

## Bestemmelse af koncentrationen af monomere diisocyanater i strømmende gas (2-MP-metoden)

Parametre	HDI, TDI, MDI
Anvendelsesområde	Måling af luftemissioner
Metode	Manuel isokinetisk opsamling på coatet filter, og efterfølgende analyse ved højtryksvæskekromatografi med UV-detektion.
Reference	EPA Conditional Test Method 036 [1].
År	Første udgave 2003

## Indholdsfortegnelse

<b>1. BRUGERVEJLEDNING TIL MILJØMYNDIGHEDER.....</b>	<b>2</b>
<b>2. ANVENDELSESOMRÅDE .....</b>	<b>3</b>
2.1 Isocyanater.....	3
2.2 Måleområde.....	4
2.3 Begrænsninger .....	4
<b>3. PRINCIP .....</b>	<b>5</b>
3.1 Prøvetagning.....	5
3.2 Efterbehandling/transport af filter .....	7
3.3 Analyse .....	7
<b>4. Udstyr .....</b>	<b>8</b>
4.1 Prøvetagning.....	8
4.2 Analyse .....	8
<b>5. PLANLÆGNING.....</b>	<b>9</b>
<b>6. FREMGANGSMÅDE .....</b>	<b>9</b>
6.1 Prøvetagning.....	9
6.2 Analyse .....	10
6.3 Rapportering.....	12
<b>7. KVALITETSSIKRING .....</b>	<b>12</b>
7.1 Prøvetagning.....	12
7.2 Analyse.....	12
<b>8. SIKKERHED .....</b>	<b>13</b>
<b>9. USIKKERHED.....</b>	<b>13</b>
<b>10. RAPPORTERING.....</b>	<b>13</b>
<b>11. MODIFIKATIONER.....</b>	<b>13</b>
<b>12. REFERENCER .....</b>	<b>14</b>
12.1 Supplerende litteratur .....	14

## 1. Brugervejledning til miljømyndigheder

Kapitel 8 i Luftvejledningen [2] indeholder en liste over Miljøstyrelsens anbefalede metoder til måling af luftforurening fra virksomheder (emission). Metodelisten revideres og opdateres af Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften. Den reviderede metodeliste er (kun) tilgængelig [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk). Ud over metodelisten udgiver Referencelaboratoriet endvidere en række metodeblade for udvalgte parametre. Disse metodeblade er i nyeste version tilgængelige på [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk). Metodeliste og metodeblade sendes i høring inden udgivelse og væsentlige ændringer.

**Metodelisten** er beregnet til brug ved miljøgodkendelser og sagsbehandling. Et vilkår bør altid indeholde målemetode samt henvisning til metodeblad, såfremt der er udarbejdet et. Vilkår uden angiven målemetode står juridisk svagt i en eventuel klagesag.

**Metodebladene** 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. For miljømyndighederne har metodebladene kun interesse i det omfang der foreligger en mistanke om at målingerne ikke er udført med tilfredsstillende kvalitet eller hvis der er tvivl om tolkningen af resultater mv. I situationer, hvor målefirmaer eller virksomheder henvender sig til myndigheden med et måleteknisk problem eller problemstilling kan miljømyndigheden have glæde af at læse metodebladet.

Metodebladet for planlægning og rapportering, MEL-01, er aldrig blevet udgivet, men er i stedet indarbejdet som en del af kapitel 8 i Luftvejledningen [2], der indeholder generelle forskrifter vedr. indretning af målested samt adgangsforhold til målestedet. Indretningen af et målested kan være et væsentligt bidrag til et måleresultats troværdighed, og bør være en del af virksomhedens vilkår. Miljømyndighederne bør således ud over de almindelige vilkår, også stille vilkår om målestedets indretning samt adgangsforhold til målestedet.

Vilkår bør i øvrigt indeholde krav til relevant produktion under præstationskontrol samt rapportering af produktionens reelle størrelse/omfang under målingernes gennemførelse. Uden et sådan krav kan præstationskontrol i værste fald være misvisende og ikke nødvendigvis et mål for den reelle emission på andre dage. Et sådant vilkår bør udarbejdes i samarbejde med virksomheden.

