

Bestemmelse af koncentrationer af Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) i strømmende gas

Parameter	16 EPA PAH (metoden kan også anvendes til andre PAH)
Anvendelsesområde	Måling af PAH i luftemissioner fra virksomheder.
Metode	Manuel opsamling på filter, i kondensat og på en fast adsorbent, med efterfølgende ekstraktion og analyse med HPLC eller GC/MS.
Referencer	ISO 11338:2003 del 1 og 2 [1 og 2].
År	2002
Revideret	Revision 1, 2003, Revision 2, marts 2023.

Indholdsfortegnelse

1. BRUGER VEJLEDNING TIL MILJØMYNDIGHEDER.....	3
2. INDLEDNING	4
3 ANVENDELSESOMRÅDE.....	4
3.1 MÅLEOMRÅDE.....	5
3.2 BEGRÆNSNINGER	5
3.3 INTERFERENS.....	6
4 PRINCIP.....	6
4.1 PRØVETAGNING.....	7
4.2 ANALYSE	8
4.2.1 Analyse med HPLC.....	8
4.2.2 Analyse med GC/MS.....	8
5 FREMGANGSMÅDE	9
6 PLANLÆGNING	10
7 Udstyr.....	10
7.1 PRØVETAGNING.....	10
7.2 ANALYSE	11
7.2.1 Ekstraktion af filter og adsorbent	11
7.2.2. Ekstraktion af kondensat.....	11
7.2.3 Opkoncentrering	12
7.2.4 Oprensning	12
7.2.5 Analyse med HPLC.....	12
7.2.6 Analyse med GC/MS.....	13
7.2.7 Generelle procedurer til kvalitetskontrol.....	13
8 KVALITETSSIKRING.....	13
9 USIKKERHED	14

10	RAPPORTERING	14
11	MODIFIKATIONER	15
12	REFERENCER.....	16
	12.1 SUPPLERENDE LITTERATUR	16
BILAG 1	17

1. Bruger vejledning til miljømyndigheder

Kapitel 8 i Luftvejledningen [3] 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. Ud over metodelisten udgiver Referencelaboratoriet endvidere en række metodeblade for udvalgte parametre. Disse metodeblade er i nyeste version tilgængelige på 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 [3], 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 [4], som laboratorierne akkrediteres efter, at laboratorierne beregner usikkerheden på målingerne¹. Usikkerheden på målingen angives i rapporten.

I Luftvejledningen [3] 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. Indledning

Dette metodeblad er udarbejdet på baggrund af ISO 11338: 2003 part 1 og 2 [1 og 2].

PAH er forkortelsen af den engelske betegnelse ”Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, som er organiske kulbrinter udelukkende opbygget af kulstof og brint med to eller flere benzenringe. PAH findes naturligt i olie, og det dannes også ved ufuldstændig forbrænding eller pyrolyse af alle typer brændsler. PAH er en klasse af flere tusinde forskellige stoffer, der er opbygget af mindst to sammensmeltede (kondenserede) aromatiske (benzenlignende) ringsystemer. Den simpleste PAH opbygget af 2 sammensmeltede benzenringe er naphthalen (ældre navn: naftalin), der normalt forekommer i langt højere koncentrationer end de øvrige PAH-forbindelser, og som ikke altid medtages i beregninger af PAH-koncentrationer.

3 Anvendelsesområde

Denne metode benyttes til måling af emissioner af PAH til luften fra afkast med strømmende gasser. Med afkast menes her skorstene, ventilationsafkast eller kanaler, gennem hvilke der udsendes varm eller kold gas til atmosfæren.

Metoden er specielt rettet mod bestemmelse af de 15 PAH-forbindelser, som i følge Luftvejledningen [3] indgår i definitionen af PAH i forhold til de fastsatte grænseværdier.

De fleste analyselaboratorier analyserer som standard for 16 specifikke PAH'er efter EPA's liste (PAH'er der oprindeligt er udvalgt af den amerikanske miljøstyrelse EPA).

