

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

Parameter	<p>Dioxin (dioxiner og furaner, PCDD/PCDF)</p> <p>DL-PCB (dioxinlignende PCB (<u>Dioxine Like PCB</u>), WHO-PCB, eller non- og mono-ortho PCB)</p> <p>NDL-PCB (ikke-dioxinlignende PCB (<u>Non Dioxine Like PCB</u>), PCB₆, Marker PCB, DIN-PCB)</p> <p>PAH (<u>polycykliske aromatiske kulbrinter (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)</u>, EPA-PAH, PAH₁₆)</p>
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 <u>eller HPLC (kun PAH)</u>
Referencer	EN 1948:2006, del 1 /1/, del 2 /2/, og del 3 /3/; EN 1948-4 + A1:2013 /4/; <u>ISO 11338:2003 del 1 /6/ og del 2 /7/</u>
Først udgivet år	Dioxiner: 2003, PCBer: 2002, <u>PAH: 2002</u>
Revideret år	<u>PCB (som MEL-11): 2003; PAH (som MEL-10): 2003, 2023; Dioxin og PCB: 2015, 2017, 2025</u>

MEL-15: 2025

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



Indholdsfortegnelse

1	Indledning	4
2	Metodebladens status, indhold og form	6
2.1	Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering	6
2.1.1	Standarder	6
2.1.2	Metodeliste	7
2.1.3	Metodeblade	7
2.1.4	Akkreditering	7
2.2	Generelt	8
3	Anvendelsesområde	8
3.1	Måleområde	11
3.2	Begrænsninger	12
3.2.1	Generelt	12
3.2.2	Interferens	13
4	Princip	13
4.1	Prøvetagning	14
4.2	Analyse	16
5	Udstyr	17
5.1	Prøveudtagning	17
5.2	Analyse	18
6	Fremgangsmåde	18
6.1	Planlægning	18
6.2	Forberedelse til prøvetagning	18
6.3	Prøvetagning	19
6.3.1	Krav til prøvetagning	19
6.3.2	Gennemførelse af prøvetagning	19
6.3.3	Feltblindprøve	21
6.3.4	Opbevaring af prøver	21
6.4	Analyse	21
7	Kvalitetssikring	22
7.1	Prøvetagning	22
7.2	Analyse	22
8	Beregninger	22
9	Usikkerhed	25

MEL-15: 2025

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

10 Rapportering.....	25
11 Modifikationer	27
12 Referencer	28
Bilag A Alternative prøvetagningsmetoder.....	30
A.1 Fortyndingsmetoden.....	30
A.2 Kølet sode-metoden	30
Bilag B Analyse	33
B.1 Ekstraktion.....	33
B.2 Opkoncentrering	34
B.3 Oprensning af prøven	35
B.4 Analyse.....	35
B.5 Analyse med GC/MS (isotopfortyndingsmetoden)	35
B.6 Analyse med HPLC	36
Bilag C Beregning af analyseresultater.....	37
Bilag D Standarder til prøvetagning, ekstraktion og kalibrering	40
Bilag E Data for dioxiner, furaner, DL-PCB, NDL-PCB og PAH	42
Bilag F Langtidsprøvetagning	45
1 Indledning	3
2 Metodebladenes status, indhold og form.....	3
2.1 Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering	3
2.1.1 Standarder	3
2.1.2 Metodeliste	4
2.1.3 Metodeblade	4
2.1.4 Akkreditering.....	4
2.2 Generelt	5
3 Anvendelsesområde.....	5
3.1 Målområde.....	6
3.2 Begrænsninger.....	6
3.2.1 Generelt.....	6
3.2.2 Særlige forholdsregler ved måling af ammoniak i røggas efter DeNOx anlæg.....	7
4 Princip	7
4.1 Prøvetagning.....	7
4.1.1 Varme gasser	8
4.1.1.1 Varme gasser uden indhold af ammoniumforbindelser	8

MEL-15: 2025

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

4.1.1.2 – Varme gasser med indhold af ammoniumforbindelser, eller hvor vanddråber kan forekomme	9
4.1.2 – Kolde gasser	10
4.1.3 – Prøvehåndtering	11
4.2 – Analyse	11
4.2.1 – Omfang	11
4.2.2 – Bestemmelse opsamlet ammoniak	11
4.2.3 – Bestemmelse af opsamlet ammonium	11
5 – Udstyr	11
5.1 – Prøveudtagning	11
5.1.1 – Varm gas	11
5.1.2 – Kold gas	12
5.2 – Analyse	12
5.2.1 – Spektrofotometri	12
5.2.2 – Ionchromatografi	12
6 – Fremgangsmåde	13
6.1 – Planlægning	13
6.2 – Prøvetagning	13
6.3 – Analyse	14
6.3.1 – Spektrofotometri	14
6.3.2 – Ionchromatografi	14
7 – Kvalitetssikring	15
7.1 – Generelt	15
7.2 – Prøvetagning	15
7.3 – Analyse	15
8 – Usikkerhed	16
9 – Rapportering	16
10 – Modifikationer	17
11 – Referencer	17

1 Indledning

Standarden for måling af dioxin er blevet revideret og udvidet med en del om måling af PCB, så dioxin og PCB kan måles på den samme prøve. På den baggrund er det fundet hensigtsmæssigt at revidere MEL-15

Commented [LP1]: Metodebladet er overført til et nyt format og MEL-10 er skrevet sammen med MEL-15 under navnet MEL-15.

I den forbindelse er metodebladet overført til et nyt format. Den lange og lidt rodede indledning er erstattet af en kortere med forhåbentlig bedre oversigt over ændringer.

MEL-15: 2025

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

om måling af dioxin og udvide den til også at omfatte måling af PCB, hvorefter MEL-11 om måling af PCB udgår.

PCB dannes ikke, eller kun i meget mindre grad, i forbrændingsprocesser, og derfor har der aldrig været fokus på og krav om måling af PCB-emissioner fra forbrændingsprocesser. Da der alligevel kan måles små koncentrationer af PCB, bl.a. fra affaldsforbrænding, så har kommissionen fundet det relevant at udarbejde en standard for måling af emissionen af PCB.

Dette metodeblad er udarbejdet på baggrund af standarden EN 1948, del 1, 2, 3 og 4. Stationary source emissions — Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin like PCBs /1//2/.

Standardens tre første dele udkom første gang i 1996, og er blevet revideret i 2006. I forbindelse med revisionsarbejdet, blev der påbegyndt udarbejdelse af en del 4 om måling af PCB, som udkom i 2010 /2/.

