

**Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas**

Parametre	PCDD/F (PCDD/PCDF, dioxiner og furaner) DL-PCB (dioxinlignende PCB (Dioxine Like PCB), WHO-PCB, eller non- og mono-ortho PCB) NDL-PCB (ikke dioxinlignende PCB (Non Dioxine Like PCB) PCB ₆ , DIN-PCB eller Marker-PCB)
Anvendelsesområde	Måling af dioxin op til omkring grænseværdien på 0,1 ng I-TEQ/Nm ³ , DL-PCB omkring 0,01 ng WHO-TEQ _{PCB} /Nm ³ og NDL-PCB omkring 1 µg/Nm ³ i luftemissioner fra virksomheder.
Metode	Manuel opsamling på filter, i kondensat og på en fast adsorbent, med efterfølgende ekstraktion og analyse med GC/MS efter isotopfortyndingsmetoden.
Referencer	EN 1948, del 1., 2., 3. og 4. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af massekoncentrationen af PCDD/PCDF og dioxinlignende PCB /1//2/.
Først udgivet år	PCB: 2002, dioxiner: 2003
Revideret år	PCB: 2003, MEL-15 dioxin og PCB: 2015 Fejl i PCB formler i bilag D rettet den 18-12-2017



Indholdsfortegnelse

1	Indledning	3
2	Brugervejledning til miljømyndigheder	3
3	Anvendelsesområde.....	4
3.1.1	Måleområde	5
3.2	Begrænsninger.....	6
4	Princip	6
4.1	Prøvetagning.....	6
5	Planlægning og gennemførelse af prøvetagning	8
5.1	Forberedelse til prøvetagning	8
5.2	Gennemførelse af måling	8
5.2.1	Felt blindprøve	9
5.2.2	Opbevaring af prøver	10
5.3	Analyse.....	10
6	Beregninger	10
7	Kvalitetssikring	11
7.1	Kvalitetssikring i feltarbejdet	11
7.2	Kvalitetssikring på laboratoriet	12
8	Usikkerhed.....	12
9	Rapportering.....	12
10	Modifikationer	13
11	Referenceliste	14
Bilag A	Krav til filter, adsorbent og opløsningsmidler	15
Bilag B	Analyse	17
Bilag C	Beregning af analyseresultater.....	19
Bilag D	Isotopmærkede standarder	22
Bilag E	Data for dioxiner, furaner, DL-PCB og ND-PCB	23
Bilag F	Langtidsprøvetagning.....	25

1 Indledning

Standarden for måling af dioxin er blevet revideret og udvidet med en del om måling af PCB, så dioxin og PCB kan måles på den samme prøve. På den baggrund er det fundet hensigtsmæssigt at revidere MEL-15 om måling af dioxin og udvide den til også at omfatte måling af PCB, hvorefter MEL-11 om måling af PCB udgår.

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

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

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

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

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

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

2 Brugervejledning til miljømyndigheder

Metodebladet er målrettet til målefirmaer og andre med specialinteresse for målinger og giver information på dansk om, hvordan målingerne skal udføres og hvilke særlige forholdsregler og modifikationer, der kan forekomme efter danske forhold. Formålet er at sikre ensartede måleresultater samt at oplyse om særlige forhold, hvor modifikationer eller andre forholdsregler er påkrævet.

I situationer, hvor målefirmaer eller virksomheder henvender sig til myndigheden med spørgsmål, der vedrører måleteknik, kan miljømyndigheden med fordel referere til metodebladet.

Når vilkår indeholder et krav om målemetode samt krav om akkrediteret måling, bør der være tillid til, at målingen gennemføres efter forskrifterne i metodeblad, standard m.v.

Der kan dog være situationer, hvor miljømyndigheden ønsker at vurdere kvaliteten af målingen. For miljømyndighederne har metodebladene f.eks. interesse ved:

- Mistanke om, at målingerne ikke er udført med tilfredsstillende kvalitet,
- Tvivl om tolkningen af resultater
- Vurdering af om målemetoden rent faktisk er egnet til formålet

Til disse formål kan metodebladet læses af miljømyndigheden specielt med fokus på følgende emner:

- Målestedets indretning
- Dokumentation for produktionsforhold under målingen
- Anvendt prøvetagningssystem (materiale og temperatur)
- Feltblind
- Varme gasser med højt vandindhold (er der taget højde for risiko for kondensation)
- Interferens
- Isokinetisk udsugning (skal ligge mellem 95 % og 115 % af korrekt isokinetisk flow ved alle partikel-målinger)
- Antallet af traverspunkter
- Laboratorieblind

Der henvises endvidere til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /5/.