¹ Skal gennemføres i overensstemmelse med GUM [5], det vil sige enten ISO 14956 [6], eller de rapporter på Referencelaboratoriets hjemmeside (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.

Disse er:

Naphthalen
Acenaphthylen
Acenaphthen
Fluoren
Phenanthren
Anthracen
Fluoranthren
Pyren
Benz[a]anthracen
Chrysen
Benzo[b]fluoranthren
Benzo[k]fluoranthren
Benzo[a]pyren
Indeno[1,2,3-cd]pyren
Benzo[ghi]perylene
Dibenz[ah]anthracen

Metoden er anvendelig for alle eller udvalgte af ovenstående stoffer, men kan også anvendes til andre PAH, for hvilke certificerede standardopløsninger findes.

I nogle miljøgodkendelser, specielt for asfalanlæg, kan der være emissionsvilkår, der udover de 16 EPA PAH'er også omfatter benz[e]pyren, som angivet i Brancheorientering for asfaltindustrien [7]. De fleste analyselaboratorier kan umiddelbart medtage benz[e]pyren i analysen.

Naphthalen regnes ikke altid som en PAH forbindelse. Naphthalen har siden den gamle luftvejledning fra 1990 [8] udkom, haft sin egen emissionsgræseværdi. I den nye Luftvejledning [3] er der fastsat en emissionsgræseværdi for PAH, defineres som toksiciteten af de 15 resterende EPA PAH'er uden naphthalen. Beregning af emissionskoncentrationen skal derfor normalt deles i to beregninger, en for naphthalen og en for de øvrige 15 PAH'er.

Ved prøvetagning og analyse for naphthalen alene kan der anvendes andre metoder end denne.

3.1 Måleområde

Metodens måleområde afhænger af den udsugede gasmængde og analysens detektionsgrænse.

Analysens detektionsgrænse er typisk i størrelsesordenen 2 – 10 ng/prøve (nanogram/prøve) for hvert PAH. Med et prøvetagningsvolumen på 1 m³ giver det en detektionsgrænse på 2 – 10 ng/m³.

3.2 Begrænsninger

Gasmængden, der kan udsuges ved prøvetagningen, begrænses af mængden og typen af den anvendte adsorbent. Både gashastigheden og gasmængden gennem adsorbenten skal

holdes indenfor visse grænser for at undgå gennembrud og tab af de mest flygtige PAH'er.

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

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

3.3 Interferens

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

Analyselaboratoriet skal som rutine eftervisse, at de anvendte opløsningsmidler, reagenser og glasudstyr er fri for kontaminering, som interfererer med analysen. En laboratorieblindprøve af hver batch af reagenser skal analyseres for at dokumentere at de er fri for kontaminanter.

4 Princip

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

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

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

1. Fortynding
2. Filter/kondenser
3. Køllet sonde

Generelle krav til alle metoderne er:

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

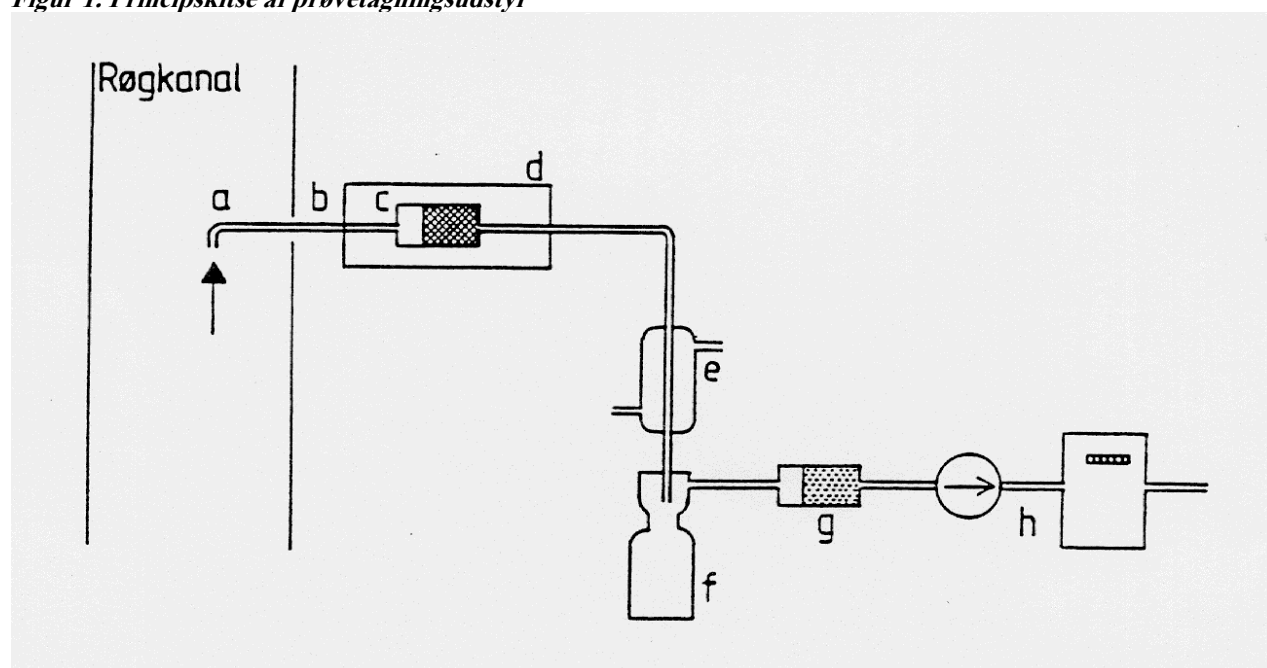
Danske prøvetagningsfirmaer anvender traditionelt filter/kondensermetoden til både dioxiner og PAH, og derfor anbefales denne metode anvendt.

4.1 Prøvetagning

Princippet i filter/kondensermetoden er:

- En delgasstrøm udsuges isokinetisk gennem prøvetagningsudstyret, som består af:
- Et opvarmet filter hvor partikler opsamles.
- En afkøling til under 20 °C hvor vanddamp udkondenseres og opsamles.
- En fast adsorbent (XAD-2 eller PU-skum).

Figur 1. Principskitse af prøvetagningsudstyr



a:	Dyse	d:	Opvarmet filterhus	g:	Adsorbent
b:	Sonderør	e:	Køling	h:	Pumpe og gasmåler
c:	Filter	f:	Kondensatbeholder		

Gasprøven 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.

Alle dele af prøvetagningssystemet, der kommer i kontakt med gassen, skal være udført i inerte materialer (det vil sige glas, PTFE eller titan).

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

PAH findes både adsorberet til partikler og på gasform, afhængigt af temperatur, partikelstørrelsesfordeling, partikelvægt, vandindhold, samt type og koncentration af PAH i gasen. PAH med 4 eller flere ringe vil overvejende være adsorberet til partikler og opsamles derfor primært på filteret. PAH med 2 og 3 ringe kan i højere grad findes i gasfasen og opsamles derfor i højere grad på den faste adsorbent.

Da PAH'er er meget lidt vandopløselige, vil kun en mindre del opsamles i kondensatet.

4.2 Analyse

Inden analyse skal prøvens enkelte dele (filter, kondensat, adsorbent og skyllevæske) ekstraheres med toluen¹, hvorefter de kombineres til en samlet prøve, som opkoncentreres ved inddampning. Hvis nødvendigt oprenses prøven med søjle chromatografi inden analyse.

Inden ekstraktionen tilsættes en genfindingsstandard.

En delmængde af den oprensede prøve analyseres ved hjælp af Reversed Phase High Performance Liquid Chromatography (RP-HPLC) eller ved hjælp af Gas Chromatografi med Masse Spektroskopisk detektion (GC/MS).

4.2.1 Analyse med HPLC

Inden ekstraktionen tilsættes 500 µl 2- eller 6-methylchrysen opløst i acetonitril til adsorbentprøvedelen.

