigheden med fordel referere til metodebladet.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden)

Når vilkår indeholder et krav om målemetode samt krav om akkrediteret måling, bør der være tillid til, at målingen gennemføres efter forskrifterne i metodeblad, standard m.v.

Der kan dog være situationer, hvor miljømyndigheden ønsker at vurdere kvaliteten af målingen. For miljømyndighederne har metodebladene f.eks. interesse ved:

- mistanke om, at målingerne ikke er udført med tilfredsstillende kvalitet
- tvivl om tolkningen af resultater
- vurdering af 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 prøvetagningsystem (materiale og temperatur)
- feltblind

Varme gasser med højt vandindhold (er der taget højde for risiko for kondensation):

- interferens
- isokinetisk udsugning (skal ligge mellem 95 % og 115 % af korrekt isokinetisk flow ved alle partikel-målinger)
- antallet af traverspunkter
- laboratorieblind

Der henvises endvidere til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /5/.

3 Anvendelsesområde

Dette metodeblad beskriver måling af emissioner af organiske opløsningsmidler til luften fra afkast med strømmende gasser. Med afkast menes her skorstene, ventilationsafkast eller kanaler i forbindelse med industriel anvendelse af organiske opløsningsmidler eller opløsningsmiddelholdige materialer.

Metoden kan benyttes til bestemmelse af en lang række forskellige organiske opløsningsmidler samt andre flygtige organiske komponenter (opløsningsmidler).

3.1 Måleområde

CEN/TS 13647 angiver ikke noget specifikt måleområde, hvori måling kan udføres kvantitativt. Afhængig af den definerede opsamlingsperiode og det definerede prøvetagningsflow (og afhængig af analysens nedre og øvre kvantifikationsgrænse for den givne organiske komponent) vil der typisk kunne udføres målinger fra 0,004 mg/m³(n) og op til 700 mg/m³(n) ved op til 60 minutters måletid. Måleområdet varieres ved at forøge eller reducere prøvetagningstiden og/eller flowet under prøvetagningen. Der skal tages højde for risikoen for gennembrud i forbindelse med planlægningen af prøvetagningstid og -flow, jf. afsnit 7.1.3.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørmetoden)

3.2 Begrænsninger

I bilag 1 er anført de ca. 100 opløsningsmidler, som er omfattet af metodebladet. Disse stoffer omfatter opløsningsmidler omfattet af B-værdilisten /9/. Der findes et stort antal andre letflygtige organiske komponenter, der kan interferere på analysen. Dette kan være tilfældet både ved benyttelse af en flammeionisations-detektor (GC/FID) og ved benyttelse af en masseselektiv detektor (GC/MS). Betydningen af interfererende komponenter er dog væsentlig lavere ved GC/MS (ved fragment-ion chromatografi), hvorfor det ved mulighed for interfererende stoffer må anbefales at benytte en GC/MS-analyse.

Indhold af store mængder vanddamp i prøvegassen vil medføre en reduktion af kapaciteten af den faste adsorbent med op til 50 %. Vanddamps betydning kan reduceres hvis der træffes forholdsregler under prøvetagningen som beskrevet i afsnit 4.1.2.

Normalt kan flere opløsningsmidler opsamles og bestemmes på det samme prøverør. DS/EN 13649 /1/ stiller krav om en desorptionseffektivitet, der er på mindst 80 %. Dette kan betyde, at der skal anvendes 2 forskellige solventer, hvorfor dobbeltprøvetagning kan være en nødvendighed f.eks. hvis prøvegassen indeholder både upolære og polære opløsningsmidler. Bilag 1 indeholder en angivelse af egnede solventer for de enkelte opløsningsmidler og dermed, hvilke opløsningsmidler, der kan bestemmes på det samme prøverør.

Ved opsamling af flere komponenter på det samme rør vil det være den komponent, der har de laveste værdier for flow og kapacitet, der vil være bestemmende for prøvetagningsbetingelserne

4 Princip

4.1 Prøvetagning

Prøvetagning af organiske opløsningsmidler på adsorptionsrør foretages på forskellig måde, afhængig af, om der er tale om varm eller tør gas, og om gassen har et højt eller lavt vandindhold.

I DS/EN 13649 /1/ opstilles en række alternativer for prøveudtagning på tørre hhv. våde, strømmende gasser. For at opnå den efter danske forhold bedst mulige løsning, og for at tilstræbe et ensartet metodevalg blandt danske laboratorier, er der valgt følgende prioritering blandt alternativerne i DS/EN13649 /1/:

Tabel 3.1 Prøvetagningsmetoder foreskrevet i DS/EN13649 /1/ og metoder til prøvetagning valgt i dette metodeblad.

Udtagning af prøver fra	Prøvetagningsmetode	CEN/TS 13649:2014	EN13649:2001/1/	Dette metodeblad
Tør, strømmende gas, $t_{\text{gas}} < 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Standard prøveopstilling	Anbefalet	Anbefalet	Anbefalet (afsnit 4.1.1.1)
Tør, strømmende gas, $t_{\text{gas}} > 40 \text{ }^{\circ}\text{C}$	Køling efterfulgt af standard prøveopstilling	Anbefalet	Anbefalet	Anbefalet (afsnit 4.1.1.2)

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørmetoden)

Våd, strømmende gas ($t_{\text{gas}} > \text{om-givende temperatur}$)	Køling af prøvegas-sen og opsamling af kondensat. Kondensat analyseres efterfølgende.	Ikke beskrevet	Mulig som "ækvivalent metode" til fortynding	Anbefalet (afsnit 4.1.2) (Begrundelse fremgår af bilag 2)
	Dynamisk fortynding	Anbefalet	Anbefalet	Ikke anbefalet (Begrundelse fremgår af bilag 2)
	Statisk fortynding	Anbefalet	Anbefalet	Ikke anbefalet (Begrundelse fremgår af bilag 2)

I det følgende beskrives de anbefalede procedurer for prøvetagning af henholdsvis tørre og våde gasser.

De opstillinger, der er vist i afsnit 4.1.1 og 4.1.2, anbefaler benyttelse af bælgasmålere. Bælgasmålere er en relativ simpel og enkel metode til at opnå et præcist mål for eksponeringsvoluminet uden, at man skal kende det (evt. varierende) prøvetagningsflow under målingen. Når der imidlertid forekommer høje koncentrationer af opløsningsmidler i afkastet, kan det være nødvendigt at bruge prøvetagningsflow mindre end 300 ml/min for at undgå overeksponering (jvf. afsnit 7.1.2). Bælgasmålere kan ikke anbefales til prøvetagning med flow, der er mindre end 300 ml/min. Ved prøveopsamling med lave flow henvises derfor til afsnit 4.1.3, som anviser, hvordan små pumper benyttes uden brug af gasmålere. Afsnit 4.1.3 gælder generelt for opstillingerne vist i afsnit 4.1.1 og 4.1.2.

4.1.1 Prøvetagning af gas med lavt vandindhold

Med tørre gasser menes gasser, der ikke vil kondensere i prøvetagningsudstyret. Dette betyder, at gassens vanddugpunkt skal være under den laveste temperatur, der kan tænkes at forekomme i prøvetagningsudstyret. Denne temperatur vil typisk være identisk med den omgivende temperatur.

Foregår prøvetagningen ved stuetemperatur og med standardopstilling (uden opvarmning af udstyret), skal vanddugpunktet typisk være mindre end 20 °C, svarende til et vandindhold på højst 2 % v/v eller max. 16 g/m³ (0 °C, 1013 hPa). Hvis der er tale om rumluft eller procesluft, der hverken direkte eller indirekte er tilsat vand, vil måling kunne foretages uden forudgående bestemmelse af vandindholdet. Foregår prøvetagningen udendørs og om vinteren, vil risikoen for kondensation være større. Hvis man er i tvivl om, hvorvidt kondensation vil kunne forekomme, bør risikoen for kondensation først kontrolleres ved måling af vandindholdet, eller evt. ved at man indledningsvis afprøver prøvetagningen under "worst case" forhold og kontrollerer, at der ikke opstår kondensation i prøvetagningsystemet.

I de fleste tilfælde vil organiske opløsningsmidler fra industrien emitteres med rumluft eller procesluft som en tør gas. Der kan i disse tilfælde bruges en standardopstilling som beskrevet i afsnit 4.1.1.1.

Hvis gassen i prøveudtagningspunktet har en temperatur, der er over 40 °C, køles gassen som vist i afsnit 4.1.2

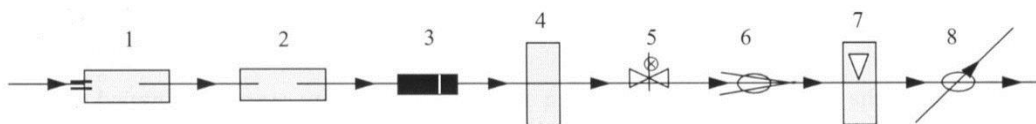
4.1.1.1 Tør gas med temperatur mindre end 40 °C: "Standardopstilling"

En delgasstrøm udsuges gennem et filter og et adsorptionsrør ved hjælp af en pumpe som vist i figur 3.1.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden)

Figur 3.1. Prøvetagning af organiske opløsningsmidler på adsorptionsrør, når der er tale om prøvetagning af tørre gasser med en temperatur, der er mindre end 40 °C ("standardopstilling"). Reference: DS/EN13649 /1/.