3 Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af emissioner af dioxiner og PCB 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.

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

Dioxiner dækker over de 17 dioxiner og furaner, som har Internationale TEF faktorer (I-TEF), og som skal måles i forhold til grænseværdien angivet i EU direktivet om forbrænding af affald og i Miljøstyrelsens Luftvejledning /6/.

DL-PCB er 12 PCB'er, som WHO sammen med de 17 dioxiner har fastsat TEF faktorer for (WHO-TEF), og som WHO grænseværdierne for foderstoffer og fødevarer gælder for. WHO-TEF faktorerne for 14 af de 17 dioxiner og furaner svarer til I-TEF faktorerne, mens der er små afvigelser for en dioxin og tre furaner (se faktorerne i Bilag E).

NDL-PCB bestemmes som de seks PCB med nummer 28, 52, 101, 138, 153 og 180. I nogle sammenhænge medtages også PCB nr. 118, som betegnes PCB₇. PCB nr. 118 indgår også i DL-PCB, og findes normalt i meget lavere koncentration end de øvrige 6, men blev sidst i 90'erne fundet i relativt høje koncentrationer i dyrefoder i Belgien, som var blevet forurenede med PCB-holdig olie.

I følge den tyske LAGA Merkblatt 8376 om måling af PCB i olie fra 1995 /4/, ganges summen af NDL-PCB congener med en faktor 5 for at få den totale mængde PCB. Dette anvendes normalt i Tyskland og flere andre lande og er også indført i Danmark ved måling af PCB i indeklima og i affald. Faktoren anvendes dog ikke for emissionsmålinger i forhold til emissionsgrænseværdien i Luftvejledningen/6/ på 0,1 µg/m³.

MEL-15

Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas

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

Standarden er som udgangspunkt tilpasset en måletid på 6 - 8 timer, som er kravet til anlæg, der forbrænder affald i IE Direktivet, og derfor er prøvetagningsvolumenet op til 10 m³. Der er dog ingen tekniske hindringer for at udføre pålidelige målinger over kortere tid, f.eks. 1 time.

Målemetoden kan også anvendes til andre mikroforureninger og POP stoffer, som dels kan opsamles på det samme prøvetagningsudstyr, og for hvilke der findes isotopmærkede standardopløsninger. F.eks. HCB (HexaChloroBenzene), hvor en fremgangsmåde er beskrevet i Annex G i standarden /2/. Visse andre stoffer kan med små modifikationer analyseres på samme prøve som dioxin og PCB, og nogle laboratorier kan gøre det akkrediteret, fordi de har en procedure og akkreditering for den kombinerede analyse. F.eks. er analyse af PAH på den samme prøve både mulig og realistisk, fordi der er en vis efterspørgsel på den kombination.

3.1.1 Måleområde

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

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

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

Detektionsgrænsen for NDL-PCB er normalt noget højere end for dioxin og DL-PCB. Da NDL-PCB normalt findes i langt højere koncentration, er dette dog ikke et problem.

Detektionsgrænsen i en konkret måling må ifølge Luftvejledningen/6/ maksimalt være 10 % af den aktuelle grænselværdi, hvilket rigeligt overholdes for dioxin og NDL-PCB, også ved en kortere måletid på f.eks. en time. Da der ikke er nogen emissionsgrænselværdi for DL-PCB, kan det ikke vurderes, om kravet opfyldes.

3.2 Begrænsninger

Udstyret til prøvetagning er normalt relativt stort, hvilket medfører, at der skal være gode adgangs- og pladsforhold, især i sigtelinjen fra måleporten. Idet gassens vanddampindhold udkondenseres under prøvetagningen, er det for de fleste prøvetagningsudstyr begrænset, hvor meget sigtelinjen fra måleporten kan afvige fra vandret position.

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

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

4 Princip

En delgasstrøm udsuges isokinetisk fra kanalen i et opsamlingsystem, hvor dioxiner, furaner og PCB opsamles på et filter, i et kondensat og i en fast adsorbent, og de tre fraktioner udgør sammen med et efterfølgende skyl af de gasberørte dele med acetone og toluen prøven, som ekstraheres med toluen og oprenses med søjlekromatografi og analyseres ved hjælp af gaskromatografi med massespektroskopisk detektion (GC/MS) efter isotopfortyndingsmetoden.