Ved analysen skal 50% til 150% af den tilsatte methylchrysen genfindes. Skulle dette ikke være tilfældet, skal prøven kasseres. Genfindingen kan ikke bruges til at korrigere for tab under ekstraktion m.v., fordi de enkelte PAH-komponenter har så stor variation i genfindingsgraden, at methylchrysen ikke kan betragtes som repræsentativ for alle PAH-komponenterne.

4.2.2 Analyse med GC/MS

Inden ekstraktionen tilsættes 50 µl af en opløsning med mindst fem ¹³C-mærkede PAH komponenter (blandt dem der analyseres for) til koncentrationsbestemmelse og bestemmelse af genfindingen. Ved analysen skal genfindingen være mellem 50% og 150%, ellers skal prøven kasseres. Hver mærket PAH kan anvendes til korrektion for flere PAH, hvor tabet i ekstraktionen kan forventes at være tilsvarende ud fra stoffernes fysiske og kemiske egenskaber.

For begge analysemetoder laves en kalibreringsstandard ved mindst 3 forskellige koncentrationer af de PAH'er, der skal måles. Den ene koncentration skal være tæt på detektionsgrænsen.

¹ Standarden [1&2] foreskriver anvendelse af 10% diethyl ether i n-hexan, samt at der alternativt kan anvendes cyclohexan eller toluen efter forudgående validering. n-hexan er neurotoksisk og bør i videst muligt omfang substituere med mindre skadelige stoffer. Toluene anbefales derfor anvendt, da det er mindre sundhedsskadeligt, og det også er et godt ekstraktionsmiddel til PAH (specielt for de højtkogende PAH). Der savnes dog verifikation af, at toluen giver same analyseresultater som n-hexan.

5 Fremgangsmåde

Prøvetagningen gennemføres efter følgende procedure:

Udstyret skylles, først med mindst 2 x 50 ml acetone og dernæst med mindst 2 x 50 ml toluen. Skyllevæsken opsamles og gemmes, men analyseres kun, hvis der er mistanke om, at udstyret har været kontamineret, f.eks. hvis gældende grænseværdi overskrides.

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. Utætte glasslib kan normalt tætnes med et par dråber rent vand.

Filter og adsorbent monteres, og hvis filteret er placeret udenfor kanalen, startes opvarmningen.

Der foretages lækagetest efter følgende anbefalede procedure:

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.

BEMÆRK: Vær forsigtig når blokeringen af sonderøret fjernes.

Inden hver måling gennemføres en måling af hastigheden i hvert målepunkt i kanaltværsnittet. Målepunkterne fastsættes efter principperne i Luftvejledningen [3]. For hvert punkt beregnes sugeshastigheden, og der vælges en dysestørrelse, således at sugeshastigheden maksimalt bliver 20 l/min. (se Tabel 1 på side 11), og dysen monteres.

Når filteret har nået driftstemperaturen (højest 125 °C, men over gassens vanddugpunktstemperatur), og kølingen er startet, kan udstyret monteres i kanalen. (Hvis der er meget stort undertryk i kanalen, kan det være nødvendigt at starte pumpen umiddelbart inden, udstyret føres ind i kanalen, for at mindske risikoen for, at filter og adsorbent kan blive suget baglæns gennem udstyret).

Umiddelbart før prøven startes, samt umiddelbart efter den er afsluttet, aflæses gasmålerens visning, og tidspunkterne noteres.

Før og efter prøvetagningen måles volumenstrømmen og temperaturen i røggaskanalen.

Under målingen registreres temperaturen i gasmåleren og prøvetagningens gasflow og iltkoncentrationen i røggaskanalen.

Røggassens vandindhold bestemmes ud fra vejning af kondensatet og vægtforøgelsen i tørreenheden.

Efter prøvetagningen fjernes prøvetagningsudstyret fra kanalen, opvarmningen slukkes og kølevandet lukkes.

Når udstyret er kølet af, afmonteres filter, kondensat og adsorbent, som forsegles forsvarligt. Udstyret skylles, først med mindst 2 x 50 ml acetone og dernæst med mindst 2 x 50 ml toluen. Skyllevæsken opsamles og analyseres sammen med de andre prøver.

