

Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas

Parameter	Antimon (Sb), Arsen (As), Cadmium (Cd), Chrom (Cr), Cobalt (Co), Kobber (Cu), Bly (Pb), Mangan (Mn), Nikkel (Ni), Thallium (Tl) og Vanadium (V).
Anvendelsesområde	Måling af spormetaller i luftemissioner fra virksomheder
Metode	Manuel opsamling på filter og i 4,5% HNO ₃ / 1,7% H ₂ O ₂ med efterfølgende analyse ved AAS eller ICP.
Referencer	EN 14385: 2024 /1/
Først udgivet år	2002
Revideret år/måned	2003, 2014, 2016 og ??-2025

Indholdsfortegnelse

1	Indledning	2
2	Metodebladens status, indhold og form	3
2.1	Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering	3
2.1.1	Standarder	3
2.1.1.1	Tekniske specifikationer (TS).....	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	Måleområde.....	6
3.2	Begrænsninger.....	6
4	Måleprincip	6
4.1	Prøvetagning.....	6
4.2	Analyse.....	6
5	Planlægning.....	7
6	Udstyr, prøvetagning og absorptionsvæske	8
6.1	Prøvetagningsudstyr	8
6.2	Kvalitetskriterier for prøvetagningssystemet	10
6.3	Filtermateriale	10
6.4	Absorptionsvæske og skyllevæske	10
6.4.1	Opbevaring, transport og holdbarhed	11

MEL-08a: ??-2025

Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)

7	Rengøring af prøvetagningsudstyr forud for prøvetagning	11
8	Fremgangsmåde ved måling i felten	12
8.1	Prøvetagning.....	12
8.2	Skylleprocedure.....	13
8.2.1	Skylning af dele foran filteret.....	13
8.2.2	Skylning af dele fra filter til vaskeflaske.....	14
9	Kvalitetssikring	14
9.1	Prøvetagning.....	14
9.1.1	Læktest	14
9.1.2	Feltblindprøver	14
10	Sikkerhed.....	14
11	Beregninger	14
11.1	Koncentrationsberegninger	14
11.2	Beregning af summer, når delementer i summen er under detektionsgrænsen eller kvantifikationsgrænsen:	15
11.3	Feltblind	15
11.4	Absorptionseffektivitet	15
12	Usikkerhed.....	16
13	Rapportering	16
14	Modifikationer	17
15	Referencer	18

1 Indledning

Historik for metodebladet:

Udgave	Årstal (evt. måned)	Væsentlige ændringer siden sidste version
1. udgave	2002	Nyt metodeblad
2. udgave	2014	Revision af layout og indledende kapitler. Opdateringer og præciseringer vedr. metode.
3. udgave	2016	Opdateringer og præciseringer
4. udgave	??-2025	Revideret på baggrund af revideret standard. Væsentlige ændringer i 4 udgave: <ul style="list-style-type: none"> • "Brugervejledning til miljømyndigheder" er blevet erstattet af "Metodebladens status, indhold og form", som er identisk med andre nyere metodeblade. • Metodens måleområde er udvidet op til 5 mg/m³ • Nyt afsnit 5 vedr. planlægning er indført

MEL-08a: ??-2025

Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)

		<ul style="list-style-type: none"> • Nyt afsnit 6.4.1 om opbevaring, transport og holdbarhed af prøver er indført. Herunder regler for maksimal temperatur under transport og lagring af prøver. • Nyt afsnit 7 om rengøring af prøvetagningsudstyr forud for prøvetagning med mere grundig beskrivelse end tidligere er indført. • Skylleprocedure er opdateret og præciseret i afsnit 8.2. Der er indført et nyt afsnit om skyl efter filter. • Beskrivelse af analyser er fjernet fra metodebladet. Der henvises i stedet til standarden /1/. • Afsnit 10 om sikkerhed er indført. • Afsnit 11, Beregninger er indført. <ul style="list-style-type: none"> ○ Afsnit om beregning af summer, når delelementer i summen er under detektionsgrænsen (eller kvantifikationsgrænsen). ○ Test af absorptionseffektivitet skal udføres ved hver måleserie (som angivet i MEL-22). Testen er udvidet og ny-beskrevet i metodebladet • Afsnit 13 Rapportering er opdateret og følger nu retningslinjerne i MEL-22. • Modifikationer er tydeliggjort og med nummerering, så der kan henvises til dem. De er også samlet i et nyt afsnit. • Referencer er opdateret.
--	--	--

Metodebladet referer til DS/EN 14385: 2024 /1/.

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 www.ref-lab.dk, redegøres der i detaljer for systemets opbygning. Det følgende er en sammenfatning af notatet (afsnit 2.1.1 til 2.1.4):

2.1.1 Standarder

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

2.1.1.1 Tekniske specifikationer (TS)

En TS (Teknisk Specifikation) er en standard der endnu ikke er valideret. Så snart den er valideret bliver den ophævet til EN (valideret standard). Det er normal praksis i EU at følge tekniske specifikationer når de udkommer. Valideringen kan godt tage flere år.