4.1 Prøvetagning

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

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

I Danmark anvendes traditionelt filter/køle metoden til opsamling af dioxiner, furaner og PCB og derfor tager de efterfølgende beskrivelser udgangspunkt i at denne metode anvendes. Der er dog ikke noget til hinder for at anvende de to andre metoder, men så man skal være opmærksom på, at beskrivelsen af prøvetagning og udstyr vil afvige fra det her beskrevne.

Generelle krav til alle metoderne er:

- Prøvetagningen skal foretages isokinetisk i et antal målepunkter i måletværsnittet, som angivet i kapitel 8 i Luftvejledningen /6/.
- Før hver måling skal der foretages en lækagetest af det samlede udstyr.
- Før målingen skal udstyret renses med acetone og derefter med toluen.
- Efter målingen renses udstyret igen med acetone og derefter med toluen.
- De opsamlede prøver skal opbevares mørkt og køligt.

MEL-15

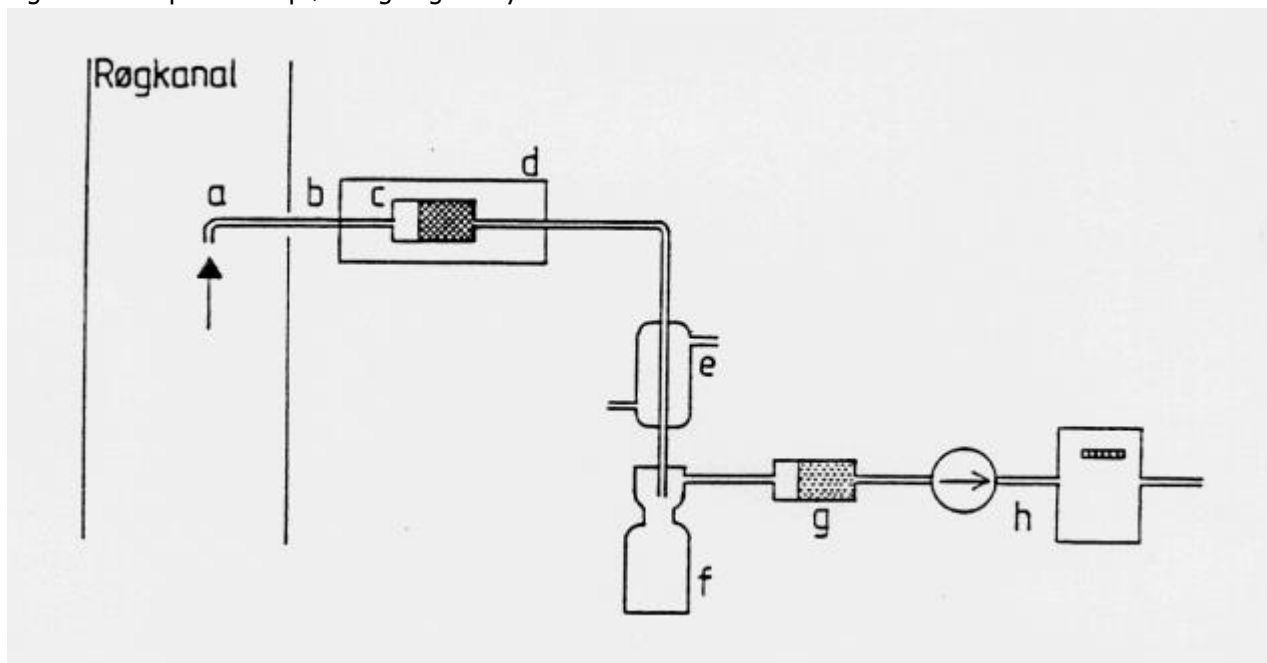
Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas

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

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

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

Figur 1. Principskitse af prøvetagningsudstyr



a: Dyse

b: Sonderør

c: Filter

d: Opvarmet filterhus

e: Køling til <20 °C

f: Kondensatbeholder

g: Adsorbent, XAD eller PU skum

h: Pumpe og gasmåler

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

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

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

4.2 Analyse

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

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

5 Planlægning og gennemførelse af prøvetagning

Se MEL-22 Kvalitet i emissionsmåling /5/.

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

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

5.1 Forberedelse til prøvetagning

Inden prøvetagningen skal filteret og/eller adsorbenten være tilsat en prøvetagningsstandard med tre isotopmærkede dioxin/furaner, hvis der skal måles dioxiner og furaner og/eller tre isotopmærkede DL-PCB'er, hvis der skal måles DL-PCB. De isotopmærkede standarder er vist Bilag D.

