

**Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB, og PAH i strømmende gas**

Parameter	Dioxin (dioxiner og furaner, PCDD/PCDF) DL-PCB (dioxinligende PCB (<u>D</u> ioxine <u>L</u> ike <u>P</u> CB), WHO-PCB, eller non- og mono-ortho PCB) NDL-PCB (ikke-dioxinligende PCB (<u>N</u> on <u>D</u> ioxine <u>L</u> ike <u>P</u> CB), PCB ₆ , Marker PCB, DIN-PCB) PAH (polycykliske aromatiske kulbrinter (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons), EPA-PAH, PAH ₁₆)
Anvendelsesområde	Måling af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB, og/eller PAH i luftemissioner fra virksomheder
Metode	Manuel opsamling på filter, i kondensat og på en fast adsorbent, med efterfølgende ekstraktion og analyse med GC/MS efter isotopfortyndingsmetoden eller HPLC (kun PAH)
Referencer	EN 1948:2006, del 1 /1/, del 2 /2/, og del 3 /3/; EN 1948-4 + A1:2013 /4/; ISO 11338:2003 del 1 /6/ og del 2 /7/
Først udgivet år	Dioxiner: 2003, PCBer: 2002, PAH: 2002
Revideret år	PCB (som MEL-11): 2003; PAH (som MEL-10): 2003, 2023; Dioxin og PCB: 2015, 2017, 2025

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	3
2	Metodebladernes status, indhold og form	4
2.1	Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering	4
2.1.1	Standarder	4
2.1.2	Metodeliste	4
2.1.3	Metodeblade	4
2.1.4	Akkreditering.....	4
2.2	Generelt	5
3	Anvendelsesområde.....	6
3.1	Måleområde.....	7
3.2	Begrænsninger.....	9
3.2.1	Generelt.....	9
3.2.2	Interferens.....	9
4	Princip	9
4.1	Prøvetagning.....	10
4.2	Analyse.....	11
5	Udstyr	11
5.1	Prøveudtagning	11
5.2	Analyse.....	13
6	Fremgangsmåde	13
6.1	Planlægning.....	13
6.2	Forberedelse til prøvetagning	13
6.3	Prøvetagning.....	14
6.3.1	Krav til prøvetagning	14
6.3.2	Gennemførelse af prøvetagning.....	14
6.3.3	Feltblindprøve	16
6.3.4	Opbevaring af prøver	16
6.4	Analyse.....	16
7	Kvalitetssikring	16
7.1	Prøvetagning.....	16
7.2	Analyse.....	16
8	Beregninger	17
9	Usikkerhed.....	18

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

10 Rapportering.....	18
11 Modifikationer	20
12 Referencer	20
Bilag A Alternative prøvetagningsmetoder	22
A.1 Fortyndingsmetoden.....	22
A.2 Kølet sonde-metoden	22
Bilag B Analyse	23
B.1 Ekstraktion.....	23
B.2 Opkoncentrering	24
B.3 Oprensning af prøven	24
B.4 Analyse.....	25
B.5 Analyse med GC/MS (isotopfortyndingsmetoden)	25
B.6 Analyse med HPLC	25
Bilag C Beregning af analyseresultater	26
Bilag D Standarder til prøvetagning, ekstraktion og kalibrering	28
Bilag E Data for dioxiner, furaner, DL-PCB, NDL-PCB og PAH	30
Bilag F Langtidsprøvetagning	33

1 Indledning

Historik for metodebladet:

Udgave	Årstal (evt. måned)	Væsentlige ændringer siden sidste version
1. udgave	2003	Nyt metodeblad
2. udgave	2015	Revision af metodeblad og sammenskrivning med MEL-11 (PCB)
3. udgave	2017 (december)	Fejl i PCB-formler i bilag D rettet
4. udgave	2025 (december)	Gennemgribende revision af alle afsnit i metodebladet og sammenskrivning med MEL-10 (PAH)

Metodebladet referer til DS/EN 1948:2006 del 1 til 3 /1//2//3/ for måling og analyse af dioxiner og furaner, DS/EN 1948-4 + A1:2013 /4/ for måling og analyse af PCB (både dioxinlignende og ikke dioxinlignende) og DS/ISO 11338:2003 del 1 og 2 /6//7/ for måling og analyse af PAH.

Ved revisionen af MEL-15 i 2015 blev måling af PCB, som tidligere var beskrevet i MEL-11, inkluderet i MEL-15 og MEL-11 udgik.

Ved denne revision af MEL-15 inkluderes måling af PAH, som tidligere har været beskrevet i MEL-10, også i MEL-15 så måling af alle gængse mikroforureninger nu er beskrevet i samme metodeblad. MEL-10 udgår herefter.

2 Metodebladenes status, indhold og form

Metodebladet er målrettet 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 analyseresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler kan være påkrævet.

2.1 Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering

I Referencelaboratoriets notat fra 2018 " Samspil mellem metodeliste, metodeblade, standarder og akkreditering", der kan findes på ref-lab.dk redegøres der i detaljer for systemets opbygning. Det følgende er en sammenfatning af notatet:

2.1.1 Standarder

Der foreligger CEN-standarder for næsten alle almindeligt forekommende måleparametre; for måleparametre som ikke har en CEN-standard findes der i de fleste tilfælde ISO-standarder eller nationale standarder.

2.1.2 Metodeliste

Miljøstyrelsens metodehåndbog anfører hvilke standarder, der skal måles efter ved emissionsmålinger i Danmark. Metodelisten vedligeholdes og opdateres af Referencelaboratoriet og kan findes på ref-lab.dk.

2.1.3 Metodeblade

Metodebladene indeholder en beskrivelse på dansk af, hvordan målingerne skal udføres. Metodebladene beskriver udvalgte emner fra standarden og er ikke en fuldstændig afskrift af standarden. Der kan desuden være tilføjet noget i metodebladet, som standarden ikke dækker, men som er vurderet relevant for emissionsmålinger i Danmark.

Metodebladene revideres, når der udkommer en ny standard eller, når eksisterende standarder revideres. Desuden kan der som følge af tilbagemeldinger fra emissionslaboratorier eller på baggrund af resultater fra præstationsprøvninger gennemføres en revision af et metodeblad. Det er Referencelaboratoriets følgegruppe, der prioriterer revision af metodebladene. Det kan således godt forekomme, at metodeblade ikke revideres umiddelbart efter, at standarden er revideret.

2.1.4 Akkreditering

Luftvejledningen /8/ anfører, at egenkontrol ved eksterne laboratorier bør udføres som akkrediterede målinger. DANAK akkrediterer på luftemissionsområdet i henhold til standarder og metodeblade, idet standarden skal følges, og de modifikationer og tilføjelser, der fremgår af metodebladet, bør følges af danske laboratorier.

I flere bekendtgørelser, bl.a. standardvilkårsbekendtgørelsen, refereres til at målinger skal ske i henhold til metodeblade (ikke standarder) og med mulighed for at anvende *internationale standarder med mindst samme analysepræcision og usikkerhedsniveau*. Med denne sætning er det således tilladt at benytte den standard som metodebladet refererer til uden at følge de modifikationer/tolkninger, der er anført i metodebladet. Man kan også anvende andre internationale standarder med samme analysepræcision og usikkerhedsniveau.

Praksis i Danmark, når danske, akkrediterede laboratorier udfører emissionsmålinger, er at følge standarden med de modifikationer, der er nævnt i metodebladet.

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

Ved nye udgaver af standarder, hvor metodebladet ikke er revideret:

ISO 17025 /10/ anfører, at et akkrediteret laboratorium skal sikre, at den gældende udgave af en standard anvendes. Det betyder i praksis, at et laboratorium hurtigst muligt skal referere til den nyeste udgave af en standard uanset, om det tilknyttede metodeblad er revideret.

Det er op til det enkelte laboratorium at tage stilling til hvordan en evt. konflikt mellem den reviderede standard og det ikke reviderede metodeblad håndteres, men som udgangspunkt bør standarden have forrang for metodebladet.

Ved nye udgaver af metodebladet, hvor standarden endnu ikke er udgivet:

Reviderede standarder:

- Der refereres til den gamle standard med det ny metodeblads modifikationer, indtil standarden udkommer. Herefter refereres der til den nye standard med det nye metodeblads modifikationer.
- Hvis der foreligger en prEN eller en ISO/DIS kan der søges akkreditering til den, hvis nødvendigt.

Ny standard og nyt metodeblad (dvs. i modsætning til en revideret standard):

- Hvis laboratoriet er akkrediteret til parameteren med en alternativ reference, så fortsættes der med denne reference, indtil den nye standard udkommer. Modifikationer i forhold til standarden i metodebladet bør implementeres i det omfang, de giver mening i relation til den alternative reference. Hvis laboratoriet ikke er akkrediteret til parameteren, må laboratoriet vente, til standarden udkommer, før laboratoriet kan opnå en akkreditering. Metodebladet og den teknisk færdige standard kan dog bruges til at forberede akkrediteringsprocessen. Så snart, der foreligger en prEN eller en ISO/DIS-version af en standard, kan der søges akkreditering til den.

2.2 Generelt

Referencelaboratoriet udvælger i samarbejde med Miljøstyrelsen metodeblade til granskning hvert år. Brugere af metodebladene er velkomne til at kontakte Referencelaboratoriet, hvis de bliver opmærksomme på behov for ændringer.

Alle modifikationer i forhold til standarden, inklusive deres mulige indvirkning på måleresultatet, vil fremgå af kapitlet "Modifikationer" sidst i metodebladet. Samme sted vil der være reference til det sted i standarden, som er modificeret. Modifikationer nævnes også relevante steder i teksten i en boks:

Modifikation:

I metodebladet benyttes generelt en boks som denne. Boksene er nummererede, så der kan henvises til dem.

Fortolkninger af standardens tekst, supplementer til standarden eller vejledninger i brug af standarden bliver ikke nævnt under "Modifikationer", men vil i nødvendigt omfang blive anført i bokse:

Infoboks / Supplement / Eksempel:

I metodebladet benyttes generelt en boks som denne. Boksene er nummererede, så der kan henvises til dem.

Der henvises desuden til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /9/.

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

3 Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af emissioner af dioxiner, DL-PCB, NDL-PCB og PAH til luften fra afkast med strømmende gasser. Med afkast menes her skorstene, ventilationsafkast eller kanaler, gennem hvilke der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren.

Infoboks 1: Mikroforureninger

Udtrykket mikroforureninger dækker over alle typer af stoffer som typisk findes i meget små mængder i en røggas, oftest under $1 \mu\text{g}/\text{m}^3(\text{n,t})$. Dioxiner, furaner, DL-PCB, NDL-PCB og PAH er alle typer af mikroforureninger der tit måles i forskellige afkast, men der findes også andre typer.

Dioxiner (PCDD/PCDF) dækker over de 17 dioxiner og furaner, som har internationale toksiske ækvivalensfaktorer (I-TEF), og som skal måles i forhold til grænseværdier angivet i EU direktiver, danske bekendtgørelser og i Miljøstyrelsens Luftvejledning/8/.