MEL-08a: ??-2025

Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)

2.1.2 Metodeliste

Miljøstyrelsens metodehåndbog anfører hvilke standarder, der skal benyttes ved emissionsmålinger i Danmark. Metodelisten vedligeholdes og opdateres af Referencelaboratoriet og kan findes på www.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. Endvidere kan der som følge af tilbagemeldinger fra emissionslaboratorier eller på baggrund af resultater fra præstationsprøvninger gennemføres en revision af et metodeblad. Det er Referencelaboratoriets følge-gruppe, 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 /2/ 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 /3/ 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-08a: ??-2025**Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)**

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. Hvis laboratoriet ikke er akkrediteret til parameteren, kan laboratoriet søge akkreditering til metodebladet og den teknisk færdige standard.

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:

Information / Supplement / Eksempel:

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

Der henvises desuden til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /10/.

3 Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af emissioner af spormetaller 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. Metoden er valideret til affaldsforbrændingsanlæg, men er også velegnet til andre industrielle processer.

Metoden kan benyttes til bestemmelse af andre metaller end de angivne, fx selen (Se), tellur (Te), beryllium (Be), tin (Sn) og zink (Zn)¹.

Hvis der skal måles Hg samtidig med metaller kan dette udføres i en sidestrømmåling med fælles filter.

Metoden er valideret til analysemetoderne AAS, ICP-OES eller ICP-MS², men dette ekskluderer ikke andre analysemetoder som opfylder kravene i standarden /1/.

¹ De nævnte ekstra metaller er normalt forekommende i europæisk regulering, men metoden er endnu ikke valideret for disse metaller.

² AAS: atomabsorptionsspektrometri; ICP-OES: induktivt koblet plasma - optisk emissionsspektrometri; ICP-MS: induktivt koblet plasma - massespektrometri.

MEL-08a: ??-2025**Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)**

Metodebladet fokuserer på prøvetagning og der henvises til standarden /1/ for detaljerede beskrivelser af analysemetoden, der derfor kun beskrives kortfattet og i det omfang beskrivelserne er relevante for prøvetagning, planlægning, transport og opbevaring mm.

3.1 Måleområde

Metodens måleområde er 0,005 mg/m³ til 5 mg/m³ for hver enkelt af spormetallerne.

3.2 Begrænsninger

Ingen.

4 Måleprincip**4.1 Prøvetagning**

En delgasstrøm udsuges isokinetisk gennem et filter og et i serie med filteret forbundet vaskeflaskesystem, indeholdende absorptionsvæske (hovedstrømmen eller sidestrøm). Isokinetisk prøvetagning er beskrevet standarden DS/EN 13284-1 /7/ og MEL-02 /7/. Metaller opsamles på filteret og i absorptionsvæsken. Filter, absorptionsvæske og skyllevæske analyseres for indhold af metaller. Resultatet udtrykkes som total massekoncentration af de enkelte metaller og det understreges at metoden ikke er egnet til at skelnes mellem de enkelte fraktioner³.

Der kan anvendes to forskellige opsætninger af prøvetagningssystemet, se Figur 1:

1. hvor en hovedstrøm udsuges gennem filteret, hvoraf en sidestrøm suges gennem vaskeflaskerne (sidestrømsprøvetagning). Eller
2. hvor hovedstrømmen også suges gennem vaskeflaskerne (hovedstrømsprøvetagning).

Vaskeflaskesystemet består af 3 seriekoblede vaskeflasker indeholdende HNO₃/H₂O₂, herefter kan den udsugede gasprøve tørres (tør gasmåler). Måling med våd gasmåler og uden tørring af gassen kan også benyttes.

Hver af gasprøverne udsuges med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en kalibreret gasmåler, og et termometer til måling af temperaturen efter pumpen og inden gasmåleren.

Gasmængder bestemmes ved hjælp af kalibrerede gasmålere, som aflæses før og efter hver prøvetagning.

4.2 Analyse

Før analysen oplukkes filter og opsamlede partikler ved hjælp af en bombeoplukning med stærk syre. Analysen kan foretages enten på filteoplukning og absorptionsvæske samlet eller separat.

³ Metaller kan passere filteret, selvom de er på partikelform ved filtreringstemperaturen. Filtreringstemperaturen har også indflydelse på om metallet opsamles på filter henholdsvis i absorptionsvæske.

MEL-08a: ??-2025**Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)**

Analysen for metallerne gennemføres ved hjælp af AAS, ICP-OES eller ICP-MS⁴. Andre analysemetoder som opfylder kravene i standarden /1/ kan anvendes.

5 Planlægning

Prøvetagningen skal planlægges i henhold til DS/EN 15259 /6/ og MEL-22 /10/, med henblik på at sikre at målingen bliver repræsentativ.

Hvis intet andet er angivet eller forlangt, tilstræbes det, at der ved præstationskontrol udtages i alt tre prøver, hvor hver prøve har en varighed på ca. 1 time, som angivet i Luftvejledningen /2/. Der kan i øvrigt være forhold i processen, som berettiger til kortere eller længere prøvetagningstider.

Infoboks 1: Detektionsgrænse for sum af stoffer

I Luftvejledningen /2/ angives det at detektionsgrænsen bør være mindre end 10% af den emissionsgrænseværdi der skal kontrolleres. I MEL-22 /10/ 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.

Standarden /1/ anfører i det normative bilag G, at en måling skal planlægges så der kan opnås en kvantifikationsgrænse⁵ på mindre end 10% af emissionsgrænseværdien. Da emissionsgrænseværdier for metaller som regel er defineret som sum af en gruppe af metaller angiver standarden også hvordan de forskellige faser og enkeltmetaller summeres, se afsnit 11.