1. Udtagningssonde med filter
2. Prøvetagningsforbindelse
3. Adsorptionsrør med hoved- og kontrolsektion
4. Tørringsenhed (indeholdende silicagel)
5. Reguleringsventil
6. Pumpe
7. Flowmeter
8. Kalibreret bælggasmåler

Den viste standardopstilling kan typisk benyttes til måling med prøvetagningsflow i området > 300 ml/min.

Som filter anbefales et glasfiberfilter (eks. planfilter i in-line filterholder af stål eller glas). Filteret kan placeres enten umiddelbart uden for eller inde i kanalen. Hvis det vides, at indholdet af partikler er lavt, og hvis det anvendte adsorptionsrør er udstyret med et præfilter (typisk er kommercielt tilgængelige adsorptionsrør udstyret med en pakket glasuldsprop, som sidder foran hovedsektionen i røret) kan man udelade det "eksterne" filter. Med lavt indhold af partikler menes, at der ikke direkte eller indirekte er tilført partikler fra processen til den emitterede luft, og partikkelkoncentrationen dermed er på niveau med indendørs- eller uden-dørsluftens støvindhold.

Gasprøven udsuges via udtagningssonden gennem adsorptionsrøret med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til kontrol af det udsugede volumenflow, en kalibreret bælggasmåler. Flowet reguleres ved hjælp af en ventil. Referencelaboratoriet anbefaler, at gasmåleren udstyres med et termometer til registrering af temperaturen. Den tørre gasmængde bestemmes ved hjælp af den kalibrerede gasmåler, som aflæses før og efter hver prøvetagning. Ved prøveopsamling med flow, der er mindre end 300 ml/min henvises til afsnit 4.1.3.

Til samling mellem udtagningssonden og adsorptionsrør bør der benyttes glas, stål eller evt. Teflon. Pakninger i samlingen kan bestå af plast, der ikke må optræde som en slangeforbindelse i samlingen. Der kan f.eks. benyttes Swagelok eller Quickfit fittings.

Benyttes 2 adsorptionsrør i serie bør samlingen mellem disse foretages, som beskrevet ovenfor.

Benyttes plastslanger til samlingerne skal de to emner, der samles anbringes så tæt sammen, at slangen får karakter af pakning.

4.1.1.2 Tør gas med temperatur over 40 °C

Faste adsorbenters effektivitet falder med stigende temperatur, og opsamlings effektiviteten kan reduceres i større eller mindre grad afhængig af typen af adsorbent. Ved prøvetagning af varme gasser med lavt vandindhold skal gassens temperatur som hovedregel være afkølet til under 40°C, inden gassen når adsorptionsrøret. Kølingen kan foretages med en simpel køleenhed, så længe vanddugpunktet er under køletemperaturen. Køleenheden kan f.eks. bestå af et glasrør eller et stålrør af passende længde eller af en tom og rengjort vaskeflaske placeret foran adsorptionsrøret. Ved prøveopsamling med flow, der er mindre end 300 ml/min, henvises til afsnit 4.1.3.

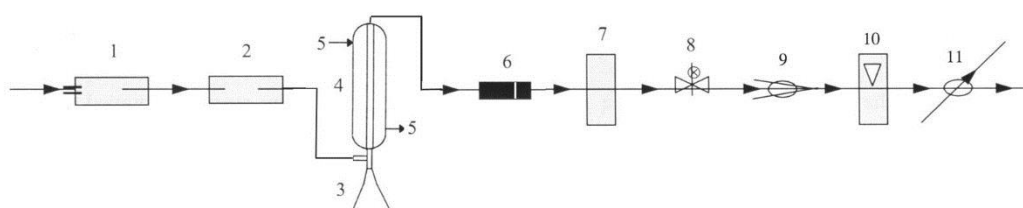
4.1.2 Prøvetagning af gas med højt vandindhold.

Prøvetagning af organiske opløsningsmidler i varme gasser med højt vandindhold kan for eksempel forekomme ved luftemissioner fra scrubbere, eller i afkast fra tørreprocesser i industrien.

Ved prøvetagning af våde gasser anbefales det med henvisning til VDI 2357 Bl. 3 /3/, at udtagning af gassen som hovedregel sker ved hjælp af et partikelfilter efterfulgt af en køleenhed, der køler gassen, således at kondensation af vand undgås på adsorptionsrøret. Partikelfilteret bør opvarmes, hvis der er risiko for kondensation på filteret. Dette gøres enten ved direkte opvarmning af filteret til en temperatur, der er over det aktuelle dugpunkt, eller – såfremt det vurderes at være tilstrækkeligt for at undgå kondensation på filteret – ved at placere filteret inde i kanalen. Det vand, der udkondenseres i køleenheden efter partikelfilteret, opsamles i en rengjort kondensationsenhed. Efter kondensationsenheden opsamles de organiske opløsningsmidler på et adsorptionsrør. Det opsamlede kondensat sendes efter prøveopsamling med de eksponerede adsorptionsrør til analyse, enten ved forsegling af kondensationsbeholderen, eller ved at overføre kondensatet kvantitativt til en prøvebeholder af glas. Både adsorptionsrør og kondensat analyseres for indhold af organiske opløsningsmidler. Denne metode svarer principielt til den, der anvendes til måling af SVOC i gasser med højt vandindhold (PAH, dioxiner, etc.).

Prøveopstillingen fremgår af figur 3.2.

Figur 3.2. Prøvetagning af organiske opløsningsmidler i varme gasser med højt vandindhold (opsamling af kondensat ved hjælp af traditionel svaler).



1. Udtagningssonde med filter (varmeisoleret og evt. opvarmet for at undgå kondensation af vand på filteret).
2. Prøvetagningsforbindelse af glas, metal eller teflon
3. Kondensatflaske til opsamling af kondensat.
4. Svaler af glas.
5. Tilførsel/recirkulation af kølevand.
6. Adsorptionsrør med hoved- og kontrolsektion.

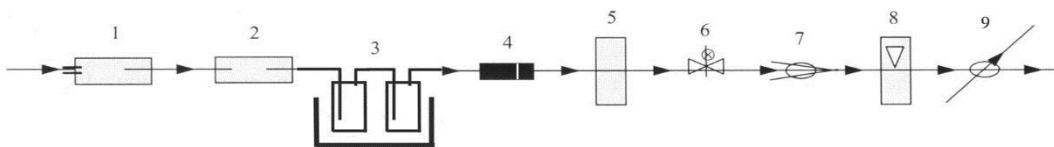
MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden)

7. Tørringsenhed (indeholdende silicagel)
8. Reguleringsventil
9. Pumpe
10. Flowmeter
11. Kalibreret bælgasmåler

Af praktiske hensyn kan det være hensigtsmæssigt at benytte rengjorte og tomme vaskeflasker som køleenhed og til opsamling af kondensat (se figur 3.3).

Figur 3.3. Prøvetagning af organiske opløsningsmidler i varme gasser med højt vandindhold (opsamling af kondensat ved hjælp af vaskeflasker).



1. Udtagningssonde med filter (evt. opvarmet)
2. Prøvetagningsforbindelse (evt. opvarmet)
3. Vaskeflasker, hoved og backup (i isbad)
4. Adsorptionsrør med hoved- og kontrolsektion
5. Tørringsenhed (indeholdende silicagel)
6. Reguleringsventil
7. Pumpe
8. Flowmeter
9. Kalibreret bælgasmåler

Typisk udtages i henhold til Luftvejledningen /4/ tre på hinanden følgende prøver á 1 times varighed. Kondensatet overføres efter prøveopsamling kvantitativt til en prøvebeholder for hver af de tre prøver og sendes med adsorptionsrørene til analyse. Indholdet af organiske opløsningsmidler i kondensatet hhv. på adsorptionsrøret summeres ved rapporteringen. Såfremt der skal opsamles opløsningsmidler med en betydende vandopløselighed (som f.eks. en række ketoner og alkoholer), er det væsentligt at kondensatet analyseres separat for hver prøve.

Ved prøveopsamling med flow, der er mindre end 300 ml/min henvises til afsnit 4.1.3.

4.1.3 Særlige krav ved lave prøvetagningsflow, hvor små pumper benyttes

De opstillinger, der er vist i figur 3.1 – 3.3, indeholder alle en gasmåler monteret efter pumpen. Ved flow under 300 ml/min vil det generelt ikke være muligt at måle eksponeringsvolumenet med tilstrækkelig nøjagtighed med en bælgasmåler. Derfor er det ved sådanne lave flow nødvendigt at beregne eksponeringsvolumenet ud fra en bestemmelse af prøvetagningsflowet og prøvetagningstiden, eller ved benyttelse af en kalibreret pumpe/gastæller.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden)

Det anbefales derfor ved flow mindre end 300 ml/min at bruge en opstilling som vist i figur 3.1 – 3.3 men ved udeladelse af gasmåleren og ved at bruge en konstantflowpumpe, der automatisk regulerer flowet (dvs. pumpen kompenserer automatisk for et evt. øget modtryk i pumpen under målingen). Sådanne pumper benyttes ofte til personbårne målinger af luftforurening i arbejdsmiljøet. Hvis der benyttes en pumpe med automatisk flowregulering, vil reguleringsventil, pumpe og flowmeter typisk vil være bygget i én pumpehed.

Det er vigtigt, at flowindstillingen er korrekt. Hvis konstantflowpumpen ikke er udstyret med en pumpe-slags-tæller, skal dette kontrolleres ved kalibrering med sæbebobleflowmeter. Sæbebobleflowmeteret tilsluttes foran adsorptionsrøret og pumpen. Kontrol af flowet udføres før og efter måling et sæbebobleflowmeter.