DL-PCB er 12 PCB'er, som WHO, har fastsat toksiske ækvivalensfaktorer for (WHO-TEF), og som WHO-grænseværdierne for fødevarer og fødevarer gælder for. Disse 12 PCB'er kaldes derfor også for WHO-PCB. WHO-TEF for 15 af de 17 dioxiner og furaner afviger i større eller mindre grad fra I-TEF (se faktorerne i Bilag E).

NDL-PCB dækker over de seks PCB med nummer 28, 52, 101, 138, 153 og 180. Disse 6 PCB'er kaldes også for marker PCB'er, eller PCB₆. Der findes ikke nogen toksiske ækvivalensfaktorer for NDL-PCB'erne.

Infoboks 2: NDL-PCB i DS/EN 1948

Metoden for måling af NDL-PCB er ikke omfattet af selve standarden DS/EN 1948-4 /4/, men er i Annex F beskrevet som en metode til bestemmelse af NDL-PCB sammen med DL-PCB, og kan også anvendes ved måling af NDL-PCB alene. Ved analyse af NDL-PCB er der afvigelser i forhold til analyse af dioxiner, furaner og DL-PCB, så anvisningerne i Annex F af DS/EN 1948-4 skal iagttages og følges af analyselaboratoriet. Der er ingen afvigelser for prøvetagningen af NDL-PCB, som derfor foretages som prøvetagning for dioxiner, furaner og DL-PCB.

Modifikation 1: PCB 118

PCB 118 indgår i DL-PCB, men i nogle tilfælde medregnes den også som en marker PCB (som så kan betegnes PCB₇). Den findes normalt i meget lavere koncentrationer end de øvrige 6 marker PCB'er, men blev sidst i 90'erne fundet i høje koncentrationer i dyrefoder i Belgien, som var blevet forurennet med PCB-holdig olie.

Infoboks 3: Total mængde PCB

I følge det tyske LAGA Merkblatt 8376 om måling af PCB i olie fra 1995 /11/, ganges summen af NDL-PCB kongenerer med en faktor 5 for at få den totale mængde PCB. Dette anvendes normalt i Tyskland og flere andre lande og er også indført i Danmark ved måling af PCB i indeklima og i affald. Faktoren anvendes dog ikke for emissionsmålinger i forhold til den danske emissionsgrænseværdi i Luftvejledningen /8/ på $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

I DS/ISO 11338:2003 /6//7/ dækker betegnelsen PAH alle former for polyaromatiske kulbrinter, og hvilke specifikke PAH'er der måles for bestemmes af hvilke der analyseres for. De fleste laboratorier analyserer som standard for 16 specifikke PAH'er efter en liste fra US-EPA, hvorfor de også nogle gange kaldes EPA-PAH'er.

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

Modifikation 2: PAH₁₅ og Benz[a]pyren-ækvivalenter

I Luftvejledningen /8/ er der defineret en grænseværdi for summen af 15 PAH'er (de 16 EPA-PAH'er minus naphthalen) omregnet til benz[a]pyren-ækvivalenter. I Danmark er det derfor typisk denne sum (nogle gange betegnet PAH₁₅) som rapporteres. Ækvivalensfaktorerne fremgår af Luftvejledningen og er gengivet i Bilag E.

Infoboks 4: PAH₁₆ og naphthalen

I Danmark regnes naphthalen normalt ikke som en PAH og hvis den måles, rapporteres den typisk som en separat emissionsparameter. I enkelte tilfælde medtages naphthalen dog sammen med de øvrige PAH'er og rapporteres som en samlet sum (betegnet PAH₁₆). Da der ikke findes en ækvivalensfaktor for naphthalen så benyttes ækvivalensfaktoren ikke ved rapportering af PAH₁₆. Hvis der kun er behov for at måle naphthalen kan prøvetagning og analyse udføres efter en anden metode end denne.

Infoboks 5: Kongener

Betegnelsen "kongener" (i ental) eller "kongenerne" (i flertal) betegner en gruppe af kemiske stoffer der er relateret til hinanden i struktur og/eller funktion. Inden for mikroforureninger tilhører fx alle PCB'er en gruppe af kongener da de har det samme kemiske grundskelet med varierende sidegrupper. Et enkelt PCB kan betegnes som en PCB-kongener.

Infoboks 6: Oversigt over stofgrupper

Stofgruppe	Antal kongener	Ækvivalensfaktorer	Emissionsgrænseværdier
Dioxiner og furaner	17	I-TEF og WHO-TEF	0,1 ng I-TEQ/m ³ (n,t) ¹
Dioxinlignende PCB	12	WHO-TEF	-
Dioxiner, furaner og DL-PCB	29	WHO-TEF	0,01 – 0,08 ng WHO-TEQ/m ³ (n,t) ²
Ikke-dioxinlignende PCB	6	-	0,0001 mg/m ³ (n,t) ¹
PAH	15(16)	benz[a]pyrenækv.	0,005 mg/m ³ (n,t) ¹

I DS/EN 1948-1 er måletiden sat til 6 - 8 timer, som er kravet til anlæg, der forbrænder affald i IE Direktivet, og derfor er prøvetagningsvolumenet op til 10 m³. Der er dog ingen tekniske hindringer for at udføre pålidelige målinger over kortere tid, f.eks. 1 time.

Målemetoden kan også anvendes til andre mikroforureninger og POP-stoffer³, som kan opsamles på det samme prøvetagningsudstyr, og for hvilke der findes isotopmærkede standardopløsninger. Fx HCB (hexachlorbenzen), hvor en fremgangsmåde er beskrevet i Annex G i DS/EN 1948-1 /1/. Visse andre stoffer kan med små modifikationer analyseres på samme prøve som dioxin, PCB og/eller PAH.

3.1 Måleområde

Standarderne angiver ikke måleområder, bl.a. fordi der analyseres for et antal forskellige kongener, hvor resultaterne for dioxiner, DL-PCB og PAH efterfølgende ganges med en TEF-faktor (der kan variere mellem

¹ Fra Luftvejledningen /8/

² Fra BREF for affaldsforbrændingsanlæg /13/ (BAT 30, tabel 5.7)

³ POP står for Persistent Organic Pollutants, og dækker over en lang række stoffer med giftige egenskaber der nedbrydes langsomt i naturen. <https://mst.dk/erhverv/groen-produktion-og-affald/affald-og-genanvendelse/affaldshaandtering/affaldsfraktioner/pop-stoffer>

MEL-15: 12-2025**Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas**

1,1 og 0,0001) og derefter summeres til en samlet værdi. Da både sammensætningen af kongenerne og prøvevolumenet kan variere, kan der ikke angives et eksakt måleområde.

Den nedre ende af måleområdet (detektionsgrænsen) afgøres af det udsugede volumen og detektionsgrænsen for analysen. Herunder er der for hver gruppe af mikroforureninger udregnet en teoretisk detektionsgrænse for målemetoden. Udgangspunktet for beregningerne er oplysninger om den analytiske detektionsgrænse leveret af Eurofins GfA i Hamborg samt et forventet prøvetagningsvolumen på 8 m³ for dioxiner, DL-PCB og NDL-PCB og 1 m³ for PAH. Da sampling af PAH kan udføres samtidig med de andre parametre, beregnes PAH også for 8 m³.

Infoboks 7: Planlægning - detektionsgrænse for sum af stoffer

I Luftvejledningen /8/ angives det at detektionsgrænsen bør være mindre end 10% af den emissionsgrænseværdi der skal kontrolleres. I MEL-22 /9/ angives det at man ved estimering af detektionsgrænsen i forbindelse med planlægning så er det den højeste individuelle detektionsgrænse der skal være mindre end 10% af emissionsgrænseværdien for summen. I de tilfælde hvor emissionsgrænseværdien for en sum inkluderer ækvivalensfaktorer skal disse ganges på de individuelle detektionsgrænser inden den højeste individuelle detektionsgrænse identificeres.

Analysens detektionsgrænse for dioxiner og furaner varierer for de forskellige kongener mellem 2,3 og 40 pg/prøve inden de toksiske ækvivalensfaktorer (I-TEF) ganges på og mellem 0,4 og 2,75 pg/prøve efter de toksiske ækvivalensfaktorer ganges på. Den højeste individuelle detektionsgrænse for dioxiner og furaner er på 0,37 pg I-TEQ/m³(n,t), hvilket er 0,37% af Luftvejledningens emissionsgrænseværdi på 0,1 ng I-TEQ/m³(n,t).

Analysens detektionsgrænse for DL-PCB varierer for de forskellige kongener mellem 8 og 280 pg/prøve inden de toksiske ækvivalensfaktorer (WHO-TEF) ganges på og mellem 0,0002 og 0,5 pg/prøve efter de toksiske ækvivalensfaktorer ganges på. Den højeste individuelle detektionsgrænse for DL-PCB er på 0,067 pg WHO-TEQ_{PCB}/m³(n,t).

Der findes ikke en emissionsgrænse for DL-PCB som der kan sammenlignes med, men der findes en for summen af dioxiner og DL-PCB i seneste BREF for affaldsforbrændingsanlæg /13/. Her er den opgivet som < 0,01 – 0,08 ng WHO-TEQ/m³(n,t) for eksisterende anlæg og < 0,01 – 0,06 ng WHO-TEQ/m³(n,t) for nye anlæg. Bemærk at summen er i WHO-TEQ, så summen af dioxiner skal være regnet med WHO-TEF inden dioxiner og DL-PCB summeres. Den højeste individuelle detektionsgrænse er 0,37 pg WHO-TEQ/m³(n,t), hvilket svarer til 3,7% af den lavest opgivne grænseværdi for både eksisterende og nye anlæg og hhv. 0,46% og 0,61% af den øvre grænseværdi for hhv. eksisterende og nye anlæg.

Den analytiske detektionsgrænse for NDL-PCB er normalt noget højere end for dioxin og DL-PCB og varierer for de forskellige kongener mellem 0,38 og 1,45 ng/prøve. Den højeste individuelle detektionsgrænse er på 0,2 ng/m³(n,t), hvilket er 0,2% af Luftvejledningens grænseværdi på 0,1 µg/m³(n,t).

For PAH varierer analysens detektionsgrænse mellem 2 og 5 ng/prøve.

For et udsuget volumen på 1 m³:

Den højeste individuelle detektionsgrænse er på 0,024 µg benz[a]pyren-ækvivalenter/m³(n,t), hvilket er 0,47% af Luftvejledningens grænseværdi på 0,005 mg benz[a]pyren-ækvivalenter/m³(n,t) (5 µg benz[a]pyren-ækvivalenter/m³(n,t)).

For et udsuget volumen på 8 m³:

Den højeste individuelle detektionsgrænse er på 0,003 µg benz[a]pyren-ækvivalenter/m³(n,t), hvilket er 0,06% af Luftvejledningens grænseværdi på 0,005 mg benz[a]pyren-ækvivalenter/m³(n,t) (5 µg benz[a]pyren-ækvivalenter/m³(n,t)).