Modifikation 1: 10% reglen.

Luftvejledningens anbefalinger som anført i Infoboks 1 fastholdes:

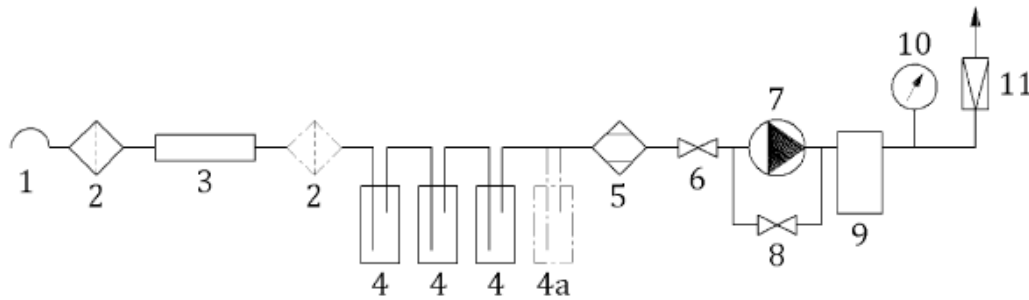
En måling skal planlægges så der kan opnås en detektionsgrænse for sum af metaller på mindre end 10% af emissionsgrænseværdien.

⁴ AAS: atomabsorptionsspektrometri; ICP-OES: induktivt koblet plasma - optisk emissionsspektrometri; ICP-MS: induktivt koblet plasma - massespektrometri.

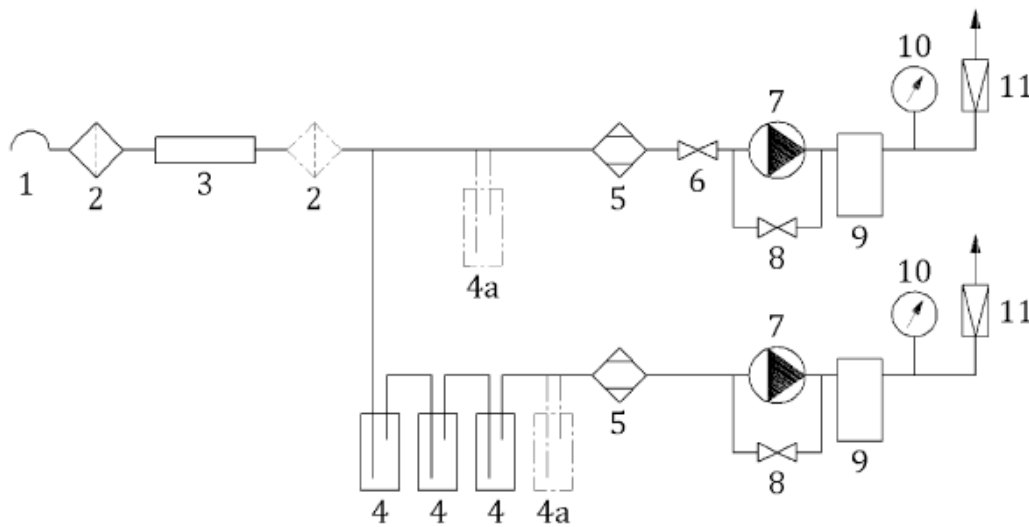
⁵ Kvantifikationsgrænsen estimeres normalt som en faktor 3 gange detektionsgrænsen (se desuden MEL-22 /10/).

6 Udstyr, prøvetagning og absorptionsvæske

6.1 Prøvetagningsudstyr



a)



b)

Figur 1 Skitse af mulige prøvetagningsopstillinger (fra standarden /1/). Køling til at forhindre fordamning af væske (valgfri) af vaskeflasker er ikke markeret på skitserne.

- a) Hovedstrømsprøvetagning
- b) Sidestrømsprøvetagning
- 1 Dyse
- 2 Filter (placeres enten før sonden (in-stack) eller efter sonden i en opvarmet ovn (out-stack))
- 3 Opvarmet sonderør

MEL-08a: ??-2025**Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)**

4	Vaskeflasker
4a	sikkerhedsflaske (valgfri)
5	Tørreenhed
6	Ventil til hovedstrøm
7	Pumpe
8	By-pass ventil
9	Gasmåler
10	Temperatur- og trykmåling
11	Flowmeter

Følgende udstyr anvendes (ved sidestrømsprøvetagning er der to sæt pumper og gasmålere mm.):