Når vilkår indeholder et krav om målemetode samt krav om akkrediteret måling bør der være tillid til at målingen så også er gennemført efter forskrifterne i metodeblad, standard mv. Der kan dog være situationer, hvor miljømyndigheden ønsker at vurdere kvaliteten af målingen eller ønsker at vurdere 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 prøvetagnings system (materiale og temperatur)
- Feltblind

- Varme fugtige gasser (er der taget højde for risiko for kondensation)
- Interferens
- Isokinetisk udsugning (skal ligge mellem 95 % og 115 % af korrekt isokinetisk flow ved alle partikelmålinger)
- Antallet af travers punkter
- Laboratorieblind

Usikkerhed.

Det er krævet i ISO 17025 [3], som laboratorierne akkrediteres efter, at laboratorierne beregner usikkerheden på målingerne<sup>1</sup>. Usikkerheden på målingen angives i rapporten.

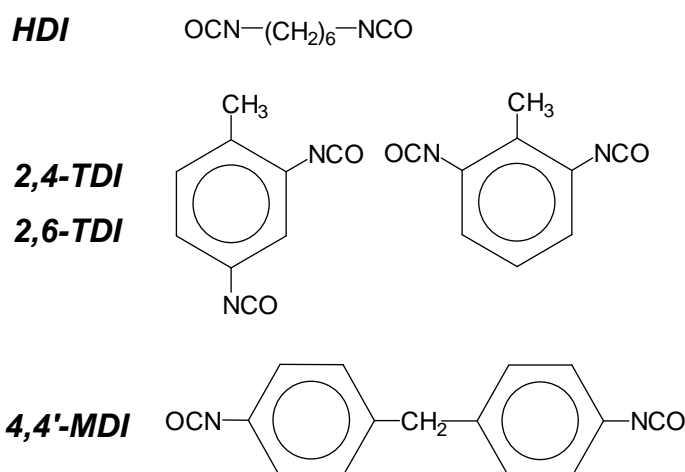
I Luftvejledningen [2] kapitel 5.4.1 er det angivet, at: *Emissionsvilkåret anses for overholdt, når det aritmetiske gennemsnit af alle enkelt-målinger udført ved præstationskontrollen er mindre end eller lig med kravværdien*. Usikkerheden indgår således ikke i vurderingen af en præstationskontrol, og det er op til den enkelte tilsynsmyndighed om den opnåede usikkerhed på målingen er tilfredsstillende.

## 2. Anvendelsesområde

### 2.1 Isocyanater

Dette metodeblad beskriver en målemetode for emissionen af de monomere di-isocyanater HDI, TDI og MDI til luften fra afkast med strømmende gasser (herefter blot kaldet isocyanater).

Med afkast menes skorstene, ventilationsafkast eller kanaler, gennem hvilke der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren i forbindelse med polyurethan-produktionen - f.eks. fremstilling af skumprodukter, ved lakering eller limning etc.



<sup>1</sup> Skal gennemføres i overensstemmelse med GUM [4], det vil sige enten ISO 14956 [5], eller de rapporter på Referencelaboratoriets hjemmeside ([www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk)), der findes om emnet. For visse komponenter er der nyttig information i den standard der beskriver metoden. Målestedets indretning bør indgå i beregningen af usikkerheden.

Polyurethansystemer baseret på TDI<sup>2</sup> og MDI<sup>3</sup> udgør ca. 90% af alle anvendelser. I industrien anvendes normalt præpolymeriserede forbindelser (oligomerer, præpolymerer, etc.) hvor de monomere forbindelser udgør et varierende indhold – typisk fra 0,1-2%.

Blandt HDI baserede systemer (typisk i lakker) ses isocyanaten HDI oftest anvendt som ”trimer” (HDI-biuret eller -isocyanurat) eller evt. ”dimer” (uretidone) for bl.a. at nedsætte flygtigheden. Også disse indeholder et varierende restindhold af HDI monomer (typisk < 1%), men som også kan ændre sig - bl.a. afhængig af temperatur og lagringstid. Copolymerer, som er baseret på flere typer isocyanater (f.eks. TDI og HDI), forekommer også.

Bemærk at isocyanat-baserede hærdesystemer ofte kun er beskrevet ud fra indholdet af "NCO" og udgangsprodukterne. P.g.a. isocyanaternes reaktivitet vil der altid være en række "biprodukter" til stede allerede ved fremstillingen, eller de kan være dannet ved lagring eller brug. F.eks. kan et HDI-isocyanurat baseret system (ud over monomer-HDI) også indeholde HDI-uretidone, HDI-diisocyanurat eller HDI-isocyanurate-uretidone osv. osv.