Inden første prøve gennemføres en blindprøve: Hele udstyret samles som ovenfor beskrevet, uden der suges gas igennem. Herefter skylles udstyret som beskrevet i 3.10, og skyllevæsken analyseres sammen med filter og adsorbent.

6 Planlægning

Se kap. 8 i Luftvejledningen [3].

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 rimeligt plads og lys til dette. Samtidigt bør måleplatformen være ren.

7 Udstyr

Til gennemførelsen af målingen benyttes følgende udstyr:

- Prøvetagningssæt bestående af dyse, rør, køler, kondensatflaske samt diverse overgange og mellemstykker. Alt udført i glas, titan eller PTFE.
- Sonderør i glas eller titan, samt støtterør i metal i en længde, der er afstemt efter de aktuelle måleforhold.
- Filtre, adsorbent (XAD-2 eller PU-skum), samt prøveflasker i glas, til kondensat og skyllevæske. Ekstra filter og adsorbent, samt flaske til skyllevæske til blindprøve.
- Acetone og toluen til skylning af udstyr. Der skal anvendes ca. 100 ml af hver pr. prøve (også blindprøve).
- Tørreenhed.
- Termometer.
- Diverse slanger.
- Pumpeenhed.
- Iltmåler til bestemmelse af O₂-koncentrationen i røggassen. En ekstra iltmåler anbefales til lækagekontrol efter pumpeenheden.

7.1 Prøvetagning

Der er risiko for at de mest flygtige PAH'er migrerer gennem den faste adsorbent og desorberes igen, hvis opholdstiden er for kort (for stort gasflow). For at sikre en effektiv tilbageholdelse skal følgende specifikationer for gasflowet derfor overholdes.

Tabel 1. Minimum opholdstid og maksimal gashastighed i adsorbenten

Adsorbent	Højde mm	Volumen cm ³	Opholdstid sekunder	Gasflow	
				l/min.	m ³ /timen
XAD-2	50	35	> 0,11	< 20	< 1,2
PU-skum	50	98	> 0,58	< 20	< 1,2

Migrering og desorption kan også ske, hvis den samlede prøvegasmængde bliver for stor, men standarden stiller ikke krav til dette. Det anbefales, at prøvegasmængden ikke overstiger 1,5 m³ for de angivne adsorbentstørrelser.

Opbevaring af prøver:

Alle prøver skal forsegles og opbevares køligt og beskyttes mod sollys, indtil analysearbejdet påbegyndes. Opbevares prøverne ved 0° til 4°, bør prøverne analyseres inden en uge. Opbevares de ved minus 20°C, bør de analyseres inden en måned.

7.2 Analyse

Prøverne ekstraheres, opkoncentreres og analyseres med kromatografiske analyse, som kan udføres med to forskellige principper, gaskromatografi (GC/MS) og væskrokromatografi (HPLC/UV).

Ekstrakter fra XAD2, filter, skyllevæske og evt. kondens kan analyseres separat eller samlet. Prøver og blindprøver behandles identisk.

7.2.1 Ekstraktion af filter og adsorbent

Filteret og den faste adsorbent tilsættes en intern- eller genfindingsstandard umiddelbart inden soxhlet-ekstraktion (eller anden valideret metode, f.eks. ASE), med toluen¹ i ca. 20 timer, med en reflux på 4 gange i timen.

Ved HPLC-analyse tilsættes 500 µl intern standard, indeholdende 2- eller 6-methylchrysen i acetonitril.

Ved GC/MS-analyse tilsættes 50 µl genfindingsstandard til den prøvedel, der forventes at indeholde den største del af PAH'erne. Standarden skal bestå af deuterierede eller ¹³C mærkede PAH'er med en renhed større end 98%, som dækker de PAH'er, der skal analyseres.