- Valg af dysestørrelse og dyseudformning skal ske i henhold til MEL-02 /7/.
- Filterholder og filtersupport skal være i henhold MEL-02 /7/. Filterholderen skal være opvarmet i en ovn ved out-stack måling.
- Opvarmet sonderør af inert materiale (borosilikat glas, kvartsglas, PTFE eller titan⁶). Alle dele frem til vaskeflaskerne, det vil sige eventuelt eksternt filter og T-stykke ved side-stream, skal være opvarmet. Det er ikke tilladt at nøjes med isolering, ekstra varme skal tilføres.
- Filteret skal være planfilter af kvartsfiber eller PTFE uden organiske bindermaterialer. Filtereffektivitet skal være i henhold til MEL-02 /7/ og certificeret af filterleverandøren. Til hver måleserie skal der anvendes filtre fra samme produktionsbatch.
- 3 vaskeflasker i serie (se eksempler på vaskeflaskedesign i bilag A i standarden /1/). Vaskeflaskerne skal køles til maksimalt 30°C for at mindske fordampning og sikre god opsamlings-effektivitet.
- Dråbefang (valgfrit) efter sidste vaskeflaske.
- Tørreenhed⁷ der fjerner vanddamp til en restfugtighed på maksimalt 10 g/m³ (svarende til et dugpunkt på ca. 10°C eller 1,3 vol %) ved maksimal udsugningshastighed.
- Temperaturregulator og varmelegemer til opvarmning af sonderøret og evt. out-stack filterholder til den krævede temperatur.
- Gastætte⁸ pumper der kan udsuge den nødvendige mængde prøvegas i hele prøveperioden.
- Flowmeter/rotameter til kontrol af udsugningshastigheden.
- Reguleringsventil (nåleventil, by-pass ventil eller lignende) der kan justere udsugningshastigheden til isokinetisk prøvetagning.
- Gasmåler (-målere), til tør gas, der kan bestemme den nødvendige udsugede gasmængde, ved en maksimal ekspanderet usikkerhed på 5% af det forventede gasflow. Usikkerheden fra måling af temperatur og tryk skal indgå i de 5%.
- Temperaturmålere til måling af temperatur i gasmålere (maksimal ekspanderet usikkerhed på 2%).
- Trykmålere til måling af tryk i gasmålere (maksimal ekspanderet usikkerhed på 2%). Trykmåler vil normalt kunne undværes ved placering af gasmåler nedstrøms fra pumpen (estimeres til omgivelsestryk).
- (Slange)forbindelser. Længde og indre diameter kan varieres. Alle dele af prøvetagningssystemet før første vaskeflaske skal være af inert materiale (borosilikat glas, kvartsglas, PTFE eller titan).
- Termometer til måling af opvarmningstemperatur af sonde og ovn.

⁶ Da kommercielt titan kan have indhold af de metaller der bestemmes, skal der udvises omhu for at undgå kontaminering. Titan kan under visse omstændigheder (temperaturer over 300°C og fluorid niveauer over 20 ppm) blive termisk oxideret, hvilket kan lede til kontaminering.

⁷ Et prøvetagningssystem system med vådt gasmeter er tilladt og beskrevet i standarden /1/, men udeladt i dette metodeblad.

⁸ Gastæt pumpe er ikke nødvendig hvis pumpen er placeret nedstrøms fra gasmeteret.

MEL-08a: ??-2025

Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)

- Barometer. Kan evt. undværes som anført i MEL-22 /10/.

Måling af udsugningsflow og udsuget mængde på våd basis er tilladt og beskrevet i standarden /1/, men udeladt i dette metodeblad.

6.2 Kvalitetskriterier for prøvetagningssystemet

Isokinetisk prøvetagning og kontrol af prøvetagningsudstyret skal udføres i henhold til kriterierne i EN 13284-1, tabel D1 /1/ og MEL-02, afsnit 13 /8/.

Yderligere kriterier er angivet i Tabel 1.

Tabel 1 Yderligere kvalitetskriterier for prøvetagningssystemet:

Specifikation	Kvalitetskriterium
Volumenbestemmelse, absorptionsvæske (k=2) #	≤ 1,0 % af totalvolumen
Temperatur af vaskeflasker under prøvetagning	≤ 30,0°C
Temperatur af opvarmede komponenter under prøvetagning	≥ 20 K (°C) over syredugpunktet
Absorptions effektivitet (vaskeflasker) ^b	≥ 90,0 %
Temperatur under transport af prøver	≤ 25,0°C
Temperatur under langtidsopbevaring af prøver	≤ 6,0°C
Feltblindprøvens værdi	≤ 10 % af laveste grænseværdi
	^{c d}
^a Op til maksimalt 180°C. ^b Der henvises til afsnit 11.4 vedr. dette kriterium. ^c Der angives ikke en maksimal tilladt usikkerhed, som beskrevet i MEL-22 /10/. I standardens bilag F /1/ er der givet et eksempel på usikkerhedsberegning, som kan sikre fremtidige data til brug for at definere en maksimal tilladt usikkerhed. ^d De originale valideringsdata giver ikke mulighed for at udlede en usikkerhedskrav. # Usikkerhederne er her gengivet som ekspanderet usikkerhed (dækningsfaktor k=2 svarende til et konfidensinterval på ca. 95 %).	

6.3 Filtermateriale

Det anvendte filtermateriale skal have en blindværdi for hvert enkelt metal (pr m³ opsamlet gas) som er mindre end 1 µg/m³ eller feltblindkriteriet (se Tabel 1) skal være opfyldt.

Filtermaterialet skal være egnet til måling i den højeste temperatur der kan forventes.

6.4 Absorptionsvæske og skyllevæske

Absorptionsvæsken fremstilles som følger:

4,4% HNO₃/1,6% H₂O₂:

Fremstil en blanding af HNO₃ 65 w% og H₂O₂ 30w%. 1 del af denne blanding opløses forsigtigt i 9 dele dobbelt destilleret vand.