Detektionsgrænsen i en konkret måling bør ifølge Luftvejledningen /8/ maksimalt være 10% af den aktuelle grænseværdi, hvilket fint overholdes for dioxin, NDL-PCB, PAH og summen af dioxiner og DL-PCB. Da der ikke er nogen emissionsgrænseværdi for DL-PCB, kan det ikke vurderes, om kravet opfyldes, men baseret på den meget lave opnåelige detektionsgrænse så bør det ikke være et problem.

Den øvre ende af måleområdet afgøres af kapaciteten af adsorbenten der benyttes. Ved normale målinger så bør der ikke være nogen risiko for at adsorbenten bliver overeksponeret. Hvis man har mistanke om at dette kan ske så er der mulighed for at udvide måleområdet opad, hvis der opsamles et mindre prøvevolumen og/eller tilsætte en større mængde, isotopmærkede standarder.

3.2 Begrænsninger

3.2.1 Generelt

Gasmængden, der kan udsuges ved prøvetagningen, begrænses af mængden og typen af den anvendte adsorbent. Både gashastigheden og gasmængden gennem adsorbenten skal holdes indenfor visse grænser for at undgå gennembrud og tab af de komponenter man forsøger at måle.

Udstyret til prøvetagning er normalt relativt stort, hvilket medfører, at der skal være gode adgangs- og pladsforhold, især i sigtelinjen fra måleporten.

Under prøvetagning, opbevaring af prøver og prøvebehandlingen inden analyse kan der ske tab af de opsamlede komponenter med deraf følgende for lave analyseværdier. Tabene kan være en fordampning af de mest flygtige komponenter, og en fysisk-kemisk omdannelse under påvirkning af O₂, NO_x, SO₂, HCl og visse tungmetaller samt lys.

3.2.2 Interferens

Metoden kan have interferens fra andre komponenter, der har kemiske og fysiske egenskaber, der ligner dioxiner, furaner, PCB og/eller PAH. Sådanne komponenter fjernes normalt under oprensningen på laboratoriet inden analyse. Det er kendt, at det under oprensningen kan være svært at fjerne komponenter som polychlorerede naphthalener, chloromethoxy-PCB, chlorhydroxy-PCB, blandede bromerede-chlorerede dibenzodioxiner/dibenzofuraner m.fl. Selvom sådanne komponenter ikke fjernes helt ved en indledende oprensning, vil der kun forekomme interferens, hvis disse stoffer ikke separeres tilstrækkeligt i analysen, eller på anden vis har overlap med de kongenere der skal bestemmes.

Er der tvivl om, hvorvidt der kan opstå interferens (for eksempel ved viden om højt indhold af andre tunge organiske stoffer), bør analyselaboratoriet kontaktes inden prøvetagningen.

4 Princip

En delgasstrøm udsuges isokinetisk fra kanalen i et opsamlingsystem, hvor mikroforureningerne opsamles på et filter, i et kondensat og i en fast adsorbent. De tre fraktioner udgør sammen med et efterfølgende skyl af de gasberørte dele med to forskellige væsker, prøven. Prøven ekstraheres i analyselaboratoriet med et organisk opløsningsmiddel og oprenses, hvorefter den analyseres.

4.1 Prøvetagning

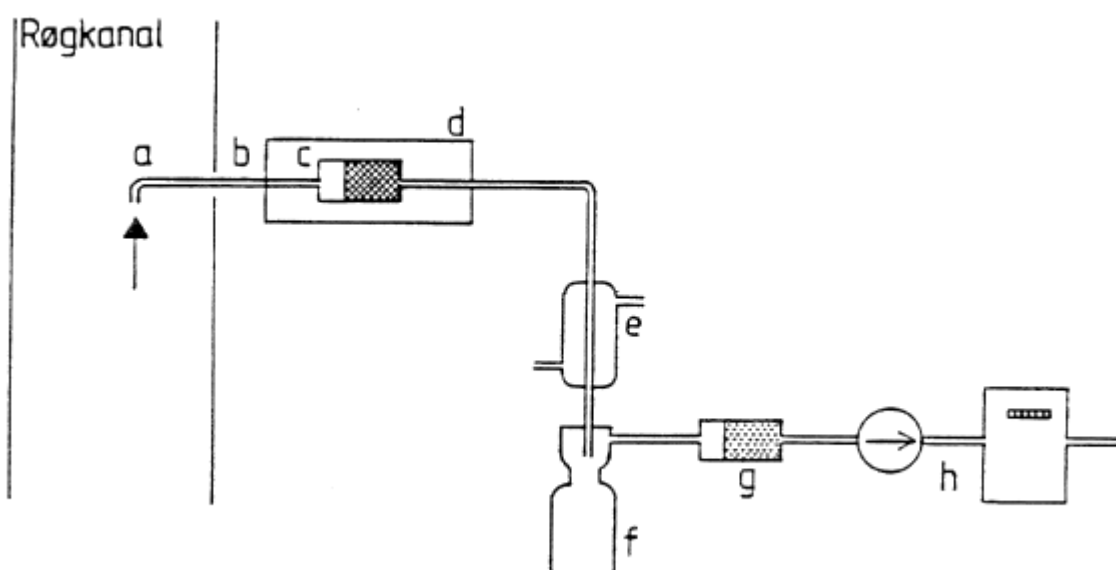
Standarden giver mulighed for at anvende 3 forskellige prøvetagningssystemer med flere variationsmuligheder i opbygningen. De tre metoder er:

1. Fortynding
2. Filter/kondenser
3. Kølet sonde

Infoboks 8: Prøvetagningsmetode i Danmark

I Danmark anvendes traditionelt filter/kondenser metoden til opsamling af dioxiner, furaner, PCB og PAH og derfor er det denne metode der beskrives i dette metodeblad. Der er dog ikke noget til hinder for at anvende de to andre metoder, men så man skal være opmærksom på, at beskrivelsen af prøvetagning og udstyr vil afvige fra det der er beskrevet i dette metodeblad. En kort gennemgang af de to øvrige metoder kan findes i Bilag A.

Princippet i prøvetagning med filter/kondenser metoden er, at en delgasstrøm udsuges isokinetisk gennem prøvetagningsudstyret, som vist i Figur 1.



a: Dyse

b: Sonderør

c: Filterhus

d: Ovn til opvarmet filterhus

e: Køling til <math>< 20\text{ }^\circ\text{C}</math>

f: Kondensatbeholder

g: Adsorbent, XAD eller PU-skum

h: Pumpe og gasmåler

Figur 1. Principskitse af prøvetagningsudstyr

Gassen suges gennem en dyse og en opvarmet sonde inden den passerer et opvarmet filter hvor partiklerne fanges. Filteret kan placeres i kanalen eller i uden for kanalen i et opvarmet filterhus. Hvis filteret er placeret uden for kanalen, skal det opvarmes til en temperatur over gassens vandugpunktstemperatur, dog højst 125°C .

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

Efter filteret passerer gassen igennem en kondenser hvor gassen nedkøles til under 20°C. Kondensatet opsamles i en separat kondensatflaske, hvorefter gassen passerer igennem adsorbenten. Kondensatopsamlingen kan alternativt placeres efter adsorbenten.

Herefter suges gassen gennem en tørreenhed med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en kalibreret gasmåler, og et termometer til måling af temperaturen efter pumpen og inden gasmåleren.

Den tørre gasmængde bestemmes ved hjælp af en kalibreret gasmåler, som aflæses før og efter hver prøvetagning.

Mikroforureninger findes både adsorberet til partikler og på gasform, afhængigt af temperatur, partikelstørrelsesfordeling, vandindhold samt type og koncentration af mikroforureninger i gassen. De fysik-kemiske egenskaber af de enkelte kongener er afgørende for hvor kongeneren primært bliver opsamlet.

4.2 Analyse

Prøvens enkelte dele (filter, kondensat, adsorbent og skyllevæske) ekstraheres med toluen. Inden ekstraktionen tilsættes en ekstraktionsstandard til prøven.

Prøvens enkelte dele (filter, kondensat, adsorbent og skyllevæske) ekstraheres med toluen, hvorefter de kombineres til en samlet prøve, som opkoncentreres ved inddampning. Hvis nødvendigt oprenses hele eller dele af prøven med søjle chromatografi inden analyse.

Et eller flere steder undervejs i ekstraktions- og oprensingsprocessen tilsættes en eller flere genfindingsstandarder, afhængigt af hvilken gruppe eller grupper af stoffer der skal analyseres for.

En delmængde af den oprensede prøve analyseres ved hjælp af gaschromatografi med massespektroskopisk detektion (GC/MS) efter isotopfortyndingsmetoden. For PAH kan analysen som alternativ udføres ved hjælp af højtrykssvæskrokromatografi (HPLC).

5 Udstyr

5.1 Prøveudtagning

Standarderne angiver ikke det specifikke udstyr der skal bruges til målingerne, men ud fra principskitsen i afsnit 4.1, skal der som minimum bruges følgende:

- Opvarmet sonderør med en passende dyse
- Filterhus og evt. ovn til filterhus hvis der måles out-stack
- Gaskøler med tilhørende kondensatopsamling
- Holder til adsorbent
- Pumpenhed
- Gasmåler
- Tørreenhed

Der stilles følgende krav til udstyret:

- Alt udstyr der er i kontakt med gassen, skal være udført i glas, kvarts eller titanium
- Pakninger og kortere overgange skal være udført i PTFE eller en anden fluoropolymer

Modifikation 3: Brug af andre fluoropolymerer end PTFE

Dioxinstandarden (DS/EN 1948-1 /1/) tillader kun PTFE som pakning, mens PAH-standarden (DS/ISO 11338-1) også tillader fluorelastomerer (fx Viton). I dette metodeblad tillades også andre typer af fluoropolymerer som pakninger eller til kortere overgange hvis de testes for at sikre at de ikke afgiver uønskede stoffer eller reagerer med de mikroforureninger der måles for.

Følgende forbrugsvarer skal desuden bruges:

- Planfilter eller dybdefilter
- Adsorbent
- Acetone
- Toluen

Der stilles følgende krav til forbrugsvarerne:

- Filtre er udført i kvarts- eller glasfiber, evt. coatede med PTFE
 - Minimum tilbageholdelseeffektivitet skal være 99,5% over for en test aerosol med en gennemsnitsdiameter på 0,3 µm eller 99,9% med en test aerosol med en gennemsnitsdiameter på 0,6 µm. Denne effektivitet skal dokumenteres af filterleverandøren.
- Adsorbenten kan være fast (fx XAD-2 eller polyuretanskum) eller væske
 - Minimums opsamlings-effektivitet for adsorbenten skal være 90% af de gasformige dioxiner, som passerer gennem filteret.
- Acetone og toluen er af analysekvalitet og er kontrolleret for evt. baggrundsindhold af de mikroforureninger der måles for

Modifikation 4: Brug af dybdefiltre

Standarderne tillader kun brugen af planfilter. Ved målinger i røggasser med et højt indhold af støv tillades brugen af et forfilter bestående af kvartsuld. I dette metodeblad tillades det at benytte et dybdefilter i situationer med et højt støvindhold i røggassen i stedet for et forfilter. På denne måde sikres det at alle partikler indgår i den efterfølgende analyse. Et evt. dybdefilter skal opfylde de samme krav til materialer og filtereffektivitet som et planfilter. Samtidig skal det sikres at analyselaboratoriet er i stand til at håndtere et dybdefilter i stedet for et planfilter.