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

Det er normalt analyselaboratoriet, der leverer filtre og adsorbent, som er påført prøvetagningsstandarderne, fordi de både skal stå inde for deres renhed og de skal kende den nøjagtige mængde og sammensætning af den påførte prøvetagningsstandard for at kunne udføre analyse og koncentrationsbestemmelse korrekt.

Der anvendes ikke nogen prøvetagningsstandard ved måling af ND-PCB.

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

5.2 Gennemførelse af måling

Prøvetagningen gennemføres efter nedenstående procedure:

- Udstyret skylles - først med mindst 2 x 50 ml acetone og dernæst med mindst 2 x 50 ml toluen. Skyllevæsken opsamles i samme flaske og gemmes, så det eventuelt kan analyseres, hvis der er mistanke om, at udstyret har været kontamineret, f.eks. hvis grænseværdien overskrides.

MEL-15

Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas

- Prøvetagningsudstyret samles, og slangeforbindelser mellem målested via tørretårn til pumpeenhed samt kølevandsforsyning og vandafløb trækkes. Glasslib samles uden brug af laboratoriefedt og forsynes med klemmer.
- Filter og adsorbent monteres, og opvarmningen startes.
- Der foretages lækagetest:
 - Anbefalet procedure fra standarden: Sonden lukkes (evt. med en glasprop), og pumpen startes. Undertrykket på sugesiden af pumpen øges til det maksimalt forventede under målingen. Flowet gennem pumpen må i denne situation ikke overstige 5 % af det beregnede flow under prøvetagningen. Alternativt skal et undertryk på ca. 300 mbar kunne holdes i ca. 10 sekunder, efter at pumpen er standset.
 - Se endvidere alternative lækagetest i MEL-22 /5/.
- Inden hver måling gennemføres en måling af hastigheden i hvert målepunkt i kanaltværsnittet, så prøven kan udsuges isokinetisk i lige lange tidsperioder i hvert punkt¹. Antal og placering af målepunkterne fastsættes efter principperne i MEL-22 /5/. Der vælges en dysestørrelse, således at der maksimalt suges 20 liter/minut i hvert punkt, og dysen monteres.
- Når filteret har nået driftstemperaturen (højest 125°C men over gassens vanddugpunktstemperatur), og kølingen er startet, kan udstyret monteres i røggaskanalen.
- Umiddelbart før prøven startes, samt umiddelbart efter den er afsluttet, aflæses gasmålerens visning, og tidspunkterne noteres.
- Før og efter prøvetagningen måles volumenstrømmen og temperaturen i røggaskanalen.
- Under målingen registreres temperaturen i gasmåleren, prøvegasflowet, samt iltkoncentrationen i røggaskanalen.
- En kontinuert måling af O₂ koncentrationen i den udsugede røggas efter prøvetagningsudstyret kan anvendes til kontrol og dokumentation af udstyrets tæthed, ved at sammenligne målingen med den, der normalt foretages direkte i røggassen.
- Røggassens vandindhold bestemmes ud fra vejning af kondensatet og vægtforøgelsen i tørreenheden samt udsuget luftmængde.
- Efter prøvetagningen fjernes prøvetagningsudstyret fra kanalen, opvarmningen slukkes og kølevandet lukkes.
- Når udstyret er kølet af, afmonteres filter, kondensat og adsorbent, og enhederne forsegles forsvarligt. Udstyret skylles, først med mindst 2 x 50 ml acetone og dernæst med mindst 2 x 50 ml toluen. Skyllévæsken opsamles og analyseres sammen med de andre prøvedele.

5.2.1 Felt blindprøve

Udtagning af en felt blindprøve udføres som starten af en almindelig måling, med montering og skyl, men uden at prøvetagningsudstyret monteres i kanalen, og uden at der suges gas igennem. Herefter demonteres og skylles udstyret igen med acetone og toluen ligesom inden målingen, og denne skyllevæske analyseres

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

sammen med filteret og adsorbenten. Da blindprøven hovedsageligt svarer til en blindprøve på filter og adsorbent, så anser Referencelaboratoriet det for acceptabelt, at der som blindprøve anvendes den seneste af en årlig analyse af et tilfældigt sæt filter og adsorbent. Der skal således ikke udtages og gemmes en blindprøve ved hver prøvetagning.