MEL-08a: ??-2025**Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)**

Absorptionsvæske bør ikke fremstilles i felten, men tilsætning af H₂O₂ kort tid før eksponering sikrer mod nedbrydning af H₂O₂ og dermed nedsat opsamlings effektivitet⁹.

Absorptionsvæske kan anvendes som skyllevæske. Standarden (afsnit 5.2.11) /1/ indeholder en vejledning i fremstilling af en skyllevæske på ca. 5% HNO₃ og uden H₂O₂, som kan anvendes hvis problemer med gasudvikling fra H₂O₂ i skyllevæske ønskes undgået.

6.4.1 Opbevaring, transport og holdbarhed

H₂O₂ har tendens til at nedbrydes med tiden, og absorptionsvæsken bør derfor anvendes så hurtigt som muligt efter fremstillingen.

Absorptionsvæske og eksponerede prøver skal opbevares i beholdere af PE. Låg til beholderne kan være i PTFE, PFA, FEP, PP eller ufarvet PE.

Infoboks 2: Præ-fyldte vaskeflasker

Ved anvendelse af præ-fyldte vaskeflasker som også returneres til laboratoriet uden omhældning i felten, kan en del af arbejdet i felten flyttes til laboratoriet, hvor kontamineringsrisikoen er minimal. Dette kræver dog opbevaring af prøver under transport i vaskeflaskerne, som ikke må være fremstillet i PE (typisk er de fremstillet i borosilikat glas).

Modifikation 2

Der kan anvendes præ-fyldte vaskeflasker som nævnt i Infoboks 2, selvom de er fremstillet andet materiale end krævet for transportbeholdere. Hvis laboratoriet oplever blindprøver med forhøjede værdier, bør det undersøges om problemet skyldes afsmitning fra vaskeflaskerne.

Prøverne opbevares ved maksimalt 25°C under transport og maksimalt 6°C efter modtagelse på laboratoriet.

7 Rengøring af prøvetagningsudstyr forud for prøvetagning

Alle dele af prøvetagningsudstyret, som kommer i kontakt med prøvegassen skal rengøres før en prøvetagningsserie i samme røggas. Hvis der fx skal udtages 3 prøver i en skorsten, så renses udstyret kun én gang før første prøve.

Indersiden af følgende dele skal rengøres: Dyse, sonde, filterholder (inklusive filterstøtteplade), T-stykke (hvis benyttet), vaskeflasker, slanger/rør, opbevaringsbeholdere til absorptionsvæske, transportbeholdere til eksponerede vaskeflaskeprøver og transportbeholdere til filtre.

Det informative bilag C i standarden foreslår forskellige metoder til rengøring af udstyr.

I dette metodeblad anbefales følgende to minimum¹⁰ rengøringsprocedurer for prøvetagningsudstyret:

Når der mellem målekampagner er mulighed for at rengøre udstyret på laboratoriet, følges procedure 1.

⁹ Effektiviteten testes ved hver prøvning. Hvis der er problemer med at overholde effektivitetskravet kan det evt. skyldes nedbrydning af H₂O₂ før eksponering.

¹⁰ Med minimum menes at laboratorierne anbefales at orientere sig i standardens bilag C og god laboratoriepraksis for at fastlægge egne interne rengøringsprocedurer.

MEL-08a: ??-2025**Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)**

Når der mellem prøveserier i forskellige afkast, ikke er mulighed for at bringe udstyret retur til laboratoriet, følges procedure 2. Hvis der i en kampagne forventes forskellige niveauer af metaller i forskellige afkast, bør procedure 1 følges imellem de enkelte måleserier.

Rengøringsprocedure 1 (på laboratoriet):

Alle de nævnte udstyrsdele renses i henhold til laboratoriets egen rensprocedure, der som minimum følger bilag C i standarden /1/.

Rengøringsprocedure 2 (i felten):

Alle de nævnte udstyrsdele renses i felten med skyllevæske (absorptionsvæske eller rensvæske (se afsnit 6.4)).

Skylleproceduren (se afsnit 8.2) følges også for de dele, der ikke indgår i skylleproceduren.

8 Fremgangsmåde ved måling i felten

8.1 Prøvetagning

Der henvises til EN 13284-1 /7/ og MEL-02 /8/ for isokinetisk prøvetagning, der ikke beskrives i detaljer dette metodeblad.

Der henvises til EN 15259 /6/ og MEL-22 /10/ for planlægning mm.

Prøvetagningen gennemføres efter nedenstående procedure:

1. Udstyret samles som angivet i standarden. Forbindelsen mellem sonderør og første vaskeflaske (for eksempel slanger) skal være så korte som muligt og må ikke være længere end 1 meter. Der tillades meget begrænset brug af silikone-slanger, for eksempel som samling mellem vaskeflasker.
2. Start opvarmningen af sonderør, filterholder m.v. Indstil temperaturregulatoren således, at den udsugede gas opvarmes til en temperatur mindst 20°C over gassens temperatur eller 20°C over syredugpunktet¹¹. Den højeste temperatur vælges, dog maksimalt 180°C.
3. Der gennemføres en læktest for hver prøve, se afsnit 9.1.1.
4. Gasmålerens visning aflæses og noteres.
5. Udstyret placeres i første traverseringspunkt i kanalen/skorstenen. Når opvarmningen er slut, startes pumpen. Tidspunktet noteres. Udsugningsflowet justeres til isokinetisk udsugning.
6. Flyt sonden til næste traverseringspunkt og juster udsugningsflowet til isokinetisk udsugning¹²
7. Med jævne mellemrum under prøvetagningen aflæses gasmålerens temperatur, og prøvetagningsflowet kontrolleres (og justeres).
8. Efter endt prøvetagning stoppes pumpen, udstyret demonteres fra kanalen/skorstenen og gasmålere aflæses og noteres.
9. Vaskeflaskerne fjernes fra udstyret, og absorptionsvæsken overføres kvantitativt til prøveflasker, som mærkes entydigt. Laboratoriet skal have en intern procedure til at vurdere om der sker tab af væske under transport, som fx volumenbestemmelse, vejning eller lign.¹³.

