

Rapport
Tungmetalmålinger
Afprøvning af skyllemetode og
bestemmelse af
absorptionseffektivitet
Juni-december 2015

Rekvirent: **Referencelaboratoriet for måling af emissioner til luft**

Dato: 28. juni 2016

Udført af: Eurofins Miljø Luft A/S
Smedeskovvej 38, DK-8464 Galten

Jørn Rokkjær
cand.scient.

Peter Mortensen
cand.scient.

Indholdsfortegnelse

	Indledning	3
1.	Baggrund og formål	3
2.	Beskrivelse af de gennemførte undersøgelser	4
3.	Beskrivelse af anvendte opsamlings- og analysemetoder	6
4.	Resultater og diskussion	7
5.	Konklusioner og anbefalinger	11

Bilag

Bilag 1:	Opsamlingseffektivitet 3. vaskeflaske
Bilag 2:	Delresultater, Skyl af sonde
Bilag 3:	Prøvetagningsopstilling – effektivitet
Bilag 4:	Rågas målinger
Bilag 5:	Rengas målinger
Bilag 6:	Rågas målinger (efter el-filter)
Bilag 7:	Rågas målinger (efter el-filter)
Bilag 8:	Blindværdier
Bilag 9:	Svenske resultater for sondeskyl
Bilag 10:	Danske rengasmålinger
Bilag 11:	Håndtering af sum af stoffer - herunder stoffer under detektionsgrænsen
Bilag 12:	Forslag til dansk procedure for eftervisning af absorptionseffektivitet
Bilag 13:	Forslag til dansk skylleprocedure for sonderør
Bilag 14:	Referencer

Indledning

I forbindelse med tungmetalmåling fra en række forskellige processer er der i standarderne EN14385 og MEL8a stillet krav om dokumentation af opsamlingseffektiviteten af den anvendte måleopstilling samt krav om skylning af måleudstyret med stærk syre.

Dette projekt har til formål dels at tilvejebringe viden om opsamlingseffektiviteten af de i standarderne foreskrevne måleopstillinger under normale danske forhold, dels at tilvejebringe data med henblik på vurdering af muligheden for substitution af den foreskrevne stærke syre med de anvendte absorptionsopløsninger.

1. Baggrund og formål

Måling for tungmetaller sker normalt ved en kombination af et filter efterfulgte af 3 serieforbundne vaskeflasker med absorptionsopløsning ("sample train").

Standarden EN14385 og MEL-08a stiller krav om dokumentation af opsamlingseffektiviteten ved hver metalmåling. Dokumentationen foretages ved separat analyse af den 3. vaskeflaske. Der er bred enighed blandt danske laboratorier om, at denne kontrol er overflødig med de lave tungmetalkoncentrationer, der normalt findes på danske anlæg.

Laboratorierne tolker i dag reglen om bestemmelse af absorptionseffektiviteten forskelligt, idet nogle laboratorier udfører testen hver gang, mens andre udfører testen med en anden frekvens. Et generelt krav om systematisk separat analyse af 3. vaskeflaske vil fordyre emissionsmålinger og dermed fordyre disse målinger for danske virksomheder.

Standarden stiller desuden krav om skylning af måleudstyret med en meget stærk syre (25% HNO₃). I Danmark anvender laboratorierne dog i praksis skylning med absorptionsopløsning (typisk 4,5% HNO₃ og 1,7% H₂O₂) i stedet for den meget stærke syre. Anvendelse af meget stærk syre i felten er sikkerhedsmæssigt meget problematisk og udgør en betydelig arbejdsmiljømæssig risiko for måleteknikerne. Dette projekt skal bidrage med data med henblik på en vurdering af, hvorvidt skylning med absorptionsvæske kan substituere skylning med 25% salpetersyre.

Formålet med projektet er således følgende:

- **At dokumentere opsamlingseffektiviteten for metaller i MEL-08a ved prøvetagning under normale måleforhold på danske anlæg**
- **At vurdere muligheden for substitution af stærk syre med absorptionsopløsning for skylning af måleopstillingen**

Projektet er primært rettet mod målinger på anlæg, hvor der skal eftervises grænseværdier for tungmetaller som er en sum af flere metaller.

Tabel 1: Oversigt over tungmetalpakker med tilhørende grænseværdier til brug for emissionsmålinger

Metal	Grænseværdi (ELV)
Cd + Tl	0,05 mg/Nm ³ , 11vol% O ₂
Pb+Cr+Cu+Mn+As+Sb+Co+Ni+Tl+V	0,5 mg/Nm ³ , 11vol% O ₂
As+Cd+Ni+Cr *	0,1 mg/Nm ³ (typisk værdi), 11vol% O ₂

*: grænseværdien for As+Cd+Ni+Cr varierer fra godkendelse til godkendelse

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.

Det skal bemærkes, at kviksølv (Hg) ikke indgår i undersøgelsen, da kviksølv har sin egen opsamlingsmetode (MEL8b).

I forbindelse med eftervisning af en sum er der specielle rapporteringsregler, når koncentrationen af en eller flere af stofferne er under detektionsgrænsen (se bilag 11).

2. Beskrivelse af de gennemførte undersøgelser

Delprojekt 1: Bestemmelse af absorptionseffektivitet:

Data for dette delprojekt udgøres af en række eksisterende måledata suppleret med resultater fra nye målinger på anlæg, hvor der erfaringsmæssigt forventes høje tungmetalkoncentrationer (f.eks. rågas). Udgangspunktet for undersøgelserne er en ekstraktiv måling (MEL 8a figur 1 og 2). Projektet har fokuseret på grænseværdier for sum af flere metaller og ikke på enkeltmetaller. Der er dog foretaget separat analyse for alle 11 metaller, som normalt indgår i måling på danske anlæg. Enkeltresultater fremgår af bilag.

Eksisterende måledata er leveret af FORCE Technology. Da eksisterende data typisk stammer fra rengassiden, dvs. efter diverse rensforanstaltninger, hvor tungmetalkoncentrationerne normalt er meget lave og ofte under detektionsgrænsen, kan absorptionseffektiviteten ikke altid beregnes for disse målinger. De supplerende målinger er derfor gennemført på egnede virksomheder, som forventes at have højere og kvantificerbare tungmetalkoncentrationer.

Feltmålingerne er foretaget i rågas på et dansk affaldsforbrændingsanlæg (1 sæt) samt mellem elfilter og scrubber på samme affaldsforbrændingsanlæg (2 sæt). Herudover er der foretaget målinger på en cementfabrik (1 sæt).

Prøverne analyseres med separat analyse af 3. vaskeflaske således, at man kan beregne

$$\text{Andelen af metal opsamlet i 3. vaskeflaske} = \frac{3 \cdot VF}{(\text{filter} + \text{sonderør} + 1 \cdot VF + 2 \cdot VF + 3 \cdot VF)} \cdot 100\%$$

MEL 08a foreskriver, (acceptkriteriet), at andelen af metal opsamlet i 3. vaskeflaske skal være mindre end 20% af totalt opsamlet metal (sonderør+filter+ 3 vaskeflasker).

Indholdet i 3. vaskeflaske er derfor vurderet i forhold til totalindholdet. Total indholdet omfatter normalt hele sample train. I nærværende rapport er bidraget fra sonden dog ikke medtaget.

Der er desuden foretaget en vurdering af indholdet i 3. vaskeflaske i forhold til grænseværdien (ELV) for de pågældende metaller for at få et indtryk af, den maksimale fejl, der evt. begås hvis der er gennembrud efter den sidste vaskeflaske i sample train. Risikoen er i dette tilfælde antaget at være mindre end eller lig indholdet i 3. vaskeflaske.

De fundne tungmetalkoncentrationer er ikke omregnet til O₂ referencetilstand ifm. sammenligning med grænseværdier men O₂ koncentrationen er oplyst, således, at omregningen kan foretages til relevant O₂ koncentration. De målte O₂ koncentrationer giver anledning til en korrektionsfaktor på typisk 0,8-0,9 i forbindelse med omregning til relevant O₂ koncentration fx 11 vol% O₂.

Der er bestemt blindværdier for den anvendte opsamlingsvæske.