Infoboks 9: Andre skyllevæsker end acetone og toluen

Standarderne stiller lidt forskellige krav til hvilke skyllevæsker der benyttes til rens af udstyret før og efter målinger. DS/EN 1948-1 /1/ anbefaler blot brugen af mindst to solventer og at den ene skal være blandbar med vand. DS/ISO 11338-1 /6/ forskriver at der renses med både acetone, hexan og toluen. Da acetone og toluen er de to stoffer som foreskrives i begge standarder og samtidig vurderes til at være de mindst sundhedsskadelige af de solventer der kan bruges til at rense udstyret med, anbefales det at bruge disse. Det anbefales ikke at benytte n-hexan til rens af udstyret da det er neurotoksisk. Andre opløsningsmidler kan anvendes som skyllevæske, så længe den første man bruger er blandbar med vand og den anden er mere upolær end det første. Dette vil være en modifikation hvis der måles for PAH.

5.2 Analyse

Prøverne analyseres med GC/MS efter isotopfortyndingsmetoden. For PAH kan analysen også udføres med HPLC.

Da analysen normalt ikke foretages på danske laboratorier, er der i dette metodeblad kun en informativ af analysen i Bilag B.

6 Fremgangsmåde

6.1 Planlægning

For generel information om planlægningen af måleopgaver henvises der til MEL-22 /9/ og DS/EN 15259 /12/.

Da udstyret er meget pladskrævende, er det vigtigt i planlægningen at sikre sig, at der er ordentlige måleforhold.

Efter hver måling skal udstyret skylles, hvorfor det skal sikres, at der er rimeligt plads og lys til dette. Samtidigt bør måleplatformen være ren.

6.2 Forberedelse til prøvetagning

Hvis der skal måles for dioxiner og furaner eller for DL-PCB skal filteret og/eller adsorbenten inden prøvetagningen være tilsat en isotopmærket prøvetagningsstandard. De isotopmærkede standarder er vist Bilag D.

Mængderne af prøvetagningsstandarderne er baseret på at kontrollere en koncentration omkring 0,1 ng I-TEQ_{PCDD/F}/m³(n,t) og/eller 0,01 ng WHO-TEQ_{PCB}/m³(n,t) ved et prøvetagningsvolumen på 10 m³(n,t). Hvis der forventes en væsentlig højere koncentration i prøven, skal mængden af isotopmærkede standard tilpasses forholdsvist.

Det er normalt analyselaboratoriet, der leverer filtre og/eller adsorbent, som er påført prøvetagningsstandarderne, fordi de både skal stå inde for deres renhed og de skal kende den nøjagtige mængde og sammensætning af den påførte prøvetagningsstandard for at kunne udføre analyse og koncentrationsbestemmelse korrekt. Der anvendes ikke nogen prøvetagningsstandard ved måling af NDL-PCB eller PAH.

Hvis der er tilført en prøvetagningsstandard til filteret og der under prøvetagningen skiftes filter, skal det nye filter også være tilsat prøvetagningsstandard, hvilket der skal tages hensyn til ved beregningen af genfindingsprocenterne ved analysen.

Supplement 1: Prøvetagningsstandard på filter eller adsorbent?

Referencelaboratoriet anbefaler at man nøjes med at tilføre prøvetagningsstandarder til enten filteret eller adsorbenten for at minimere risikoen for rod i prøverne. Da det kan forekomme at man har behov for at skifte filter under prøvetagningen anbefaler Referencelaboratoriet at man generelt kun tilfører prøvetagningsstandard til adsorbenten hvis muligt.

6.3 Prøvetagning

6.3.1 Krav til prøvetagning

Der stilles følgende krav til prøvetagningen:

- Prøvetagningen skal foretages isokinetisk i et antal målepunkter i måletværsnittet, som angivet i kapitel 8 i Luftvejledningen /8/.
- Før hver måling skal der foretages en lækagetest af det samlede udstyr.
- Der udtages en feltblindprøve (se afsnit 6.3.3)
- Filter og/eller adsorbent tilsættes en prøvestandard (se afsnit 6.2)
 - Gælder kun for måling af dioxiner og DL-PCB
- Prøvetagningsflow skal holdes inden for de grænser som metoden er valideret for
 - Standarderne angiver ikke hvad grænserne er og de vil variere afhængigt af hvilket udstyr der benyttes. Referencelaboratoriet anbefaler at prøvetagningsflow ligger mellem 0,5 og 2 m³/h
- Temperaturen på filteret, uanset om det er placeret in-stack eller out-stack, må maksimalt være 125°C. Samtidig så skal temperaturen holdes over gassens vanddugpunktstemperatur
 - Det betyder i praksis at der ved røggastemperaturer over 125°C skal måles out-stack.
- Temperaturen efter køler/kondenser skal være under 20°C

6.3.2 Gennemførelse af prøvetagning

Prøvetagningen gennemføres efter nedenstående procedure:

- Udstyret skylles - først med mindst 2 x 50 ml acetone og dernæst med mindst 2 x 50 ml toluen. Skyllevæsken opsamles i samme flaske og gemmes, så det eventuelt kan analyseres, hvis der er mistanke om, at udstyret har været kontamineret, f.eks. hvis grænseværdien overskrides.
 - Dette forsøl foretages inden hver måling, også hvis det samme udstyr bruges til flere målinger på samme målested eller site.

Infoboks 10: Sikkerhed i forbindelse med skyl

Ved skylning af udstyret er der en øget eksponeringsrisiko over for skyllevæskerne. Eksponering over for acetone og toluen udgør en sundhedsfare. Alt skyllearbejde bør derfor foregå udendørs eller i et velventileret lokale. Der bør anvendes masker med et egnet filter eller friskluftsudstyr ved håndtering i dårligt ventilerede lokaler eller i bilen. Derudover bør der benyttes andet relevant sikkerhedsudstyr så som handsker af en egnet type og beskyttelsesbriller.

- Prøvetagningsudstyret samles, og slangeforbindelser mellem målested via tørretårn til pumpeenhed samt kølevandsforsyning og vandafløb trækkes. Eventuelle glasslib samles uden brug af laboratoriefedt og forsynes med klemmer. Utætte glasslib kan normalt tættes med et par dråber rent vand.
- Filter og adsorbent monteres, og opvarmningen startes.

MEL-15: 12-2025**Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas**

- Der foretages lækagetest:
 - Sonden lukkes (evt. med en prop af glas, titanium eller PTFE), og pumpen startes. Undertrykket på sugesiden af pumpen øges til det maksimalt forventede under målingen. Flowet gennem pumpen må i denne situation ikke overstige 5% af det beregnede flow under prøvetagningen. Alternativt skal et undertryk på ca. 300 mbar kunne holdes i ca. 10 sekunder, efter at pumpen er standset.
 - BEMÆRK: Vær forsigtig når blokeringen af sonderøret fjernes.
 - Se desuden supplerende lækagetest i MEL-22 /9/.
- Inden hver måling gennemføres en måling af hastigheden i hvert målepunkt i kanaltværsnittet, så prøven kan udsuges isokinetisk i lige lange tidsperioder i hvert punkt. Antal og placering af målepunkterne fastsættes efter principperne i MEL-22 /9/. Der vælges en dysestørrelse, så der maksimalt suges 20 liter/minut i hvert punkt, og dysen monteres.

Modifikation 5: Traversering på anlæg med effektiv filtrering

Hvis anlægget der måles på, er forsynet med en effektiv filtrering, så partikelkoncentrationen er meget lav (fx under 1 mg/m³), kan det antages at der udelukkende er små partikler til stede som fordeler sig jævnt over tværsnitsarealet. Referencelaboratoriet anbefaler i denne situation at prøvetagningen kan foretages i ét punkt i kanalen.

- Når filteret har nået driftstemperaturen (over gassens vanddugpunktstemperatur dog højst 125°C), og kølingen er startet, kan udstyret monteres i røggaskanalen.
 - Hvis der er meget stort undertryk i kanalen, kan det være nødvendigt at starte pumpen umiddelbart inden, udstyret føres ind i kanalen, for at mindske risikoen for, at filter og adsorbent kan blive suget baglæns gennem udstyret
- Umiddelbart før prøven startes, samt umiddelbart efter den er afsluttet, aflæses gasmålerens visning, og tidspunkterne noteres.
- Før og efter prøvetagningen måles volumenstrømmen og temperaturen i røggaskanalen.
- Under målingen registreres temperaturen i gasmåleren, prøvegasflowet, samt iltkoncentrationen i røggaskanalen.
- En kontinuert måling af O₂ koncentrationen i den udsugede røggas efter prøvetagningsudstyret kan anvendes til kontrol og dokumentation af udstyrets tæthed, ved at sammenligne målingen med den, der normalt foretages direkte i røggassen.
- Hvis røggassens vandindhold ønskes bestemt, kan dette ske ud fra vejning af kondensatet og vægtforøgelsen i tørreenheden samt udsuget luftmængde.
- Efter prøvetagningen fjernes prøvetagningsudstyret fra kanalen, opvarmningen slukkes og kølevandet lukkes.
- Når udstyret er kølet af, afmonteres filter, kondensat og adsorbent, og enhederne forsegles forsvarligt. Udstyret skylles, først med mindst 2 x 50 ml acetone og dernæst med mindst 2 x 50 ml toluen. Skyllevæsken opsamles og analyseres sammen med de andre prøvedele.

6.3.3 Feltblindprøve

Udtagning af en feltblindprøve udføres som starten af en almindelig måling, med montering og skyl, men uden at prøvetagningsudstyret monteres i kanalen, og uden at der suges gas igennem. Herefter demonteres og skylles udstyret igen med acetone og toluen. Skyllevæsken (kun efterskyl) analyseres sammen med filteret og adsorbenten.

Modifikation 6: Årlig feltblind

I standarderne stilles der krav om at der udtages en feltblindprøve ved hver måleserie. Da feltblindprøven hovedsageligt svarer til en blindprøve på filter og adsorbent, så anser Referencelaboratoriet det for acceptabelt, at emissionslaboratoriet udtager minimum en blindprøve pr. år der kan anvendes som blindprøve for årets målinger. Der skal således ikke udtages og gemmes en blindprøve ved hver prøvetagning.