¹¹ Referencelaboratoriets rapport nr. 91 fra 2020 indeholder eksempler på kurver for svovlsyredugpunkter.

¹² Ved sidestrømsprøvetagning skal der tages højde for sidestrømmene ved justering til isokinetisk udsugning.

¹³ Punkt 9 kan flyttes til laboratoriet, hvor kontamineringsrisikoen er mindre. Under transport af vaskeflasker til laboratoriet skal de åbne ender fra vaskeflaskerne sikres mod kontaminering.

MEL-08a: ??-2025**Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)**

10. Prøvetagningsfilteret overføres til en entydigt mærket transportbeholder. Overførsel af filterbør foretages under arbejdsforhold, hvor risikoen for kontaminering af prøverne er minimal¹⁴.
11. Minimum efter hver prøveserie og mindst en gang pr dag renses indersiden af udstyr placeret før filter. Væsken opsamles, mærkes og analyseres. Skylleprocedure kan findes i afsnit 8.2. Fordeling af skylresultat på enkeltprøver er beskrevet i afsnit 11.
12. Ved flere prøver startes ved punkt 1 igen.
13. Der udtages blindprøver som beskrevet i afsnit 9.1.2.

Ved anvendelse af systemer til automatisk isokinetisk prøvetagning håndteres dele af proceduren automatisk i systemet.

8.2 Skylleprocedure

Absorptionsvæske kan benyttes som skyllevæske, se afsnit 6.4.

8.2.1 Skylning af dele foran filteret

1. Dyse afmonteres og sonderør lukkes med en ren prop i indløbsende (hvis det er muligt at skylle dysen uden risiko for kontaminering kan dette gøres).
2. Filterindløbskål kan anvendes som tragt. En væskemængde der sikrer at alle indvendige flader vædes hældes i sonderør.
3. Sonderør lukkes med en ren prop i filter-ende.
4. Røret vendes 3 gange således, at hele den indvendige overflade vædes med absorptionsopløsning.
5. Skyllevæsken samles i separat beholder og analyseres separat¹⁵.
6. Skylresultatet fordeles på enkeltprøver som beskrevet i afsnit 11.

Infoboks 3: Kontamineringsrisiko ved skylning

I praksis kan skylning i felten medføre en betydelig kontamineringsrisiko fra ydersiden af sonde og dyse, der nemt forurenes ved håndtering og indføring af sonde i beskidte omgivelser. Fx anvendes kobberfedt ofte til smøring af gevind i målporte for at undgå at de ruster fast.

Modifikation 3:

Skylning af sonderør udføres kun hvis det vurderes on-site, at der er afsat støv/partikler inklusive tungmetaller på den indvendige overflade. Hvis det vurderes, at der ikke er afsat støv/partikler i sonderør, er det ikke nødvendigt at skylle sonderøret. Dysen indgår ikke i skylleproceduren, da det er teknisk vanskeligt at skylle dysen uden at kontaminere skyllevæsken med støv/partikler fra den udvendige side af dysen.

Infoboks 4: Skylning for støv og metaller i samme prøve

Hvis der skal skylles for både støv og metaller i samme opsamlingsystem er det nødvendigt først at skylle med skyllevæske til støv og derefter med absorptionsopløsning. Det inddampede skyl til støv skal derefter oplukkes og analyseres sammen med skyllevæsken for metaller.

¹⁴ Punkt 10 kan flyttes til laboratoriet, hvor kontamineringsrisikoen er mindre. Under transport af filterhuse til laboratoriet skal de åbne ender fra filterhuset sikres mod kontaminering.

¹⁵ Skyllevæske indeholder partikler der skal oplukkes. Skyllevæsken kan derfor ikke indgå som en del af absorptionsvæsken, der ikke oplukkes efter samme procedure.

MEL-08a: ??-2025

Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)

8.2.2 Skylning af dele fra filter til vaskeflaske

Efter hver prøve renses bagektionen af filterhuset (fra T-stykke eller manifold ved sidestrømsprøvetagning) og slangeforbindelser med skyllevæske eller absorptionsvæske. Væsken tilføres indholdet af 1. vaskeflaske.

9 Kvalitetssikring

9.1 Prøvetagning

En væsentlig del af kvalitetssikringen foregår under prøvetagningen i felten som beskrevet i tidligere afsnit.

9.1.1 Læktest

Der udføres læktest før hver prøve i henhold til beskrivelsen i MEL-22 /10/ eller en af de læktestmetoder der er beskrevet i bilag B i standarden /1/.