En ny del 5, om langtidsprøvetagning for dioxin og PCB er efterfølgende blevet udarbejdet og foreligger som et forslag til en standard, i form af en teknisk specifikation fra april 2015 /3/. Denne metode er ikke omfattet af dette metodeblad, men omtales kort i Bilag F.

Der er ikke sket nogen grundlæggende ændringer i prøvetagning og analyse under revisionen af del 1, 2 og 3 om måling af dioxin, men der er foretaget en række præciseringer og uddybninger, samt en del rettelser og redaktionelle ændringer. Der blev også taget højde for den igangsatte udvidelse med en del 4 om måling af dl PCB, bl.a. ved, at titlen blev ændret til også at omfatte PCB.

Måling af henholdsvis dioxiner, DL PCB og NDL PCB sker med den samme prøvetagningsmetode, og de tre stofgrupper kan analyseres på den samme prøve. Hvis der kun skal måles en eller to af stofgrupperne, kan prøvetagningsstandard og ekstraktionsstandard tilpasses, så der kun anvendes de nødvendige isotøpmærkede kongener, der er nødvendige til de stoffer der skal analyseres.

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 (juni?)	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 mikroforeninger nu er beskrevet i samme metodeblad. MEL-10 udgår herefter.

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

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 prøvetagningssystem (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/.

2 Metodebladens 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.

Commented [LP2]: Den gamle brugervejledning er erstattet af en nyere, og mere fyldestgørende, der også bruges i andre metodeblade.

MEL-15: 2025

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

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 endvidere 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 præstationsprøvnninger 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.

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.

MEL-15: 2025

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

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 endvidere til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /9/.

3 Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af emissioner af dioxiner, og-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.

Som standard analyseres for 17 specifikke dioxiner og furaner (PCDD/PCDF), 12 specifikke dioxinlignende PCB (DL-PCB) og/eller 6 specifikke ikke-dioxinlignende PCB (NDL-PCB).

Commented [LP3]: Mange referencer til dioxiner eller PCB er erstattet af betegnelsen mikroforureninger for at gøre metodebladet bredere. Andre steder er referencerne fjernet hvis de ikke var nødvendige.

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

Dioxiner (PCDD/PCDF) dækker over de 17 dioxiner og furaner, som har internationale toksiske ækvivalensfaktorer (TEF-faktorer) (I-TEF), og som skal måles i forhold til grænseværdier angivet i EU direktiver, danske bekendtgørelser og i Miljøstyrelsens Luftvejledning /8//6/.

DL-PCB er 12 PCB'er, som WHO, sammen med de 17 dioxiner, har fastsat toksiske ækvivalensfaktorer (TEF-faktorer) for (WHO-TEF), og som WHO-grænseværdierne for foderstoffer og fødevarer gælder for. Disse 12 PCB'er kaldes derfor også for WHO-PCB. WHO-TEF-faktorerne for 1415 af de 17 dioxiner og furaner afviger i større eller mindre grad fra værdierne til I-TEF-faktorerne (se faktorerne i Bilag E), mens der er små afvigelser for en dioxin og tre furaner (se faktorerne i Bilag E).

NDL-PCB bestemmes som 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 1984-4 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 forurenet med PCB-holdig olie.

I nogle sammenhænge medtages også PCB nr. 118, som betegnes PCB₇. PCB nr. 118 indgår også i DL-PCB, og findes normalt i meget lavere koncentration end de øvrige 6, men blev sidst i 90'erne fundet i relativt høje koncentrationer i dyrefoder i Belgien, som var blevet forurenet med PCB-holdig olie.

Infoboks 3: Total mængde PCB

I følge den tyske LAGA Merkblatt 8376 om måling af PCB i olie fra 1995 /11/-/4/, ganges summen af NDL-PCB kongener 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 indeklime og i affald. Faktoren anvendes dog ikke for emissionsmålinger i forhold til den danske emissionsgrænseværdi i Luftvejledningen /8//6/ på 0,1 µg/m³.

I følge den tyske LAGA Merkblatt 8376 om måling af PCB i olie fra 1995 /4/, ganges summen af NDL-PCB kongener 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 indeklime og i affald. Faktoren anvendes dog ikke for emissionsmålinger i forhold til emissionsgrænseværdien i Luftvejledningen /6/ på 0,1 µg/m³.

Metoden for måling af NDL-PCB er ikke omfattet af selve standarden DS/EN 1948-4, 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 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.

MEL-15: 2025

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

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.

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		Emissionsgrænseværdier
	kongener	Ækvivalensfaktorer	
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 Standarden er som udgangspunkt tilpasset en måletid på 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-eks: HCB

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/qroen-produktion-og-affald/affald-og-qenanvendelse/affaldshaandtering/affaldsfraktioner/pop-stoffer>

MEL-15: 2025

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

(Hexachlorobenzene), hvor en fremgangsmåde er beskrevet i Annex G i [DS/EN 1948-1 /1/standarden /2/](#). Visse andre stoffer kan med små modifikationer analyseres på samme prøve som dioxin, og PCB og/eller PAH, og nogle laboratorier kan gøre det akkrediteret, fordi de har en procedure og akkreditering for den kombinerede analyse. F.eks. er analyse af PAH på den samme prøve både mulig og realistisk, fordi der er en vis efterspørgsel på den kombination.

3.1 Måleområde

Standarderne angiver ikke måleområder, hvilket også er vanskeligt, bl.a. fordi der analyseres for et antal forskellige kongenerer mellem 6 og 35, hvor resultaterne for dioxiner, og DL-PCB og PAH efterfølgende ganges med en TEF-faktor (der kan variere mellem 1,1 og 0,0001) og derefter summeres til en samlet værdi. Da både sammensætningen af kongenerer kan variere, og prøvevolumenet også kan variere, kan der ikke angives et eksakt måleområde. Der er endvidere mulighed for at udvide måleområdet opad, fordi man altid kan opsamle en mindre prøve og/eller tilsætte en større mængde isotopmærkede standarder.

Metoden er beregnet på måling af koncentrationer omkring emissionsgrænseværdien på 0,1 ng I-TEQ/m³(n,t) for dioxin, omkring 0,01 ng WHO-TEQ_{PCB}/m³(n,t) for DL-PCB og omkring 1 µg/m³(n,t) for NDL-PCB, med et prøvevolumen på op til 10 m³(n,t).

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.

Infoboks 7: 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 summen af detektionsgrænser der skal være mindre en 10% af emissionsgrænseværdien for summen. I de tilfælde hvor emissionsgrænseværdien for en sum inkluderer ækvivalensfaktorer skal disse ganges på de individuelle detektionsgrænser inden summen for detektionsgrænserne beregnes.