6.3.4 Opbevaring af prøver

Alle prøvedele skal forsegles og opbevares køligt og beskyttes mod sollys, indtil analysearbejdet påbegyndes.⁴

6.4 Analyse

Da analysen normalt ikke foretages på danske laboratorier, er der i dette metodeblad kun en informativ gennemgang af analysen i Bilag B.

7 Kvalitetssikring

7.1 Prøvetagning

Der skal udføres lækagetest af prøvetagningsudstyret (se afsnit 6.3.2).

Sammen med hvert sæt emissionsprøver udtages og analyseres en feltblindprøve (se afsnit 6.3.3). Blindprøven skal så vidt muligt behandles som de øvrige prøver, dvs. montering i prøvetagningsudstyret, opvarmning af filteret og efterfølgende skyl af glasudstyret men uden at suge røggas gennem udstyret. Resultaterne korrigeres ikke for blind, men analyseresultatet af feltblindprøven skal anføres i rapporten.

Gasmåler og flowmeter kalibreres regelmæssigt, og i henhold til det udførende laboratoriums akkreditering. Termometre og flowmålere skal være sporbart kalibrerede.

7.2 Analyse

Der bør regelmæssigt analyseres referencematerialer for at dokumentere sporbarhed.

Analyselaboratoriet bør regelmæssigt deltage i relevante præstationsprøvninger.

Som led i analyselaboratoriets interne kvalitetskontrol, skal der anvendes kontrolprøver og føres kontrolkort til dokumentation af, at metoden er i statistisk kontrol.

⁴ I PAH-standarden /6/ anvises opbevaring ved -7°C, men Referencelaboratoriet anser det for tilstrækkeligt hvis de opbevares på køl.

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

For at sikre en acceptabel nøjagtighed på analysen skal der altid laves analytiske dobbeltbestemmelser på prøverne, og der skal jævnligt foretages analyse på en kendt standardprøve.

Sammen med hver batch analyse, skal der laves en laboratorieblindprøve, der behandles ligesom de andre prøver. Analyseresultaterne skal korrigeres i forhold til laboratorieblindprøven. Denne rapporteres ikke.

Kalibreringsstandardens skal analyseres både før og efter prøverne.

8 Beregninger

I analyserapporten vil følgende normalt være angivet:

- koncentration i prøven for hver af de målte kongener
- en eller flere summer evt. omregnet vha. en toksiskækvivalensfaktor (TEF)
 - for dioxiner og furaner i I-TEQ og WHO-TEQ
 - for DL-PCB i WHO-TEQ
 - for NDL-PCB uden TEF
 - PAH uden TEF

Infoboks 11: Lower og upper bound

Ved beregning af summen af en gruppe af mikroforureninger benyttes normalt to forskellige summer: lower og upper bound.

Lower bound: Ved beregning af lower bound sættes værdien af alle kongener der er mindre end detektionsgrænsen til nul (0). Hvis alle værdier er mindre end detektionsgrænsen rapporteres den højeste detektionsgrænse som samlet resultat for lower bound. Ved lower bound rapporteres kun de kongener som faktisk er detekteret, men andre kongener kan i teorien stadig være til stede. Dermed er lower bound minimum mængde af en gruppe af mikroforureninger der kan være til stede.

Upper bound: Ved beregning af upper bound sættes værdien af alle kongener der er mindre end detektionsgrænsen til værdien af detektionsgrænsen. Selv om en given kongener potentielt ikke er til stede i røggassen medtages den derfor stadig i summen. Dermed viser upper bound den maksimale mængde af en gruppe af mikroforureninger der kan være til stede. Hvis der er flere faser, fx filter og kondensat. Så adderes alle fasers detektionsgrænser.

Der henvises generelt til MEL-22 /9/.

PAH rapporteres i Danmark omregnet til benz[a]pyren-ækvivalenter. Samtidig medtages naphthalen ikke i summen af PAH'er. Da dette er specielt for Danmark, så vil benz[a]pyren-ækvivalenter typisk ikke fremgå af analyserapporten. Summen af PAH₁₅ som benz[a]pyren-ækvivalenter kan i stedet beregnes ud fra formel 1.

$$m_{sum,ækv.} = \sum(m_i \times TEF_i) \quad (1)$$

Hvor:

- $m_{sum,ækv.}$ er summen af mikroforureninger i [ng] eller [mg]
- m_i er massen af Kongeren i i prøven
- TEF_i er den toksiske ækvivalensfaktor for kongeren i

Den samme formel kan bruges til at beregne summer for dioxiner og furaner eller DL-PCB ved at benytte de relevante toksiske ækvivalensfaktorer. De toksiske ækvivalensfaktorer for PAH og for dioxiner og furaner og DL-PCB kan findes i Bilag E.

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

I BREF⁵ for affaldsforbrænding er der opgivet en BAT-AEL⁶ for summen af dioxiner og dioxinlignende PCB. Enheden for denne BAT-AEL er ng WHO-TEQ/m³(n,t). For at udregne denne sum skal man først kende summen af dioxiner i WHO-TEQ, da denne sum er forskellige fra summen af dioxiner i I-TEQ. Dioxiner summeret til WHO-TEQ vil ofte fremgå af analyserapporten. Hvis det ikke er tilfældet, kan den udregnes ved hjælp af formel 1 og de relevante toksiske ækvivalensfaktorer fra Bilag E. Herefter kan de to summer adderes for at give en samlet sum der kan sammenlignes med en grænseværdi.

Analyseresultater for NDL-PCB leveres normalt i ng/prøver for hver kongener, som eventuelt også er summeret til en værdi. I visse sammenhænge, f.eks. indeklimate prøver, ganges summen af NDL-PCB med en faktor 5 eller 6, til en værdi for den totale mængde af PCB i prøven. I forhold til Miljøstyrelsens emissionsgrænseværdi i Luftvejledningen /8/ på 0,1 µg/m³(n,t) anvendes summen af de 6 kongener uden at gange med 5.

Blindprøven beregnes med gennemsnittet af prøvevolumen for de eksponerede prøver, og blindværdien skal være mindre end 10% af grænseværdien, se MEL-22 /9/. Er prøvens værdi lavere end blindprøvens værdi, angives den som mindre end blindprøvens værdi. Der korrigeres ikke for blindværdien.

9 Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en vurdering af usikkerheden på den aktuelle måling. Der tages udgangspunkt i metodens generelt bedst opnåelige usikkerhed, der kan estimeres enten ved hjælp af usikkerhedsbudgetter eller ved parvise målinger. Der henvises til MEL-22 /9/, herunder DS/EN ISO 14956 /14/ og DS/ISO/IEC Guide 98-3 /15/ for beregning af målingens usikkerhed. Tredje del af dioxinstandarderne /3/ indeholder et eksempel på en usikkerhedsberegning.

Standarderne indeholder ikke nogen krav til usikkerheden på målingerne, men det forventes at komme i en fremtidig revision af standarderne.

10 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i ISO 17025 /10/, EN 15259 /12/ og i afsnit om rapportering i MEL-22 /9/.

I rapporten skal der refereres til den eller de tekniske standarder der vedrører de målte parametre (DS/EN 1948 del 1 - 3 /1//2//3/ for dioxiner og furaner, DS/EN 1948 del 4 /4/ for DL-PCB og NDL-PCB og DS/ISO 11338 del 1 og 2 for PAH), samt dette metodeblad. Enhver afvigelse herfra, eller valgfri operationer, skal angives i rapporten.

Hvis det ikke er muligt at få adgang til et egnet målested eller, hvis målingerne er udført ved ikke-stabile driftssituationer, som kan lede til en øgning af usikkerheden på måleresultater, skal dette anføres i rapporten.

Rapporten skal indeholde en samlet vurdering af målestedet i relation til de udførte målinger og resultater⁷.

⁵ Best Available Technology Reference dokument

⁶ Best Available Technology – Air Emission Limit

⁷ Det vurderes i hvilket omfang afvigelser fra test og krav i ISO 15259 /12/ og MEL-22 /9/ har betydning for vurderingen af måleresultatet fx i forhold til en emissionsgrænseværdi og afhængigt af hvilken parameter der er målt for. Formålet

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

Feltblind skal rapporteres individuelt.

Beskrivelse af målepunkters placering i kanalen skal anføres i rapporten.

Se desuden afsnittet om rapportering i MEL-22 /9/, der på visse punkter afviger lidt fra rapporteringskravene i standarderne.

Infoboks 12: Enheder for mikroforureninger ved sammenligning med grænseværdi

Ved rapportering af mikroforureninger hvor de skal omregnes til en sum ved hjælp af forskellige ækvivalensfaktorer er det vigtigt at man sikrer at det er de rigtige ækvivalensfaktorer der benyttes ved udregning af summen, så enheden på den fremkommende sum svarer til enheden på den grænseværdi man skal kontrollere. Dette er fx vigtigt for dioxin hvor der findes to forskellige toksiske ækvivalensfaktorer. Det er altid de nyeste ækvivalensfaktorer der skal benyttes når en grænseværdi skal kontrolleres. Det bør altid fremgå af analyserapporten hvor de benyttede ækvivalensfaktorer stammer fra.

Modifikation 7: Rapportering af lower og upper bound

Ifølge standarden skal både lower og upper bound (se Infoboks 11) opgives i målerapporten, men i følge Luftvejledningen /8/ og MEL-22 /9/, så skal værdien for komponenter mindre end detektionsgrænsen ikke medregnes i summen ved sammenligning med grænseværdien. I forhold til de danske regler for overholdelse af grænseværdien er det således tilstrækkeligt at opgive lower bound i målerapporten.

Infoboks 13: Bromerede dioxiner og furaner

Bromerede dioxiner og furaner (PBDD/PBDF) er en gruppe af mikroforureninger hvis kemiske struktur er identisk med de chlorerede dioxiner og furaner (som typisk blot kaldes dioxiner og furaner eller PCDD/PCDF), men hvor et eller flere af chloratomerne er udskiftet med brom. Det er muligt at analysere for de bromerede dioxiner og furaner på lige fod med de chlorerede dioxiner og furaner, selv om det typisk kun er de fuldt bromerede kongener der udbydes.

Der findes ikke nogen toksiske ækvivalensfaktorer for de bromerede dioxiner og furaner lige som der heller ikke findes en generel emissionsgrænseværdi. Ved rapportering af de bromerede dioxiner og furaner er det derfor nødvendigt at vurdere fra gang til gang hvordan en eventuel emissionsgrænseværdi er fastsat og om det er nødvendigt at benytte alternative toksiske ækvivalensfaktorer som fx dem for de chlorerede dioxiner og furaner. En sum med toksiske ækvivalensfaktorer kan beregnes efter formel (1) i afsnit 8.