Metoden kan i princippet anvendes til samtidig måling af disse mange former for modificerede isocyanater og af andre isocyanater og deres modifikationer f.eks. IPDI (isophorondiisocyanat), NDI (1,5-naphtalenediisocyanat) og HMDI (methylene bis-(4-cyclohexylisocyanat)), men metoden er (endnu) ikke valideret dertil.

## 2.2 Måleområde

Typisk ca. 0,2 µg – 1000 µg absolut, svarende til ca. 0,002 til 1 mg/m<sup>3</sup>(n,t) ved et prøvetagningsvolumen på 100 liter.

Måleområdet kan udvides ved at forøge eller forkorte prøvetagningstiden eller ved at fortynde den eksponerede prøve. Det aktuelle måleområde vil endvidere kunne afhænge af det anvendte prøvetagnings- og analyseudstyr.

Bemærk: Den maximale flow (l/min) til de forskellige filterstørrelser må ikke overskrides.

## 2.3 Begrænsninger

Metoden gælder indtil videre kun for monomere diisocyanater som nævnt i afsnit 2.1.

### Prøvetagning:

Isocyanater er reaktive forbindelser, der f.eks. kan reagere med de fleste polære forbindelser, såsom vand, alkoholer, aminer osv. Disse typer forbindelser kan derfor alle interferere ved prøvetagningen, ved reaktion med isocyanaten inden opsamling. Disse reaktioner er dog normalt så langsomme, at de ikke interfererer under selve opsamlingen.

<sup>2</sup> TDI ses oftest som en isomer blanding med 80% 2,4-TDI og 20% 2,6-TDI (80/20 TDI). 65/35 TDI forekommer også. 2,4-TDI alene anvendes kun til specielle formål (elastomerer). 2,6-TDI alene anvendes ikke industrielt.

<sup>3</sup> Normalt anvendes kun 4,4'-MDI. 2,4'-MDI og 2,2'-MDI- anvendes sjældent alene. 4,4'-MDI kan indeholde op til 2% af de to andre isomerer.

Analyse:

Stoffer med tilstrækkelig respons overfor den anvendte detektor kan forstyrre ved den efterfølgende chromatografiske analyse f.eks. aromatiske aminer, f.eks. hvis disse anvendes som katalysator i isocyanat-polyol systemet.

Ved termisk nedbrydning af bl.a. polyurethaner og phenol-formaldehyd bindersystemer, kan der dannes en række lavmolekylære isocyanater (f.eks. methylisocyanat). Denne metode er ikke egnet til bestemmelse heraf (hertil kan p.t. bedst anvendes di-butylamine som derivatiseringsreagens og HPLC/MS til analyse). Se evt. reference [6] og [14].

Metoden er ikke egnet til prøvetagning i evt. vanddampmættede gasser og ved høje temperaturer. I så fald kan der alternativt bruges en opsamling i vaskeflaske med en opløsning af 2-MP-reagenset i toluen.

### 3. Princip

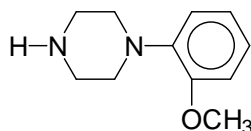
#### 3.1 Prøvetagning

Isokinetisk prøvetagning med et derivatiseringsreagens coatet filter (prøvetagningen skal foregå isokinetisk p.g.a risiko for aerosoldannelse, især ved anvendelse af MDI baserede hærdesystemer).

Prøvegassen tørres inden den passerer pumpe og gasmåler til bestemmelse af det vandfri prøvetagningsvolumen.

Prøvetagningen kan foretages med filtret placeret i kanalen (in-stack) eller evt. udenfor kanalen (out-stack), placeret i temperaturkontrolleret ovn (max. 75 °C), samt opvarmet sonderør.

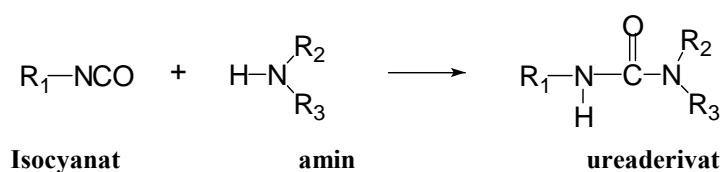
Som derivatiseringsreagens anvendes 2-MP<sup>4</sup> (1-(2-methoxyphenyl)piperazin; MW= 192,3 ; CAS-nr.: 35386-24-4), som er en sekundær amin.