Man skal være opmærksom på, at små "arbejdsmiljøpumper", der er konstrueret til udsugning af lave flow, godt kan bruges i tilfælde, hvor der ikke er noget betydende over- eller undertryk i kanalen. Disse pumper kan være udstyret med et tælleværk, der registrerer pumpens ydelse, eller med en digital volumenregistrering, og disse registreringer kalibreres før og efter måling ved hjælp af sæbebobleflowmeter.

Ved emissionsmåling skal der ofte udtages prøver fra kanaler med et væsentligt under- eller overtryk, og ved brug af arbejdsmiljøpumper, der er konstrueret til at operere uden positivt eller negativt modtryk, kan volumenmålingen blive fejlagtig. Det kan ved overtryk være nødvendigt at indsætte en restriktion (ventil) mellem adsorptionsrøret og pumpen for at sikre et svagt negativt modtryk foran pumpen eller at indsætte et splitsystem før adsorptionsrøret, så pumpen arbejder ved normal tryk. Ved måling på kanaler med en undertryk er det nødvendigt at pumpe, der er tætte ved det givne undertryk samt at anvende bælggasmåler til bestemmelse af prøvevolumenet. Det kan ikke forventes, at arbejdsmiljøpumper vil være tilstrækkeligt tætte til at kunne benyttes ved måling på kanaler med undertryk.

4.2 Analyse

Den faste adsorbent i prøverøret desorberes med et egnet solvent jvf. bilag 1, hvorefter ekstraktet analyseres gaschromatografisk med kapillarkolonneteknik og med flammeionisations- eller masseselektiv detektor (GC/FID eller GC/MS).

De enkelte opløsningsmidler identificeres på basis af retentionstiden og evt. massespektret.

Den kvantitative bestemmelse foretages ud fra den enkelte tops areal og ud fra en kalibreringskurve baseret på analyse af standardekstrakter med kendt indhold af de enkelte komponenter. Der skal korrigeres for desorptionseffektivitet.

Arealerne af komponenter (Opløsningsmidler), der ikke umiddelbart kan identificeres eller ikke optræder på listen over opløsningsmidler, summeres, kvantificeres som toluen og rapporteres som "Sum af øvrige".

5 Udstyr

5.1 Prøvetagning

- *Sonderør* i rustfrit stål, glas, teflon eller 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 *partikelfilter* af glasfiber/kvarts, sintret metal eller keramisk materiale, der ikke reagerer kemisk eller fysisk med prøvegassen.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden)

- *Adsorptionsrør*, af type som valgt jvf. afsnit 7.1.1.
- *Samlinger* imellem filter og vaskeflasker samt imellem vaskeflaske og pumpe af glas, teflon, rustfrit stål eller lign. materiale, der er diffusionstæt, bestandigt og ikke reagerer kemisk med prøvegassen. Afstanden imellem kanal og adsorptionsrør skal være så kort som mulig.
- *Tørreethed* – f.eks. en tom vaskeflaske, der er 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 prøvetagningsflow som fastsat under planlægningen (jvf. afsnit 6).
- Kalibreret *gasmåler*
- *Termometer*
- *Flowmeter*
- *Barometer* til registrering af lufttryk

Ved varme gasser med højt vandindhold:

- *Svaler* eller *vaskeflasker* til brug for køling af gassen (normalt 25-ml) af glas med sintret glasfritte D2.
- *Isbad* til køling af vaskeflasker under prøvetagning.

5.2 Analyse

- *Gaschromatograf (GC)* med on-column eller split/splitløs kapillar injektionsport og med en flammeionisationsdetektor (FID) eller med en masseselektiv detektor (MS).
- *Kapillarkolonne f.eks.* 30m fused silica, 0,32mm indre diameter, coated med 5 % phenylpolysiloxan, filmtykkelse 0,32µm.
- Elektronisk Vægt.
- Dispensette og pipetter med fast eller variabel volumen.
- 5, 10 og 20 ml cylinderglas med skruelåg og gummi/PFTE-indlæg.
- 2 ml injektionsvials med tilhørende aluminiumshætter forsynet med gummi/PFTE-indlæg.
- *Svovlkulstof (CS)*, RATHBURN, glas-destilleret med lavt benzen-indhold eller tilsvarende kvalitet.
- *N,N-Dimethylformamid (DMF)*, FLUKA High Purity eller tilsvarende kvalitet
- *Dichlormethan (DC)*, LAB-SCAN til HPLC eller tilsvarende kvalitet.
- *Methanol*, LAB-SCAN til HPLC eller tilsvarende kvalitet.
- *Referencekemikalier* af organiske opløsningsmidler: High Purity eller tilsvarende kvalitet.

6 Planlægning

Se MEL-22 Kvalitet i emissionsmåling /5/.

Proceduren foreskriver måling i ét punkt i kanalen/skorstenen. Er der risiko for lagdeling (f.eks. hvor gassen ikke er fuldt opblandet, ved målesteder tæt på rørsammenføringer), skal målestedet flyttes til et sted med fuld opblanding. Kan dette ikke lade sig gøre, skal der under målingen traverseres over kanaltværsnittet, som ved en partikelmåling (se metodeblad MEL-02 /10/)

7 Fremgangsmåde

7.1 Inden måling

Inden målingen skal der indhentes oplysninger om de forventede stoffer i afkastet og deres forventede koncentrationer. Derefter skal den rette adsorbent vælges, og prøvetagningsflow og volumen bestemmes.

7.1.1 Valg af adsorbent

Bilag 2 viser en oversigt over anbefalede prøvetagningsmetoder til måling af luftemissioner af organiske opløsningsmidler omfattet af B-værdilisten /9/. Bilag 1 anbefales benyttet ved valg af den mest optimale type adsorbent og er opstillet ud fra gældende nationale og internationale standarder på luftområdet /11/, /12//13/, /14/ og /15/. Tabellen gælder for målinger af organiske forbindelser i atmosfærisk luft.

Normalt benyttes kommercielt fremstillede adsorptionsrør af glas, der leveres i lukkede glasampuller, og med 2 adskilte sektioner (en hovedsektion og en kontrolsektion).

7.1.2 Fastsættelse af prøvetagningsvolumen (opsamlingstid og prøvetagningsflow)

Efter at typen af adsorbent er valgt, skal prøvetagningsvoluminet fastlægges. Der er en nedre og en øvre grænse for dette volumen. Man skal inden målingen sikre sig, at prøvetagningsvoluminet er inden for dette interval. Hvis dette undlades, risikerer man, at resultatet enten ikke kan bruges til at kontrollere virksomhedens emissionskrav, eller at resultatet bliver fejlbehæftet, fordi adsorptionsrørens kapacitet overskrides.

Først defineres *det lavest tilladelige prøvetagningsvolumen*. Det lavest tilladelige prøvetagningsvolumen " V_{\min} " bestemmes ud fra (1), idet Luftvejledningen /4/ foreskriver, at den mindst målelige koncentration bør være mindre end 10 % af emissionsgrænseværdien $c_E(GV)$:

$$V_{\min} = \frac{m_A(ND)}{0,1 \cdot c_E(GV)} \quad (1)$$

hvor

V_{\min}	=	det lavest tilladelige prøvetagningsvolumen /m ³ /
$m_A(ND)$	=	analysens nedre detektionsgrænse /mg/prøve/
$c_E(GV)$	=	Emissionsgrænseværdien /mg/m ³ /

$c_E(GV)$ er normalt defineret i virksomhedens miljøgodkendelse. For organiske opløsningsmidler bestemmes $c_E(GV)$ ud fra, om der er tale om et hovedgruppe 1 eller 2 stof. $c_E(GV)$ for hovedgruppe 1 stoffer findes i Luftvejledningens tabel 1 /4/, og $c_E(GV)$ for hovedgruppe 2 stoffer findes i Luftvejledningens tabel 7 /4/.

Når det lavest mulige prøvetagningsvolumen " V_{\min} " er fundet, bestemmes den nedre grænse for prøvetagningsflowet F_{\min} ud fra den ønskede prøvetagningstid ud fra (2):

$$F_{\min} = \frac{V_{\min} \cdot 1000}{t} \quad (2)$$

hvor

F_{\min}	=	det lavest tilladelige prøvetagningsflow /l/min/
V_{\min}	=	det lavest tilladelige prøvetagningsvolumen /m ³ /
t	=	den ønskede prøvetagningstid /min/

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørmetoden)

Normalt vil den ønskede prøvetagningstid være givet ved den krævede midlingstid for målingen. I henhold til Luftvejledningen tilstræbes normalt 1 times målinger. For at undgå overeksponering kan det være nødvendigt at opsamle prøven over kortere tidsrum og udtage flere prøver i serie, sådan at en timemiddelværdi kan beregnes ud fra et gennemsnit af flere korterevarende målinger.

Når den lavest tilladelige prøvetagningsvolumen er fastlagt, kontrolleres det, at *det højest tilladelige prøvetagningsvolumen* ikke overskrides. Dette er væsentligt for at undgå overeksponering af adsorptionsrørene, dvs. for at undgå at rørenes kapacitet overskrides, hvilket kan føre til for lave måleresultater. V_{\max} beregnes efter (3):

$$V_{\max} = \frac{m_{A,\max}}{c_{A,\text{forventet}}} \quad (3)$$

hvor	V_{\max}	=	det højest tilladelige prøvetagningsvolumen /m ³ /
	$m_{A,\max}$	=	den højest tilladelige mængde af stoffet A på den givne adsorbent /mg/
	$c_{A,\text{forventet}}$	=	den forventede koncentration af stoffet A i afkastet /mg/m ³ /

$c_{A,\text{forventet}}$ estimeres, enten ud fra tidligere målinger eller ud fra erfaringer med koncentrationer i tilsvarende afkast – det anbefales at en worst case situation estimeres, sådan at man er på den sikre side.