5.2.2 Opbevaring af prøver

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

5.3 Analyse

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

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

6 Beregninger

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

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

Hvor:

C_T er koncentrationen af dioxiner i enheden ng I-TEQ/m³(n,t) eller dioxiner og/eller DL-PCB i enheden ng WHO-TEQ/m³(n,t), ved referencetilstanden (11% O₂ for affaldsforbrændingsanlæg).

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

TEF_i er toksisitetsfaktoren (I-TEF eller WHO-TEF) for kongener i i følge den Internationale liste (I-TEF) eller WHO (WHO-TEF).

V_{nr} er prøvevolumenet ved normaltilstanden (tør røggas ved 101,3 kPa og 0°C) og referencetilstanden (11 % O₂ for affaldsforbrændingsanlæg).

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

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

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

MEL-15

Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas

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

Hvor:

C_T er den samlede koncentration af PCB pr. m³ ved normal- og referencetilstanden.

C_i er massen af PCB congener i i prøven bestemt ved analysen.

V_{nr} er prøvevolumenet ved normaltilstanden (tør røggas ved 101,3 kPa og 0°C) og referencetilstanden (X % O₂).

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

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

Beregning af prøvetagningsvolumenet ved standardbetingelserne

Prøvetagningsvolumenet ved standardbetingelserne og referenceiltprocenten beregnes efter formel 3.

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

Hvor:

V_{nr} er prøvevolumenet ved standard- og referencebetingelser

V_{meter} er målt prøvevolumenet.

T_n er standardtemperaturer (273,15 K).

T_{meter} er prøvegassens temperatur i gasmåler.

P_{atmos} er barometertryk.

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

P_{H_2O} er vanddamps partialtryk.

P_n er standardtrykket (101,325 kPa).

$O_{2\text{målt}}$ er O₂ koncentration i prøvegassen.

$O_{2\text{ref}}$ er referenceiltprocenten (11 % O₂).

7 Kvalitetssikring

7.1 Kvalitetssikring i feltarbejdet

Der skal udføres lækagetest af prøvetagningsudstyret (se afsnit 5.2).

MEL-15

Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas

Sammen med hvert sæt emissionsprøver udtages og analyseres en feltblindprøve (se afsnit 5.2.1). Blindprøven skal så vidt muligt behandles som de øvrige prøver, dvs. montering i prøvetagningsudstyret, opvarmning af filteret og efterfølgende skyl af glasudstyret men uden at suge røggas gennem udstyret. Resultaterne korrigeres ikke for blind, men analyseresultatet af feltblindprøven skal anføres i rapporten.

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

7.2 Kvalitetssikring på laboratoriet

Der bør regelmæssigt analyseres referencematerialer for at dokumentere sporbarhed.

Laboratoriet bør regelmæssigt deltage i relevante præstationsprøvninger.

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

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

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

Kalibreringsstandarder skal analyseres både før og efter prøverne.

8 Usikkerhed

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

Usikkerheden estimeres i henhold til MEL-22 /5/

9 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kapitel 8 i Luftvejledningen /6/ og i ISO 17025 /7/.

I analyserapporten vil følgende normalt være angivet:

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

Ifølge standarden skal begge sum-resultater opgives i målerapporten, men i følge Luftvejledningens kap. 5.2.4.8 /6/ og MEL-22 /5/, så skal værdien for komponenter mindre end detektionsgrænsen ikke medregnes

i summen ved sammenligning med grænseværdien. I forhold til de danske regler for overholdelse af grænseværdien er det således tilstrækkeligt at opgive summen uden kongenerer mindre end detektionsgrænsen i målerapporten.

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

I følge standarden skal den originale analyserapport, med detaljerede analyseresultater og genfindingsprocenter være vedlagt målerapporten, men Referencelaboratoriet anses det for tilstrækkeligt at opgive resultaterne i rapporten samt oplyse, hvis genfindingerne er udenfor for grænserne².