Ud fra de opnåede resultater er der foreslået en fremtidig procedure for kontrol af opsamlingseffektivitet ved måling for tungmetaller på danske anlæg.

Delprojekt 2: Undersøgelse af mulighed for substitution af stærk syre med absorptionsvæske ved skylning.

Sondeprøver er indsamlet på de samme anlæg som prøver til bestemmelse af absorptionseffektivitet, dvs. på anlæg/positioner hvor det vurderes, at der er forhøjede tungmetalkoncentrationer.

Efter endt prøvetagning er sonderøret først skyllet med opsamlingsvæske ("Prøve 1" = 4,5% HNO₃ og 1,7% H₂O₂) og derefter med den stærke syre ("Prøve 2" = 25% HNO₃). Der er anvendt 50-80 ml absorptionsopløsning og 50-80 ml stærk syre ved skylning af sonderør (mængden af skyllevæske er forsøgt holdt på et minimum for at få detekterbare koncentrationer af tungmetaller). Hele den indvendige overflade af glassonden er forsøgt vædet med skyllevæske. Skitse af forsøgsopstillingen ses i bilag 3.

Prøver fra skylning med hhv. absorptionsvæske og skylning med stærk syre er analyseret separat for indhold af tungmetaller. Der er foretaget analyse af "ren" absorptionsopløsning samt filter for at vurdere om de fundne koncentrationer er væsentlig over detektionsgrænserne. Se bilag 8. Analyserne har omfattet alle 11 metaller som normalt er omfattet af måleprogrammer på danske anlæg. Mængden af støv/metaller fra glasrøret indgår normalt sammen med indhold på filter ved laboratorieanalysen. Analyse af filter og filterstøtteskive er dog fravalgt i denne undersøgelse for at reducere risikoen for kontaminering fra filteret og støtteskiven.

Effektiviteten af skylning med absorptionsvæske er udtrykt ved følgende:

$$\text{Effektivitet skylning med absorptionsopløsning} = (\text{prøve 2}/(\text{prøve 1} + \text{prøve 2})) * 100\%$$

Prøve 1 er resultatet af skylning med absorptionsopløsning og prøve 2 er resultat af efterfølgende skylning med stærk syre (25% HNO₃).

Betydningen af skyllevæskens styrke er også bestemt i et svensk studie, (bilag 9 samt ref. 4) hvor flere laboratorier har bidraget. Undersøgelsen har dog anvendt forskellige måder at udføre skylningen på og der er derfor forskellige skylleeffektiviteter. Resultater af dette projekt er sammenholdt med resultaterne af den svenske undersøgelse og det vurderes, hvorvidt skylning med absorptionsopløsning kan erstatte skylning med stærk syre.

Skylleeffektiviteten er vurderet i relation til den totale opsamlende mængde tungmetaller.

Der er desuden foretaget en vurdering af resultaterne fra skylning med stærk syre i forhold til grænseværdien (ELV) for de pågældende metaller for at få et indtryk af, den maksimale fejl, der evt. begås ved kun at skylle med absorptionsopløsning. Risikoen er i dette tilfælde antaget at være mindre end eller lig indholdet i prøven skyllet med stærk syre.

Ud fra erfaringerne/konklusionerne og nærværende projekt er der foreslået en fremtidig dansk procedure for skylning af glasudstyret. Se bilag 12

Oversigt over prøver under delprojekt 1 og 2

Den samlede antal prøver under delprojekt 1 og 2 er skitseret herunder hvor prøvetyper ses ved de forskellige runder:

Måling	Sonde abs opl.	Sonde 25%	Filter	1VF	2VF	3VF	Blind filter	Abs opl	25% Opl.
1	+	+	+	+	+	+			
2	+	+	+	+	+	+		+	
3	+	+	+	+	+	+	+		
4	+	+	+	+	+	+			

For koncentrationer under detektionsgrænsen anvendes metode som beskrevet i MEL22. Se bilag 11.

Der anvendes vurderingskriterier mht. koncentrationer under detektionsgrænsen (MEL22). MEL22 angiver at koncentrationer under detektionsgrænsen sættes til 0 i beregningerne. Se tillige bilag 11.

Analyseresultater fra absorptionsopløsning og resultater af analyse af den stærke syre kan anvendes til at vurdere blindværdiernes størrelse.

3. Beskrivelse af anvendte opsamlings- og analysemetoder

Delprojekt 1: Bestemmelse af absorptionseffektivitet:

Prøvetagning og analyse er foretaget i henhold til beskrivelse i MEL 08a.

Det ekstraktive prøvetagningsudstyr består af et opvarmet glasrør inden filter. Filteret (47mm quartzfiber) er placeret i opvarmet ovn (120 °C). Efter filtrering passerer luftstrømmen 3 serieforbundne vaskeflasker (impinger, uden fritte) med absorptionsvæske (4,5% HNO₃ og 1,7% H₂O₂ opløst i vand). Ved alle målinger er der anvendt et prøvetagningsflow på ca. 0,8 m³/h og et absorptionsvæskevolumen på ca. 200 ml pr flaske. Prøvetagningen er foretaget af Eurofins Miljø Luft A/S i henhold til akkrediteret metode (akkrediteringsnr 554).

Sonderør (glas) er ca. 1,2 m langt og har en indre diameter på ca. 9 mm.
Prøvetagningsflow på ca. 0,8 m³/h

Skitse af måleopstilling er gengivet i bilag 3.

Metoden bestemmer totalindholdet af tungmetaller. Tungmetalindholdet i vaskeflaskerne er udtryk for filtergennemtrængelige tungmetaller (ikke nødvendig gasformige tungmetaller).

Analyse

Analyser for partikelmængde er foretaget i henhold til intern metode fra Eurofins Product Testing A/S. Metoden er akkrediteret i henhold til akkreditering nr. 552.

De udførte analyser for tungmetaller er foretaget i henhold til intern metode fra Eurofins Miljø A/S. Metoden er akkrediteret i henhold til akkreditering nr. 168.

For værdier større end 10 x DL:

Prøvetagningsusikkerhed : 20% (K=2).

Analyse usikkerhed tungmetal : 20% (K=2).

Analyse usikkerhed partikler : 20% (K=2).

Delprojekt 2: Undersøgelse af mulighed for substitution af stærk syre med absorptionsvæske ved skylning.

Skyllevæsker er analyseret for indhold af tungmetaller ved Eurofins metode (Akkrediteret i henhold til Akkreditering nr. 168). Analyserne er foretaget ved Eurofins Miljø A/S.

Analyse usikkerhed tungmetal : 20% (K=2).

4. Resultater og diskussion

Absorptionseffektivitet

Nedenfor er anført hovedresultaterne fra effektivitetsundersøgelserne.

I bilag 4-7 er enkeltresultaterne fra målingerne anført.

Indholdet af tungmetaller er vurderet over for totalindholdet i sample train. Vurderingen er foretaget på baggrund af summen af metaller som har en samlet grænseværdi (grænseværdi der er en sum af flere metaller).

måling nr	9 metaller	Cd+Tl	As+Cd+Ni+Cr
	3.VF/total	3.VF/total	3.VF/total
	%	%	%
1	0,3	0,2	0,4
2	0,4	NA	3,7
3	0,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	0,0
Middel	0,2	0,1	1,0

Tabel 1: indhold i 3. vaskeflaske for de fire gennemførte måling i relation til det totale indhold (sonderør +filter+ vaskeflasker).

Som det fremgår, er det gennemsnitlige indhold af metaller i 3. vaskeflaske ved de 4 forsøg fundet at være mindre end 1% af den totale metalmængde ved målingerne. Der er i et enkelt tilfælde (måling 2) fundet indhold op til 3,7% af det samlede indhold. Dette tilskrives at den totale opsamlede mængde tungmetal er lille og derfor delvist sammenlignelig med blindværdierne.

måling nr	9 metaller	Cd+Tl	As+Cd+Ni+Cr
	3.VF /ELV	3.VF /ELV	3.VF /ELV
	0,5	0,05	0,1
	%	%	%
1	9,4	2,1	4,4
2	0,01	0,00	0,05
3	0,04	0,00	0,00
4	0,00	0,00	0,00
middel	2,4	0,53	1,1

Tabel 2: indhold i 3. vaskeflaske for de fire gennemførte måling i relation til de normalt anvendte sumgrænseværdier.