Isocyanaterne reagerer med en amin under dannelse af et stabil ureaderivat efter følgende reaktion

<sup>4</sup> Kaldes også 1,2-MP, MPP, 1-2MPP, MOPIP, MOPP m.m.

Må her ikke forveksles med 2-PP reagenset (1-(2-pyridyl)-piperazine), som også anvendes til måling af isocyanater.

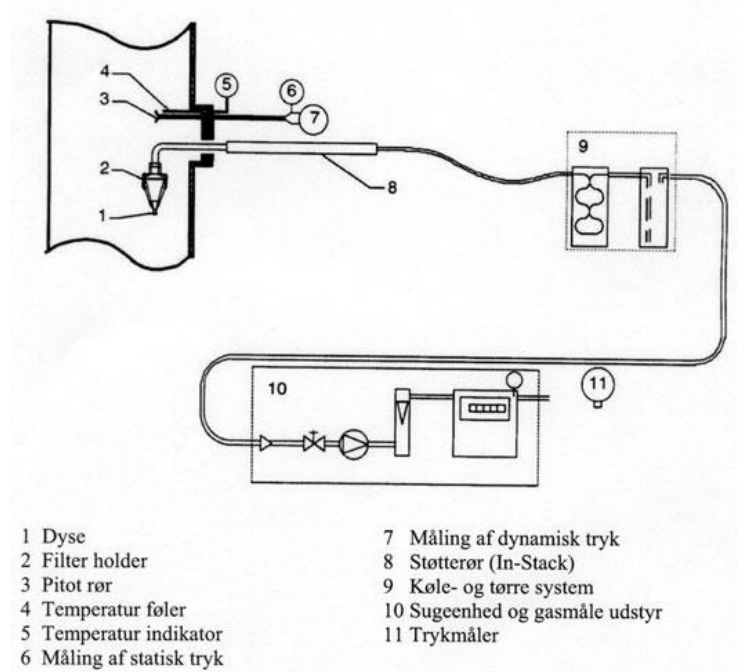


Prøvetagningssystemet skal bestå af materialer, der ikke reagerer kemisk eller fysisk med prøvegassen (fortrinsvis glas eller teflon). Ved risiko for kondensation skal prøvetagningssystemet under målingen være opvarmet til 110°C.

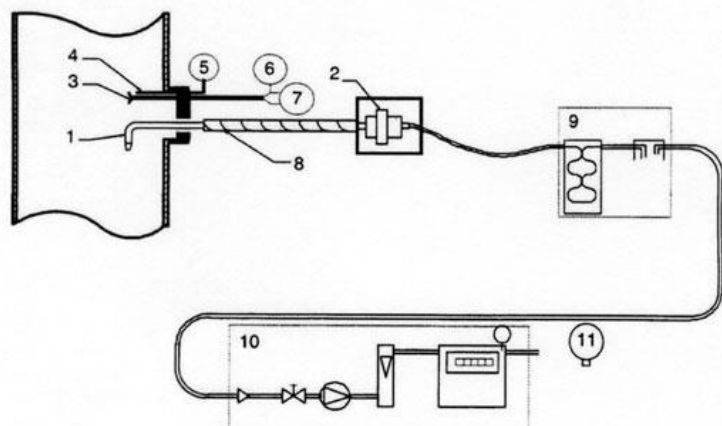
Gasprøven udsuges med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en kalibreret gasmåler samt et termometer til registrering af temperaturen. Den tørre gasmængde bestemmes ved hjælp af den kalibrerede gasmåler, som aflæses før og efter hver prøvetagning.

Skitser af mulige opstillinger: (analog til opsamling af støv – se evt. MEL-02 [7])

Figur 1                      Principskitse for In-Stack måling



Figur 2 Principskitse for Out-Stack måling



- |                          |                                |
|--------------------------|--------------------------------|
| 1 Dyse                   | 7 Måling af dynamisk tryk      |
| 2 Filter holder          | 8 Sonderør (Out-Stack)         |
| 3 Pitot rør              | 9 Køle- og tørre system        |
| 4 Temperatur føler       | 10 Sugeenhed og gasmåle udstyr |
| 5 Temperatur indikator   | 11 Trykmåler                   |
| 6 Måling af statisk tryk |                                |

### 3.2 Efterbehandling/transport af filter

Umiddelbart efter prøvetagning overføres filtret til en prøvebeholder med acetonitril. Hermed sikres at evt. aerosoler opløses/suspenderes, således at alle isocyanater reagerer kvantitativt med derivatiseringsreagenset.