Bilag 1 indeholder V_{\max} (og et anbefalet flowinterval) for de fleste af opløsningsmidlerne i B-værdi listen. Fin-des stoffet eller dets V_{\max} ikke i bilaget, må V_{\max} bestemmes eller indhentes f.eks. ved at kontakte et akkrediteret analyselaboratorium.

Som en tommelfingerregel kan der regnes med, at der på adsorptionsrør indeholdende aktivt kul maksimalt kan opsamles 10 % af vægten af kul i rørets hovedsektion. F_{\max} kan bestemmes efter (2), idet F_{\min} erstattes af F_{\max} og V_{\min} af V_{\max} .

7.1.3 Særlige forholdsregler ved risiko for gennembrud

For meget lavtkogende stoffer eller for stoffer med lav emissionsgrænseværdi kan det forekomme, at $V_{\min} \geq V_{\max}$. I så tilfælde bør man undersøge, om der er andre adsorbenter, der har et større gennembrudsvolumen og/eller benytte en detektor med større følsomhed for det givne stof, så der kan opnås en lavere nedre detektionsgrænse. Benyttelse af flere adsorptionsrør i serie kan også øge kapaciteten.

7.1.4 Overbelastning af et adsorptionsrør

Grænsen for overbelastning af et adsorptionsrør bestående af en hovedsektion (Hs) og en kontrolsektion (Ks) angives i CEN/TS 13649 at være 5 %, dvs. den analyserede mængde på kontrolsektionen må højst være 5 % af summen af den opsamlede mængde på hoved- og kontrolsektionen.

Såfremt den analyserede mængde på kontrolsektionen er mellem 5 % og 25 % af summen af den opsamlede mængde på hoved- og kontrolsektionen, kan man rapportere det målte resultat ud fra summen af den analyserede mængde stof på hoved- og kontrolsektionen (jf. formel (7)), med angivelse af, at måleresultatet har en øget usikkerhed som følge af, at røret er overbelastet.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden)

7.2 Udførelse af måling

De følgende retningslinjer gælder for udførelse af måling i felten med en opstilling af prøvetagningssystemet, som beskrevet i afsnit 4.1.

7.2.1 Samling af prøvetagningsudstyret og lækagekontrol

1. Prøvetagningssystemet samles. I tilfælde af varme afkast med højt vandindhold tilsluttes opvarmning af prøvetagningssystemet.
2. Prøvetagningssystemets indgang blokeres, og pumpen startes. Såfremt prøvetagningssystemet er tæt, skal gasmålerens tæller efter kort tid stå stille.

Som alternativ kan der indskydes et manometer imellem pumpe og adsorptionsrør. Indgangen blokeres, og pumpen startes. Når der er opbygget et vakuum på 400 mbar - 600 mbar, stoppes pumpen. Såfremt prøvetagningssystemet er tæt, vil det opbyggede vakuum holde sig konstant.

7.2.2 Prøvetagning

1. Gasmålerens visning aflæses og noteres.
2. Udstyret monteres på prøvetagningsstedet i et repræsentativt punkt i kanal/skorsten. Såfremt der kan forventes god opblanding af gassen på tværs af måletværsnittet på det givne målested, skal der ikke traverseres. *Se i øvrigt MEL-02/10/.*
3. Adsorptionsrøret åbnes i begge ender og tilsluttes udtagningssonden og slange til pumpen. Det anbefales, at adsorptionsrøret placeres lodret. Hvis adsorptionsrøret placeres i vandret position, kan der opstå kanaldannelser i rørets fyldningsmateriale. Ved dannelse af kanaler i røret kan større eller mindre dele af den udtagne gas passere igennem røret uden at opløsningsmidlerne adsorberes tilstrækkeligt effektivt. Risikoen for kanaldannelse i røret vil øges ved emissionsmåling på afkast, hvor der forekommer vibrationer.
4. Pumpen startes, og tidspunktet herfor noteres. Udsugningsflowet justeres til det valgte prøvetagningsflow, jvf. afsnit 7.1.2. Med jævne mellemrum under prøvetagning aflæses gasmålerens temperatur og prøvetagningsflow. Om nødvendigt justeres flowet. Under målingen skal der tilstræbes et konstant flow.
5. Efter endt prøvetagning stoppes pumpen, og adsorptionsrøret afmonteres og proppes i begge ender. Gasmålerens visning aflæses og noteres. Tidspunkt for afslutning af prøvetagningen noteres - prøvetagningstiden er normalt 60 minutter. Efter at målingen er afsluttet, demonteres udstyret fra kanal/skorsten.

7.2.3 Blindprøver

Blindrør af samme type, som benyttet ved målingen, knækkes og forsegles på målestedet på samme måde som de udtagne prøver. Blindprøverne sendes sammen med de eksponerede adsorptionsrør til analyselaboratoriet for analyse. For hver prøvetype regnes altid med mindst én blindprøve foruden de eksponerede prøver pr. måledag og samtidigt mindst én prøve pr. batch. Batch nr. vil normalt fremgå af mærkningen af de leverede adsorptionsrør, hvis der er tale om kommercielt fremstillede adsorptionsrør.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørmetoden)

7.3 Overførsel og transport af prøver

Forseglede adsorptionsrør opbevares køligt, i lufttæt plastpose og fjernet fra kontamineringskilder, indtil de kan sendes til akkrediteret analyselaboratorium.

Eksempler på situationer, hvor kontaminering kan forekomme, er:

- prøveopbevaring på virksomhedens område, hvor forhøjede koncentrationer af organiske opløsningsmidler forekommer
- længerevarende opbevaring i biler, hvor kontamination fra benzindampe kan forekomme
- opbevaring i køleskab, hvor andre letflygtige kemikalier også opbevares.

7.4 Prøveopbevaring

Prøverne opbevares ved max. 25°C og transporteres hurtigst muligt efter prøvetagningen til laboratoriet. Denne transport vil normalt uden problemer ville kunne foretages ved stuetemperatur. Såfremt længere opbevaring er nødvendig, skal prøverne anbringes køligt f.eks. i fryser bl.a. for at undgå kemiske reaktioner af opløsningsmidlerne på adsorbenten. Laboratoriet bør opbevare eksponerede adsorptionsrør i fryser fra modtagelsen til analysen påbegyndes. Prøverør vil som hovedregel analyseres inden 2-3 uger efter prøvetagning.

7.5 Desorption af prøver

7.5.1 Desorption af prøverør

Metode 1:

1. Adsorbenten udtages af prøverøret delt i hoved- og kontrolzon og anbringes i hver deres dram- eller hætteglas. Tilsæt desorptionsmiddel (solventet) til adsorbenten i glassene og luk umiddelbart efter tilsætningen. Benyt 1,0 ml solvent pr. 100 mg adsorbent.
2. Anbring glassene på ultralyd i 30 minutter ved stuetemperatur, hvorefter de skal henstå til separation af solvent og adsorbent (typisk 30 minutter, der kan forkortes ved centrifugering). Overfør den til analysen nødvendige solventmængde f.eks. til en injektionsvial og injicer ekstraktet på gaschromatografen.

Metode 2:

1. Adsorbenten udtages af prøverøret delt i hoved- og kontrolsektion og anbringes i hver deres dram- eller hætteglas. Tilsæt desorptionsmiddel (solventet) til adsorbenten i glassene og luk umiddelbart efter tilsætningen. Normalt benyttes 1,0 ml solvent pr. 100 mg adsorbent.
2. Anbring glassene på ultralyd i 30 minutter ved stuetemperatur, hvorefter de skal henstå natten over for at opnå fase-ligevægt. Overfør den til analysen nødvendige solventmængde f.eks. til en injektionsvial og injicer ekstraktet på gaschromatografen.
3. Ekstraher blindrør tilsvarende prøverør.
3. Alle ekstraktioner bør foretages sikkerhedsmæssig forsvarligt og i en forureningsfri atmosfære.
4. Eventuelt ubenyttet solvent kan overføres til injektionsvial eller ampuller, der efter lukning kan lagres i fryser i måneder.

7.5.2 Bestemmelse af desorptionseffektivitet

Desorptionseffektivitet til metode 1:

1. Adsorptionsrør spikes ved at lede et kendte luftvolumen af en standardgasblanding med kendte koncentrationer af de relevante opløsningsmidler igennem røret. Luk røret omhyggeligt.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørmetoden)

2. Bestemmelse af desorptionseffektivitet: Adsorptionsrør spikkes ved en direkte injektion i adsorbenten af kendte mængder af standardopløsninger indeholdende de relevante opløsningsmidler. Derefter gennemskylles røret med ren luft eller nitrogen med et flow på 100ml/min i 10 minutter, hvorefter røret lukkes og lagres for ligevægtsopnåelse ved stuetemperatur til næste dag.
3. Der skal foretages spikning af mindst 5 rør med 5 forskellige koncentrationer dækkende det forventede koncentrationsområde.
4. De spikede rør desorberes og analyseres derefter som prøverne.
5. Desorptionseffektiviteten beregnes som forholdet (evt. i procent) mellem den fundne og den påsatte mængde af komponenten. Gennemsnittet af bestemmelserne benyttes.