Når resultaterne sammenholdes med grænseværdierne for de enkelte metalpakker ses det, at det gennemsnitlige indhold af tungmetaller i 3. vaskeflaske udgør mindre en 3,4% af grænseværdien for den pågældende pakke. Måling 1 skiller sig lidt ud her, idet der er fundet indhold i 3. vaskeflaske op mod 10% af grænseværdien. Årsagen vurderes at være, at måling 1 er foretaget på et sted med meget høj partikkelkoncentration og dermed også en meget stor koncentration af filtergennemtrængelige tungmetaller, som opsamles i vaskeflaskerne (belastningen på vaskeflaskerne bliver større med større koncentration af filtergennemtrængelige tungmetaller). Støv/metal koncentrationen i røggassen ved måling 1 er meget større end ved normale målinger på rengas.

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.

Såfremt indholdet i vaskeflaske 3 beregnes ud fra måling 2, 3 og 4 så udgør indholdet i 3. vaskeflaske mindre end 0,1 % af grænseværdien.

De modtagne resultater fra målinger i rengas (FORCE Technology, bilag 10) bekræfter resultatet af de foreliggende målinger. Ved alle de modtagne målinger, som stammer fra slamforbrændingsanlæg, galvaniseringsanlæg, fluid bed slamforbrænding, kul og halm samt træaffald er indholdet i 3. vaskeflaske meget lave (typisk < 2% af grænseværdien).

Resultaterne indikerer at opsamlingseffektiviteten for enkeltstoffer evt. kan være kritisk for bl.a. Sb og V. Vurderingen sker dog ud fra et forholdsvis lille datamateriale og evt. bør der udføres flere forsøg for at verificere enkelte tungmetallers opsamlingseffektivitet.

Når hele materialet vurderes under ét vurderes det, at gennembrud til 3. vaskeflaske under normale danske forhold med stor sikkerhed ikke overstiger 20% af den samlede opsamlede mængde af metaller. Standardernes krav synes derfor overholdt.

Der kan være situationer – f.eks. ved meget høje metalemissioner eller under særlige produktionsforhold hvor denne konklusion ikke med sikkerhed er gældende. Tilsvarende kan der være enkelte metaller, hvor det ikke kan afvises, at opsamlingseffektiviteten kan være udfordret.

I bilag 12 er angivet et forslag til dansk metode til eftervisning af effektivitet.

Sondeskyll

Nedenfor er anført hovedresultaterne fra sondeskyll-undersøgelserne.

I bilag 4-7 er enkeltresultaterne fra målingerne anført.

Indholdet af tungmetaller er vurderet over for totalindholdet i sample train. Vurderingen er foretaget på baggrund af summen af metaller som har en samlet grænseværdi (grænseværdi der er en sum af flere metaller).

Alle delresultater fremgår af resultatskema i bilag 2 og 4-7.

måling nr	9 metaller	Cd+Tl	As+Cd+Ni+Cr
	25% HNO ₃ /total ops. %	25% HNO ₃ /total ops. %	25% HNO ₃ /total ops. %
1	0,6	0,2	0,6
2	5,9	0,0	0,0
3	0,9	0,0	0,0
4	0,7	0,0	0,0
middel	2,0	0,1	0,1

Tabel 1: Ekstra mængde metal ved skylning med stærk syre i forhold til totalmængden.

Som det fremgår viser de gennemførte undersøgelser, at den ekstra mængde metal, som udvaskes ved skylning med stærk syre efter skylning af sonderør med absorptionsvæske, er meget begrænset og i alle fire forsøg mindre end 2% som gennemsnit.

Ved et enkelt forsøg (nr. 2) blev der fundet op til 5,9% efter skylning med stærk syre. Årsagen hertil skal sandsynligvis søges i, at de fundne koncentrationer fra skylning med absorptionsvæske og skylning med stærk syre begge ligger tæt på detektionsgrænsen, hvilket betyder, at det bliver meget afgørende om et metal bliver bestemt over eller under detektionsgrænsen ved begge prøver (under detektionsgrænsen indgår de med koncentrationen 0).

måling nr	Konc /ELV	Konc /ELV	Konc /ELV
	0,5 %	0,05 %	0,1 %
1	18	2,4	7,8
2	0,14	0,00	0,00
3	1,2	0,00	0,00
4	1,0	0,00	0,00
middel	5,2	0,59	1,96

Tabel 2: Ekstra mængde metal ved skylning med stærk syre i forhold til grænseværdien.

Når resultaterne vurderes i forhold til tungmetalgrænseværdierne er der tilsvarende fundet meget lave restindhold efter skylning med absorptionsvæske. I et enkelt tilfælde (måling 1), som er en rågasmåling med ekstremt høje tungmetal/støvkonzentrationer, er der dog fundet metalrestindhold i sonderøret op til knap 20% af grænseværdien efter skylning med absorptionsvæske. Årsagen er med stor sandsynlighed de ekstremt høje støvkonzentrationer. Som det fremgår af tabel 1, var andelen af tungmetaller i sonderøret ved denne måling lavt når indholdet vurderes overfor total opsamlet tungmetal. Dette vurderes som udtryk for, at metodikken med skylning med absorptionsvæske også ved disse støvmængder sikrer tilstrækkelig rensning af sonden.

Resultaterne viser derfor, at skylning med absorptionsvæske sikrer tilstrækkelig rensning af udstyret og at måleresultatet vil være repræsentativt for den pågældende målesituation. Bidraget til den samlede måleusikkerhed vurderes således at være mindre end eller lig 2%, hvilket må vurderes at være fuldt tilfredsstillende. Af hensyn til de miljø- og arbejdsmiljømæssige forhold bør man derfor anvende absorptionsopløsning og ikke den stærke syre til skylning af sonderør, hvilket i øvrigt også har været almindelig praksis i Danmark.

Målingen på meget høje støv/tungmetalkoncentrationer antyder, at mængden af anvendt opsamlingsvæske kan have betydning. Ved høje støv/tungmetalkoncentrationer (fx $> 50 \text{ mg/Nm}^3$) bør man derfor anvende tilstrækkeligt med skyllevæske fx 100-150 ml for at sikre en effektiv skylning.

Forslag til dansk metode i skyl af glasrør er vedlagt som bilag 13

Den svenske undersøgelse (bilag 9) er i overensstemmelse med nærværende projektresultater. Konklusionen af begge undersøgelser er, at ekstra skylning med stærk syre ikke giver bidrag, som er kritiske set i forhold til grænseværdierne.

5. Konklusioner og anbefalinger

Delprojekt 1: Bestemmelse af absorptionseffektivitet:

Forsøgene viser, at indholdet i 3. vaskeflaske udgør mindre end 1% af det totalt opsamlede og mindre end 1% af grænseværdien. Det vurderes derfor, at det ikke er nødvendig at dokumentere opsamlingseffektiviteten ved hver måling.

MEL 08a lægger op til at kontrol af selve måleopstillingen med 3 vaskeflasker gennemføres hvert 5. år. Denne frekvens synes realistisk, hvis den suppleres med kontrol ved alle betydende ændringer af prøvetagningsudstyr (herunder vaskeflasketype etc.).

I specielle situationer med f.eks. meget høje støvmængder eller hvor der er behov for detaljerede bestemmelse af enkeltmetaller bør det overvejes at foretage kontrol af opsamlingseffektivitet i forbindelse med alle målinger.

Delprojekt 2: Undersøgelse af mulighed for substitution af stærk syre med absorptionsvæske ved skylning.

Forsøgene viser, at for normale målinger udgør den ekstra rest af tungmetal, som kan udrenses med stærk syre (efter skyl med absorptionsløsning) som gennemsnit mindre end ca. 2% af grænseværdien med mindre der måles ved ekstremt høje støvkonzentrationer.

Bidraget til den samlede måleusikkerhed vurderes derfor begrænset og set i lyset af de arbejdsmiljømæssige problemer med håndtering af stærk syre, anbefales det, at skylning foretages med absorptionsopløsning.