Infoboks 14: PAH₄ og E-PRTR

Nogle virksomheder kan have krav om at skulle rapportere summen af 4 specifikke PAH'er som anført i E-PRTR-forordningen. De 4 specifikke PAH'er er: benz[a]pyren, benz[b]fluoranthen, benz[k]fluoranthen, og indeno(1,2,3-cd)pyren, og summen kaldes nogle gange PAH₄. Ved beregning af PAH₄ til E-PRTR-rapportering skal de danske ækvivalensfaktorer ikke anvendes.

med denne vurdering er at hjælpe myndigheden med at vurdere betydningen af målestedets indretning for fx overholdelse af emissionsgrænseværdier og om det er relevant at stille krav om ombygning af målestedet.

Modifikation 8: Analyserapporten

Ifølge standarden skal den originale analyserapport, med detaljerede analyseresultater og genfindingsprocenter være vedlagt målerapporten, men Referencelaboratoriet anser det for tilstrækkeligt at opgive resultaterne i rapporten samt oplyse, hvis genfindingerne er udenfor for grænserne⁸.

11 Modifikationer

Dette metodeblad er udarbejdet med udgangspunkt i DS/EN 1948:2006 del 1 til 3 /1//2//3/, DS/EN 1948-4 + A1:2013 /4/ og DS/ISO 11338:2003 del 1 og 2 /6//7/. Der er foretaget modifikationer på følgende punkter:

Nr.	Modifikation	Afsnit i dette metodeblad
1	PCB 118 indgår i DL-PCB, men i nogle tilfælde medregnes den også som en marker PCB.	3
2	PAH ₁₅ rapporteres uden naphthalen og omregnes til benz[a]pyren-ækvivalenter	3
3	Der tillades brug af andre fluoropolymerer end PTFE til pakninger og korte forbindelser så længe de er testet for evt. kontamineringsrisiko	5.1
4	Der tillades brug af dybdefiltre i stedet for planfiltre så længe dybdefilteret overholder de nødvendige krav til filtrering og materialer	5.1
5	Hvis anlægget er forsynet med en effektiv filtrering, så partikelkoncentrationen er meget lav (f.eks. under 1 mg/m ³), kan det antages, at der udelukkende er små partikler til stede, som fordeler sig jævnt over tværsnitsarealet. Referencelaboratoriet anbefaler i denne situation at prøvetagningen kan foretages i ét punkt i kanalen.	6.3.2
6	Referencelaboratoriet anser det for acceptabelt, at der som blindprøve anvendes den seneste af en årlig blindprøve	6.3.3
7	Ifølge de danske regler for overholdelse af grænseværdier så er det tilstrækkeligt at rapportere lower bound selv om standarderne kræver at både upper og lower bound rapporteres	10

12 Referencer

- /1/ DS/EN 1948-1:2006. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af massekoncentrationen af PCDD/PCDF og dioxinlignende PCB – Del 1: Prøvetagning af PCDD/PCDF
- /2/ DS/EN 1948-2:2006. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af massekoncentrationen af PCDD/PCDF og dioxinlignende PCB – Del 2: Ekstrakt og udrensning af PCDD/PCDF
- /3/ DS/EN 1948-3:2006. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af massekoncentrationen af PCDD/PCDF og dioxinlignende PCB – Del 3: Identifikation og kvantifikation af PCDD/PCDF
- /4/ DS/EN 1948-4 + A1:2013. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af massekoncentrationen af PCDD/PCDF og dioxinlignende PCB – Del 4: Prøvetagning og analyse af dioxinlignende PCB
- /5/ DS/CEN/TS 1948-5:2015. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af massekoncentrationen af PCDD/PCDF og dioxinlignende PCB – Del 1: Langtidsprøvetagning af PCDD/PCDF og PCB
- /6/ DS/ISO 11338-1:2003. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af gas- og polycykliske aromatiske partikelfasekulbrinter – Del 1: Prøvetagning
- /7/ DS/ISO 11338-2:2003. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af gas- og polycykliske aromatiske partikelfasekulbrinter – Del 2: Forberedelse af prøver, oprensning og bestemmelse

⁸ Målefirmaet skal i henhold til deres akkreditering opbevare analyserapporten i mindst 5 år. Rapporten kan udleveres på forlangende.

MEL-15: 12-2025**Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas**

- /8/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 71, 2024 Luftvejledningen: november 2024; revideret december 2024, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /9/ MEL-22:12-2025. Kvalitet i emissionsmålinger (ref-lab.dk).
- /10/ DS/EN ISO/IEC 17025:2017. Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriers kompetence.
- /11/ LAGA Merkblatt 8376: Reinigung und Entsorgung von Transformatoren mit PCB-haltiger oder PCB-kontaminierter mineralöhlhaltiger oder synthetischer Isolierflüssigkeit. Stand Mai 1995 Hsrg: Ländarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) MuA Lfg 6/98.
- /12/ DS/EN 15259: 2007. Air quality – Measurement of stationary source emissions – Requirements for measurement sections and sites for and for the measurement objective, plan and report.
- /13/ Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration, 2019, <https://eip-pcb.jrc.ec.europa.eu/reference/waste-incineration-0>
- /14/ DS/EN ISO 14956: 2002 Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty.
- /15/ DS/ISO/IEC Guide 98-3: 2008: Guide to the estimation of Uncertainty in Measurements, GUM

Bilag A Alternative prøvetagningsmetoder

I standarderne beskrives der 3 forskellige prøvetagningsmetoder. I dette metodeblad anbefales filter/kondenser-metoden da det er den der traditionelt anvendes i Danmark. Principperne for de øvrige 2 prøvetagningsmetoder beskrives kort herunder.

A.1 Fortyndingsmetoden

Gassen suges gennem en dyse og en opvarmet sonde. Herefter nedkøles den i et blandekammer til under 40°C. Nedkølingen sker vha. tør, filtreret og evt. afkølet luft. Herefter passerer gassen et filter hvor partiklerne fanges, efterfulgt af en fast adsorbent.

Herefter suges gassen gennem en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en kalibreret gasmåler, og et termometer til måling af temperaturen efter pumpen og inden gasmåleren.

Der stilles følgende ekstra eller ændrede krav til fortyndingsmetoden:

- Kondensation på filteret skal undgås
- Det er altid filteret der tilsættes prøvetagningsstandarder hvis en sådan benyttes
- Fortyndingsluften skal have monteret et separat filter og adsorbent som analyseres hvis selve målingen er over grænseværdien.

A.2 Kølet sonde-metoden

Gassen suges gennem en dyse og en kølet sonde. Sonden køles vha. vand der løber på ydersiden af sonden og gassen skal afkøles til under 20°C (eller 40°C ved måling af PAH). Kondensatet opsamles i en kondensatbeholder, hvorefter gassen passerer en eller flere faste adsorbenter. Det placeres et filter umiddelbart før sidste adsorptionstrin.

Herefter suges gassen gennem en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en kalibreret gasmåler, og et termometer til måling af temperaturen efter pumpen og inden gasmåleren.

Der stilles følgende ekstra eller ændrede krav til kølet sondemetoden:

- Der skal være et filter før sidste adsorptionstrin.

Bilag B Analyse

Analyse af mikroforureninger er en kompliceret analyse, som forudsætter stor ekspertise, som normalt kun kan oparbejdes og vedligeholdes ved analyse af et stort antal prøver. Der er ikke nogen kommercielle danske laboratorier, der kan tilbyde disse analyser, så de danske prøver analyseres på udenlandske laboratorier, f.eks. i Tyskland, Sverige, England eller Tjekkiet. Det meste af den følgende beskrivelse af analysemetoderne er derfor arbejde der udføres akkrediteret af udenlandske laboratorier.

Analyse på GC/MS med isotopfortyndingsmetoden kan bruges på alle de mikroforureninger som dette metodeblad dækker. Derudover kan man til analyse for PAH bruge højtryksvæskekromatografi (HPLC). Selve analysearbejdet består af flere trin; først ekstraheres prøverne hvorefter de opkoncentreres. Der kan også udføres en oprensning af prøven hvis det er nødvendigt. Herefter analyseres hele eller dele af koncentratet med den valgte kromatografiske metode.

Analyselaboratoriet skal som rutine eftervise, at de anvendte opløsningsmidler, reagenser og glasudstyr er fri for kontaminering, som interfererer med analysen. En laboratorie-blindprøve af hver batch af reagenser skal analyseres for at dokumentere at de er fri for kontaminanter.

Ekstrakter fra adsorbent, filter, skyllevæske og evt. kondens kan analyseres separat eller samlet. Prøver og blindprøver behandles identisk.

B.1 Ekstraktion

Tilsætning af ekstraktionsstandard

Første del af prøveforberedelsen er tilsætning af ekstraktionsstandard (se Bilag D). Den skal fordeles på de prøvedele (filter, adsorbent og kondensat) som vides at indeholde mere end 20 % af den samlede prøve. Hvis en prøvedel vides at indeholde mere end 75 % af den totale mængde af de stoffer der analyseres for, kan hele ekstraktionsstandard tilsættes den del. I praksis er dette krav vanskeligt at leve op til, da det i princippet forudsætter, at hver delprøve først analyseres, for at ekstraktionsstandard kan fordeles på prøvedelene. Ekstraktionsstandard fordeles derfor efter den erfaringsmæssige fordeling af de opsamlede stoffer på prøvedelene.

Syreoplukning (kun ved analyse for dioxiner, DL-PCB'er og NDL-PCB'er)

Kondensat og skyllevæske filtreres, og alle filtrerne vædes med 1 ml koncentreret saltsyre og tørres ved rumtemperatur, inden ekstraktionen påbegyndes.

Ekstraktion af filtre og adsorbent

Filtrene ekstraheres med toluen⁹ i mindst 24 timer med soxhlet ekstraktion (eller en anden valideret metode, f.eks. ASE) ved mindst 80 °C.

Adsorbenten ekstraheres med toluen i mindst 24 timer med soxhlet ekstraktion.

⁹ PAH -Standarden /7/ foreskriver anvendelse af 10% diethyl ether i n-hexan, samt at der alternativt kan anvendes cyclohexan eller toluen efter forudgående validering. n-hexan er neurotoksisk og bør i videst muligt omfang substitueres med mindre skadelige stoffer. Toluene anbefales derfor anvendt, da det er mindre sundhedsskadeligt, og det også er et godt ekstraktionsmiddel til PAH (specielt for de højtliggende PAH). Der savnes dog verifikation af, at toluen giver same analyseresultater som n-hexan.

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

Ekstraktion af kondensat

Kondensatet overføres til en skilletragt. Prøveflasken skylles med opløsningsmidlet, som overføres til skilletragten. Ekstraheres derefter med den mængde toluen, der afhænger af mængden af kondensat ved rystning i 3 - 5 minutter. Lad væskeerne skille og separer de to faser. Udrystningen gentages 2 - 4 gange, og vandindholdet i ekstraktet fjernes med natriumsulfat.

B.2 Opkoncentrering

Der benyttes forskellige opkoncentreringsmetoder afhængigt af hvad der måles for.