Desorptionseffektivitet til metode 2:

1. Til den mængde adsorbent, der svarer til hoved- eller kontrolsektionen, tilsættes i et dram- eller hætteglas den passende mængde standardopløsning indeholdende de relevante opløsningsmidler. Glassene lukkes umiddelbart efter tilsætningen af solvent og anbringes på ultralyd i 30 minutter ved stuetemperatur, hvorefter de skal henstå natten over for at opnå fase-ligevægt.
2. Der skal foretages spikning med mindst 5 forskellige koncentrationer dækkende det forventede koncentrationsområde.
3. De spikede ekstrakter behandles og analyseres derefter som prøverne.
4. Standardopløsninger kan fremstilles som beskrevet i pkt. 6.7. Der skal benyttes samme solvent, som benyttes til desorption af prøverne.
5. Desorptionseffektiviteten beregnes som forholdet (evt. i procent) mellem den fundne og den påsatte mængde af komponenten. Gennemsnittet af bestemmelserne benyttes.

7.5.3 Desorption af kondensat

1. Hvis der under prøvetagningen opsamles et kondensat, skal dette også analyseres for indhold af organiske opløsningsmidler. Et kondensat vil overvejende bestå af vand indeholdende mulige vandopløselige opløsningsmidler. Det er derfor nødvendigt ved analysen af kondensatet at benytte et solvent (f.eks. dichlormethan eller N,N-dimethylformamid) som er blandbart med vand.
2. Ekstraktionen af kondensatet skal foretages i den under prøvetagningen benyttede kondensatbeholder. Kondensatmængden udtages af beholderen og anbringes i en glasflaske eller hætteglas af passende størrelse. Mængden af kondensat bestemmes ved differensvejning. Benyttes selve kondensatbeholderen til opbevaring af kondensatet, kan der med fordel benyttes kondensatflasker med kendt taravægt.
3. Kondensatbeholderen ekstraheres indvendig med en del af den beregnede solventmængde. Der skal benyttes 5 ml solvent pr. ml kondensat. Ekstraktet fra kondensatbeholderen samt den resterende solventmængde tilsættes kondensatet. Det herved fremkomne ekstrakt analyseres og beregnes efterfølgende som ekstrakterne af adsorptionsrøret.
4. Hvis der kun er tale om så lidt kondensat, at en mængdebestemmelse ikke er mulig, ekstraheres direkte i kondensatbeholderen med 5 ml solvent.
5. Der kan med fordel anvendes intern standard i forbindelse med ekstraktionen af kondensatet.
6. Da solventet til ekstraktionen af kondensatet er valgt, så der opnås et homogen ekstrakt, skal der ikke foretages korrektion for desorptionseffektivitet (afsnit 7.8: $D_A = 1$).

7.6 Chromatografisk analyse

1. Analysen af ekstrakterne foretages ved kapillar gaschromatografi med flammeionisationsdetektor (GC/FID) eller med masseselektiv detektor (GC/MS).

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørmetoden)

- Som kolonne kan f.eks. anvendes: 30m fused silica, 0,32mm indre diameter, coated med 5 % phenylpolysiloxan, filmtykkelse 0,32µm.
- Typiske GC- betingelser:

Injektionstemperatur	300-350 °C
Kolonnetemperatur	40°C i 2 min. 10°C/min. til 310°C i 5-10 min.
Bæregas / flow	Nitrogen eller helium / 1-2 ml/min.
Detektortemperatur	250 – 350 °C
Injektionsmetode	On column eller split/splitløs - manuel eller automatisk
Injektionsmængde	1 µl

- Hvis der benyttes manuel injektion, må det anbefales at anvende intern standard, men også ved automatisk injektion kan benyttelse af intern standard være en fordel.
- Identifikationen af de enkelte komponenter foretages på basis af komponenternes retentionstid eventuelt kombineret med en massespektrometrisk verifikation.
- Mængden af de enkelte komponenter skal beregnes fra toparealerne i chromatogrammet.
- Ekstrakterne af hoved- og kontrolsektion analyseres separat. For at en prøve er acceptabel for en given komponent, må røret ikke være overbelastet for komponenten (se afsnit 7.1.4).

7.7 Kalibrering

- Koncentrationsintervallet for kalibreringen skal dække koncentrationsintervaller for prøverne. Der skal benyttes mindst tre forskellige koncentrationsniveauer ved kalibreringen.
- Kalibreringen kan foretages ud fra standardatmosfærer, hvilket normalt kræver et relativt avanceret udstyr. I de fleste tilfælde foretages kalibreringen på basis af standardopløsninger af de relevante komponenter. Standard- og kalibreringsopløsninger skal fremstilles med samme solvent (evt. indeholdende intern standard) som benyttes til ekstraktion af prøverør.
- Stamopløsninger til kalibrering fremstilles ved afvejning af 0,1-1,0 ± 0,001gram af hver af de relevante komponenter i en 100 ml målekolbe, hvorefter der fyldes op til mærket med solvent. Afvejningen skal, for at nedsætte fordampningen mest muligt, foretages således, at stoffer med højt kogepunkt afvejes før stoffer med lavt kogepunkt. Hold flasken lukket for at undgå eventuelle tab ved fordampning.
- Fra stamopløsningen fremstilles kalibreringsopløsningerne i de ønskede koncentrationer ved passende fortyndinger. Samlingen af kalibreringsopløsninger udgør standardrækken.
- Standardrækken analyseres som prøverne. Der laves en standardkurve for hver komponent ved afbildning af komponentens topareal som funktion af koncentrationen. Ved brug af lineær regression fås følgende kalibreringsformel:

$$A_A = f \cdot K_A + b \quad (4)$$

hvor	A_A	=	Toparealet af stoffet A
	f	=	Hældningskoefficienten
	K_A	=	Koncentrationen af stoffet A
	b	=	Afskæring på y-aksen

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørmetoden)

7.8 Beregning

Desorptionseffektiviteten (D_A) for stoffer A er defineret som forholdet mellem mængden (arealet) af komponenten i en standardopløsning tilsat adsorptionsmateriale og mængden (arealet) af den tilsvarende standardopløsning uden adsorptionsmateriale og kan beregnes af:

$$D_A = \frac{A_{A(+adsorben)}}{A_{A(-adsorben)}} \quad (5)$$

Koncentrationen af de enkelte komponenter i ekstrakterne af hoved- og kontrolsektionerne bestemmes af formel (4) på baggrund af komponentens kalibreringskurve. Det totale indhold af stoffet (m_A) beregnes for hver sektion ved at multiplicere koncentrationen (k_A) med mængden af solvent benyttet til ekstraktionen og divideret med desorptionseffektiviteten (D_A) for komponenten:

$$M_A(\text{rørsektion}) = K_A \cdot \frac{(\text{ml solvent})}{D_A} \quad (6)$$

Det opnåede resultat korrigeres for et eventuelt blindindhold beregnet efter formel (6).

Indholdet i kontrolsektionen (blindkorrigeret) adderes til indholdet i hovedsektionen (blindkorrigeret). Hvis indholdet i kontrolsektionen er større end 5 % af summen af den opsamlede mængde på hoved- og kontrolsektionen (som beskrevet i afsnit 7.1.4), er prøverøret overbelastet for den pågældende komponent.

Indholdet i gasprøven beregnes af formlen:

$$C_A(\text{rør}) = \frac{(m_A(Hs) + m_A(Ks))}{V(\text{rør})} \quad (7)$$

hvor	$C_A(\text{rør})$	=	Koncentrationsbidrag af stoffet A (i mg/m ³ (n))
	$m_A(Hs)$	=	Den totale mængde af stoffer A i hovedsektionen (i mg)
	$m_A(Ks)$	=	Den totale mængde af stoffet A i kontrolsektionen (i mg)
	$V(\text{rør})$	=	Volumen af den ved adsorptionsrøret opsamlede tørrede luftmængde (i m ³ (n))

Hvis der under prøvetagningen er opsamlet et kondensat, kan indholdet i kondensatet og koncentrationen i gasprøven beregnes tilsvarende (idet $D_A = 1$ se afsnit 7.5.3 pkt. 6):

Beregning af indhold:

$$m_A(\text{kondens}) = K_A \cdot (\text{ml solvent} + \text{ml kondensat}) \quad (8)$$

Det opnåede resultat korrigeres for et eventuelt blindindhold beregnet efter formel (8).

Beregning af gaskoncentration:

MEL-17: 2015**Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørmetoden)**

$$C_A(kondens) = \frac{m_A(kondens)}{V(kondens)} \quad (9)$$

hvor	$C_A(kondens)$	=	Koncentrationsbidrag af stoffet A (i mg/m ³ (n))
	$m_A(kondens)$	=	Den totale mængde af stoffet A i kondensen (i mg)
	$V(kondens)$	=	Volumen af den ved kondensatet opsamlede tørrede luftmængde (i m ³ (n))

Det totale indhold af komponenten i gasprøven ($C_A(total)$) fremkommer af følgende formel:

$$C_A(total) = C_A(rør) + C_A(kondens) \quad (10)$$

7.9 Rapportering

Den målte koncentration af de organiske opløsningsmidler rapporteres normalt i enheden mg/m³(n) (tør luft ved $T_o = 273K$ og $p_o = 1013$ hPa) jvf. formel 11:

$$V_{normal} = V_{aktuel} \cdot \frac{p_o}{p} \cdot \frac{T}{T_o} \quad (11)$$

hvor V_{aktuel} , p og T er volumen, tryk og temperatur under den aktuelle måling.