7.2.2. Ekstraktion af kondensat

Kondensatet overføres til en skilletragt. Prøveflasken skylles med toluen, som overføres til skilletragten. Tilsæt toluen så det udgør mindst 20% af kondensatet og ryst i 5 minutter. Lad væskerne skille og separer toluenen fra kondensatet. Udrustningen gentages 2 gange, og restvandet i toluenfraktionen fjernes med natriumsulfat.

¹ Standarden [1 & 2] foreskriver anvendelse af 10% diethyl ether i n-hexan, samt at der alternativt kan anvendes cyclohexan eller toluen efter forudgående validering. n-hexan er neurotoksisk og bør i videst muligt omfang substitueres med mindre skadelige stoffer. Toluen anbefales derfor anvendt, da det er mindre sundhedsskadeligt, og det også er et godt ekstraktionsmiddel til PAH (specielt for de højtkogende PAH). Der savnes dog verifikation af, at toluen giver same analyseresultater som n-hexan.

7.2.3 Opkoncentrering

Ekstraktionerne af filter, sorbent og kondensat blandes med skylle fraktionen. Den samlede prøve filtreres gennem et forrenset glasfiberfilter¹ og overføres til en rotationsinddamper². Prøven inddampes til ca. 2 ml og overføres kvantitativt med toluen til en kalibreret 10 ml målekolbe.

Efterfølgende er prøvebehandlingen forskellig for de to analysemetoder.

HPLC:

1 ml acetonitril tilsættes kolben, som placeres i vandbad ved 25° C og koncentrerer under et svagt flow af nitrogen, indtil alt toluenen (øverste fase) og en smule acetonitril er fordampet. Den koncentrerede prøve justeres til 1 ml med acetonitril.

GC/MS:

Kolben placeres i vandbad ved 25° C og koncentrerer under et svagt flow af nitrogen, indtil toluenen er fordampet til 1 ml eller mindre. Den koncentrerede prøve justeres til 1 ml med toluen.

For begge analysemetoder gælder, at opkoncentrering til 1 ml ikke altid er nødvendig, hvis der er høje koncentrationer i prøven. Det sidste inddampningstrin med nitrogen er det mest kritiske trin i prøvebehandlingen, da der sker et tab af de mest flygtige PAH'er (2 og 3 ringe). Ved anvendelse af n-hexan som ekstraktionsmiddel kan tabet være op til 10%, mens det kan være 10-40% for de 2-4 ringede PAH'er ved anvendelse af toluen. Ved analyse med GC/MS betyder dette dog mindre, da den tilsatte ekstraktionsstandard mistes i samme grad, og der korrigeres herfor.

7.2.4 Oprensning

Oprensning er ofte ikke nødvendig for rene prøver, mens mere komplekse prøver, der indeholder polære stoffer, skal oprenses for at eliminere interferens fra disse stoffer.

Oprensningen foretages i en kolonne med Silicagel type 60. Prøven tilsættes kolonnen og elueres med 25 ml toluen, og opkoncentrerer til 1 ml, som angivet i starten af dette afsnit.

7.2.5 Analyse med HPLC

Analyse kan udføres på et reverse phase HPLC-system med gradientkontrol og kolonneovn samt UV- eller fluorescensdetektor. Egnede analytiske betingelser for UV-systemet er f.eks.:

Kolonne	RP18 (f.eks. 4,6mm x 200mm) – 5 µm partikelstørrelse
Guardkolonne	RP18 (f.eks. 4,6mm x 40mm) – 5 µm partikelstørrelse
Kolonnetemperatur	29 ±0,5°C
Detektor	UV (evt. diode-array)
Bølgelængde	210 nm
Mobilfase 1	50% acetonitril i demineraliseret vand

¹ Før anvendelse opvarmes glasfiberfilteret til 400° i 3 timer.

² En rotationsinddamper med vakuum og vandbad på maksimalt 45° C anvendes. Andre systemer kan anvendes efter forudgående validering. Hvis koncentratet inddampes til tørhed, vil det medføre et stort tab af PAH, og prøven er uanvendelig.