### 3.3 Analyse

Acetonitrilfasen analyseres ved højtryksvæskechromatografi med UV-detektion (HPLC/UV).

Såfremt opsamlingen er sket i opsamlingsvæske (toluen) inddampes denne, og der reopløses i acetonitril før videre analyse (analog til filterekstrakterne).

Isocyanaterne identificeres ud fra retentionstiden. Såfremt laboratoriet råder over en diode-array detektor, kan der til verifikation i tvivlstilfælde supplerende optages et UV-spektrum (sammenlignes med standard).

Koncentrationen af isocyanat bestemmes ud fra toppens areal, og ud fra en kalibreringskurve fremstillet ud fra analyse af standardopløsninger med et kendt indhold af den pågældende isocyanat.

## 4. Udstyr

### 4.1 Prøvetagning

- *Sonderør* i rustfrit stål, glas, teflon el lign. inert materiale, der ikke reagerer kemisk eller fysisk med prøvegassen i passende længde i forhold til kanalen/skorstenens diameter.
- *In-stack* filterholder til coatet filter af glasfiber.
- *Coatet filter*. Fremstilles på følgende måde:

Ca. 1,4 g 2-MP (> 98%) overføres til 50 ml målekolbe, der tilsættes 5 ml diethylphthalat og fyldes op til mærke med acetone. Overfør til en passende petri-skål. Dyb glasfiberfiltre 20-30 sekunder i opløsningen én ad gangen og placer filtret på f.eks. et nikkeltrådsnet til lufttørring (tager adskillige timer) i mørke. Flere filtre kan coats ad gangen ved at anbringe dem samlet i coatningsvæsken 5-10 minutter. Opbevares i køleskab.

Holdbar op til 6 måneder.

Skønnet påsat mængde: 82 mm filtre: 40 mg, 47 mm filtre : 15 mg.

Filtret skal normalt leveres af det laboratorium, der efterfølgende skal udføre analysen.

- *Lufttørrer* – f.eks. en tom vaskeflaske fyldt med tørret silicagel (blågel).
- *Gastæt pumpe* af materiale, der ikke reagerer kemisk eller fysisk med prøvegassen. Pumpen skal være forsynet med reguleringsventil, og kunne levere et tilstrækkelig flow 15- 30 l/min.
- Kalibreret *gasmåler*
- *Manometer* (optionelt)
- *Termometer*
- *Flowmeter*
- *Barometer* til lufttryk registrering

### 4.2 Analyse

- *Højtryksvæskekromatograf* (HPLC) forsynet med UV detektor (242, 254 nm) med dataopsamling
- Reversed phase analytisk *kolonne* af C18-typen
- *Guard kolonne* af samme type (anbefalet)
- *Målekolber, Finnpietter m.m.*
- *2-MP (1-(2-methoxyphenyl)-piperazin)* p.a.
- *Eddikesyreanhydrid* p.a.
- *Eddikesyre* p.a.
- *Ammoniumacetat*, .p.a.
- *Acetonitril*, HPLC-kvalitet
- Sporbare *kalibreringsstandarder* – faste 2-MP derivater eller rene isocyanater (begrænset holdbarhed)



## 5. Planlægning

Planlægning udføres i henhold til kapitel 8 i Luftvejledningen [2].

Proceduren foreskriver isokinetisk prøvetagning.

Inden målingen skal det vurderes/skønnes hvor stor en mængde gas, der er nødvendigt at suge ud, for at den opsamlede mængde er på et niveau som tilgodeser både detektionsgrænsen, samt filterets kapacitet (den øvre grænse for meget det kan opfange).

Kapaciteten er typisk: 82 mm filtre: max. 300 liter - 47 mm filtre: max. 100 liter.

## 6. Fremgangsmåde

### 6.1 Prøvetagning

#### 6.1.1 Forberedelse

1. Lufthastigheden måles i de relevante målepunkter. Desuden måles temperatur, tryk, vandindhold og evt. andre nødvendige parametre (ilt, kuldioxid) til beregning af vægtfylde og hastigheder.
2. Det sikres, at gassen ikke roterer ved målepunkterne, og at der er et stabilt og parallelt flow. Eventuelt anbringes et pitotrør et passende sted i kanalen (evt. på udsugningssonden) til overvågning af luftstrømmen.
3. Dysestørrelsen beregnes og dyse isættes. Flow i de enkelte punkter beregnes. Bemærk max.flow for 82 mm filtre: 12 l/min (0,72 m<sup>3</sup>/h) og max. flow for 47 mm filtre: 4 l/min (0,24 m<sup>3</sup>/h).