Indholdet af de enkelte organiske opløsningsmidler på adsorptionsrøret hhv. i kondensatet summeres ved rapporteringen. Det skal fremgå af rapporten, at der er tale om en sum af indhold i adsorptionsrør og kondensat. Alternativt kan indholdene i hovedsektion, kontrolsektion og kondensat angives separat.

Er der under analyserne konstateret andre opløsningsmidler end de rapporterede, skal disse summeres, kvantificeres som toluen og rapporteres som "Sum af øvrige" (se afsnit 4.2).

8 Kvalitetssikring**8.1 Prøvetagning**

- Tæthed af prøvetagningssystemet skal kontrolleres umiddelbart før prøvetagning (se afsnit 7.2.1).
- Gasmåler og flowmeter kalibreres regelmæssigt i henhold til akkrediterede procedurer. Hvis der bruges konstantflowpumper, skal pumpens flow kalibreres før og efter måling.
- Indholdet af den eller de pågældende organiske opløsningsmidler i adsorptionsrørets kontrolsektion må ikke være så stor, at røret er overbelastet for denne komponent (se afsnit 7.1.4). Hvis røret er overbelastet, skal resultatet kasseres eller evt. rapporteres med en tydelig bemærkning om, at resultatet kan være underestimeret som følge af overbelastning.
- Der udtages altid feltblind umiddelbart efter prøvetagning for at kontrollere evt. kontaminering af adsorptionsrørene, jvf. afsnit 7.2.3.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden)

8.2 Analyse

- Blindprøver medtages for at kontrollere eventuel kontaminering under oplagring eller analyse.
- Der udføres dobbeltinjektion – dvs. alle ekstrakter analyseres to gange. Afvigelsen mellem de to bestemmelser må ikke overstige 10 %. Middelværdien anvendes som resultat. Hvis der anvendes intern standard til kompensation for variation i injicerede prøvemængder, vil én injektion være tilstrækkeligt.
- Standardkurven skal være lineær i hele måleområdet.
- Der skal anvendes kontrolprøver og føres kontrolkort for analysen.

Der bør regelmæssigt analyseres certificeret referencemateriale, hvis et sådant kan skaffes. Alternativt bør laboratoriet regelmæssigt deltage i præstationsprøvninger.

9 Sikkerhedsforanstaltninger

9.1 Under prøvetagning i felten

Der gøres opmærksom på risikoen for snitskader, når adsorptionsrør i form af glasampuller skal knækkes og håndteres. Glasampullerne skal knækkes og glasskår bortskaffes på forsvarlig måde, og det knækkede glas omkring ampullens åbne ender skal håndteres forsigtigt.

Der er normalt ingen risiko for kontakt til kemikalier i forbindelse med håndtering af adsorptionsrør og prøvetagningsudstyr i felten.

9.2 I forbindelse med analyse

Håndtering af adsorptionsvæsker og standardopløsninger skal foregå, så hud- og øjenkontakt undgås. Der kan eventuelt benyttes laminerede beskyttelseshandsker af 4H typen og beskyttelsesbriller.

Håndteringen af adsorptionsvæsker og standardopløsninger bør foregå i specialventillerede områder (f.eks. stinkskab), så indånding af dampe fra adsorptionsvæsker og referencestoffer undgås. Er dette ikke muligt, kan der f.eks. anvendes en kulfiltermaske.

10 Måleusikkerhed

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 /8/ for beregninger af usikkerheden ved prøvetagning og analyse.

11 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kapitel 8 i Luftvejledningen /4/ samt i ISO 17025 /6/. Afvigelser fra den anbefalede fremgangsmåde, skal angives i rapporten.

Ved benyttelse af et eksternt akkrediteret laboratorium skal analyserapporten fra laboratoriet vedlægges rapporten som bilag.

MEL-17: 2015

Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørmetoden)

Hvis der er i prøverne er fundet andre opløsningsmidler end de rekvirerede, skal disse angives som "Summen af øvrige", jvf. afsnit 4.2 og 7.9.

For varme gasser med højt vandindhold gælder, at det af rapporten skal fremgå, om der er forekommet kondensation under opsamlingen, og om der er opsamlet kondensat som foreskrevet. Det analyserede indhold af organisk opløsningsmiddel i kondensat og adsorbent skal i givet fald summeres ved beregning af den samlede emission. Indholdet i kondensatet og adsorptionsrørets to sektioner kan eventuelt angives separat i rapporten.

12 Modifikationer

Dette metodeblad er udarbejdet med udgangspunkt i CEN/TC 13649 /1/. Metodebladet er suppleret med bilag 1 indeholdende en liste over organiske opløsningsmidler (fra B-værdi-listen /9/) med angivelse af prøvetagningsbetingelser som flow og kapacitet, adsorptionsmateriale samt anbefalede solventer til desorptionen.

Som nævnt i indledningen indeholder indeværende metodeblad i forhold til CEN/TC 13649 /1/ væsentlige tilføjelser vedrørende prøvetagning i våd strømmende gas. Bilag 2 indeholder en uddybende redegørelse og begrundelse for de foretagne tilføjelser. Analysemæssigt indeholder metodebladet også et supplement med en metode til bestemmelse af opløsningsmidlerne i et eventuelt kondensat.

CEN/TC 13649 definerer, at der er sket gennembrud ved målingen, når den analyserede mængde på kontrolsektionen er større end 5 % af summen af den opsamlede mængde på hoved- og kontrolsektionen. Det tillades i dette metodeblad, at såfremt den analyserede mængde på kontrolsektionen er mellem 5 % og 25 % af summen af den opsamlede mængde på hoved- og kontrolsektionen, kan man rapportere det målte resultat ud fra summen af den analyserede mængde stof på hoved- og kontrolsektionen (jf. formel (7)), ved samtidig angivelse af, at måleresultatet har en øget usikkerhed som følge af, at adsorptionsrøret er overbelastet.

Metodebladet er desuden suppleret med en mere udførlig og varieret anvisning på bestemmelse af desorptionseffektivitet baseret på ISO 16200-1 /11/.

Metodebladet indeholder en anbefaling af, at der ud over de rekvirerede komponenter desuden foretages en beregning og rapportering af summen af andre i prøven konstaterede opløsningsmidler (sum af øvrige).

13 Referencer

- /1/ CEN/TS 13649:2014. Stationary Source Emissions – Determination of the mass concentration of individual gaseous organic compounds – Sorptive sampling method followed by solvent extraction or thermal desorption.
- /2/ DS/EN 13649:2001 Stationary Source Emissions – Determination of the mass concentration of individual gaseous compounds. 1. udgave 2001-12-14, Dansk Standard.
- /3/ VDI 2457, Blatt 3 (1996). Messen gasförmiger Emissionen - Gas-chromatographische Bestimmung organischer Verbindungen. Messen substituierter Aniline. Probenahme durch Adsorption an festen Sammelphasen.
- /4/ Luftvejledningen. Vejledning nr. 2 fra Miljøstyrelsen, 2001.
- /5/ MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger (www.ref-lab.dk).

MEL-17: 2015**Bestemmelse af koncentrationen af specifikke organiske opløsningsmidler i strømmende gas (adsorptionsrørsmetoden)**

- /6/ DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriers kompetence.
- /7/ DS/ISO/CEN Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). 2000.
- /8/ DS/EN ISO 14956:2002. Luftundersøgelse – Evaluering af en måleprocedures egnethed ved sammenligning med en obligatorisk måleusikkerhed.
- /9/ B-værdivejledningen. Vejledning nr. 2 fra Miljøstyrelsen, 2002.
- /10/ Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-02: Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas (www.ref-lab.dk).
- /11/ NIOSH 4th edition August 1994. U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Safety and Health, Cincinnati, Ohio.
- /12/ HMDS method 1-95 – 1986-1999. Health and Safety Executive, London, England.
- /13/ 3M Organic Vapor Monitors Sampling Guide - Technical Data Bulletin - October 1998
- /14/ ISO 16200-1:2001, Workplace air quality – Sampling and analysis of volatile organic compounds by solvent desorption/gaschromatography.
- /15/ AMI metode L1 –1986. Arbejds miljøinstituttet, København.