GC/MS-analysens detektionsgrænse for dioxiner og PCB er i størrelsesordenen pg/prøve for hver kongener, der bestemmes. Forudsættes en detektionsgrænse på 1 pg/prøve for hver kongener (den er ofte mindre) og et prøvetagningsvolumen på 8 m³(n,t), så kan den samlede detektionsgrænse for dioxiner beregnes til 0,36 pg I-TEQ/m³(n,t), hvilket er 0,4 % af grænseværdien. 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. Dette giver en samlet detektionsgrænse for dioxiner og furaner på 1,5 pg I-TEQ/m³(n,t), hvilket er 1,5% 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. Dette giver en samlet detektionsgrænse for DL-PCB på 0,09 pg WHO-TEQ_{PCB}/m³(n,t). For DL-PCB er detektionsgrænsen med samme forudsætninger 0,016 pg WHO-TEQ_{PCB}/m³(n,t).

MEL-15: 2025

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

Der findes ikke en detektionsgrænse 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 $< 0,01 - 0,08 \text{ ng WHO-TEQ/m}^3(\text{n,t})$ for eksisterende anlæg og $< 0,01 - 0,06 \text{ ng WHO-TEQ/m}^3(\text{n,t})$ 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. Detektionsgrænsen for summen er $1,45 \text{ pg WHO-TEQ/m}^3(\text{n,t})$, hvilket svarer til 14,5% af den lavest opgivne grænseværdi for både eksisterende og nye anlæg og hhv. 1,8% og 2,4% af den øvre grænseværdi for hhv. eksisterende og nye anlæg.

-Den analytiske Detektionsgrænsen 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. Dette giver en samlet detektionsgrænse på $0,8 \text{ ng/m}^3(\text{n,t})$, hvilket er 0,8% af Luftvejlednings grænseværdi på $0,1 \text{ } \mu\text{g/m}^3(\text{n,t})$. Da NDL-PCB normalt findes i langt højere koncentration, er dette dog ikke et problem.

Analysens detektionsgrænse er typisk i størrelsesordenen $2 - 10 \text{ ng/prøve}$ (nano-gram/prøve) for hvert PAH. Med et prøvetagningsvolumen på 1 m^3 giver det en detektionsgrænse på $2 - 10 \text{ ng/m}^3$.

For PAH varierer analysens detektionsgrænse mellem 2 og 5 ng/prøve. Det giver det en summeret detektionsgrænse på $0,05 \text{ } \mu\text{g benz[a]pyren-ækvivalenter/m}^3(\text{n,t})$, hvilket er 1% af Luftvejlednings grænseværdi på $0,005 \text{ mg benz[a]pyren-ækvivalenter/m}^3(\text{n,t})$ ($5 \text{ } \mu\text{g benz[a]pyren-ækvivalenter/m}^3(\text{n,t})$).

Detektionsgrænsen i en konkret måling bør må ifølge Luftvejledningen /8/6/ maksimalt være 10% af den aktuelle grænseværdi, hvilket fintrigeligt overholdes for dioxin, og NDL-PCB og PAH, også ved en kortere måletid på f.eks. en time. 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. For summen af dioxiner og DL-PCB vil muligheden for at opfylde anbefalingen om 10% af grænseværdien afhænge af om grænseværdien fastlægges i høje eller lave ende af det spænd som der opgivet i BREF for affaldsforbrænding.

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 prøvetagningsvolumen 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. Idet gassens vanddampindhold udkondenseres under prøvetagningen, er det for de fleste prøvetagningsudstyr begrænset, hvor meget sigtelinjen fra måleporten kan afvige fra vandret position.

MEL-15: 2025

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

Under prøvetagning, opbevaring af prøver og prøvebehandlingen inden analyse kan der ske tab af [de opsamlede komponenter](#) PAH med deraf følgende for lave analyseværdier. Tabene kan være en fordampning af de mest flygtige [komponenter](#) PAH, 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, [og-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 GC-enalysen](#), eller [de giver på anden vis har](#) overlap med de [ekongenerer](#) der skal bestemmes [ved MS-detektionen](#).

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.

[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 mest flygtige PAH'er.](#)

[Udstyret til prøvetagning er normalt relativt stort, hvilket medfører, at der skal være gode adgangs- og pladsforhold, især i sigtelinien fra målestudsene. Idet gassens vanddampindhold udkondenseres under prøvetagningen, er der for de fleste prøvetagningsudstyr begrænset, hvor meget målestudsen kan afvige fra vandret position.](#)

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

[Interferens kan forårsages af forurening i opløsningsmidler, reagenser, på glasudstyr og prøveudtagningsudstyr. Stoffer, der ekstraheres fra prøven sammen med PAH, kan interferere med GC eller HPLC separationen og give sammenfaldende toppe. Optræder der væsentlig interferens, må yderligere oprensning foretages med søjle chromatografi, og prøven analyseres igen.](#)

[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.](#)

4 Princip

En delgasstrøm udsuges isokinetisk fra kanalen i et opsamlingsystem, hvor [dioxiner, furaner og PCB mikroforureningerne](#) opsamles på et filter, i et kondensat og i en fast adsorbent, [og de](#) tre fraktioner udgør sammen med et efterfølgende skyl af de gasberørte dele med [acetone og toluent](#) forskellige væsker, prø-

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

ven., ~~Prøven som ekstraheres i analyselaboratoriet med et organisk opløsningsmiddel med toluen og oprenses, hvorefter den med søjlekromatografi og analyseres ved hjælp af gaskromatografi med massespektroskopisk detektion (GC/MS) efter isotopfortyndingsmetoden.~~

~~En gasprøve udsuges isokinetisk fra kanalen, og PAH opsamles både på et filter, i en kondensatfase og i en fast adsorbent.~~

~~Prøven ekstraheres med et organisk opløsningsmiddel, opkoncentreres, oprenses og analyseres enten med HPLC eller GC/MS.~~

~~Standarden er ikke specifik, men giver mulighed for 3 forskellige prøvetagningsmetoder med flere variationsmuligheder. De tre metoder er:~~

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

~~Generelle krav til alle metoderne er:~~

- ~~• Prøvetagningen skal foretages isokinetisk i et antal målepunkter i måltværsnittet, som angivet i kapitel 8 i Luftvejledningen [3].~~
- ~~• Før hver måling, skal der foretages en lækagetest af det samlede udstyr.~~
- ~~• Før målingen skal udstyret renses med acetone og derefter med toluen.~~
- ~~• Efter målingen renses udstyret igen med acetone og derefter med toluen.~~
- ~~• De opsamlede prøver skal opbevares så køligt som muligt, og beskyttes mod sollys.~~

~~Danske prøvetagningsfirmaer anvender traditionelt filter/kondensermetoden til både dioxiner og PAH, og derfor anbefales denne metode anvendt.~~

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/~~kondenserøle~~
3. Kølet sonde

Infoboks 8: Prøvetagningsmetode i Danmark

I Danmark anvendes traditionelt filter/~~kondenserøle~~ metoden til opsamling af dioxiner, furaner, ~~og-PCB og PAH~~ og derfor ~~er det denne metode der beskrives i dette metodeblad tager de efterfølgende beskrivelser udgangspunkt i at denne metode anvendes.~~ 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 her beskrivne.~~ ~~En kort gennemgang af de to øvrige metoder kan findes i Bilag A.~~

~~Generelle krav til alle metoderne er:~~

- ~~• Prøvetagningen skal foretages isokinetisk i et antal målepunkter i måltværsnittet, som angivet i kapitel 8 i Luftvejledningen /6/.~~

Commented [LP4]: Krav til udstyr er flyttet til afsnit 5 og til selve målingerne til afsnit 6.