9.1.2 Feltblindprøver

Feltblindprøver udtages i henhold til MEL-22 /10/ (dog skal udstyret IKKE monteres i kanalen ved udtagelse af feltblind): Der udtages mindst én feltblindprøve for hver måleserie i samme kanal og på samme dag. Måles der på den samme dag på en anden kanal, som ikke deler samme måleplatform, bør der udtages endnu en feltblind. Måles der på den samme kanal i flere sammenhængende dage, kan der udtages én feltblind pr. 3 dage.

Feltblindværdien må ikke overskride 10 % af emissionsgrænseværdien.

Detekterede måleværdier som er lavere end værdien for feltblind rapporteres som værende mindre end feltblindværdien.

10 Sikkerhed

De nødvendige sikkerhedsforanstaltninger ved håndtering af væsker skal foregå således at indånding, hud- og øjenkontakt undgås.

Advarsel: Fyld ikke absorptionsvæske i tætte beholdere før eksponering, da udvikling af gasser fra nedbrydningen af H_2O_2 kan medføre eksplosioner og risiko for kontakt med syre. Efter eksponering kan væsken stadig indeholde H_2O_2 .

11 Beregninger

11.1 Koncentrationsberegninger

Vedr. beregning af gasvolumen i normaltilstand og tør kondition, henvises til Rapport nr. 87 fra Referencelaboratoriet. I de følgende formler er alle volumener ved normal, tør (n,t).

MEL-08a: ??-2025

Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)

Beregning af total koncentration for et enkelt metal:

Sidestrømsprøvetagning:

$$C_{El} = \frac{m_{El,sol}}{V_{main} + V_{side}} + \frac{m_{El,gas}}{V_{side}}, \text{ hvor}$$

C_{El} er koncentrationen af det enkelte metal (El)

$m_{El,sol}$ er summen af det enkelte metal i skyllevæske og på filter (sol)

$m_{El,gas}$ er summen af et enkelte metal i sidestrømmen og i vaskeflaskerne

V_{main} er udsuget volumen i hovedstrømmen (main)

V_{side} er udsuget volumen i sidestrømmen

Hovedstrømsprøvetagning:

$$C_{El} = \frac{m_{El,sol} + m_{El,gas}}{V_{main}}, \text{ hvor}$$

C_{El} er koncentrationen af det enkelte metal (El)

$m_{El,sol}$ er summen af det enkelte metal i skyllevæske og på filter (sol)

$m_{El,gas}$ er summen af et enkelte metal i hovedstrømmen og i vaskeflaskerne

V_{main} er udsuget volumen i hovedstrømmen (main)

11.2 Beregning af summer, når delelementer i summen er under detektionsgrænsen eller kvantifikationsgrænsen:

Standarden /1/ anfører, at når delelementer i en sum er mindre end kvantifikationsgrænsen, så skal de indgå i summen med halvdelen af kvantifikationsgrænsen¹⁶. Dette er i modstrid med de danske regler beskrevet i Luftvejledningen /2/ og i MEL-22 /10/, hvor værdier under detektionsgrænsen ikke indgår i beregning af summen.

Modifikation 4

De anviste summeringsregler anført i Luftvejledningen /2/ og i MEL-22 /10/ fastholdes indtil videre.

11.3 Feltblind

Resultater fra feltblind beregnes ud fra middelpå prøvevolumen (eller det mindste volumen for en enkeltprøve – mindste værdi vælges) for de prøver som feltblindprøven repræsenterer. Måleresultater korrigeres IKKE for feltblind.

11.4 Absorptionseffektivitet

For minimum en af prøverne i en målekampagne skal der udføres effektivitetstest af vaskeflaskerne, se MEL-22/10/. Absorptionstesten skal udføres separat for hver af de følgende grupper af metaller¹⁷:

Gruppe A: As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb og V.

Gruppe B: Cd og Tl.

¹⁶ I standardens normative bilag G indeholder en grundig beskrivelse af summeringsregler og eksempler på definitioner af detektionsgrænse (LoD) og kvantifikationsgrænse (LoQ).

¹⁷ Der ses ofte grænseværdier for disse grupper af metaller.

MEL-08a: ??-2025**Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)**

Absorptionseffektiviteten bestemmes efter følgende formel:

$$\eta = 100 \cdot \left(1 - \frac{m_{gas,3}}{m_{sol} + \sum_{i=1}^n m_{gas,i}} \right), \text{ hvor}$$

η er absorptionseffektiviteten i %

$m_{gas,3}$ er massen (i mg) af det enkelte metal i vaskeflaske 3 (4, hvis den valgfri sikkerhedsvaskeflaske er benyttet)

m_{sol} er massen af det enkelte metal på filteret

$m_{gas,i}$ er massen af det enkelte metal i alle vaskeflasker summeret

Hvis et af de individuelle metaller i den sidste vaskeflaske (fx Sb) udgør mere end 10% af den samlede kombinerede masse for dette metal (dvs. summen af skyl, filter og alle vaskeflasker), så skal resultatet for alle metaller i den relevante gruppe kasseres.

Da effektiviteten falder med koncentrationen i røggassen, kan der ses bort fra det overordnede effektivitetskrav i følgende situationer:

- for et individuelt metal, hvor massen af metallet udgør mindre end 1% af den samlede masse for gruppen, eller
- for en gruppe af metaller, hvor den samlede masse for gruppen er mindre end 30% af grænseværdien.