Bilag 1 : Opsamlingseffektivitet 3. vaskeflaske

Indholdet i 3. vaskeflaske er vurderet dels overfor total opsamlet og dels overfor total indholdet opsamlet i vaskeflasker.

Nedenfor er angivet samlede resultater for opsamlingseffektiviteten fra de 4 målinger

måling nr	9 metaller		Cd+Tl		As+Cd+Ni+Cr	
	3.VF/total	3.VF/sum VF	3.VF/total	3.VF/sum VF	3.VF/total	3.VF/sum VF
	%	%	%	%	%	%
1	0,3	25,2	0,2	26,5	0,4	19,4
2	0,4	0,8	NA	NA	3,7	100,0
3	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
middel	0,2	6,7	0,1	8,8	1,0	29,9

Total : totalt opsamlet i sampletrain

Det fremgår af ovenstående at:

Det gennemsnitlige Indhold i 3. vaskeflaske er mellem 0,1-1,0 % af indholdet i hele "sampletrain".

Indholdet i 3. vaskeflaske set i forhold til summen i alle 3 vaskeflasker er i gennemsnit mindre end 30%. Denne procentværdi er dog stærkt påvirket af måling 2 som er bestemt på baggrund af resultater meget tæt på detektionsgrænsen . Ud fra resultatet fra målinger hvor der er koncentrationer noget over detektionsgrænsen (måling 1) ses at den opsamlede mængde i 3. vaskeflaske udgør ca. 20 % af totalindholdet i vaskeflasker.

Indholdet i 3. vaskeflaske set i forhold til grænseværdierne (ELV):

måling nr	3.VF	3.VF /ELV	3.VF	3.VF /ELV	3.VF	3.VF /ELV
	9 metaller mg/Nm ³	0,5 %	Cd+Tl mg/Nm ³	0,05 %	As+Cd+Ni+Cr mg/Nm ³	0,1 %
1	0,047	9,40	0,001	2,13	0,004	4,36
2	0,000	0,01	0,000	0	0,000	0,05
3	0,000	0,04	0,000	0,00	0,000	0,00
4	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
middel	0,012	2,36	0,000	0,53	0,001	1,10

*; ikke O₂ korrigeret (se afsnit 2)

Anvendt ELV :

9 metaller : 0,5 mg/Nm³, 11vol% O₂

Cd+Tl : 0,05 mg/Nm³, 11vol% O₂

As+Cd+Ni+Cr : 0,1 mg/Nm³, 11vol% O₂

Det ses af ovenstående, at indholdet i 3. vaskeflaske i middel er mindre end 2,4 % af grænseværdien. Ses bort fra den første måling, hvor støvkoncentrationen har været ekstrem høj (rågas med partikelindhold på ca. 800 mg/Nm³, tør), så er indholdet i 3. vaskeflaske mindre end 0,1% af grænseværdien.

Bilag 2 : Delresultater, Skyl af sonde

Nedenfor er angivet samlede resultater for skylning af sonderør med alm. opsamlingsvæse og efterfølgende skylning med 25% HNO₃.

måling nr	9 metaller		Cd+Tl		As+Cd+Ni+Cr	
	25%/total ops.	25%/total rør	25%/total ops.	25%/total rør	25%/total ops.	25%/total rør
	%	%	%	%	%	%
1	0,6	4,8	0,2	2,6	0,6	4,5
2	5,9	69,1	0,0	NA	0,0	0,0
3	0,9	15,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4	0,7	15,4	0,0	0,0	0,0	0,0
middel	2,0	26,1	0,1	0,9	0,1	1,1

Det fremgår af ovenstående at:

Det gennemsnitlige indhold i skylleresten efter skylning med alm. opsamlingsvæske er mindre end 2,6% af total mængden der er opsamlet i hele sampletrain. 25% HNO₃ kan således rense yderligere 2,6% af total mængden ud af røret efter skyl med opsamlingsvæske. Såfremt der ses bort fra måling 2 hvor alle koncentrationer (rengas) er lave og tæt på detektionsgrænsen, så kan 25% HNO₃ rense yderligere < 1% ud.

Indholdet af skyl med 25% HNO₃ kan rense yderligere 26% ud af røret set i forhold til den totale mængde i røret. Denne procentværdi er dog stærkt påvirket af måling 2, som er bestemt på baggrund af resultater meget tæt på detektionsgrænsen. Ud fra resultatet fra målinger, hvor der er koncentrationer noget over detektionsgrænsen (måling 1) ses, at HNO₃ kan rense yderligere 4,8 % ud af den totale opsamlede mængde på røret.

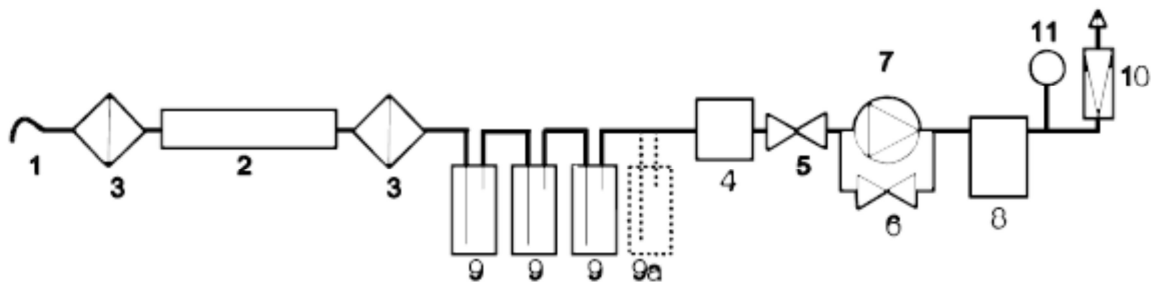
Indholdet i 25% skyl (restskyl) set i forhold til grænseværdierne:

måling nr	9 metaller	Konc /ELV	Cd+Tl	Konc /ELV	As+Cd+Ni+Cr	Konc /ELV
	25% skyl mg/Nm ³	0,5 %	25% skyl mg/Nm ³	0,05 %	25% skyl mg/Nm ³	0,1 %
1	0,092	18,46	0,001	2,37	0,008	7,82
2	0,001	0,14	0,000	0,00	0,000	0,00
3	0,006	1,20	0,000	0,00	0,000	0,00
4	0,005	1,04	0,000	0,00	0,000	0,00
middel	0,026	5,21	0,000	0,59	0,002	1,96

*; ikke O₂ korrigeret (se afsnit 2)

Det ses af ovenstående, at indholdet i 25% HNO₃ skyl i middel er mindre end 25,2 % af grænseværdien. Ses bort fra den første måling, hvor støvkonzentrationen har været ekstrem høj (rågas med partikelindhold på ca. 800 mg/Nm³,tør), så er indholdet i 25% skyllet mindre end 1,2% af grænseværdien.

Det relativt høje indhold i måling 1 kan skylles den store partikelmængde som måske kræver en større mængde skyllevæske. Hvis partikelindholdet i røret er højt, bør der anvendes forøgede mængder skyllevæske (mere end 50 ml).

Bilag 3 : Prøvetagningsopstilling - effektivitet


Figur 2. Eksempel på udstyr, hvor hovedstrømmen ledes gennem vaskeflaskerne.