Mobilfase 2	Acetonitril
Gradient	Lineær
Flow	0,8 ml/min.
Injektionsvolumen	20 µl

7.2.6 Analyse med GC/MS

Analysen kan udføres på en gaskromatograf med splitless injektion, kapillarkolonne og masseselektiv detektor (GC/MS). Metoden er mere selektiv end HPLC metoden.

Egnede analytiske betingelser er f.eks.:

Kolonne	Fused silica (f.eks. 0,25mm x 50m) coated med 5% phenylmethylsiloxan - 0,25 µm filmtykkelse
Kolonnetemperatur	300-350°C
Injektion:	Splitless (uden PAH diskrimination)
Injektortemperatur	300°C
Detektor	Masseselektiv detektor / Fuldscan- eller SIM-mode
Fragmentationsjoner	128 (naphthalen) til 276 (benzo(ghi)perylene)
Bæregas	Helium
Temperaturgradient	40°C i 2 minutter - derefter 10°C /minut i 20 minutter
Flow	1,0 ml/min.
Injektionsvolumen	1-2 µl

Der anvendes normalt deutererede standarder til kalibrering.

7.2.7 Generelle procedurer til kvalitetskontrol

Kalibreringsstandarderne skal analyseres umiddelbart før og efter hver tiende analyse på både HPLC og GC/MS.

For at sikre en acceptabel nøjagtighed på analysen, skal der altid laves dobbeltbestemmelser på prøverne, og der skal jævnligt foretages analyse på en kendt standard prøve, f.eks. NIST SRM 1649 (bystøv, med certificerede værdier for fire PAH).

Sammen med hvert sæt emissionsprøver udtages og analyseres en blindprøve. En koncentration i blindprøven på <10 ng/prøve for hver komponent anses for acceptabel. Dog anses værdier på 50 ng/prøve for naphthalen og phenanthren at være acceptable, da de typisk findes i relativt høje koncentrationer i alle prøver.

Sammen med hver batch-analyse skal der laves en laboratorie blindprøve, der behandles ligesom de andre prøver, også med tilsætning af genfindingsstandarderne.

8 Kvalitetssikring

En væsentlig del af kvalitetssikringen foregår under prøvetagningen i felten som beskrevet under afsnit 5.

Gasmåler, flowmeter og ionchromatograf kalibreres i henhold til det udførende laboratoriums akkreditering.

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 [6] for beregninger af usikkerheden ved prøvetagning og analyse.

10 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i kapitel 8 i Luftvejledningen [3] samt i ISO 17025 [4].

I rapporten skal der henvises til standarden [1]. Enhver afvigelse fra standarder, eller valgfrie operationer, skal angives i rapporten.

Genfindelighed og blindværdier bør opgives i rapporten.

I Luftvejledningen [3] er emissionsgrænseværdien for PAH defineret i toksicitetsenheder, dvs. som summen af 15 EPA PAH (de 16 EPA PAH minus naphthalen) omregnet til benz[a]pyren-ækvivalenter ifølge nedenstående beregning og ækvivalensfaktorer.

Der gælder en separat emissionsgrænseværdi for naphthalen.

Formel 1. Beregning af benz[a]pyren-ækvivalenter

$\text{Benz[a]pyren-ækvivalent} = \text{Sum af: [koncentration} \cdot \text{ækvivalentfaktor] for hver PAH-forbindelse}$
--

Ækvivalensfaktorer for de 15 PAH'er er fastsat til:

Tabel 2. PAH ækvivalensfaktorer

PAH-forbindelse	Ækvivalensfaktor
Acenaphthen	0,001
Acenaphthylen	0,001
Anthracen	0,0005
Benz[a]anthracen	0,005
Benzo[b]fluoranthen	0,1
Benzo[k]fluoranthen	0,05
Benzo[ghi]perylene	0,02
Benzo[a]pyren	1
Chrysen	0,03
Dibenz[a,h]anthracen	1,1
Fluoranthen	0,05
Fluoren	0,0005
Indeno[1,2,3-cd]pyren	0,1
Phenanthren	0,0005
Pyren	0,001