#### 6.1.2 Måling

1. Udsugningssonde og opsamlingsmedier klargøres, samles og forbindes med pumpemodules indgang.
2. Lækagekontrol udføres ved at udsugningssonden lukkes så langt fremme i systemet som muligt og pumpen startes. Såfremt prøvetagningssystemet er tæt, vil gasmålerens tæller efter kort tid stå stille. Alternativt kan manometeret benyttes. Når der er opbygget et vacuum på ca. 400 mbar, stoppes pumpen. Såfremt prøvetagningssystemet er tilstrækkelig tæt, vil undertrykket holdes. Maximalt acceptabel stigning i tryk: 20 mbar på 10 sek. Vær forsigtig når blokeringen fjernes igen!
3. Efter aflæsning af tællerværk og tid startes pumpen med åbent bypass. Dette lukkes, indtil flow er korrekt. Med stopur og tællerværk kontrolleres flow.
4. Udsugningen gennemføres i en forud valgt periode - typisk ca. 1 time, og udsugningssonden flyttes under målingen mellem målepunkterne, således at sonden er anbragt i hvert målepunkt i lige lange perioder. Pumpen skal ikke standses ved flytning. Et filter repræsenterer typisk samtlige målepunkter langs en kanaldiameter.
5. Under målingen justeres den udsugede luftmængde, således at udsugningen er isokinetisk (inden for -5% - +10%) i hvert målepunkt. Efter hver justering

aflæses temperatur og tryk ved gasur og kanaltemperatur. Flow i kanal kontrolleres.

6. Efter endt måletid standses pumpen, og tid og tællerværk aflæses.

### 6.1.3 Overførsel og transport af prøver

1. Efter prøvetagning overføres filtret til en prøvebeholder med ca. 10 ml acetonitril. Disse flasker skal være tætte, rene og fremstillet af brunfarvet glas for at undgå lyspåvirkning under transporten til laboratoriet. Evt. indlæg i skruelåget skal være af inert og resistent materiale. Prøveflaskerne mærkes entydigt.
2. Under eller i umiddelbar forlængelse af prøvetagningen udtages en feltblindprøve, idet et ueksponeret coatet filter ligeledes overføres til en prøvebeholder med ca. 10 ml acetonitril
3. Prøveflaskerne opbevares ved max. 25°C, og transporteres til laboratoriet inden for max. 2 døgn efter prøvetagning. Prøverne skal analyseres inden 14 døgn efter prøvetagning. Såfremt prøverne ikke analyseres omgående, skal de opbevares ved max. 5°C på laboratoriet.

## 6.2 Analyse

### 6.2.1 Prøveforberedelser

1. Ekstraktionsvæskerne inddampes til tørhed og reopløses i 2,0 ml acetonitril. Overskud af reagens ”fjernes” ved tilsætning af 1 dråbe eddikesyreanhydrid og behandling med ultralyd i 30 min. Prøverne skal herefter være klare – alternativt filtreres der. En delprøve overføres til brune HPLC-vials.
2. Der medtages laboratorieblind fra samme filterbatch samt en kontrolprøve som behandles som prøver.
3. Stamopløsningen fremstillet efter afsnit 6.2.4 spikes med henholdsvis 50, 100 og 200 µl på et coatet filter, og behandles som prøver.
4. Er indholdet i en prøve større end den højeste standard fortyndes den i acetonitril og reanalyseres.