10 Modifikationer

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

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

1. Lækagetest. Standardens anbefalede lækagetest er angivet, men der henvises også til alternative lækagetest beskrevet i MEL-22 /5/.
2. Traversering i kanalen under prøvetagningen.
Hvis anlægget er forsynet med en effektiv filtrering, så partikkelkoncentrationen er meget lav (f.eks. under 1 mg/m³), kan det antages, at der udelukkende er små partikler til stede, som fordeler sig jævnt over tværsnitsarealet. Referencelaboratoriet anbefaler i denne situation at, at prøvetagningen kan foretages i ét punkt i kanalen.
3. Blindprøve.
Referencelaboratoriet anser det for acceptabelt, at der som blindprøve anvendes den seneste af en årlig analyse af et sæt filter og adsorbent.
4. Krav til genfindinger.
Referencelaboratoriet anbefaler, at prøven ikke nødvendigvis skal kasseres, hvis genfindingerne er for lave, og resultatet (efter korrektion for genfindingsprocent) samtidig er under den grænseværdi, der skal dokumenteres overholdt (f.eks. <50 %). Referencelaboratoriet anser det i denne situation for dokumenteret, at grænseværdien er overholdt. Se uddybning i Bilag C).
5. Rapportering.
I følge standarden skal den originale analyserapport, med detaljerede analyseresultater og genfindingsprocenter være vedlagt målerapporten, men Referencelaboratoriet anses det for tilstrækkeligt at opgive resultaterne i rapporten, samt oplyse hvis genfindingerne er udenfor for grænserne³.

² Målefirmaet skal i henhold til deres akkreditering opbevare analyserapporten i mindst 5 år. Rapporten kan udleveres på forlangende.

³ Målefirmaet skal i henhold til deres akkreditering opbevare analyserapporten i mindst 5 år. Rapporten kan udleveres på forlangende.

11 Referenceliste

- /1/ European Standard EN 1948:2006. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af massekoncentrationen af PCDD/PCDF og dioxinlignende PCB.
Del 1. Prøvetagning af PCDD/PCDF.
Del 2. Ekstrakt og udrensning af PCDD/PCDF.
Del 3. Identifikation og kvantifikation af PCDD/PCDF.
- /2/ European Standard EN 1948-4:2010. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af massekoncentrationen af PCDD/PCDF og dioxinlignende PCB.
Del 4. Prøvetagning og analyse af dioxinlignende PCB.
- /3/ Forslag til European Standard DS/CEN/TS 1948-5:2015. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af massekoncentrationen af PCDD/PCDF og dioxinlignende PCB.
Del 5: Langtidsprøvetagning af PCDD/PCDF og PCB.
- /4/ LAGA Merkblatt 8376: Reinigung und Entsorgung von Transformatoren mit PCB-haltiger oder PCB-kontaminerter mineralöhlhaltiger oder synthetischer Isolierflüssigkeit. Stand Mai 1995 Hsrg: Ländarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) MuA Lfg 6/98.
- /5/ MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger (www.ref-lab.dk).
- /6/ Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- /7/ DS/EN ISO/IEC 17025:2005. Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence.

Supplerende litteratur:

- /8/ ISO/DIS 11338-1:2003. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af gas- og polycykliske aromatiske partikelfasekulbrinter – Del 1: Prøvetagning
- /9/ ISO/DIS 11338-2:2003. Emissioner fra stationære kilder – Bestemmelse af polycykliske aromatiske gas- og partikelfase-kulbrinter – Del 1: Forberedelse af prøver, oprensning og bestemmelse.
- /10/ DIN 51527 Part 1. Testing of petroleum products - Determination of polychlorinated biphenyls (PCB).
- /11/ VDI 2464 Blatt 1 Ambient air measurement - Indoor air measurement - Measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) - GC/MS method for PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180
- /12/ VDI 2464 Blatt 2 Ambient air measurement - Indoor air measurement - Measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) - HR-GC/HR-MS method for coplanar PCBs
- /13/ SINTEF. Nordic Guideline for Chemical Analysis of Contaminated Soil Samples.
- /14/ NORDTEST-prosjekt 1143-93. SINTEF Oslo. Januar 1996.

Bilag A Krav til filter, adsorbent og opløsningsmidler**Filter**

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

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

Adsorbent

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

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

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

XAD-2

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

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

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

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

PU skum

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

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

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

MEL-15**Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas**

Det rensede PU skum opbevares løst, dvs. uden at de klemmes sammen, i brune glasflasker med tætslutende skruelåg.