Dioxiner, DL-PCB'er og NDL-PCB'er

Ekstrakterne af filteret, adsorbenten, kondensatet samt skyllefraktionen samles til en prøve, som filtreres gennem et glasfiberfilter og inddampes til 40 ml i en rotationsinddamper (45 °C vandbad og 7,7 kPa). Prøven overføres kvantitativt med ekstraktionsmiddel til en 100 ml målekolbe, tilsættes 50 µl tetradecan og inddampes til næsten tørhed (37 °C og 10 kPa).

Prøven opløses i dichlormethan/cyclohexan (1:1 v/v) eller toluen og er klar til oprensning.

PAH'er

Ekstraktionerne af filter, sorbent og kondensat blandes med skylle fraktionen. Den samlede prøve filtreres gennem et forrenset glasfiberfilter¹⁰ og overføres til en rotationsinddamper. Prøven inddampes til ca. 2 ml og overføres kvantitativt med toluen til en kalibreret 10 ml målekolbe.

Efterfølgende er prøvebehandlingen forskellig for de to analysemetoder.

HPLC:

1 ml acetonitril tilsættes kolben, som placeres i vandbad ved 25° C og koncentrerer under et svagt flow af nitrogen, indtil alt toluenen (øverste fase) og en smule acetonitril er fordampet. Den koncentrerede prøve justeres til 1 ml med acetonitril.

GC/MS:

Kolben placeres i vandbad ved 25° C og koncentrerer under et svagt flow af nitrogen, indtil toluenen er fordampet til 1 ml eller mindre. Den koncentrerede prøve justeres til 1 ml med toluen.

For begge analysemetoder gælder, at opkoncentrering til 1 ml ikke altid er nødvendig, hvis der er høje koncentrationer i prøven. Det sidste inddampningstrin med nitrogen er det mest kritiske trin i prøvebehandlingen, da der sker et tab af de mest flygtige PAH'er (med 2 og 3 ringe). Ved anvendelse af n-hexan som ekstraktionsmiddel kan tabet være op til 10%, mens det kan være 10-40% for de 2-4 ringede PAH'er ved anvendelse af toluen. Ved analyse med GC/MS betyder dette dog mindre, da den tilsatte ekstraktionsstandard mistes i samme grad, og der korrigeres herfor.

B.3 Oprensning af prøven

Oprensning foretages for at fjerne stoffer, der kan interferere med analysen. Oprensningen foretages i flere kolonner med forskellige typer silicagel.

Interferens er mest sandsynlig fra andre stoffer, der har lignende kemiske og fysiske egenskaber. Oprensningen er designet til effektivt at fjerne de mest almindeligt forekomne stoffer, der kan interferere. Interfererende stoffer, som kan være vanskelige at fjerne er:

¹⁰ Før anvendelse opvarmes glasfiberfilteret til 400° i 3 timer.

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

- Polychoronaphthalener
- Chlormethoxydiphenylether
- Chlormethoxy-PCBs
- Chlorhydroxy-PCBs
- Chlorhydroxy-diphenylether
- Chlorbenzylphenylether
- Blandede brom-chlor dioxiner og furaner
- Brom-biphenylether

Efter oprensningen inddampes prøven til omkring 100 µl og overføres til et hætteglas.

B.4 Analyse

Inden analyse tilsættes en kalibreringsstandard som angivet i Bilag D.

Normalt bruges GC/MS med isotopfortyndingsmetoden til analyse for de mikroforureninger som dette metodeblad dækker. Derudover kan man til analyse for PAH bruge højtryksvæskekromatografi (HPLC).

B.5 Analyse med GC/MS (isotopfortyndingsmetoden)

Analysen udføres på en gaschromatograf med splitless injektion, kapillarkolonne og masseselektiv detektor (GC/MS). Koncentrationsbestemmelsen af mikroforureningerne sker direkte ved forholdet mellem den målte masse af den kendte mængde isotopmærket kongenere i ekstraktionsstandard og massen af den tilsvarende opsamlende kongenere i prøven. Kalibreringsstandard anvendes kun til at beregne genfindingsprocenterne for de isotopmærkede ekstraktionsstandarder.

Kalibrering af GC/MS

Kalibrering skal foretages med mindst 4 kalibreringsopløsninger, som skal indeholde alle isotopmærkede kongenere i præcist definerede mængder. Kalibreringsopløsningerne skal omfatte de koncentrationer, der forekommer i de prøver, der analyseres.

Kalibreringskurven anvendes til at beregne analysens relative responsfaktor, som sammen med de tilsatte isotopmærkede ekstraktionsstandarder anvendes til at beregne mængden af mikroforureninger i prøven, ved isotopfortyndingsmetoden.

Den nødvendige kalibreringshyppighed afhænger af instrumentets stabilitet. Daglig kalibreringskontrol skal udføres. En fuld kalibrering skal udføres efter væsentlige ændringer, som:

- Installation af nye instrumenter eller reparationer.
- Udskiftning af GC-kolonne.
- Efter rensning af separations- og detektionssystemet.
- Hvis afvigelsen af en kalibreringskontrol overstiger 20 %.

B.6 Analyse med HPLC

Analyse kan udføres på et reverse phase HPLC-system med gradientkontrol og kolonneovn samt UV- eller fluorescensdetektor.

Bilag C Beregning af analyseresultater

Den relative responsfaktor for kongener i defineres og beregnes efter formel C1.

$$rrf_i = \frac{A_{i12C}}{A_{i13C}} \cdot \frac{Q_{i13C}}{Q_{i12C}} \quad (C1)$$

Hvor:

rrf_i er den relative responsfaktor for kongener i , i forhold til den isotopmærkede kongener i .

$\frac{A_{i12C}}{A_{i13C}}$ er responsforholdet mellem kongener i , og den isotopmærkede kongener i .

$\frac{Q_{i13C}}{Q_{i12C}}$ er masseforholdet mellem kongener i , og den isotopmærkede kongener i .

Responserne for alle detekterede kongener i prøven skal ligge inden for metodens lineære område.

Kvantificering af prøven

Massen af kongener i i prøven beregnes efter formel C2:

$$Q_{i12C} = \frac{Q_{i13C}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{i12C}}{A_{i13C}} \quad (C2)$$

Hvor:

Q_{i12C} er massen af kongener i i prøven.

Q_{i13C} er massen af den isotopmærkede kongener der er tilsat prøven.

$\frac{A_{i12C}}{A_{i13C}}$ er responsforholdet mellem kongener i , og den isotopmærkede kongener i (fra GC/MS responserne).

rrf_i er den relative responsfaktor for kongener i , i forhold til den isotopmærkede kongener i (fra kalibreringskurven).

Beregning af genfindingsprocenter for ekstraktionsstandarderne

Genfindingsprocenten for ekstraktionsstandarderne, som er vist i Bilag D, beregnes efter formel C3.

$$R_{ie} = \frac{100}{Q_{ie}} \cdot \frac{Q_{isy}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{ie}}{A_{isy}} \quad (C3)$$

Hvor:

R_{ie} er genfindingsprocenten for den isotopmærkede ekstraktionsstandard-kongener i , der er tilsat prøven.

Q_{ie} er massen af den isotopmærkede ekstraktionsstandard-kongener i , der er tilsat prøven.

Q_{isy} er massen af den isotopmærkede GC kalibreringsstandard-kongener i , der er tilsat prøven.

$\frac{A_{ie}}{A_{isy}}$ er responsforholdet mellem den isotopmærkede ekstraktionsstandard-kongeneren i , og den relevante isotopmærkede GC kalibreringsstandard-kongener i (fra GC/MS responsen).

rrf_i er den relative responsfaktor for isotopmærkede ekstraktionsstandard-kongener i , i forhold til den isotopmærkede GC kalibreringsstandard-kongener i (fra kalibreringskurven).

Standarderne indeholder varierende krav til genfindingerne for hver enkelt dioxin, furan og DL-PCB kongener, og prøven skal kasseres, hvis de ikke overholdes. Laboratoriets analyserapport skal indeholde oplysninger om genfindingerne og om, hvorvidt kravene til genfindingerne overholdes. Det er i praksis tilstrækkeligt at oplyse om genfindingsprocenterne, hvis kravene ikke opfyldes.

Beregning af genfindingsprocenter for prøvetagningsstandarderne.

Genfindingsprocenten for prøvetagningsstandarderne, som er vist i Bilag D beregnes efter formel C4.

$$R_{ifs} = \frac{100}{Q_{ifs}} \cdot \frac{Q_{ie}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{ifs}}{A_{ie}} \quad (C4)$$

Hvor:

R_{ifs} er genfindingsprocenten for den isotopmærkede prøvetagnings standard-kongener i , der er tilsat prøven.

Q_{ifs} er massen af den isotopmærkede prøvetagnings standard-kongener i , der er tilsat prøven.

Q_{ie} er massen af den isotopmærkede ekstraktionsstandard-kongener i , der er tilsat prøven.

$\frac{A_{ifs}}{A_{ie}}$ er responsforholdet mellem den isotopmærkede prøvetagnings standard-kongeneren i , og den relevante isotopmærkede ekstraktionsstandard-kongener i (fra GC/MS responsen).

rrf_i er den relative responsfaktor for den isotopmærkede prøvetagnings standard-kongener i , i forhold til den isotopmærkede ekstraktionsstandard-kongener i (fra kalibreringskurven).

Bilag D Standarder til prøvetagning, ekstraktion og kalibrering

Prøvetagningsstandarden tilsættes filteret og/eller adsorbenten inden prøvetagningen. Ekstraktionsstandard- den fordeles ligeligt på filteret og adsorbenten og henstår mindst 1 time, inden ekstraktionen påbegyndes. Kalibreringsstandardens tilsættes prøven umiddelbart inden den sidste volumenreduktion.