MEL-15: 2025

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

- Før hver måling skal der foretages en lækagetest af det samlede udstyr.
- Før målingen skal udstyret renses med acetone og derefter med toluen.
- Efter målingen renses udstyret igen med acetone og derefter med toluen.
- De opsamlede prøver skal opbevares mørkt og køligt.

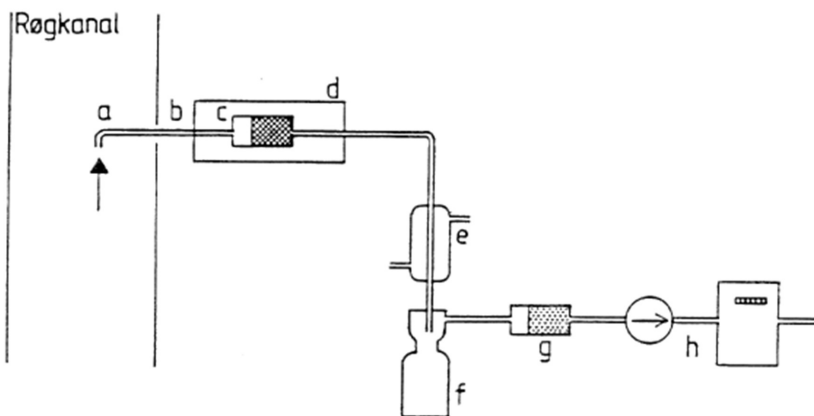
Dioxiner findes både adsorberet til partikler og på gasform, afhængigt af temperatur, partikelstørrelsesfordeling, vandindhold samt type og koncentration af dioxiner og PCB'er i gassen. De højt chlorerede kongener har de højeste kogepunkter, og de vil derfor overvejende være adsorberet til partikler og opsamles derfor primært på filteret. De lavt chlorerede kongener har lavere kogepunkter, og de kan i højere grad findes i gasfasen og opsamles derfor i højere grad på adsorbenten.

Princippet i prøvetagning med filter/kondenser metoden er, at en delgasstrøm udsuges isokinetisk gennem prøvetagningsudstyret, som vist i [Figur 1](#) [Figur-1](#), og bestående af:

- Et sonderør med dyser
- Et opvarmet filter, hvor partikler opsamles.
- En afkøling til under 20 °C, hvor vanddamp kondenserer og opsamles.
- En fast adsorbent (XAD 2 eller PU-skum), hvor dioxiner på gasform adsorberes.

Commented [LP5]: Beskrivelse af udstyr mm. er flyttet til et separat afsnit 5

Figur 1. Principskitse af prøvetagningsudstyr



- | | | |
|------------------------------|-------------------------------|---|
| a: Dyse | d: Ovn til opvarmet filterhus | g: Adsorbent, XAD eller PU-skum |
| b: Sonderør | e: Køling til <20 °C | h: Pumpe og gasmåler |
| c: Filterhus | f: Kondensatbeholder | |

[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 højest 125°C.](#)

MEL-15: 2025**Bestemmelse af koncentrationer af dioxin-og-PCB, 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. Hvis ikke det er et problem af adsorbenten bliver våd kan kondensatopsamling alternativt placeres efter adsorbenten.

Herefter Gassen 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 pumpe og inden gasmåleren.

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

Filteret kan placeres i kanalen eller uden for kanalen. Hvis filteret placeres uden for kanalen skal det inden indsætningen opvarmes til lidt over røggassens dugpunkt, men ikke højere end røggastemperaturen.

Mikroforureninger Dioxiner findes både adsorberet til partikler og på gasform, afhængigt af temperatur, partikelstørrelsesfordeling, vandindhold samt type og koncentration af dioxiner og PCB'er mikroforureninger i gasen. De fysik-kemiske egenskaber af de enkelte kongener er afgørende for hvor kongeneren primært bliver opsamlet. De højt chlorerede kongener har de højeste kogepunkter, og de vil derfor overvejende være adsorberet til partikler og opsamles derfor primært på filteret. De lavt chlorerede kongener har lavere kogepunkter, og de kan i højere grad findes i gasfasen og opsamles derfor i højere grad på adsorbenten.

4.2 Analyse

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

Ekstrakterne kombineres til en samlet prøve, der opkoncentreres ved inddampning, og en delmængde heraf oprenses med søjlechromatografi. En delmængde af den oprensede prøve analyseres ved hjælp af gaschromatografi med massespektroskopisk detektion (GC/MS) efter isotopfortyndingsmetoden.

Inden analyse skal pPrøvens 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 oprensningsprocessen 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 højtryksvæskechromatografi (HPLC).

MEL-15: 2025

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



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](#)
- [Tørrenehed](#)

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

Dioxinstandard (DS/EN 1948-1 /1/) tillader kun PTFE som pakning, mens PAH-standard (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](#)
 - [Minimum 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 planfiltre. 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

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

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**

Se MEL-22 Kvalitet i emissionsmåling /5/.

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 i den prøvetagningen skal filteret og/eller adsorbenten være tilsat en isotopmærket prøvetagningsstandard med tre isotopmærkede dioxin/furaner, hvis der skal måles dioxiner og furaner og/eller tre isotopmærkede DL-PCB'er, hvis der skal måles DL-PCB. 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.

MEL-15: 2025

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

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
- 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. Skyllvæsken 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 forskyl 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

MEL-15: 2025

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

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 Gglasslib 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.
- Der foretages lækagetest:
 - ~~Anbefalet procedure fra standarden:~~ Sonden lukkes (evt. med en glasprop 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 endvidere alternative supplerende lækagetest i MEL-22 /9/-15/.
- Inden hver måling gennemføres en måling af hastigheden i hvert målepunkt i kanalværsnittet, så prøven kan udsuges isokinetisk i lige lange tidsperioder i hvert punkt⁴. Antal og placering af målepunkterne fastsættes efter principperne i MEL-22 /9/-15/. Der vælges en dysestørrelse, således at 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 partikkelkoncentrationen 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 (højest 125°C men 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.