Eksempler på grænseværdier: Gruppe A: 0,5 mg/m³; Gruppe B: 0,05 mg/m³.

Hvis fx det samlede resultat for gruppe A er mindre end 0,15 mg/m³ (30% af 0,5 mg/m³), så skal 10%'s kriteriet for de individuelle metaller i gruppen ikke overholdes og resultatet skal ikke kasseres.

12 Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en vurdering af usikkerheden på den aktuelle måling. Der tages udgangspunkt i metodens generelt bedst opnåelige usikkerhed, der kan estimeres enten ved hjælp af usikkerhedsbudgetter eller ved parvise målinger. Der henvises til MEL-22 /10/, herunder DS/EN ISO 14956 /5/ og DS/ISO/IEC Guide 98-3 /4/ for beregning af målingens usikkerhed. Standarden /1/ indeholder et eksempel på usikkerhedsberegning.

Som anført i Tabel 1 er der pt. ikke fastsat krav til en maksimal usikkerhed ved emissionsgrænseværdien.

Alle usikkerhedsangivelser i dette metodeblad er som ekspanderet usikkerhed¹⁸.

13 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i ISO 17025 /3/, EN 15259 /6/ og i afsnit om rapportering i MEL-22 /10/.

I rapporten skal der refereres til den tekniske standard /1/ samt dette metodeblad. Enhver afvigelse herfra, eller valgfri operationer, skal angives i rapporten.

¹⁸ Dækningsfaktor k=2 svarende til ca. 95 % konfidensinterval.

Standarden /1/ anfører i det normative bilag G, at kvantifikationsgrænsen og helst også detektionsgrænsen for den konkrete måling skal angives i rapporten.

Modifikation 5

Reglerne vedr. rapportering af værdier mindre end detektionsgrænsen som anført i Luftvejledningen og MEL-22 fastholdes indtil videre.

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 resultater¹⁹.

Feltblind skal rapporteres individuelt.

Det skal anføres i rapporten at vaskeflaskeeffektiviteten er bedre end den krævede værdi.

Beskrivelse af målepunkters placering i kanalen skal anføres i rapporten.

Se desuden afsnittet om rapportering i MEL-22 /10/, der på visse punkter afviger lidt fra rapporteringskravene i standarden /1/.

14 Modifikationer

Dette metodeblad er udarbejdet med udgangspunkt i DS/EN 14385: 2024 /1/. Der er foretaget modifikationer på følgende punkter:

nr.	Modifikation	Afsnit i dette metodeblad
1	Luftvejledningens anbefalinger som anført i Infoboks 1 fastholdes: En måling skal planlægges så der kan opnås en detektionsgrænse for sum af metaller på mindre end 10% af emissionsgrænseværdien.	5
2	Der kan anvendes præ-fyldte vaskeflasker som nævnt i Infoboks 2, selvom de er fremstillet andet materiale end krævet for transportbeholdere. Hvis laboratoriet oplever blindprøver med forhøjede værdier, bør det undersøges om problemet skyldes afsmitning fra vaskeflaskerne.	6.4.1
3	Skylning af sonderør udføres kun hvis det vurderes on-site, at der er afsat støv/partikler inklusive tungmetaller på den indvendige overflade. Hvis det vurderes, at der ikke er afsat støv/partikler i sonderør, er det ikke nødvendigt at skylle sonderøret. Dysen indgår ikke i skylleproceduren, da det er teknisk vanskeligt at skylle dysen uden at kontaminere skyllevæsken med støv/partikler fra den udvendige side af dysen.	8.2.1

¹⁹ Det vurderes i hvilket omfang afvigelser fra test og krav i ISO 15259/6/ og MEL-22 /10/ 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-08a: ??-2025

Bestemmelse af koncentrationer af metaller i strømmende gas (manuel opsamling på filter og vaskeflasker)

nr.	Modifikation	Afsnit i dette metodeblad
4	De anviste summeringsregler anført i Luftvejledningen /2/ og i MEL-22 /10/ fastholdes indtil videre.	11.2
5	Reglerne vedr. rapportering af værdier mindre end detektionsgrænsen som anført i Luftvejledningen og MEL-22 fastholdes indtil videre.	13

15 Referencer

- /1/ DS/EN 14385: 2024. Stationary source emissions – Determination of the total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl, and V.
- /2/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 71, 2024 Luftvejledningen: november 2024; revideret december 2024, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /3/ DS/EN ISO/IEC 17025:2017. Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence.
- /4/ DS/ISO/IEC Guide 98-3: 2008: Guide to the estimation of Uncertainty in Measurements, GUM
- /5/ DS/EN ISO 14956: 2002 Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty.
- /6/ 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.
- /7/ DS/EN 13284-1: 2017 Stationary source emissions - Determination of low range mass concentration of dust - Part 1: manual gravimetric method
- /8/ Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-02: Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas (www.ref-lab.dk).
- /9/ Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-16: Kvalitetssikring af AMS (ref-lab.dk).
- /10/ Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-22: Kvalitet i emissionsmålinger (ref-lab.dk).
- /11/ Referencelaboratoriets rapport nr. 80 fra 2016: Tungmetalmålinger – Afprøvning af skyllemetode og bestemmelse af absorptionseffektivitet.