- 1) Dyse
- 2) Opvarmet sonderør
- 3) Filter (valgfri placering)
- 4) Tørreenhed
- 5) Ventil til regulering af prøvetagningsflow
- 6) By-pass ventil
- 7) Pumpe
- 8) Gasmåler
- 9) Vaskflasker
- 10) Flowmeter
- 11) Tryk og temperaturmåling

Bilag 4 - Rågas målinger

Anlæg	RS									
Dato	23-06-2015									
Periode	08:24-10:07									
Udsuget luftmængde	0,532 Nm ³ ,tør									
O ₂	9 vol%,tør									
		filter	VF_A	VF_B	VF_C	i alt	Sum VF	VF_C *100%/(filter+VF)	C*100%/sum VF	
støv	mg/Nm ³ ,tør	797	-	-	-	797	-	-	-	
Bly (Pb)	µg/Nm ³ ,tør	7,5599	0,0248	0,0244	0,0161	7,6253	0,0653	0,2	24,6	
Chrom (Cr)	µg/Nm ³ ,tør	0,1476	-0,0019	-0,0019	-0,0019	0,1476	0,0000	0,0	0,0	
Kobber (Cu)	µg/Nm ³ ,tør	1,7959	0,0071	0,0065	0,0043	1,8138	0,0179	0,2	23,9	
Mangan (Mn)	µg/Nm ³ ,tør	0,3009	-0,0056	0,0066	0,0115	0,3189	0,0181	3,6	63,5	
Nikkel (Ni)	µg/Nm ³ ,tør	0,0305	0,0035	0,0059	0,0015	0,0414	0,0109	3,7	14,0	
Arsen(As)	µg/Nm ³ ,tør	0,5566	0,0030	0,0027	0,0018	0,5642	0,0075	0,3	23,5	
Antimon(Sb)	µg/Nm ³ ,tør	3,7235	0,0342	0,0201	0,0119	3,7898	0,0662	0,3	17,9	
Cobolt(Co)	µg/Nm ³ ,tør	0,0059	-0,0002	-0,0002	-0,0002	0,0059	0,0000	0,0	0,0	
Vanadium (V)	µg/Nm ³ ,tør	0,0098	0,0008	-0,0006	-0,0006	0,0106	0,0008	0,0	0,0	
Cadmium(Cd)	µg/Nm ³ ,tør	0,4457	0,0015	0,0015	0,0011	0,4497	0,0040	0,2	26,5	
Thallium(Tl)	µg/Nm ³ ,tør	0,0038	-0,0004	-0,0004	-0,0004	0,0038	0,0000	0,0	0,0	
Kviksølv(Hg)	µg/Nm ³ ,tør	0,0010	0,0192	0,0012	0,0004	0,0219	0,0209	2,0	2,1	
Tin(Sn)	µg/Nm ³ ,tør	2,0686	0,0357	0,0171	0,0100	2,1314	0,0628	0,5	15,9	
excl DL resultater		filter			VF_C	filter+VF	sum VF			
9 metaller		14,1307			0,0470	14,3174	0,1867	0,3	25,2	
Cd+Tl		0,4495			0,0011	0,4535	0,0040	0,2	26,5	
As+Cd+Ni+Cr		1,1804			0,0044	1,2029	0,0224	0,4	19,4	
		Skyl	Skyl	Skyl	Skyl	Skyl	Skyl			
		abs opl	total rør	25%/total rør	25%/total rør	25%/total opsamlet	25%/total opsamlet			
			25% excl DL	%						
støv	mg/Nm ³ ,tør	-	-	-	-	-	-			
Bly (Pb)	µg/Nm ³ ,tør	0,8162	0,0211	0,837232	2,5	0,3	9,9			
Chrom (Cr)	µg/Nm ³ ,tør	0,0339	0,0021	0,035994	6,0	1,5	19,6			
Kobber (Cu)	µg/Nm ³ ,tør	0,1899	0,0072	0,197159	3,7	0,4	9,8			
Mangan (Mn)	µg/Nm ³ ,tør	0,1147	0,0096	0,124306	7,7	3,0	28,0			
Nikkel (Ni)	µg/Nm ³ ,tør	0,0061	0,0014	0,007541	18,7	3,4	15,4			
Arsen(As)	µg/Nm ³ ,tør	0,0824	0,0031	0,085453	3,6	0,5	13,2			
Antimon(Sb)	µg/Nm ³ ,tør	0,5604	0,0474	0,607802	7,8	1,3	13,8			
Cobolt(Co)	µg/Nm ³ ,tør	0,0023	0,0004	0,002633	14,3	6,3	30,7			
Vanadium (V)	µg/Nm ³ ,tør	0,0066	-0,0006	0,006582	0,0	0,0	38,4			
Cadmium(Cd)	µg/Nm ³ ,tør	0,0440	0,0012	0,04519	2,6	0,3	9,1			
Thallium(Tl)	µg/Nm ³ ,tør	0,0004	-0,0004	0,000433	0,0	0,0	10,3			
Kviksølv(Hg)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0004	-0,0004	0	0,0	0,0	0,0			
Tin(Sn)	µg/Nm ³ ,tør	0,1486	0,0169	0,165491	10,2	0,8	7,2			
excl DL resultater										
9 metaller		1,8124	0,0923	1,9047	4,8	0,6	11,7			
Cd+Tl		0,0444	0,0012	0,0456	2,6	0,2	9,1			
As+Cd+Ni+Cr		0,1664	0,0078	0,1742	4,5	0,6	12,6			

-: mindre end

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.

Bilag 5 – Rengas målinger

Anlæg	AAP 87									
Dato	26-10-2015									
Periode	10:56-14:08									
Udsuget luftmængde	2,362 Nm3,tør									
O2	8 vol%,tør									
			filter	VF_A	VF_B	VF_C	i alt	Sum VF	VF_C *100%/(filter+VF)	C*100%/sum VF
støv	mg/Nm3,tør	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bly (Pb)	µg/Nm3,tør	0,00043	0,00017	-0,00008	-0,00008	0,00059	0,00017	0,00017	0,0	0,0
Chrom (Cr)	µg/Nm3,tør	0,00052	-0,00042	-0,00042	-0,00042	0,00052	0,00000	0,00000	0,0	0,0
Kobber (Cu)	µg/Nm3,tør	0,00061	-0,00042	-0,00042	-0,00042	0,00061	0,00000	0,00000	0,0	0,0
Mangan (Mn)	µg/Nm3,tør	0,00165	0,00402	0,00140	-0,00127	0,00707	0,00542	0,00542	0,0	0,0
Nikkel (Ni)	µg/Nm3,tør	0,00043	-0,00021	-0,00021	-0,00021	0,00043	0,00000	0,00000	0,0	0,0
Arsen(As)	µg/Nm3,tør	0,00025	-0,00004	-0,00004	0,00005	0,00030	0,00005	0,00005	15,7	100,0
Antimon(Sb)	µg/Nm3,tør	-0,00008	-0,00008	-0,00008	-0,00008	0,00000	0,00000	0,00000	0,0	0,0
Cobolt(Co)	µg/Nm3,tør	0,00011	-0,00004	-0,00004	-0,00004	0,00011	0,00000	0,00000	0,0	0,0
Vanadium (V)	µg/Nm3,tør	0,00085	0,00014	-0,00013	-0,00013	0,00099	0,00014	0,00014	0,0	0,0
Cadmium(Cd)	µg/Nm3,tør	-0,00002	-0,00002	-0,00002	-0,00002	0,00000	0,00000	0,00000	0,0	0,0
Thallium(Tl)	µg/Nm3,tør	-0,00008	-0,00008	-0,00008	-0,00008	0,00000	0,00000	0,00000	0,0	0,0
Kviksølv(Hg)	µg/Nm3,tør	-0,00008	0,00350	0,00294	0,00164	0,00809	0,00809	0,00809	20,3	20,3
Tin(Sn)	µg/Nm3,tør	-0,00021	-0,00021	-0,00021	-0,00021	0,00000	0,00000	0,00000	0,0	0,0
excl DL resultater			filter		VF_C	filter+VF	sum VF			
9 metaller		0,0049			0,000047	0,010626	0,005774		0,4	0,8
Cd+Tl		0,0000			0,000000	0,000000	0,000000		NA	NA
As+Cd+Ni+Cr		0,0012			0,000047	0,001249	0,000047		3,7	100,0
			Skyl	Skyl total rør	Skyl 25%/total rør	skyl 25%/total opsamlet				
			abs opl	25% excl DL	%					
støv	mg/Nm3,tør	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bly (Pb)	µg/Nm3,tør	0,00011	-0,00008	0,00011	0,0	0,0	0,0	0,0	15,7	15,7
Chrom (Cr)	µg/Nm3,tør	-0,00042	-0,00042	0,00000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kobber (Cu)	µg/Nm3,tør	-0,00042	-0,00042	0,00000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Mangan (Mn)	µg/Nm3,tør	-0,00127	-0,00127	0,00000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Nikkel (Ni)	µg/Nm3,tør	-0,00021	-0,00021	0,00000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Arsen(As)	µg/Nm3,tør	0,00006	-0,00004	0,00006	0,0	0,0	0,0	0,0	17,6	17,6
Antimon(Sb)	µg/Nm3,tør	-0,00008	0,00055	0,00055	100,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Cobolt(Co)	µg/Nm3,tør	-0,00004	-0,00004	0,00000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Vanadium (V)	µg/Nm3,tør	0,00013	0,00013	0,00026	49,2	12,8	12,8	12,8	20,7	20,7
Cadmium(Cd)	µg/Nm3,tør	-0,00002	-0,00002	0,00000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Thallium(Tl)	µg/Nm3,tør	-0,00008	-0,00008	0,00000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Kviksølv(Hg)	µg/Nm3,tør	-0,00008	-0,00008	0,00000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Tin(Sn)	µg/Nm3,tør	-0,00021	-0,00021	0,00000	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
excl DL resultater										
9 metaller		0,00030	0,00068	0,00099	69,1	5,9	5,9	5,9	8,5	8,5
Cd+Tl		0,00000	0,00000	0,00000	NA	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
As+Cd+Ni+Cr		0,00006	0,00000	0,00006	0,0	0,0	0,0	0,0	4,8	4,8

-: mindre end

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.