⁴ Hvis anlægget er forsynet med en effektiv filtrering, så partikkelkoncentrationen 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.

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

- 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.
- Røggassens vandindhold bestemmes 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. Skylløvæsken opsamles og analyseres sammen med de andre prøvedele.

6.2.16.3.3 Felt-blindprøve

Udtagning af en felt-blindprøve 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 [ligesom inden målingen](#), [Skylløvæsken \(kun efterskyl\)](#), og [denne skylløvæske](#) 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](#) anvendes den seneste af en årlig analyse af et tilfældigt sæt filter og adsorbent. Der skal således ikke udtages og gemmes en blindprøve ved hver prøvetagning.

6.2.26.3.4 Opbevaring af prøver

[Alle prøvedele skal forsegles og opbevares køligt og beskyttes mod sollys, indtil analysearbejdet påbegyndes.](#)⁵

Alle prøvedelene skal være forsvarligt forsejlet og de skal opbevares køligt og beskyttes imod sollys.

6.36.4 Analyse

Analyse af dioxiner og PCB efter isotopfortyndingsmetoden på røggasprøver 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 analysemetoden er derfor arbejde, der udføres akkrediteret af udenlandske laboratorier.

⁵ I PAH-standardens /6/ anvises opbevaring ved -7°C, men Referencelaboratoriet anser det for tilstrækkeligt hvis de opbevares på køl.

MEL-15: 2025

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

Da analysen ikke foretages på danske laboratorier, er der her kun en informativ beskrivelse af krav til filtre, adsorbent og opløsningsmidler i Bilag A. Analysen er beskrevet i Bilag B, og beregning af analyseresultater i Bilag C.

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 Kvalitetssikring i feltarbejdet

Der skal udføres lækagetest af prøvetagningsudstyret (se afsnit 6.3.2-5-2).

Sammen med hvert sæt emissionsprøver udtages og analyseres en feltblindprøve (se afsnit 6.3.3-5-2.1). 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 Kvalitetssikring på laboratoriet

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.

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.

Kalibreringsstandarderne skal analyseres både før og efter prøverne.

8 Beregninger

I analyserapporten vil følgende normalt være angivet:

- koncentration i prøven for hver af de målte keoggenerer
- en sum eller flere summer evt. omregnet vha. en toksiskækvivalensfaktor (TEF)
 - for dioxiner og furaner i I-TEQ og WHO-TEQ for dioxiner, furaner og
 - for DL-PCB i WHO-TEQ
 - for NDL-PCB og PAH uden TEF
- en sum i ng/prøve for NDL-PCB (har ingen TEF faktorer)

MEL-15: 2025

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

— hvis en eller flere kongenerer er mindre end detektionsgrænsen, er der opgivet to sum-værdier, henholdsvis med og uden detektionsgrænserne medregnet.

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 kongenerer der er mindre end detektionsgrænsen til nul (0). Ved lower bound rapporteres kun de kongenerer som faktisk er detekteret, men andre kongenerer 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 kongenerer 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.

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 PAH's som benz[a]pyren-ækvivalenter kan i stedet beregnes ud fra formel 1.

Koncentrationen af PCDD/F-og/eller DL-PCB ved referencetilstanden beregnes efter formel 1:

$$C_T = \frac{\sum Q_{i12C} \cdot TEF_i}{V_{nr}} \quad (1)$$

Hvor:

- C_T er koncentrationen af dioxiner i enheden ng I-TEQ/m³(n,t) eller dioxiner og/eller DL-PCB i enheden ng WHO-TEQ/m³(n,t), ved referencetilstanden (11% O₂ for affaldsforbrændingsanlæg):
- Q_{i12C} er massen af kongener i i prøven.
- TEF_i er toksisitetsfaktoren (I-TEF eller WHO-TEF) for kongener i i følge den Internationale liste (I-TEF) eller WHO (WHO-TEF):
- V_{nr} er prøvevolumenet ved normaltillstanden (tør røggas ved 101,3 kPa og 0°C) og referencetilstanden (11% O₂ for affaldsforbrændingsanlæg):

Commented [LP6]: Generelle formler til beregning af koncentrationer og til omregning mellem enheder er fjernet da det forventes at de findes via andre kilder

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

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: 2025

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

I BREF⁶ for affaldsforbrænding er der opgivet en BAT-AEL⁷ 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.

I-TEF og WHO-TEF faktorerne findes i skemaerne i Bilag E.

Analyselaboratoriet leverer normalt et samlet resultat af analysen for summen af PCDD/F og/eller DL-PCB i ng I-TEQ/prøve, ng WHO_{PCDD/F+DL-PCB}/prøve eller ng WHO_{DL-PCB}/prøve.

Koncentrationen af NDL-PCB ved referencetilstanden beregnes efter formel 2.

$$C_T = \frac{\sum C_i}{V_{nr}} \quad (2)$$

Hvor:

- C_T er den samlede koncentration af PCB pr. m³ ved normal- og referencetilstanden.
- C_i er massen af PCB kongener *i* i prøven bestemt ved analysen.
- V_{nr} er prøvevolumenet ved normalt tilstanden (tør røggas ved 101,3 kPa og 0°C) og referencetilstanden (X-% O₂).

Hvis det ikke er målinger i røggassen fra en forbrænding, foretages ikke nogen korrektion for O₂%.

Analyseresultater for NDL-PCB leveres normalt i ng/prøver for hver ekongener, 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]/[6] på 0,1 µg/m³(n,t) anvendes summen af de 6 ekongener 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.

Beregning af prøvetagningsvolumenet ved standardbetingelserne

Prøvetagningsvolumenet ved standardbetingelserne og referenceiltprocenten beregnes efter formel 3.

⁶ Best Available Technology Reference dokument

⁷ Best Available Technology – Air Emission Limit

MEL-15: 2025

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

$$V_{nr} = V_{meter} \cdot \frac{T_n (P_{atmos} + P_{st} - P_{H_2O})}{P_n \cdot T_{meter}} \cdot \frac{(21 - O_{2\text{ målt}})}{(21 - O_{2\text{ ref}})} \quad (\text{3})$$

Hvor:

V_{nr} er prøvevolumen ved standard- og referencebetingelser

V_{meter} er målt prøvevolumen.

T_n er standardtemperaturer (273,15 K).

T_{meter} er prøvegassens temperatur i gasmåler.

P_{atmos} er barometertryk.