MEL-17: 2015

Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-medi AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC.	Særlige hensyn
Acetone	67-64-1	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	12 liter	CS DMF	Koldt solvent
Acetonitril	75-05-8	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	100 liter	DMF	
Benzen	71-43-2	AK (400/200)	0,5-2,0 l/min	120 liter	CS DMF	
Blandingsfortyndere ¹	-	AK (400/200)	Se de enkelte indholdsstoffer			
Butan-1-ol = n-Butanol	71-36-3	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS(1) DC DMF	
Butan-2-ol = Sec-Butanol	78-92-2	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS(2) DC DM	
Butanon = 2-Butanon = Ethylmethylketon = Methylethylketon	78-93-3	CB (150/75)	0,04-0,8 l/min	48 liter	CS	Koldt solvent
		SG(520/260)	0,1-0,6 l/min	30 liter	DMF	

¹Se 2.2.1 Blandingsfortyndere

MEL-17: 2015

Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-medi AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC.	Særlige hensyn
2-Butoxyethanol = Butylglycol = EGBE	111-76-2	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	40 liter	DC(1) DC DMF	
2-(2-Butoxyethoxy) ethanol = Butyldiglycol = Diethylenglycolmonobutylether = DEGBE	112-34-5	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	40 liter	DC(1)	
2-(2-Butoxyethoxy) ethylacetat = Diethylenglycolmonobutyletheracetat = Butyldiglycolacetat = DEGBEA	124-17-4	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	DC(1) CS	
2-Butoxyethylacetat = Butylglycolacetat = EGBEA	112-07-2	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	DC(1) CS	
(2-Butoxymethylethoxy) propanol = Dipropylenglycol-n-butylether = DPGBE “=“ Dowanol DPnB	35884-42-5	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	40 liter	DC(1) DC	
2-Butoxy-1-methylethylacetat = Propylenglycol-n-butyletheracetat = Dowanol PnBA	85409-76-3	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	DC(1) CS	

MEL-17: 2015



Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-me- die AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC. Særlige hensyn	
1-Butoxypropan-2-ol = 3-(Butoxy)2-propanol = Butoxypropanol = 2-Propylenglycol-1-n-butylether = 2PG1BE	5131-66-8	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	40 liter	DC(1) DC	
n-Butylacetat	123-86-4	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS DMF	
Carbondisulfid = Kulstofdisulfid	75-15-0	AK (400/200) + tør- ring	0,04-0,8 l/min	100 liter	DMF	
Carbontetrachlorid = Tetrachlormethan = Tetraklorkulstof	56-23-5	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	600 liter	CS DMF	
Chloroform = Trichlormethan	67-66-3	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	200 liter	CS DMF	
Cumen = Isopropylbenzen	98-82-8	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	120 liter	CS DMF	
Cyclohexan	110-82-7	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	20 liter	CS DMF	
Cyclohexanol	108-93-0	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS(1) DC DMF	

MEL-17: 2015

Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-me- die AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC. Særlige hensyn	
Cyclohexanon	108-94-1	AK (400/200) SG (520/260)	0,04-0,8 l/min 0,1-0,6 l/min	40 liter 30 liter	CS DMF	
Cyclopentanon	120-92-3	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS DMF	
Dibutylether	142-96-1	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	48 liter	CS	
Dichlormethan = Methylenchlorid	75-09-2	2 * AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	10 liter	CS DMF	2 AK-rør placeres i serie for at minimere risikoen for gen- nembrud.
Diethylether	60-29-7	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	12 liter	CS DMF Ethylacetat	
Diisopropylether	108-20-3	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	12 liter	CS DMF	
Dimethoxymethan	109-87-5					

MEL-17: 2015



Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-me- die AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC.	Særlige hensyn
N,N-Dimethylacetamid	127-19-5	SG (520/260) AK (400/200)	0,01-1,0 l/min 0,04-0,8 l/min	80 liter 40 liter	Methanol DC DC(1)	
Dimethylether	115-10-6					
2,6-Dimethylheptan-4-on = Diisobutylketon	108-83-8	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	100 liter	CS	
1,4-Dioxan	123-91-1	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	60 liter	CS DMF	
Ethanol	64-17-5	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	4 liter	CS(2) DMF Acetonitril	Opbevares og forsendes koldt
2-Ethoxyethanol = Ethylglycol = Ethylenglycolmonoethylether = EGEE	110-80-5	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	24 liter	DC(1) DC DMF	
2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol = Ethylidiglycol = Diethylenglycolmonoethylether = DEGEE	111-90-0	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	24 liter	DC(1) DC	

MEL-17: 2015

Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-me- die AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC. Særlige hensyn	
2-Ethoxyethylacetat# = Ethylglycolacetat = Ethylenglycolmonoethyletheracetat = EGEEA	111-15-9	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	DC(1) CS DMF	
2-Ethoxy-1-methylethylacetat = 1-Ethoxyisopropylacetat = 2-Propylenglycol-1-ethyletheracetat = 2PG1EEA	54839-24-6	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	DC(1) CS DMF	
1-Ethoxypropan-2-ol = 1-Ethoxy-2-propanol = Ethoxypropanol = 2-Propylenglycol-1-ethylether = Propylenglycolmonoethylether = 2PG1EE	1569-02-4	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	24 liter	DC(1) DC DMF	
Ethylacetat	141-78-6	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS DMF	
Ethylbenzen	100-41-4	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	96 liter	CS DMF	
Ethylformiat	109-94-4	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	DMF	

MEL-17: 2015



Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-medi AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC.	Særlige hensyn
Heptan (fra varslingsliste)	142-82-5	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	16 liter	CS DMF	
Heptan-1-ol = Heptanol = n-Heptanol = 1-Heptanol = Heptylalkohol = 1-Hydroxyheptan	111-70-6	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS(3)	
Heptan-2-on = Heptanon	110-43-0	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS	
Hexan = n-Hexan	110-54-3	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	16 liter	CS DMF	
Hexanoner	-	AK (400/200)	0,04-4,0 l/min	40 liter	CS DMF	
4-Hydroxy-4-methylpentan-2-on = 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanon = Diacetonealkohol	123-42-2	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	DC DMF	
Isobutylacetat	110-19-0	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS DMF	
Isopentylacetat = Isoamylacetat	123-92-2	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS DMF	

MEL-17: 2015

Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-me- die AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC. Særlige hensyn	
Mesitylen = 1,3,5-trimethylbenzen	108-67-8	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	120 liter	CS DMF	
Methanol = Methylalkohol = Træsprit = Carbinol	67-56-1	SG (520/260)	0,02-0,2 l/min	20 liter	DMF Vand	
3-Methylbutanon = 3-Methyl-2-butanon = Methylisopropylketon	563-80-4	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS	
3-Methoxybutylacetat = 3-Methoxy-n-butylacetat	4435-53-4	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	80 liter	DC(1) DC DMF	
2-Methoxyethanol = Methylglycol = Ethylenglycolmonomethylether = EGME	109-86-4	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	200 liter	DC(1) DMF	
(2-(2-Methoxymethylethoxy) methylethoxy) propanol = Tripropylenglycolmonomethyl-ether = TPGME "="	25498-49-1	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	40 liter	DC(1) DC DMF	
Dowanol TPM						

MEL-17: 2015



Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-me- die AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC. Særlige hensyn	
(2-Methoxymethylethoxy) propanol = 1-(2-Methoxy-1-methylethoxy)-2-propanol = Methoxypropoxypropanol = Dipropylenglycolmonomethylether = Dipropylenglycolmethylether = Propyldiglycol = DPGME ”=” Dowanol DPM	34590-94-8	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	DC(1) DC DMF	
2-Methoxy-1-methylethylacetat = Methoxypropylacetat = Propylenglycolmonomethyletheracetat = 2-Propylenglycol-1-methyletheracetat = 2PG1MEA ”=” Dowanol PMA	108-65-6	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	DC(1) DC DMF	
1-Methoxypropan-2-ol = 1-Methoxy-2-propanol = Propylenglycolmonomethylether = 2-Propylenglycol-1-methylether = 2PG1ME ”=” Dowanol PM	107-98-2	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	40 liter	DC(1) DC DMF	

MEL-17: 2015

Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-me- die AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC. Særlige hensyn	
Methylacetat	79-20-9	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS DMF	
1-Methylbutylacetat = Pentan-2-ol -acetat = Sec-Amylacetat	626-38-0	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS DMF	
Methylcyclohexan	108-87-2	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	16 liter	CS DMF	
5-Methylhexan-2-on = 5-Methyl-2-hexanon = Methylisoamylketon = Isoamylmethylketon = Isopentylmethylketon	110-12-3	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	100 liter	CS	
2-Methylpentan-1-ol = 2-Methyl-1-pentanol	105-30-6	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS(2) DC DMF	
4-Methylpentan-2-on = Methylisobutylketon	108-10-1	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS DMF	
2-Methylpropan-1-ol = Isobutanol	78-83-1	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS(2) DMF Acetonitril	

MEL-17: 2015



Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-me- die AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC.	Særlige hensyn
2-Methylpropan-2-ol = <i>tert</i> -Butylalkohol	75-65-0	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS(1) DMF	
N-methylpyrrolidon = 1-Methyl-2-pyrrolidon = N-Methyl-2-pyrrolidon	872-50-4	SG (520/260) AK (400/200)	0,01-1,0 l/min 0,04-0,8 l/min	80 liter 40 liter	Methanol DC DC(1)	
Methyl- <i>tert</i> -butylether = MTBE	1634-04-4	2 * AK (400/200)	0,1-0,2 l/min	96 liter	CS	2 AK-rør placeres i serie for at minimere risikoen for gen- nembrud.
Mineralsk Terpentin, aromatholdig	64742-82-1 8052-41-3 64742-88-7	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	80 liter	CS DMF	
Mineralsk Terpentin, aromafri	64742-48-9	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	80 liter	CS DMF	
Pentan-2-on = 2-Pentanon = Methylpropylketon	107-87-9	AK (400/200)	0,04-2,0 l/min	40 liter	CS DMF	
Pentan-3-on = Diethylketon	96-22-0	AK (400/200)	0,04-2,0 l/min	40 liter	CS DMF	

MEL-17: 2015

Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-medi AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC.	Særlige hensyn
Pentylacetat = n-Amylacetat	628-63-7	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS DMF	
2-Phenoxyethanol	122-99-6	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	24 liter	DC(1)	
Pin-2(3)-en = α-Pinen	80-56-8	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	120 liter	CS DMF	
Propanoler = Propan-1-ol (n-Propanol)	62309-51-7 71-23-8	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS(1) DC DMF	
Propanoler = Propan-2-ol (Isopropanol)	62309-51-7 67-63-0	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	12 liter	CS(2) DC DMF	
Propylacetat = n-Propylacetat	109-60-4	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	40 liter	CS DMF	
2-(Propyloxy)ethanol = Propoxy(2-)ethanol = Ethylenglycolmonopropylether = EgnPE	2807-30-9	AK (400/200)	0,04-0,2 l/min	24 liter	DC(1) DMF	
Solventnaphtha, let aromatisk C ₈ -C ₁₀	64742-95-6	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	120 liter	CS	

MEL-17: 2015



Bilag 1. Oversigt over anbefalede metoder til prøvetagning og analyse af specifikke organiske opløsningsmidler. Referencer: /3, 8, 9, 10 og 11/.