Bilag 6 – Rågas målinger (efter el-filter)

Anlæg	RS 1	rågas efter el-filter							
Dato	02-12-2015								
Periode	09:10-11:11								
Udsuget luftmængde	1,652 Nm ³ ,tør								
O ₂	10 vol%,tør								
		filter	VF_A	VF_B	VF_C	i alt	Sum VF	VF_C *100%/(filter+VF)	C*100%/sum VF
støv	mg/Nm ³ ,tør	29				29	-	-	-
Bly (Pb)	µg/Nm ³ ,tør	0,3469	0,0087	-0,0001	-0,0001	0,3556	0,0087	0,0	0,0
Chrom (Cr)	µg/Nm ³ ,tør	0,0040	-0,0006	-0,0006	-0,0006	0,0040	0,0000	0,0	0,0
Kobber (Cu)	µg/Nm ³ ,tør	0,1120	0,0027	-0,0006	-0,0006	0,1147	0,0027	0,0	0,0
Mangan (Mn)	µg/Nm ³ ,tør	0,0073	-0,0018	0,0031	-0,0018	0,0104	0,0031	0,0	0,0
Nikkel (Ni)	µg/Nm ³ ,tør	0,0007	-0,0003	-0,0003	-0,0003	0,0007	0,0000	0,0	0,0
Arsen(As)	µg/Nm ³ ,tør	0,0032	0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0033	0,0001	0,0	0,0
Antimon(Sb)	µg/Nm ³ ,tør	0,0932	0,0130	0,0004	-0,0001	0,1066	0,0134	0,0	0,0
Cobolt(Co)	µg/Nm ³ ,tør	0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0001	0,0000	0,0	0,0
Vanadium (V)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0002	0,0002	0,0003	0,0002	0,0007	0,0007	27,6	27,6
Cadmium(Cd)	µg/Nm ³ ,tør	0,0073	0,0002	0,0000	0,0000	0,0075	0,0002	0,0	0,0
Thallium(Tl)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0000	0,0000	0,0	0,0
Kviksølv(Hg)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	0,0077	0,0006	0,0002	0,0085	0,0085	2,1	2,1
Tin(Sn)	µg/Nm ³ ,tør	0,0666	0,0007	-0,0003	-0,0003	0,0673	0,0007	0,0	0,0
excl DL resultater		filter			VF_C	filter+VF	sum VF		
9 metaller		0,5673			0,0002	0,5960	0,0287	0,0	0,7
Cd+Tl		0,0073			0,0000	0,0075	0,0002	0,0	0,0
As+Cd+Ni+Cr		0,0152			0,0000	0,0155	0,0003	0,0	0,0
		Skyl	Skyl	total rør	Skyl 25%/total rør	skyl 25%/total opsamlet			
		abs opl	25%	excl DL	%				rør/total opsamlet
støv	mg/Nm ³ ,tør	-	-	-	-	-			-
Bly (Pb)	µg/Nm ³ ,tør	0,0226	0,0003	0,02298	1,5	0,1			6,1
Chrom (Cr)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0006	-0,0006	0	0,0	0,0			0,0
Kobber (Cu)	µg/Nm ³ ,tør	0,0074	-0,0006	0,007446	0,0	0,0			6,1
Mangan (Mn)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0018	-0,0018	0	0,0	0,0			0,0
Nikkel (Ni)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0003	-0,0003	0	0,0	0,0			0,0
Arsen(As)	µg/Nm ³ ,tør	0,0003	-0,0001	0,000266	0,0	0,0			7,4
Antimon(Sb)	µg/Nm ³ ,tør	0,0036	0,0057	0,009262	61,1	5,3			8,0
Cobolt(Co)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	-0,0001	0	0,0	0,0			0,0
Vanadium (V)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0002	-0,0002	0	0,0	0,0			0,0
Cadmium(Cd)	µg/Nm ³ ,tør	0,0006	0,0000	0,000642	0,0	0,0			7,8
Thallium(Tl)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	-0,0001	0	0,0	0,0			0,0
Kviksølv(Hg)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	0,0001	0,000133	100,0	1,6			1,5
Tin(Sn)	µg/Nm ³ ,tør	0,0021	-0,0003	0,002119	0,0	0,0			3,1
excl DL resultater									
9 metaller		0,0340	0,0060	0,0400	15,0	0,9			6,3
Cd+Tl		0,0006	0,0000	0,0006	0,0	0,0			7,8
As+Cd+Ni+Cr		0,0009	0,0000	0,0009	0,0	0,0			5,5

-: mindre end

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.

Bilag 7 – Rågas målinger (efter el-filter)

Anlæg	RS 2	rågas efter el-filter							
Dato	02-12-2015								
Periode	11:30-13:37								
Udsuget luftmængde	1,677 Nm ³ ,tør								
O ₂	10 vol%,tør								
		filter	VF_A	VF_B	VF_C	i alt	Sum VF	VF_C *100%/(filter+VF)	C*100%/sum VF
støv	mg/Nm ³ ,tør	32				32	-	-	-
Bly (Pb)	µg/Nm ³ ,tør	0,3745	0,0064	-0,0001	-0,0001	0,3809	0,0064	0,0	0,0
Chrom (Cr)	µg/Nm ³ ,tør	0,0042	-0,0006	-0,0006	-0,0006	0,0042	0,0000	0,0	0,0
Kobber (Cu)	µg/Nm ³ ,tør	0,1336	0,0019	-0,0006	-0,0006	0,1354	0,0019	0,0	0,0
Mangan (Mn)	µg/Nm ³ ,tør	0,0089	-0,0018	-0,0018	-0,0018	0,0089	0,0000	0,0	0,0
Nikkel (Ni)	µg/Nm ³ ,tør	0,0009	-0,0003	-0,0003	-0,0003	0,0009	0,0000	0,0	0,0
Arsen(As)	µg/Nm ³ ,tør	0,0031	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0031	0,0000	0,0	0,0
Antimon(Sb)	µg/Nm ³ ,tør	0,1151	0,0224	0,0007	-0,0001	0,1382	0,0231	0,0	0,0
Cobolt(Co)	µg/Nm ³ ,tør	0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0001	0,0000	0,0	0,0
Vanadium (V)	µg/Nm ³ ,tør	0,0004	0,0002	0,0002	-0,0002	0,0009	0,0005	0,0	0,0
Cadmium(Cd)	µg/Nm ³ ,tør	0,0102	0,0002	0,0000	0,0000	0,0103	0,0002	0,0	0,0
Thallium(Tl)	µg/Nm ³ ,tør	0,0001	-0,0001	-0,0001	-0,0001	0,0001	0,0000	0,0	0,0
Kviksølv(Hg)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	0,0232	0,0016	0,0004	0,0252	0,0252	1,6	1,6
Tin(Sn)	µg/Nm ³ ,tør	0,0775	-0,0003	-0,0003	0,0012	0,0787	0,0012	1,5	100,0
excl DL resultater		filter			VF_C	filter+VF	sum VF		
9 metaller		0,6409			0,0000	0,6727	0,0319	0,0	0,0
Cd+Tl		0,0103			0,0000	0,0105	0,0002	0,0	0,0
As+Cd+Ni+Cr		0,0185			0,0000	0,0186	0,0002	0,0	0,0
		Skyl	Skyl	Skyl	Skyl	skyl			
		abs opl	total rør	25%/total rør	25%/total rør	opsamlet		rør/total opsamlet	
			25% excl DL	%					
støv	mg/Nm ³ ,tør	-	-	-	-	-		-	
Bly (Pb)	µg/Nm ³ ,tør	0,0187	-0,0001	0,018723	0,0	0,0		4,7	
Chrom (Cr)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0006	-0,0006	0	0,0	0,0		0,0	
Kobber (Cu)	µg/Nm ³ ,tør	0,0061	-0,0006	0,006082	0,0	0,0		4,3	
Mangan (Mn)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0018	-0,0018	0	0,0	0,0		0,0	
Nikkel (Ni)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0003	-0,0003	0	0,0	0,0		0,0	
Arsen(As)	µg/Nm ³ ,tør	0,0003	-0,0001	0,000268	0,0	0,0		7,9	
Antimon(Sb)	µg/Nm ³ ,tør	0,0035	0,0052	0,008658	60,1	3,8		5,9	
Cobolt(Co)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	-0,0001	0	0,0	0,0		0,0	
Vanadium (V)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0002	-0,0002	0	0,0	0,0		0,0	
Cadmium(Cd)	µg/Nm ³ ,tør	0,0005	0,0000	0,00048	0,0	0,0		4,4	
Thallium(Tl)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	-0,0001	0	0,0	0,0		0,0	
Kviksølv(Hg)	µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	-0,0001	0	0,0	0,0		0,0	
Tin(Sn)	µg/Nm ³ ,tør	0,0026	-0,0003	0,002624	0,0	0,0		3,2	
excl DL resultater									
9 metaller		0,0285	0,0052	0,0337	15,4	0,7		4,8	
Cd+Tl		0,0005	0,0000	0,0005	0,0	0,0		4,4	
As+Cd+Ni+Cr		0,0007	0,0000	0,0007	0,0	0,0		3,9	