P_{st} er differens mellem statisk tryk i røggaskanalen og barometertryk.

P_{H_2O} er vanddamps partialtryk.

P_n er standardtrykket (101,325 kPa).

$O_{2\text{ målt}}$ er O_2 koncentration i prøvegassen.

$O_{2\text{ ref}}$ er referenceiltprocenten (11 % O_2).

89 Usikkerhed

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

Usikkerheden estimeres i henhold til MEL-22 [Error! Reference source not found./5/](#)

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 dioxinstandardens /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.

910 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kapitel 8 i Luftvejledningen og i ISO 17025.

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.

MEL-15: 2025

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

[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 resultater⁸.](#)

[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.

I analyserapporten vil følgende normalt være angivet:

- koncentration i prøven for hver af de målte kongenerer
- en sum i I-TEQ og WHO-TEQ for dioxiner, furaner og DL-PCB
- en sum i ng/prøve for NDL-PCB (har ingen TEF faktorer)
- hvis en eller flere kongenerer er mindre end detektionsgrænsen, er der opgivet to sum-værdier, henholdsvis med og uden detektionsgrænserne medregnet.

Modifikation 7: Rapportering af lower og upper bound

Ifølge standarden skal både lower og upper bound (se Infoboks 11) begge sum-resultater opgives i målerapporten, men i følge Luftvejledningens [kap. 5.2.4.8 /6/ /8/](#) og MEL-22 /9/ /5/, 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 ~~summen uden kongenerer mindre end detektionsgrænsen~~ 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 kongenerer der udbydes.

⁸ 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 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.

MEL-15: 2025

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

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.

Blindprøven beregnes med gennemsnittet af prøvevolumen for de eksponerede andre prøver, og blindværdien skal være mindre end 10 % af grænseværdien, se Mel-22 /5/. Er prøvens værdi lavere end blindprøvens værdi, angives den som mindre end blindprøvens værdi.

Modifikation 8: Analyserapporten

I følge standarden skal den originale analyserapport, med detaljerede analyseresultater og genfindingsprotocoller være vedlagt målerapporten, men Referencelaboratoriet anser det for tilstrækkeligt at opgive resultaterne i rapporten samt oplyse, hvis genfindingerne er udenfor for grænserne⁹.

1011 Modifikationer

Der er i princippet ingen modifikationer af metoden for prøvetagning og analyse men kun præciseringer, idet metodebladet er udarbejdet efter en foreliggende standard, som dog giver mulighed for tre forskellige prøvetagningsudstyr.

Følgende anbefalinger fra Referencelaboratoriet afviger fra de procedurer og de anbefalinger, der er anført i standarderne:

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 ₄ -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 testes 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 partikkelkoncentrationen er meget lav (f.eks. under 1 mg/m ³), kan det antages, at der udelukkende er små	6.3.2

⁹ Målefirmaet skal i henhold til deres akkreditering opbevare analyserapporten i mindst 5 år. Rapporten kan udleveres på forlangende.

MEL-15: 2025

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



	partikler til stede, som fordeler sig jævnt over tværsnitsarealet. Referencelaboratoriet anbefaler i denne situation at prøvetagningen kan foretages i ét punkt i kanalen.	
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	0

1. Lækagetest. Standardens anbefalede lækagetest er angivet, men der henvises også til alternative lækagetest beskrevet i MEL-22 /5/:

Traversering i kanalen under prøvetagningen.

Blindprøve:

Referencelaboratoriet anser det for acceptabelt, at der som blindprøve anvendes den seneste af en årlig analyse af et sæt filter og adsorbent.

Krav til genfindinger:

Referencelaboratoriet anbefaler, at prøven ikke nødvendigvis skal kasseres, hvis genfindingerne er for lave, og resultatet (efter korrektion for genfindingsprocent) samtidig er under den grænseværdi, der skal dokumenteres overholdt (f.eks. <50 %). Referencelaboratoriet anser det i denne situation for dokumenteret, at grænseværdien er overholdt. Se uddybning i Bilag C).

1. Rapportering:

I følge 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 grænserne¹⁰.

11.12 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

¹⁰ Målefirmaet skal i henhold til deres akkreditering opbevare analyserapporten i mindst 5 år. Rapporten kan udleveres på forlangende.

MEL-15: 2025

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



- /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/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 71, 2024 Luftvejledningen: november 2024; revideret december 2024, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /9/ MEL-22:12-2024. 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://eippcb.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

MEL-15: 2025Bestemmelse af koncentrationer af dioxin-~~og~~ PCB, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas**Bilag A Krav til filter, adsorbent og opløsningsmidler Alternative prøvetagningsmetoder****Commented [LP7]:** Krav til filtre og væsker er flyttet til afsnit 5. Bilaget er erstattet af en kort beskrivelse af de to andre målemetoder

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 målingerne 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.

Filter

Planfilteret skal have en tilbageholdelseeffektivitet, der er bedre end 99,5 % over for en test aerosol med en middeldiameter på 0,3 µm eller 99,9 % med en test aerosol med en middeldiameter på 0,6 µm. Denne effektivitet skal dokumenteres af filterleverandøren.

Ved høje støvkoncentrationer kan der anvendes et kvartsuld filter som forfilter.

Adsorbent

Den faste adsorbent, som enten kan være XAD-2 eller PU-skum, skal mindst opsamle 90 % af de gasformige dioxiner, som passerer gennem filteret. Valideringsforsøg skal udføres mindst en gang for hver design af prøvetagningsudstyr. Ved dette forsøg skal den faste adsorbent dubleres, og følgende skal overholdes:

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

- Prøven, der opsamles under valideringsforsøget, skal være så stor, at den samlede detektionsgrænse i ng I-TEQ eller WHO-TEQ er mindre end den totale opsamlede mængde i ng I-TEQ eller WHO-TEQ.
- De to adsorbenter skal analyseres hver for sig, og den første adsorbent skal indeholde mindst 90 % af den samlede mængde på begge adsorbenter.

Renheden af adsorbenten kontrolleres ved ekstraktion med toluen og GC/MS analyse som almindelige prøver. Renheden af XAD og PU skum, der er rensset fra leverandørens side, skal kontrolleres og om nødvendigt renses yderligere.

XAD-2

XAD-2 (eksempelvis 30 g) i et glasrør med en indre diameter på højst 32 mm så den lineære gashastighed under prøvetagningen højst bliver 34 cm/s.

Inden brug skal XAD-2 renses grundigt, f.eks. efter følgende procedure:

- Først skylles det flere gange med vand, methanol og dichlormethan, indtil filtratet er klart.
- Derefter Soxhlet ekstraheres det med toluen i mindst 48 timer, hvor under ekstraktionsmidlet fornyes flere gange.
- Derefter skylles med dichlormethan og rester af dichlormethan fjernes i en rotationsfordamper under et kontrolleret vakuum på f.eks. 50 kPa ved 40 °C.