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

11 Modifikationer

- Kun en ud af tre prøvetagningsmetoder anbefales (med flere præciseringer).
- Der er fastsat et maksimalt prøvetagningsflow og prøvetagningsvolumen for en given adsorbentstørrelse.
- Toluen anbefales anvendt i stedet for n-hexan, som er neurotoksisk. Standarden foreskriver anvendelse af 10% diethyl ether i n-hexan, samt at der alternativt kan anvendes cyclohexan eller toluen efter forudgående validering. n-hexan er neurotoksisk og bør i videst muligt omfang substitueres med mindre skadelige stoffer. Toluen anbefales derfor anvendt, da det er mindre sundhedsskadeligt, og det også er et godt ekstraktionsmiddel til PAH (specielt for de højtstående PAH). Der savnes dog verifikation af, at toluen giver enslydende analyseresultater.
- Genfindingsstandard, der tilsættes inden ekstraktion før analyse med GC/MS, skal bestå af mindst 5 ¹³C-mærkede PAH-komponenter (blandt dem der analyseres for). Standarden foreskriver kun mindst én.

12 Referencer

- [1] ISO 11338-1: 2003. Stationary source emissions – Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons. Part 1: Sampling.
- [2] ISO 11338-2: 2003. Stationary source emissions – Determination of gas and particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons. Part 2: Sample preparation, clean-up and determination.
- [3] Miljøstyrelsens vejledning nr. 2, 2001 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.
- [4] DS/EN ISO/IEC 17025:2017. Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriers kompetence.
- [5] DS/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Vejledning i at udtrykke måleusikkerhed (GUM). Guide to the expression of uncertainty in measurement.
- [6] DS/EN ISO 14956:2002. Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty.
- [7] Orientering fra Miljøstyrelsen, nr. 4 1995. Brancheorientering for asfaltindustrien.
- [8] Miljøstyrelsens vejledning nr. 6, 1990. Begrænsning af luftforurening fra virksomheder.

12.1 Supplerende litteratur

- [9] Miljøstyrelsens Referencelaboratorium for måling af emissioner til luften, Miljøprojekt: Baggrundsdokument for fastsættelse af grænseværdi for PAH i luft. Ultimo 2000. Allan Astrup Jensen, Peter Blinksbjerg, dk-TEKNIK ENERGI & MILJØ.

Bilag 1

Tabel 3. Fysiske data for de 16 EPA PAH forbindelser

Forbindelse	CAS nr.	Brutto formel	Antal ringe	Molvægt	Smeltepunkt °C	Kogepunkt °C
Naphthalen	91-20-3	C ₁₀ H ₈	2	128,18	80	218
Acenaphthen	83-32-9	C ₁₂ H ₁₀	3	154,21	90-96	278-279
Acenaphthylen	208-96-8	C ₁₂ H ₈	3	152,20	92-93	265-280
Fluoren	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	3	166,22	116-118	293-295
Anthracen	120-12-7	C ₁₄ H ₁₀	3	178,24	216-219	340
Phenanthren	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	3	178,24	96-101	339-340
Fluoranthen	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	4	202,26	107-111	375-393
Pyren	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	4	202,26	150-156	360-404
Benz[<i>a</i>]anthracen	56-55-3	C ₁₈ H ₁₂	4	228,30	157-167	435
Chrysen	218-01-9	C ₁₈ H ₁₂	4	228,30	252-256	441-448
Benzo[<i>b</i>]fluoranthen	205-99-2	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	167-168	481
Benzo[<i>k</i>]fluoranthen	207-08-9	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	198-217	480-481
Benzo[<i>a</i>]pyren	50-32-8	C ₂₀ H ₁₂	5	252,32	177-179	493-496
Dibenz[<i>a,h</i>]anthracen	53-70-3	C ₂₂ H ₁₄	5	278,36	266-270	524
Benzo[<i>ghi</i>]perylene	191-24-2	C ₂₂ H ₁₂	6	276,34	275-278	525
Indeno[<i>1,2,3-cd</i>]pyren	193-39-5	C ₂₂ H ₁₂	6	276,34	162-163	-