-: mindre end

Prøvningsresultaterne gælder udelukkende for de(n) undersøgte prøve(r).

Rapporten må ikke gengives, undtagen i sin helhed, uden prøvningslaboratoriets skriftlige godkendelse.

Bilag 8 : Blindværdier

Der er foretaget bestemmelse af blindværdien. I beregningen er anvendt et typisk udsuget volumen på 1 Nm³,tør.

Anlæg	AAP 87		rengas
Dato	26-10-2015		
Periode	10:56-14:08		
Udsuget luftmængde	2,362 Nm ³ ,tør		
O ₂	8 vol%,tør		
			Abs.opl
støv	mg/Nm ³ ,tør	-	
Bly (Pb)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00008	
Chrom (Cr)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00042	
Kobber (Cu)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00042	
Mangan (Mn)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00127	
Nikkel (Ni)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00021	
Arsen(As)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00004	
Antimon(Sb)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00008	
Cobolt(Co)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00004	
Vanadium (V)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00013	
Cadmium(Cd)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00002	
Thallium(Tl)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00008	
Kviksølv(Hg)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00004	
Tin(Sn)	µg/Nm ³ ,tør	-0,00021	
excl DL resultater *		filter	
9 metaller		0,0000	
Cd+Tl		0,0000	
As+Cd+Ni+Cr		0,0000	

*: Detektionsgrænsen for summer kan evt. sættes til den højste detektionsgrænse af de stoffer som indgår i summen.
 -: mindre end

Anlæg		RS		rågas efter el-filter
Dato		02-12-2015		
Periode		Blind		
"Udsuget" luftmængde		1,652	Nm ³ ,tør	
O ₂		10	vol%,tør	
				filter
støv		mg/Nm ³ ,tør	0,1	
Bly (Pb)		µg/Nm ³ ,tør	0,0015	
Chrom (Cr)		µg/Nm ³ ,tør	-0,0006	
Kobber (Cu)		µg/Nm ³ ,tør	-0,0006	
Mangan (Mn)		µg/Nm ³ ,tør	-0,0018	
Nikkel (Ni)		µg/Nm ³ ,tør	-0,0003	
Arsen(As)		µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	
Antimon(Sb)		µg/Nm ³ ,tør	0,0004	
Cobolt(Co)		µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	
Vanadium (V)		µg/Nm ³ ,tør	-0,0002	
Cadmium(Cd)		µg/Nm ³ ,tør	0,0000	
Thallium(Tl)		µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	
Kviksølv(Hg)		µg/Nm ³ ,tør	-0,0001	
Tin(Sn)		µg/Nm ³ ,tør	0,0004	
excl DL resultater			filter	
9 metaller			0,0020	
Cd+Tl *			0,0000	
As+Cd+Ni+Cr *			0,0000	

*: Detektionsgrænsen for summer kan evt. sættes til den højste detektionsgrænse af de stoffer som indgår i summen

-.: .mindre end

Bilag 9 : Svenske resultater for sondeskyl**SIL Rapport 2012:01 – Validering sköljsyra EN 14385**

Nedenstående resultater er middel af 7 deltagende laboratoriers resultater.

Parameter	Opløsning	Enhed	Resultat **	% af total*
Cd+Tl	Abs.	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3, \text{tør}$	0,060	74
Cd+Tl	25% HNO_3	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3, \text{tør}$	0,024	26
9 metaller	Abs.	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3, \text{tør}$	8,049	79
9 metaller	25% HNO_3	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3, \text{tør}$	2,01	21

*: oplyst i rapport. Beregning med de angivne resultater giver en lidt afvigende % sats.

** : værdier under detektionsgrænsen anvendes i beregningen med $0,5 * \text{DL}$ (i danske undersøgelser sættes værdier $< \text{DL}$ til 0).

Skylleteknik

- 1) Efter endt prøvetagning sættes en prop i indløb (hvad med dyse ?)
- 2) Filterskål på indløbssiden anvendes som tragt
- 3) Fyld halvdelen af sonderør med skyllevæske
- 4) Fjern filterskålen og sæt en prop i sonde i filter-ende
- 5) Vend sonden 3 gange
- 6) Overfør skyllevæsken til beholder
- 7) Gentag skylletrin fra pkt 3 til 5 i alt 3 gange.

Med en 1 m sonde bliver der opsamlet i alt ca. 150 ml (dog afh. af indre diameter på glassonde).

(150 ml kan være for meget pga DL vil blive for høj)

Konklusion svensk undersøgelse

- 1) Skulle effektiviteten er ikke kritisk set i forhold til ELV for hverken Cd+Tl eller summen af de 9 metaller.
- 2) Anvendelse af 25% HNO_3 til sondeskyl i henhold til EN14385 kan ikke anbefales da der med anvendelse af alm. opsamlingsvæske kan opnås en tilfredsstillende skylning.

Bilag 10 : Danske rengasmålinger

Analyser metaller gasfase (flaske 1 + 2)															Andre metaller kan beregnes og rapporteres ved at erstatte fx As med Al .	
Indtast analyseresultatet for måleperioden																
As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Co	Zn	V	Fe	Se	Sb	Tl		
< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg		
< 0,122	< 0,122	0,28	< 0,122	1,39	< 0,122	0,289	< 0,17	< 0,122		< 0,122			< 0,122	< 0,122		
< 0,128	< 0,128	< 0,128	< 0,128	1,25	0,24	< 0,128	< 0,179	< 0,128		< 0,128			< 0,128	< 0,128		
< 0,123	< 0,123	0,342	< 0,123	1,83	0,131	< 0,123	0,207	< 0,123		< 0,123			< 0,123	< 0,123		
0,5	0,5	0,5	0,5	0,05	0,5	0,5	0,7	0,5	1	0,5	6	3	0,5	0,5		
0,5	0,5	0,5	0,5	0,05	0,5	0,5	0,7	0,5	1	0,5	6	3	0,5	0,5		