Det rensede XAD-2 opbevares i glasflasker med tætsluttende skrue låg eller i de glasrør, der anvendes ved prøvetagningen.

PU-skum

PU-skum med en densitet på omkring 33 g/l, i 5 cm høje cylindriske stykker med en diameter på 5 cm, anvendes ved en prøvetagningshastighed på ikke over 300 mm/s.

Inden brug skal PU-skummet renses grundigt, f.eks. efter følgende procedure:

- Koges i 2-3 timer i hver af følgende opløsningsmidler i nævnte rækkefølge: Methanol, dichlormethan, toluen og acetone.
- Acetone trykkes ud af skumstykkerne og de lægges på aluminiumfolie, og rester af acetonen fjernes i en rotationsfordamper under et kontrolleret vakuum på f.eks. 50 kPa ved 40 °C.

Det rensede PU-skum opbevares løst, dvs. uden at de klemmes sammen, i brune glasflasker med tætsluttende skrue låg.

Opløsningsmidler og andre kemikalier

MEL-15: 2025

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

ref
iab

Alle opløsningsmidler og kemikalier skal være analyserene, med meget lave baggrundsværdier for dioxiner og PCB.

HØRINGSVERSION

MEL-15: 2025**Bestemmelse af koncentrationer af dioxin-og-PCB, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas****Bilag A Bilag B Analyse**

Analyse af [mikroforureninger dioxiner og PCB efter isotopfortyndingsmetoden på røggasprøver](#) 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 højtryksvæske-kromatografi \(HPLC\). 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 eftervisse, 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, (som er angivet i 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 I-TEQ](#), 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 dioxiner](#) på prøvedelene. [Normalt vil de opsamlede dioxiner hovedsagelig findes på filteret og XAD'en ved anvendelse af køle-ønde metoden, og derfor anbefales det at fordele ekstraktionsstandard ligeligt på disse to prøvedele.](#)

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 toluen¹¹ 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.

¹¹ 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 højt kogende PAH). Der savnes dog verifikation af, at toluen giver same analyseresultater som n-hexan.

MEL-15: 2025

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

Eksempel på 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, der fremgår af Tabel 1](#) 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.

Tabel 1 — Forhold mellem toluen og kondensat ved ekstraktionen

Kondensat ml	Toluen ml
< 500	4 x 10
500 til 2.000	4 x 20
> 2.000	4 x 50

A.1B.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 rotationsinddampner (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 glasfiberfilter¹² og overføres til en rotationsinddampner. 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.](#)

¹² Før anvendelse opvarmes glasfiberfilteret til 400° i 3 timer.

MEL-15: 2025

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

A.2B.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:

- [Polychoronaphthalener](#)
- [Chlormethoxydiphenylether](#)
- [Chlormethoxy-PCBs](#)
- [Chlorhydroxy-PCBs](#)
- [Chlorhydroxy-diphenylether](#)
- [Chlorbenzylphenylether](#)
- [Blandede brom-chlor dioxiner og furaner](#)
- [Brom-biphenylether](#)

Polychoronaphthalener

Chlormethoxydiphenylether

Chlormethoxy-PCBs

Chlorhydroxy-PCBs

Chlorhydroxy-diphenylether

Chlorbenzylphenylether

Blandede brom-chlor dioxiner og furaner

Brom-biphenylether

mf

Kalibreringsstandard

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 mikroforurenninger 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 [dioxin-og-PCBmikroforurenningerne](#) sker direkte ved forholdet mellem den målte masse af den kendte mængde isotopmærket [ekongener](#) i ekstraktionsstandard og massen af den tilsvarende opsamlede [ekongener](#) 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 [kongener](#) 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 [dioxiner, furaner og PCBmikroforurenninger](#) i prøven, ved isotopfortyndingsmetoden.

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

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

- Installations 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.

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

MEL-15: 2025

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

Bilag ~~B~~Bilag C Beregning af analyseresultater

Den relative respons faktor for ~~ek~~ongener i defineres og beregnes efter formel C14.

$$rrf_i = \frac{A_{i12C}}{A_{i13C}} \cdot \frac{Q_{i13C}}{Q_{i12C}} \quad (C14)$$

Hvor:

rrf_i er den relative responsfaktor for ~~ek~~ongener i , i forhold til den isotopmærkede ~~ek~~ongener i .

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

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

Responserne for alle detekterede ~~ek~~ongener i prøven skal ligge inden for metodens lineære område.

Kvantificering af prøven

Massen af ~~ek~~ongener i i prøven beregnes efter formel C25:

$$Q_{i12C} = \frac{Q_{i13C}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{i12C}}{A_{i13C}} \quad (C25)$$

Hvor:

Q_{i12C} er massen af ~~ek~~ongener i i prøven.

Q_{i13C} er massen af den isotopmærkede ~~ek~~ongener der er tilsat prøven.

$\frac{A_{i12C}}{A_{i13C}}$ er responsforholdet mellem ~~ek~~ongener i , og den isotopmærkede ~~ek~~ongener i (fra GC/MS responser).

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

MEL-15: 2025

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



Beregning af genfindingsprocenter for ekstraktionsstandarderne

Genfindingsprocenten for ekstraktionsstandarderne, som er vist i Bilag D, beregnes efter formel C36.

$$R_{i,e} = \frac{100}{Q_{i,e}} \cdot \frac{Q_{i,isy}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{i,e}}{A_{i,isy}} \quad (C36)$$

Hvor:

$R_{i,e}$ er genfindingsprocenten for den isotopmærkede ekstraktionsstandard-~~ke~~ kongener i , der er tilsat prøven.

$Q_{i,e}$ er massen af den isotopmærkede ekstraktionsstandard-~~ke~~ kongener i , der er tilsat prøven.

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

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

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

Standarderne indeholder varierende krav til genfindingerne for hver enkelt dioxin, furan og DL-PCB ~~ek~~ 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 C47.

$$R_{i,fs} = \frac{100}{Q_{i,fs}} \cdot \frac{Q_{i,e}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{i,fs}}{A_{i,e}} \quad (C47)$$

Hvor:

$R_{i,fs}$ er genfindingsprocenten for den isotopmærkede prøvetagnings standard-~~ek~~ kongener i , der er tilsat prøven.

$Q_{i,fs}$ er massen af den isotopmærkede prøvetagnings standard-~~ke~~ kongener i , der er tilsat prøven.