Opløsningsmidler og andre kemikalier

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

Bilag B Analyse

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

Tilsætning af ekstraktionsstandard

Første del af prøveforberedelsen er tilsætning af ekstraktionsstandard, som er angivet i Bilag D. Den skal fordeles på de prøvedele (filter, adsorbent og kondensat) som vides at indeholde mere end 20 % af den samlede prøve. Hvis en prøvedel vides at indeholde mere end 75 % af den totale I-TEQ, kan hele ekstraktionsstandard tilsættes den del. I praksis er dette krav vanskeligt at leve op til, da det i princippet forudsætter, at hver delprøve først analyseres, for at ekstraktionsstandard kan fordeles på prøvedele. Ekstraktionsstandard fordeles derfor efter den erfaringsmæssige fordeling af de opsamlede dioxiner på prøvedele. Normalt vil de opsamlede dioxiner hovedsagelig findes på filteret og XAD'en ved anvendelse af kølesonde-metoden, og derfor anbefales det at fordele ekstraktionsstandard ligeligt på disse to prøvedele.

Syreoplukning

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

Ekstraktion af filtre og adsorbent

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

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

Eksempel på ekstraktion af kondensat

Kondensatet overføres til en skilletragt. Prøveflasken skylles med opløsningsmidlet, som overføres til skilletragten. Ekstraheres derefter med den mængde toluen, der fremgår af Tabel 1 ved rystning i 3 minutter. Lad væskerne skille og separer de to faser. Udrystningen gentages 4 gange, og vandindholdet i ekstraktet fjernes med natriumsulfat.

Tabel 1 Forhold mellem toluen og kondensat ved ekstraktionen

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

Opkoncentrering

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

MEL-15

Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas

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

Oprensning af prøven

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

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

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

Kalibreringsstandard

Efter oprensningen inddampes prøven til omkring 100 µl og overføres til en vial. Kalibreringsstandard, som er angivet i Bilag D, tilsættes kvantitativt, og vialen henstår ved rumtemperatur, indtil volumen er reduceret til 25 µl ved fordampning af opløsningsmidlet. Prøven er derefter klar til analyse.

Analyse

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

Kalibrering af GC/MS

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

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

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

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

Bilag C Beregning af analyseresultater

Den relative respons faktor for congener i defineres og beregnes efter formel 4.

$$rrf_i = \frac{A_{i12C}}{A_{i13C}} \cdot \frac{Q_{i13C}}{Q_{i12C}} \quad (4)$$

Hvor:

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

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

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

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

Kvantificering af prøven

Massen af congener i i prøven beregnes efter formel 5:

$$Q_{i12C} = \frac{Q_{i13C}}{rrf_i} \cdot \frac{A_{i12C}}{A_{i13C}} \quad (5)$$

Hvor:

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

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

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

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

Beregning af genfindingsprocenter for ekstraktionsstandarderne

Genfindingsprocenten for ekstraktionsstandarderne, som er vist i Bilag D, beregnes efter formel 6.

$$R_{i e} = \frac{100}{Q_{i e}} \cdot \frac{Q_{i s y}}{r r f_i} \cdot \frac{A_{i e}}{A_{i s y}} \quad (6)$$

Hvor:

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

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

$Q_{i s y}$ er massen af den isotopmærkede GC kalibreringsstandard-congener i , der er tilsat prøven.

$\frac{A_{i e}}{A_{i s y}}$ er responsforholdet mellem den isotopmærkede ekstraktionsstandard-congeneren i , og den relevante isotopmærkede GC kalibreringsstandard-congener i (fra GC/MS responsen).

$r r f_i$ er den relative responsfaktor for isotopmærkede ekstraktionsstandard-congener i , i forhold til den isotopmærkede GC kalibreringsstandard-congener i (fra kalibreringskurven).

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

Beregning af genfindingsprocenter for prøvetagningsstandarderne.

Genfindingsprocenten for prøvetagningsstandarderne, som er vist i Bilag D beregnes efter formel 7.

$$R_{i f s} = \frac{100}{Q_{i f s}} \cdot \frac{Q_{i e}}{r r f_i} \cdot \frac{A_{i f s}}{A_{i e}} \quad (7)$$

Hvor:

$R_{i f s}$ er genfindingsprocenten for den isotopmærkede prøvetagnings standard-congener i , der er tilsat prøven.

$Q_{i f s}$ er massen af den isotopmærkede prøvetagnings standard-congener i , der er tilsat prøven.

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

$\frac{A_{i f s}}{A_{i e}}$ er responsforholdet mellem den isotopmærkede prøvetagnings standard-congeneren i , og den relevante isotopmærkede ekstraktionsstandard-congener i (fra GC/MS responsen).

$r r f_i$ er den relative responsfaktor for den isotopmærkede prøvetagnings standard-congener i , i forhold til den isotopmærkede ekstraktionsstandard-congener i (fra kalibreringskurven).