Table D.1 Isotopmærkede dioxin og furan standarder og anvendte mængder

Mængder for prøver med omkring 0,1 ng I-TEQ/m ³ (n,t) og op til 10 m ³ prøvevolumen	Prøvetagnings- standard	Ekstraktions- standard	Kalibrerings- standard
Isotopmærket kongener	Tilsat mængde i pg		
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.7.8-Penta-CDF	400		
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.7.8.9-Hexa-CDF	400		
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.4.7.8.9-Hepta-CDF	800		
¹³ C ₁₂ - 2.3.7.8-Tetra-CDD		400	
¹³ C ₁₂ - 2.3.7.8-Tetra-CDF		400	
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.7.8-Penta-CDD		400	
¹³ C ₁₂ - 2.3.4.7.8-Penta-CDF		400	
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.4.7.8-Hexa-CDD		400	
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.6.7.8-Hexa-CDD		400	
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.4.7.8-Hexa-CDF		400	
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.6.7.8-Hexa-CDF		400	
¹³ C ₁₂ - 2.3.4.6.7.8-Hexa-CDF		400	
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.4.6.7.8-Hepta-CDD		800	
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.4.6.7.8-Hepta-CDF		800	
¹³ C ₁₂ - OCDD		800	
¹³ C ₁₂ - OCDF		800	
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.4-Tetra-CDD			400
¹³ C ₁₂ - 1.2.3.7.8.9-Hexa-CDD			400

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

Tabel D.2 Isotopmærkede PCB-standarder og anvendte mængder

Mængder for prøver med omkring 0,1 ng I-TEQ/m ³ (n,t) og op til 10 m ³ prøvevolumen	Prøvetagningsstandard	Ekstraktionsstandard	Kalibreringsstandard
Isotopmærket kongener	Tilsat mængde i pg		
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4'-TeCB (60)	1.000		
¹³ C ₁₂ -3,3',4,5,5'-PeCB (127)	1.000		
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,5,5'-HxCB (159)	1.000		
NDL-PCB			
¹³ C ₁₂ -2,4,4'- TriCB (28)		5.000	
¹³ C ₁₂ -2,2',5,5'-TeCB (52)		5.000	
¹³ C ₁₂ -2,2',4,5,5'- PeCB (101)		5.000	
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5'- HxCB (138)		5.000	
¹³ C ₁₂ -2,2',4,4',5,5'- HxCB (153)		5.000	
¹³ C ₁₂ -2,2',3,4,4',5,5'- HpCB (180)		5.000	
DL-PCB			
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4'-TeCB (77)		1.000	
¹³ C ₁₂ -3,4,4',5-TeCB (81)		1.000	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4'-PeCB (105)		1.000	
¹³ C ₁₂ -2,3,4,4',5-PeCB (114)		1.000	
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5-PeCB (118)		1.000	
¹³ C ₁₂ -2',3,4,4',5-PeCB (123)		1.000	
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5-PeCB (126)		1.000	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5-HxCB (156)		1.000	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)		1.000	
¹³ C ₁₂ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)		1.000	
¹³ C ₁₂ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)		1.000	
¹³ C ₁₂ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)		1.000	
¹³ C ₁₂ -2,3',4',5-TeCB (70)			1.000
¹³ C ₁₂ -2,3,3',5,5'-PeCB (111)			1.000
¹³ C ₁₂ -2,2',3,3',4,4',5-HpCB (170)			1.000

For PAH bruges der ikke prøvetagningsstandarder eller kalibreringsstandarder. Til ekstraktionstrinet angives følgende standarder afhængigt af analysemetoden.

Ved HPLC-analyse tilsættes 500 µl intern standard, indeholdende 2- eller 6-methylchrysen i acetonitril.

Ved GC/MS-analyse tilsættes 50 µl genfindingsstandard til den prøvedel, der forventes at indeholde den største del af PAH'erne. Standarden skal bestå af deuterierede eller ¹³C mærkede PAH'er med en renhed større end 98%, som dækker de PAH'er, der skal analyseres.

Bilag E Data for dioxiner, furaner, DL-PCB, NDL-PCB og PAH

Tabel E.1 Data for dioxiner og furaner

CAS nr.	Kongener	Formel	Chlor atomer #	Mol- vægt g/mol	Smelte- punkt °C	Koge- Punkt °C	I-TEF Faktor	WHO- TEF Faktor
Dioxiner								
1746-01-6	2.3.7.8-Tetra-CDD	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	4	322	305 – 306	446,5	1	1
40321-76-4	1.2.3.7.8-Penta-CDD	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	5	356,4	240 – 241	—	0,5	0,4
39227-28-6	1.2.3.4.7.8-Hexa-CDD	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	6	390,9	273 – 275	—	0,1	0,09
57653-85-7	1.2.3.6.7.8-Hexa-CDD				243 – 244	—	0,1	0,07
19408-74-3	1.2.3.7.8.9-Hexa-CDD				238 – 240	—	0,1	0,05
35822-46-9	1.2.3.4.6.7.8-Hepta-CDD	C ₁₂ H ₁ Cl ₇ O ₂	7	425,3	265	507,2	0,01	0,05
3268-87-9	OCDD	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	8	459,8	330 – 332	485 – 510	0,001	0,001
Furaner								
51207-31-9	2.3.7.8-Tetra-CDF	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	4	306			0,1	0,07
57117-41-6	1.2.3.7.8-Penta-CDF	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	5	340			0,05	0,01
57117-31-4	2.3.4.7.8-Penta-CDF						0,5	0,1
70648-26-9	1.2.3.4.7.8-Hexa-CDF	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	6	375	243 - 244		0,1	0,3
57117-44-9	1.2.3.6.7.8-Hexa-CDF						0,1	0,09
72918-38-8	1.2.3.7.8.9-Hexa-CDF						0,1	0,2
60851-34-5	2.3.4.6.7.8-Hexa-CDF						0,1	0,1
67562-39-4	1.2.3.4.6.7.8-Hepta-CDF	C ₁₂ HCl ₇ O	7	409			0,01	0,02
55673-89-7	1.2.3.4.7.8.9-Hepta-CDF						0,01	0,1
39001-02-0	OCDF	C ₁₂ Cl ₈ O	8	444			0,001	0,002

Data for smeltepunkter og kogepunkter er vanskelige at finde, og de kan variere væsentligt mellem forskellige referencer. De opgivne værdier er derfor kun vejledende.

WHO-TEF-faktorer er hentet fra M. DeVito et. Al., *"The 2022 world health organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for polychlorinated dioxins, dibenzofurans and biphenyls"*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, Vol. 146, 2024

WHO TEF-faktoren afviger fra I-TEF-faktoren for alle dioxiner undtagen to og alle furaner undtagen én, og disse værdier er markeret med fed skrift.

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

Tabel E.2 Data for DL-PCB

Kongener	Formel	Chlor atomer	WHO TEF
		#	Faktor
Non-ortho substituted PCBs			
3,3',4,4'-TeCB (77)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	4	0,0003
3,4,4',5'-TeCB (81)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	4	0,006
3,3',4,4',5'-PeCB (126)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,05
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	0,005
Mono-ortho substituted PCBs			
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,00003
2,3,4,4',5'-PeCB (114)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,00003
2,3',4,4',5'-PeCB (118)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,00003
2',3,4,4',5'-PeCB (123)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,00003
2,3,3',4,4',5'-HxCB (156)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	0,00003
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	0,00003
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	0,00003
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	7	0,00003

WHO-TEF-faktorer er hentet fra M. DeVito et. Al., *"The 2022 world health organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for polychlorinated dioxins, dibenzofurans and biphenyls"*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, Vol. 146, 2024

Tabel E.3 Data for NDL-PCB

Kongener	Formel	Chlor atomer	WHO TEF
		#	Factor
PCB (28)	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	3	-
PCB (52)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	4	-
PCB (101)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	-
PCB (153)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	-
PCB (138)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	-
PCB (180)	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	7	-

MEL-15: 12-2025

Bestemmelse af koncentrationer af dioxin, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas

Tabel E.4 Data for PAH

CAS nr.	Kongener	Formel	Antal ringe #	Mol- vægt g/mol	Smelte- punkt °C	Koge- Punkt °C	Benz[a]pyren ækvivalensfaktor Faktor
91-20-3	Naphthalen	C ₁₀ H ₈	2	128,18	80	218	-
83-32-9	Acenaphthen	C ₁₂ H ₁₀	3	154,21	90-96	278-279	0,001
208-96-8	Acenaphthylen	C ₁₂ H ₈		152,20	92-93	265-280	0,001
86-73-7	Fluoren	C ₁₃ H ₁₀		166,22	116-118	293-295	0,0005
120-12-7	Anthracen	C ₁₄ H ₁₀		178,24	216-219	340	0,0005
85-01-8	Phenanthren			178,24	96-101	339-340	0,0005
206-44-0	Fluoranthen	C ₁₆ H ₁₀	4	202,26	107-111	375-393	0,05
129-00-0	Pyren			202,26	150-156	360-404	0,001
56-55-3	Benz[a]anthracen	C ₁₈ H ₁₂		228,30	157-167	435	0,005
218-01-9	Chrysen			228,30	252-256	441-448	0,03
205-99-2	Benzo[b]fluoranthen	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	167-168	481	0,1
207-08-9	Benzo[k]fluoranthen			252,32	198-217	480-481	0,05
50-32-8	Benzo[a]pyren			252,32	177-179	493-496	1
53-70-3	Dibenz[a,h]anthracen			C ₂₂ H ₁₄	278,36	266-270	524
191-24-2	Benzo[ghi]perylene	C ₂₂ H ₁₂	6	276,34	275-278	525	0,02
193-39-5	Indeno[1,2,3-cd]pyren			276,34	162-163	-	0,1

De viste ækvivalensfaktorer er udarbejdet af Fødevaredirektoratet, Institut for Fødevarer og Toksikologi, i forbindelse med opdatering af de eksisterende ækvivalenssystemer, der er udarbejdet for PAH-stoffer.

Bilag F Langtidsprøvetagning

CEN har udarbejdet en del 5 til DS/EN 1948 /5/ om langtidsprøvetagning af dioxiner, furaner og PCB. Standarden er foreløbig udgivet som en teknisk specifikation, og der arbejdes på at få bevillinger til at udføre valideringsmålinger, hvorefter den kan vedtages som en standard.

Langtidsprøvetagning er kontinuert opsamling af prøver over en periode fra 1 døgn og op til 1 måned og efterfølgende analyse af prøven på samme måde som målemetoden i standardens del 1, 2, 3 og 4.

Udstyr til langtidsprøvetagning har i mange år været kommercielt tilgængeligt fra tre europæiske leverandører, og nogle hundrede anlæg er i dag i drift på anlæg verden. I Belgien har langtidsprøvetagning siden 90'erne været et myndighedskrav for alle affaldsforbrændingsanlæg, og andre anlægstyper er i de senere år også blevet omfattet af kravet. Her er prøvetagnings- og analyseperioden normalt 2 uger.

Metoden giver mulighed for at overvåge og bestemme den samlede udledte mængde af dioxiner, furaner og PCB ligesom ved AMS-målinger.

Prøvetagningen udføres i et fast punkt i røggaskanalen, som skal være repræsentativt for den gennemsnitlige koncentration af de stoffer, der skal måles.

Prøvetagningsudstyret er automatiseret og selvregulerende, så der hele tiden udtages en isokinetisk prøve afhængigt af den aktuelle røggashastighed. Alle nødvendige parametre i røggassen måles kontinuert, og data lagres, så både koncentration og massestrøm kan beregnes. Prøvetagningen vil normalt automatisk blive indstillet ved driftsstop og genoptaget ved opstart, så målingerne automatisk kun dækker tiden, hvor anlægget er i drift.

Prøvetagningen vil også medtage perioder med opstart, nedlukning og eventuelle driftsproblemer og uregelmæssigheder i anlægget og derved vise den samlede gennemsnitlige emission fra anlægget.

Yderligere oplysninger om langtidsprøvetagning kan findes i Referencelaboratoriets rapport nr. 21 fra 2003¹¹, som dog skal læses med forbehold, da der er sket en del udvikling, siden den udkom.

¹¹ www.ref-lab.dk/wp-content/uploads/2015/08/080505123636Longterm_dioxin_240603.pdf