Stofnavn	CAS-nr.	Adsorptions-medie AK: Aktivt kul SG: Silikagel CB: Carbon beads (mg i Hz / mg i Kz)	Forholdsregler under prøvetagning ved brug af den angivne mængde adsorbent		Forholdsregler ved analyse	
			Prøvetagningsflow (typisk interval)	Max volumen	Desorptionsmiddel: AC = Acetonitril CS = Svovlkulstof DC = Dichlormethan DMF: N,N-dimethylformamid CS(1): 2 % isopropanol i CS CS(2): 1 % 2-butanol CS CS(3): 5 % isopropanol i CS DC(1): 5 % methanol i DC.	Særlige hensyn
Styren	100-42-5	AK (400/200)	0,0-1,0 l/min	56 liter	CS DMF	
Tetrachlorethylen = Perchlorethylen = Tetrachlorethen	127-18-4	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	160 liter	CS DMF	
Tetrahydrofuran	109-99-9	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	36 liter	CS DMF	
Toluen	108-88-3	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	36 liter	CS DMF	
1,1,1-Trichlorethan	71-55-6	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	240 liter	CS DMF	
Trichlorethylen = Trichlorethen	79-01-6	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	120 liter	CS DMF	
3,5,5-Trimethylcyclohex-2-enon = Isophoron	78-59-1	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	100 Liter	CS DMF	
Xylen = Xylener	1330-20-7	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	92 liter	CS	
Chlorbenzen = Monochlorbenzen	108-90-7	AK (400/200)	0,04-0,8 l/min	120 liter	CS DMF	

Prøvetagning af	Prøvetagningsmetode	CEN/TS 13649:2014	EN13649:2001 /1/	Dette metodeblad	Begrundelse for valg i dette metodeblad
Tør, strømmende gas, $t_{\text{gas}} < 40 \text{ }^\circ\text{C}$	Standard prøveopstilling	Anbefalet	Anbefalet	Anbefalet	EN13649 /1/ anbefaler en standardopstilling svarende til den, der benyttes af danske laboratorier på dette område. EN 13649 /1/ anbefaler, at volumenmålingen udføres efter fjernelse af vand i et tørretårn. Dette kan efter Referencelaboratoriets untlades, når der er tale om måling på emissioner af luft med et lavt vandindhold, dog under forudsætning af, at der foretages en separat måling af vandindholdet i gassen, og at der efterfølgende omregnes til mg/m^3 (n, tør luft). Dette giver mulighed for en forenkling af prøveudtagningen.
Tør, strømmende gas, $t_{\text{gas}} > 40 \text{ }^\circ\text{C}$	Køling efterfulgt af standard prøveopstilling	Anbefalet	Anbefalet	Anbefalet	EN13649 anviser (afsnit 6.1), at varme gasser skal køles, således at gassens temperatur er under 40°C , inden gassen når adsorptionsrøret. Forudsat vandindholdet er lavt – det vil sige, så længe vanddugpunktet er under køletemperaturen – kan køling foretages med en simpel køleenhed. Køleenheden beskrives i EN13649 som et inert stykke opsamlingslange. I praksis anvendes typisk et glasrør eller et stålrør. Referencelaboratoriet er enig i disse anbefalinger.

Bilag 2. Valg af anbefalede metoder til prøvetagning af organiske stoffer på adsorptionsmedier i gasser med henholdsvis lavt og højt vandindhold

<p>Våd, strømmende gas ($t_{gas} > \text{omgivende temperatur}$)</p>	<p>Køling af prøvegassen og opsamling af kondensat. Kondensat analyseres efterfølgende.</p>	<p>Ikke beskrevet</p>	<p>Mulig som "ækvivalent metode" til fortynding</p>	<p>Anbefalet</p>	<p>Ved prøvetagning på våde gasser anbefaler Referencelaboratoriet, at udtagning af gassen som hovedregel sker i henhold til VDI 2357 Bl. 3 /3/, dvs. ved hjælp af et partikelfilter efterfulgt af en køleenhed, der køler gassen, således at kondensation af vand undgås på adsorptionsrøret. Partikelfilteret bør opvarmes, hvis der er risiko for kondensation. Dette gøres enten ved direkte opvarmning af filteret til en temperatur, der er over det aktuelle dugpunkt, eller – såfremt det vurderes at være tilstrækkeligt for at undgå kondensation på filteret – ved at placere filteret inde i kanalen. Det vand, der udkondenseres i køleenheden efter partikelfilteret, opsamles i en kondensationsenhed. Efter kondensationsenheden opsamles VOC på et adsorptionsrør. Både adsorptionsrør og kondensat analyseres for indhold af VOC. Denne metode svarer til den metode, der anvendes til måling af SVOC i gasser med højt vandindhold (PAH, dioxiner, etc.). Metoden er ikke direkte beskrevet i EN13649, men omfattes af afsnit 6.2 "Choice of sampling procedure", idet det her foreskrives, at andre metoder end de beskrevne kan benyttes: "Sampling using dilution or equivalent methods shall be used if the exhaust gas is so moist that condensation occurs...".</p>
<p>Våd, strømmende gas ($t_{gas} > \text{omgivende temperatur}$)</p>	<p>Dynamisk fortynding</p>	<p>Anbefalet</p>	<p>Anbefalet</p>	<p>Ikke anbefalet</p>	<p>CEN/TS 13649 /1/ anbefaler, at dynamisk fortynding udføres ved udtagning af en delstrøm af den våde gas, og at denne delstrøm efter filtrering fortyndes med en ren luft.</p> <p>Denne metode er ikke udbredt i Danmark. Dynamisk fortynding vil med den anviste opstilling generelt være vanskelig at reproducere under feltforhold, fordi flowforholdene i praksis er svære at styre og kontrollere. Dette skyldes, at det samlede flow gennem adsorptionsrør (af standard størrelse) normalt vil skulle ligge med et maximum op til 2 liter pr. minut.</p>

Bilag 2. Valg af anbefalede metoder til prøvetagning af organiske stoffer på adsorptionsmedier i gasser med henholdsvis lavt og højt vandindhold

				<p>Det flow, der udtages fra kanalen, skal for at kondensation skal undgås, typisk være af samme størrelsesorden som fortyndings-flowet. Det vil sige max. 50 % af det samlede flow eller mindre end 0,5 l/min. – 1 l/min. Der er hverken i CEN/TS 13649 eller i EN 13649 /1/ angivet noget anbefalet fortyndingsområde. CEN/TS 13649 anviser metode til regulering af prøvegasflowet, men dette flow vil i praksis være vanskeligt at styre og kontrollere i felten, også med kritiske dyser. En bestemmelse af fortyndingsforholdet er nødvendig at udføre under hver feltmåling for at omregne den målte koncentration efter fortynding til koncentrationen i den strømmende gas. Usikkerheden på bestemmelsen af flowforholdene er stor, fordi prøvegasflowet beregnes ved at fortyndingsflowet subtraheres fra totalflowet.</p> <p>Endvidere skal det ved dynamisk fortynding sikres, at den eller de pågældende komponenter, der skal opsamles, tilbageholdes tilstrækkelig godt på adsorbenten. Koncentrationen af komponenterne vil reduceres i takt med fortyndingsgraden, og visse typer adsorbenter udviser et forholdsvis lavt gennembrudsvolumen for VOC'er med lavt kogepunkt. Fortynding medfører tilsvarende en dårligere detektionsgrænse.</p> <p>Referencelaboratoriet kan ikke umiddelbart anbefale, at dynamisk fortynding anvendes som standardmetode til måling på våde gasser ved emissionsmåling i Danmark.</p>
--	--	--	--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Bilag 2. Valg af anbefalede metoder til prøvetagning af organiske stoffer på adsorptionsmedier i gasser med henholdsvis lavt og højt vandindhold

<p>Våd, strømmende gas (t_{gas} > omgivende temperatur)</p>	<p>Statisk fortynding</p>	<p>Anbefalet</p>	<p>Anbefalet</p>	<p>Ikke anbefalet</p>	<p>CEN/TS 13649 og EN 13649 foreslår statisk fortynding som et alternativ til den dynamiske fortynding. En lignende metode bruges af danske laboratorier i forbindelse med udtagning af lugtprøver, når gassen har et højt vandindhold. Det vil sige, når gassens dugpunkt er over omgivelsernes temperatur. Metoden anvendes ikke som en standardmetode i forbindelse med måling af organiske forbindelser, blandt andet fordi der typisk udtages en prøve over meget kort tid (typisk 1-2 minutter). Dette gør resultatet mindre repræsentativt og ikke umiddelbart sammenligneligt med Luftvejledningens krav til præstationskontrol, som er givet i timemiddelværdier. CEN/TS 13649 anviser et eksempel på en prøveopstilling. Der anbefales poser af polyvinylfluorid eller aluminiseret Tedlar™. Fremgangsmåden ved prøvningen er beskrevet i standardens annex D. Anbefalede fortyndingsforhold fremgår ikke af standarden.</p>
-------------------------------------------------------------------------------	---------------------------	------------------	------------------	------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------