### 6.2.2 HPLC-analyse

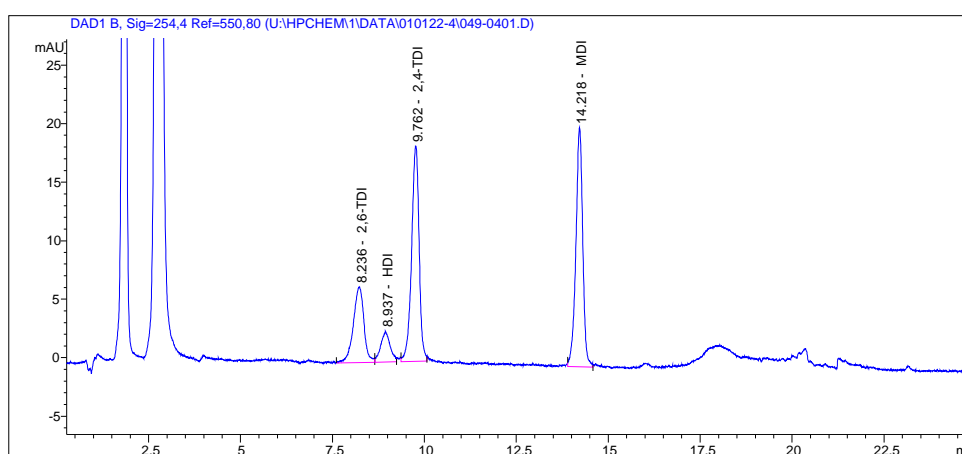
Egnede analytiske betingelser er f.eks.:

Kolonne	RP18
Guardkolonne	RP18
Detektor	UV (evt. med diode-array)
Bølgelængde	242 og 254 nm (til MDI)
Flow	1,0 ml/min
Injektionsvolumen	20 µl
Mobilfase	A: Ammoniumacetatbuffer (7,0 g ammoniumacetat opløses i 1,0 liter dem. vand. pH justeres til 5,4 med eddikesyre) B: Acetonitril

Gradient:

Min	A%	B%
5	40	60
8	50	50
14	60	40
17	60	40
20	100	0
25	100	0
27	40	60

Chromatogrameksempel:



### 6.2.3 Kalibrering

En kalibrering af den samlede metode ud fra en standardatmosfære er mulig, men kræver relativt avancerede gæneringsfaciliteter.

Der anvendes derfor en kalibrering baseret på sporbare eksterne kalibreringsstandarder, fremstillet ud fra rene 2-MP derivater. Disse kan forholdsvis let syntetiseres af laboratoriet selv, men det kan være tidskrævende at dokumentere renheden og sporbarhed.

Der fremstilles en stamopløsning på ca. 100 µg/ml af hver isocyanat i acetonitril (målt som derivatiseret form). Stamopløsningen er holdbar i minimum 3 måneder.

### 6.2.4 Beregninger

Indholdet bestemmes på baggrund af kalibreringskurven. Der korrigeres for laboratorieblindværdier.

$$m = c \times 2 \times F$$

m Isocyanatmængde total i prøve (µg)

- c Koncentration af isocyanat i eksstraktion/opsamlingsvæsken ( $\mu\text{g/ml}$ ).  
2 Slutvolumen af prøven (ml)  
F Korrektion for omregning af ureaderivat til isocyanat:  
TDI: 0,312; MDI: 0,394; HDI: 0,304

Indholdet i gasprøven bestemmes ud fra følgende formel:

$$C = \frac{m}{V \times 1000}$$

- C koncentration af isocyanat i kanal/skorsten ( $\text{mg/m}^3(\text{n,t})$ )  
m Isocyanatmængde total i prøve ( $\mu\text{g}$ )  
V Volumen af den tørrede opsamlede luftmængde i normtilstand ( $\text{m}^3(\text{n,t})$ )

### 6.2.5 Detektionsgrænse

Den analytiske detektionsgrænse skal være bedre end 0,1  $\mu\text{g/ml}$ .  
Bestemmes ved validering af analysemetode på det enkelte laboratorium.

## 6.3 Rapportering

Den målte koncentration af isocyanaterne rapporteres normalt i enheden  $\text{mg/m}^3(\text{n,t})$ , hvilket betyder mg pr.  $\text{m}^3$  tør gas ved  $0^\circ\text{C}$  og 101,3 kPa.

## 7. Kvalitetssikring

### 7.1 Prøvetagning

- Tæthed af prøvetagningssystemet skal kontrolleres umiddelbart før prøvetagning (se afsnit 6.1.2).
- Gasmåler og flowmeter kalibreres regelmæssigt.
- Der udtages altid feltblind umiddelbart efter prøvetagning for at kontrollere evt. kontaminering af filtre under prøvetagning eller transport.