Krav til genfindinger

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

MEL-15

Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas

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

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

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

MEL-15

Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas

Bilag D Isotopmærkede standarder

Isotopmærkede dioxin og furan standarder og anvendte mængder

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

Isotopmærkede PCB standarder og anvendte mængder

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

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

Bilag E Data for dioxiner, furaner, DL-PCB og ND-L-PCB
Tabel 2 Data for dioxiner og furaner

CAS nr.	Congener	Formel	Chlor atomer antal	Mol- vægt g/mol	Smelte- punkt °C	Koge- Punkt °C	I-TEF faktor	WHO- TEF Factor
Dioxiner								
1746-01-6	2.3.7.8-Tetra-CDD	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O ₂	4	322	305 – 306	446,5	1	1
40321-76-4	1.2.3.7.8-Penta-CDD	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O ₂	5	356,4	240 – 241	—	0,5	1
39227-28-6	1.2.3.4.7.8-Hexa-CDD	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O ₂	6	390,9	273 – 275	—	0,1	0,1
57653-85-7	1.2.3.6.7.8-Hexa-CDD				243 – 244	—	0,1	0,1
19408-74-3	1.2.3.7.8.9-Hexa-CDD				238 – 240	—	0,1	0,1
35822-46-9	1.2.3.4.6.7.8-Hepta-CDD	C ₁₂ H ₁ Cl ₇ O ₂	7	425,3	265	507,2	0,01	0,01
3268-87-9	OCDD	C ₁₂ Cl ₈ O ₂	8	459,8	330 – 332	485 – 510	0,001	0,0003
Furaner								
51207-31-9	2.3.7.8-Tetra-CDF	C ₁₂ H ₄ Cl ₄ O	4	306			0,1	0,1
57117-41-6	1.2.3.7.8-Penta-CDF	C ₁₂ H ₃ Cl ₅ O	5	340			0,05	0,03
57117-31-4	2.3.4.7.8-Penta-CDF						0,5	0,3
70648-26-9	1.2.3.4.7.8-Hexa-CDF	C ₁₂ H ₂ Cl ₆ O	6	375	243 - 244		0,1	0,1
57117-44-9	1.2.3.6.7.8-Hexa-CDF						0,1	0,1
72918-38-8	1.2.3.7.8.9-Hexa-CDF						0,1	0,1
60851-34-5	2.3.4.6.7.8-Hexa-CDF						0,1	0,1
67562-39-4	1.2.3.4.6.7.8-Hepta-CDF	C ₁₂ HCl ₇ O	7	409			0,01	0,01
55673-89-7	1.2.3.4.7.8.9-Hepta-CDF						0,01	0,01
39001-02-0	OCDF	C ₁₂ Cl ₈ O	8	444			0,001	0,0003

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

WHO TEF faktoren afviger fra I-TEF faktoren for en dioxin og tre furaner, og disse værdier er markeret med fed skrift.

MEL-15

Bestemmelse af koncentrationen af dioxin og PCB i strømmende gas

Tabel 3 Data for DL-PCB

Congener	Formel	Chlor atomer	WHO TEF
		antal	Factor
Non-ortho substituted PCBs			
3,3',4,4'-TeCB (77)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	4	0,0001
3,4,4',5'-TeCB (81)	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	4	0,0003
3,3',4,4',5'-PeCB (126)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,1
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	0,03
Mono-ortho substituted PCBs			
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,00003
2,3,4,4',5'-PeCB (114)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,00003
2,3',4,4',5'-PeCB (118)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,00003
2',3,4,4',5'-PeCB (123)	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	5	0,00003
2,3,3',4,4',5'-HxCB (156)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	0,00003
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	0,00003
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	6	0,00003
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	7	0,00003

Tabel 4 Data for NDL-PCB

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

Bilag F Langtidsprøvetagning

CEN har udarbejdet en del 5 til DS/EN 1948 /3/ om langtidsprøvetagning af dioxiner, furaner og PCB. Standarden er foreløbig udgivet som en teknisk specifikation, og der arbejdes på at få bevillinger til at udføre valideringsmålinger, hvorefter den kan vedtages som en standard.

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

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

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

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

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

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

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

Yderligere oplysninger om langtidsprøvetagning kan findes i Referencelaboratoriets rapport nr. 21 fra 2003⁴, som dog skal læses med forbehold, da der er sket en del udvikling, siden rapporten blev udarbejdet.

⁴ www.ref-lab.dk/wp-content/uploads/2015/08/080505123636Longterm_dioxin_240603.pdf