$Q_{i,e}$ er massen af den isotopmærkede ekstraktionsstandard-~~ke~~ kongener i , der er tilsat prøven.

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

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

Krav til genfindinger

Genfindingerne skal være mindst 50 % for hver af de tilsatte isotopmærkede prøvetagningsstandarder, ellers skal prøven ifølge standarderne kasseres. Referencelaboratoriet anbefaler, at der under visse omstændigheder kan anvendes følgende lempeligere fortolkning af dette krav:

MEL-15: 2025

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



Analyseresultaterne kompenseres ikke for genfindingsprocenten, fordi undersøgelser har vist, at det ville medføre en overestimering af resultaterne. Den eneste grund til at tilsætte en standard inden prøvetagningen, er at identificere anomaliteter under prøvetagningen og analysen. Genfindingerne er således et udtryk for kvaliteten af prøvetagningen og analysen, og de har ikke nogen entydig sammenhæng med usikkerheden på måleresultatet. F.eks. vil en ukorrekt delprøve under laboratoriarbejdet intet betyde for koncentrationsbestemmelsen men udelukkende medføre en forkert genfinding.

Det anbefales derfor, at hvis kravet til genfindingerne for prøvetagningsstandard ikke overholdes, så kompenseres prøvens resultat for den laveste genfindingsprocent, og hvis resultatet stadig er mindre end grænseværdien, så bør målingen accepteres som dokumentation for, at grænseværdien er overholdt. Målerapporten skal indeholde både det målte resultat og det korrigerede resultat, og det skal sandsynliggøres, at målingen er udført korrekt, og at resultatet er repræsentativt for det pågældende anlæg og produktion. Årsagen til de for lave genfindinger skal om muligt også angives.

Dokumentationen kan suppleres med en dioxin-profilanalyse, som sammenligner målingen med tidligere målinger, som foreslået i afsnittet "Vurdering af måleresultater" i rapporten Måling af dioxinemissionen fra industrianlæg fra Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for emissioner til luften, som findes på hjemmesiden www.ref-lab.dk.

MEL-15: 2025

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



Bilag D Isotøpmærkede sStandarder til prøvetagning, ekstraktion og kalibrering

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

Table D.1 Isotøpmærkede 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	Prøvetagningsstandard	Ekstraktionsstandard	Kalibreringsstandard
Isotøpmærket kongener		Tilsat mængde i µg	
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 - OCF		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: 2025

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



Table D.2 Isotopmærkede PCB-standarde 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

Prøvetagningsstandarderne tilsættes filteret og/eller adsorbenten inden prøvetagningen. Ekstraktionsstandarderne fordeles ligeligt på filteret og adsorbenten og henstår mindst 1 time, inden ekstraktionen påbegyndes.

Kalibreringsstandarderne tilsættes prøven umiddelbart inden den sidste volumenreduktion.

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.

MEL-15: 2025Bestemmelse af koncentrationer af dioxin-~~eg~~ PCB, DL-PCB, NDL-PCB og PAH i strømmende gas**Bilag E Bilag E Data for dioxiner, furaner, DL-PCB, ~~eg~~ NDL-PCB og PAH****Tabel E.12 Data for dioxiner og furaner**

CAS nr.	Kongener	Formel	Chlor atomer antal#	Mol- vægt g/mol	Smelte- punkt °C	Koge- Punkt °C	I-TEF Ffaktor	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 ,1
57653-85-7	1.2.3.6.7.8-Hexa-CDD				243 – 244	—	0,1	0,07 ,1
19408-74-3	1.2.3.7.8.9-Hexa-CDD				238 – 240	—	0,1	0,05 ,1
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 ,01
3268-87-9	OCDD	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	8	459,8	330 – 332	485 – 510	0,001	0,001 , 0,003
Furaner								
51207-31-9	2.3.7.8-Tetra-CDF	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	4	306			0,1	0,07 ,1
57117-41-6	1.2.3.7.8-Penta-CDF	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	5	340			0,05	0,01 , 0,03
57117-31-4	2.3.4.7.8-Penta-CDF						0,5	0,1 , 0,3
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 ,1
57117-44-9	1.2.3.6.7.8-Hexa-CDF						0,1	0,09 ,1
72918-38-8	1.2.3.7.8.9-Hexa-CDF						0,1	0,2 ,1
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 ,01
55673-89-7	1.2.3.4.7.8.9-Hepta-CDF						0,01	0,1 ,01
39001-02-0	OCDF	C ₁₂ Cl ₆ O	8	444			0,001	0,002 , 0,003

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 en-dioxiner undtagen to og trealle furaner undtagen én, og disse værdier er markeret med fed skrift.

MEL-15: 2025

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

Tabel E.2.3 Data for DL-PCB

Kongener	Formel	Chlor atomer	WHO TEF
		antal#	Faktor
Non-ortho substituted PCBs			
3,3',4,4'-TeCB (77)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	4	0,00030;0001
3,4,4',5-TeCB (81)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	4	0,0060;0003
3,3',4,4',5-PeCB (126)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,050;1
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	0,0050;03
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.3.4 Data for NDL-PCB

Kongener	Formel	Chlor atomer	WHO TEF
		antal#	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: 2025Bestemmelse af koncentrationer af dioxin-**og-PCB**, **DL-PCB**, **NDL-PCB** og **PAH** i strømmende gas**Tabel E.4 Data for PAH**

CAS_nr.	Kongener	Formel	Antal ringe	Mol-	Smelte-	Koge-	Benz[a]pyren ækvivalensfaktor
			#	vægt g/mol	punkt °C	Punkt °C	
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	Fluoranthren	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]fluoranthren	C ₂₀ H ₁₂		5	252,32	167-168	481
207-08-9	Benzo[k]fluoranthren		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]perylen	C ₂₂ H ₁₂	6		276,34	275-278	525
193-39-5	Indeno[1,2,3-cd]pyren			276,34	162-163	-	0,1

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

MEL-15: 2025

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



Bilag ~~D~~ Bilag F Langtidsprøvetagning

CEN har udarbejdet en del 5 til DS/EN 1948 ~~15131~~ 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.

For affaldsforbrændingsanlæg kan langtidsprøvetagning ikke erstatte de to årlige 6 – 8 timers målinger, som er krav i IE Direktivet, men det forventes at det på et senere tidspunkt bliver muligt.

Metoden giver mulighed for at overvåge og bestemme den samlede udledte mængde af dioxiner, furaner og PCB ligesom ved ~~AMS-målinger~~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 2003¹³, som dog skal læses med forbehold, da der er sket en del udvikling, siden den udkom.

¹³ www.ref-lab.dk/wp-content/uploads/2015/08/080505123636Longterm_dioxin_240603.pdf