### 7.2 Analyse

- Laboratorieblindprøver medtages for at kontrollere evt. kontaminering under oplagring eller analysen.
- Der udføres dobbeltbestemmelse – dvs. alle prøver analyseres to gange. Afvigelsen imellem dobbeltbestemmelserne bør ikke overstige 10%. Middelværdien anvendes som resultat.
- Standardkurven skal være lineær i hele måleområdet.
- Der skal anvendes kontrolprøver og føres kontrolkort for analysen.
- Der bør regelmæssigt analyseres certificeret referencemateriale for at dokumentere sporbarhed.
- Laboratoriet bør regelmæssigt deltage i præstationsprøvninger.

## 8. Sikkerhed

Acetonitril er brandfarlig, sundhedsskadeligt ved indtagelse, indånding og hudkontakt. Håndteres ekstraktions-væskerne i et trangt lokale uden ventilation, kan der supplerende anvendes en kulfiltermaske.

Alt laboratoriearbejde med acetonitril skal foregå i stinkskab.

## 9. Usikkerhed

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

Usikkerheden er normalt estimeret i et usikkerhedsbudget. Der henvises til DS/EN ISO 14956 [5] for beregninger af usikkerheden ved prøvetagning og analyse.

Usikkerheden på den pågældende målemetode (prøvetagning og analyse) vil normalt andrage ca. 25-30% (95% konfidensniveau).

## 10. Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kap. 8 i Luftvejledningen [2]. I rapporten skal der refereres til dette metodeblad. Væsentlige afvigelser skal angives i rapporten.

## 11. Modifikationer

Dette metodeblad er udarbejdet med udgangspunkt i reference [1], som endnu kun foreligger i et draft. Metoden er dog beskrevet og valideret i en lang række andre publikationer (se afsnit 12.1). I forhold til referencen [1] er der følgende modifikationer:

1. HDI medtages i dette metodeblad.
2. Den i referencen anvendte korrektionsfaktor sættes til 1 for alle isocyanater.
3. Filtre coates, udover derivatiseringsreagenset, også med diethylphthalat for bedre performance [8].
4. Detektionsgrænserne for HDI, TDI og MDI er ansat som identiske.

## 12. Referencer

Visse af nedenstående udvalgte referencer (typisk arbejdsmiljømetoder) benytter også andre derivatiseringsreagenser/metoder end den som er omtalt i dette metodeblad, men disse er på mange måder analoge hertil.

- [1] EPA - Conditional Test Method 036 - Method for measurement of TDI and MDI stack emissions.
- [2] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- [3] DS/EN ISO/IEC 17025: Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriets kompetence.
- [4] DS/ISO/CEN Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). 2000.
- [5] DS/EN ISO 14956. Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty. 1998.
- [6] Robert P. Streicher, Christopher M. Reh, Rosa Key-Schwartz, Paul C. Schlecht, and Mary Ellen Cassinelli ; Determination of airborne isocyanate exposure, NIOSH NMAM 4.ed. pp. 113-149 (1998).
- [7] Miljøstyrelsens anbefalede metoder, metodeblad MEL-02: Bestemmelse af koncentrationen af totalt partikulært materiale i strømmende gas ([www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk)).

### 12.1 Supplerende litteratur

Visse af nedenstående udvalgte referencer (typisk arbejdsmiljømetoder) benytter også andre derivatiseringsreagenser/metoder end den som er omtalt i dette metodeblad, men disse er på mange måder analoge hertil.

- [8] Richard Ode, Bayer Corporation - Alternative Test Method for the Emission Measurements of Isocyanates – Proposal to Validate Alternative Sampling Method (1998)
- [9] ISO 16702:2001 - Workplace air quality — Determination of total isocyanate group in air using 2-(1-methoxyphenyl)-piperazine and liquid chromatography
- [10] NIOSH methods no 5521, 5522

- [11] NIOSH draft method no 5525 (Total Reactive Isocyanate Groups (TRGI) for Aliphatic Isocyanates in Auto Body Repair Shops) (2002)
- [12] OSHA methods no 18 (2,4-TDI og MDI), 42 (TDI, HDI) , 47 (MDI), 54 (MIC), PV2030 (HDI-biuret), PV2034 (IPDI), PV2046 (NDI), PV2092 (HMDI), PV2125 (HDI-isocyanurat). (PV = partially validated).
- [13] HSE laboratories: MDHS no 25/3 (1999).
- [14] D. Karlsson, J. Dahlin, G. Skarping, M. Dalene, Determination af isocyanates, aminoisocyanates and amines in air formed during the thermal degradation af polyurethane, J. Environ. Monit., 2002, 4, 216-222 (2002)