Analyser metaller gasfase (flaske 3 - indtastes kun hvis analyseresultater foreligger)																
Indtast analyseresultatet for måleperioden																
As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Co	Zn	V	Fe	Se	Sb	Tl		
< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg		
< 0,053	< 0,053	0,16	< 0,053		< 0,053	< 0,053	< 0,074	< 0,053		< 0,053			< 0,053	< 0,053		
< 0,049	< 0,049	0,097	< 0,049		< 0,049	< 0,049	0,091	< 0,049		< 0,049			< 0,049	< 0,049		
< 0,058	< 0,058	0,121	< 0,058		< 0,058	< 0,058	< 0,081	< 0,058		< 0,058			< 0,058	< 0,058		
0,5	0,5	0,5	0,5	0,05	0,5	0,5	0,7	0,5	1	0,5	6	3	0,5	0,5		
0,5	0,5	0,5	0,5	0,05	0,5	0,5	0,7	0,5	1	0,5	6	3	0,5	0,5		

Analyser metaller fastfase																
Indtast analyseresultatet for måleperioden																
As	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Co	Zn	V	Fe	Se	Sb	Tl		
< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg	< µg		
< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,025	< 0,5	< 0,5	< 0,7	< 0,5		< 0,5			< 0,5	< 0,5		
< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,025	< 0,5	< 0,5	< 0,7	< 0,5		< 0,5			< 0,5	< 0,5		
< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,025	< 0,5	< 0,5	< 0,7	< 0,5		< 0,5			< 0,5	< 0,5		

Data fra rengasmålinger på slamforbrænding. Resultaterne er tilsvarende på galvaniseringsanlæg, Fluid bed slamforbrænding, kul og halm samt træaffald.

Næsten alle værdier er meget lave og næsten alle resultater er mindre end detektionsgrænserne.

Lave støvindhold giver typisk også lave metalindhold i vaskeflaskerne (filtergennemtrængelige stoffer/partikler).

Udsuget luftmængde:

Metaller og Hg fastfase : 1,8 Nm³,tør

Metaller og Hg gasfase : 0,12 Nm³,tør

Bilag 11. Håndtering af sum af stoffer - herunder stoffer under detektionsgrænsen

Luftvejledningen angiver i kap. 5.2.4.8 følgende

"Hvis emissionsgrænseværdien gælder for summen af flere stoffer, skal man ikke medregne måleresultater, der er under detektionsgrænsen.

Summen af stoffer under detektionsgrænserne skal være mindre end 10% af grænseværdien for summen. Hvis "gasfase" og "partikelfase" analyseres hver for sig, må hver fase betegnes som et enkelt stof, og ovenstående regel gælder stadig.

6 Håndtering af sum af stoffer - herunder stoffer under detektionsgrænsen

Luftvejledningen /9/ angiver i kap. 5.2.4.8 følgende:

"Hvis emissionsgrænseværdien gælder for summen af flere stoffer, skal man ikke medregne måleresultater, der er under detektionsgrænsen".

Der er således ikke tvivl om, hvordan man gør, når virksomheden er reguleret i henhold til Luftvejledningen.

Reference Document on the General Principles of Monitoring /1/ foreskriver ikke, hvordan man skal gøre, men giver eksempler på, hvordan det kan gøres. Derimod stilles der (ligesom i Luftvejledningen /9/) krav til, at detektionsgrænserne skal ligge på under 1/10 af grænseværdien. Dette gælder også for summen af detektionsgrænser, som skal ligge på 1/10 af grænseværdien for summen.

Affaldsforbrændingsanlæg er reguleret efter bekendtgørelse nr. 1451 /15/, hvor det ikke fremgår, hvordan man håndterer summen af værdier under detektionsgrænsen. For metaller på affaldsforbrændingsanlæg skal der summes f.eks. 9 metaller for at overholde en emissionsgrænse. Værdier mindre end detektionsgrænsen bør ikke medregnes i summen, men summen af detektionsgrænser for de pågældende metaller bør være mindre end 10 % af grænseværdien for summen. Hvis alle værdier i en sum er under detektionsgrænsen anbefales det, at angive summen som mindre end (<) den højeste detektionsgrænse som indgår i summen.

Ovenstående regel gælder for alle miljømålinger, hvor der er tale om grænseværdier som sum af stoffer.

Hvis "gasfase" og "partikelfase" analyseres hver for sig, må hver fase betegnes som et enkelt stof, og ovenstående regel gælder stadig.

Bilag 12 : Forslag til DK procedure for eftervisning af absorptionseffektivitet

For eftervisning af absorptionseffektiviteten foreslås følgende procedure:

1 gang hvert femte år, som anført i MEL-08a, identificeres et anlæg/virksomhed med målelige støvkoncentrationer $> 5 \text{ mg/Nm}^3$ samt forventet indhold af tungmetaller med koncentrationer større end detektionsgrænsen målt som sum af de 9 metaller hhv. 2 metaller.

Der foretages normal prøvetagning for tungmetaller med 3 serieforbundne vaskeflasker med absorptionsopløsning iht. MEL 8a.

Udsugningstiden afpasses således, at det forventede indhold af tungmetaller vil være over detektionsgrænsen.

Sidste vaskeflaske analyseres separat og resultaterne behandles iht. MEL-22 vedr. håndtering af koncentrationer under detektionsgrænsen.

Der kontrolleres for sum af 9 metaller, Cd+Tl samt As+Cd+Ni+Cr at indholdet i 3. vaskeflaske er $< 20 \%$ af totalopsamlet i hele sample train (sonderør+filter+ vaskeflasker). Andelen af metal opsamlet i 3. vaskeflaske = $3.VF*/(\text{filter}+\text{sonderør}+1.VF+2.VF+3.VF) * 100\%$.

Resultatet af kontrollen opbevares/arkiveres og udleveres efter ønske fra tilsynsmyndighederne etc.

Såfremt indholdet i 3 vaskeflaske $> 20\%$ af total opsamlet skal man udføre kontrol på de næste 10 målinger for tungmetaller og arkivere resultaterne. Såfremt alle de 10 kontroller opfylder acceptvilkåret kan man gå over til kontrol hvert femte år. Såfremt 1 af de 10 kontroller ikke overholder acceptvilkåret skal man udføre 10 nye kontroller etc.

Bilag 13: Forslag til DK skylleprocedure af sonderør

I nærværende projekt er der anvendt ca. 50 ml skyllevæske. Volumen af skyllevæske er forsøgt holdt på et minimum for at få koncentrationer der er større end detektionsgrænsen.

Med udgangspunkt i den svenske skylleprocedure (bilag 9) og danske erfaringer er nedenfor angivet forslag til DK skylleprocedure:

- 1) Dyse afmonteres og sonderør lukkes med prop i indløbsende (hvis det er muligt at skylle dysen uden risiko for kontaminering kan dette gøres).
- 2) Filterindløbsskål kan anvendes som tragt. 20 ml absorptionsopløsning hældes i sonderør.
- 3) Sonderør lukkes med prop i filter-ende.
- 4) Røret vendes 3 gange således, at hele den indvendige overflade vædes med absorptionsopløsning.
- 5) Skyllevæsken hældes ned til absorptionsopløsningen til 1. vaskeflaske (alternativt samles skyllevæsken i separat beholder og analyseres separat). Ved split flow må væsken ikke hældes sammen med 1. vaskeflaske og skal analyseres separat. På laboratoriet kan man evt. udtage en delprøve af skyllevæsken og sammenhælde den med 1 vaskeflaske. Delprøven skal være samme andel som vaskeflaskernes prøveluftmængde i forhold til total prøveluftmængde gennem filter og sonde.

Skylning af sonderør udføres kun såfremt det vurderes on-site, at der er afsat støv/partikler incl. tungmetaller på den indvendige overflade. Såfremt 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. I MEL-02 vedr. partikler (fodnote 9 side 12) anføres det, at det er tilladt at untlade skylning ved in-stack målinger, hvilket understøtter muligheden for at untlade skylning af dysen. Dette bør også gælde for metaller.

Bilag 14: Referencer

- 1) MEL 8a Bestemmelse af koncentrationer af kviksølv i strømmende gas (manuel opsamling ved hjælp af filter og vaskeflasker). 2014
- 2) MEL22 Kvalitet i emissionsmålinger. 2014
- 3) EN14385: Stationary source emission – Determination of total emission of As, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb and V. 2014
- 4) Validering sköljsyra EN14385. SIL 2012