

## Bestemmelse af koncentrationer af formaldehyd i strømmende gas

Parameter	Formaldehyd (metanal, HCHO)
Anvendelsesområde	Måling af formaldehyd i luftemissioner fra virksomheder
Metode	Manuel opsamling i vaskeflaske (svovlsur opløsning af DNPH <sup>1</sup> i acetonitril) med efterfølgende analyse for formaldehyd ved HPLC-UV <sup>2</sup> .
Metodevalg	Opsamling i vand og tre andre analysemetoder er også mulige, men ikke anbefalet i Danmark og ikke beskrevet i dette metodeblad.
Referencer	DS/CEN/TS 17638: 2021 /1/
Først udgivet år	2002
Revideret år/måned	2003 og 2023/??

### Indholdsfortegnelse

1	Indledning .....	3
2	Metodebladenes status, indhold og form .....	3
2.1	Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering .....	3
2.1.1	Standarder .....	3
2.1.1.1	Tekniske specifikationer (TS).....	3
2.1.2	Metodeliste .....	3
2.1.3	Metodeblade .....	4
2.1.4	Akkreditering.....	4
2.2	Generelt .....	5
3	Anvendelsesområde.....	5
3.1	Valg af metode.....	5
3.2	Måleområde.....	6
3.3	Begrænsninger.....	6
4	Måleprincip .....	6
4.1	Prøvetagning.....	6
4.2	Analyse.....	7
4.3	Beregning af koncentration .....	7
5	Planlægning .....	7

<sup>1</sup> Dinitrophenylhydrazin

<sup>2</sup> High Performance Liquid Chromatography – højtydende væskechromatografi med UV-detektion. Tidligere stod P'et for pressure (tryk), men det er samme metode.

6	Udstyr, prøvetagning og absorptionsvæske .....	8
6.1	Prøvetagningsudstyr .....	8
6.2	kvalitetskriterier for prøvetagningssystemet .....	9
6.3	Absorptionsvæske .....	10
6.3.1	Opbevaring, transport og holdbarhed .....	10
6.4	Analyse og analyseudstyr .....	11
7	Fremgangsmåde ved måling i felten .....	11
8	Fremgangsmåde ved analyse af absorptionsvæske .....	12
8.1	Metode D: DNPH metode; HPLC .....	13
9	Kvalitetssikring .....	13
9.1	Prøvetagning .....	13
9.1.1	Feltblindprøver .....	13
9.2	Analyse .....	13
10	Sikkerhed .....	13
11	Beregninger .....	14
12	Usikkerhed .....	14
13	Rapportering .....	15
14	Modifikationer .....	15
15	Referencer .....	16
Bilag A	Notat vedrørende DS/CEN/TS 17638: 2021 i forhold til nuværende MEL-12: 2003	17

## 1 Indledning

Historik for metodebladet:

Udgave	Årstal (evt. måned)	Væsentlige ændringer siden sidste version
1. udgave	2002	Nyt metodeblad
2 udgave	2003	Revision af layout og indledende kapitler. Opdateringer og præciseringer vedr. metode.
3 udgave	??-2023	Revision i relation til den tekniske specifikation DS/CEN/TS 17638: 2021 (formaldehyd) /1/. Væsentlige ændringer i 3 udgave: Generelt: Referencer mm er ændret til DS/CEN/TS 17638: 2021 (formaldehyd) /1/. Metodebladet er opdateret i henhold til denne standard. I det følgende listes væsentlige tekniske ændringer fra tidligere udgave til nærværende udgave af metodebladet. Kapitlet om "Brugervejledning for miljømyndigheder" er erstattet af kapitlet "Metodebladendes status, indhold og form". Metodebladet er opdateret i forhold til MEL-22: 2023 vedr. blindprøver, test af vaskeflaskeeffektivitet, rapportering mm. Krav til usikkerhed ved emissionsgrænseværdien er tilføjet.

Metodebladet referer til DS/CEN/TS 17638: 2021 /1/.

## 2 Metodebladens status, indhold og form

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

### 2.1 Samspil mellem standarder, metodeliste og akkreditering

I Referencelaboratoriets notat fra 2018 "Samspil mellem metodeliste, metodeblade, standarder og akkreditering", der kan findes på [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk), redegøres der i detaljer for systemets opbygning. Det følgende er en sammenfatning af notatet (afsnit 2.1.1 til 2.1.4):

#### 2.1.1 Standarder

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

##### 2.1.1.1 Tekniske specifikationer (TS)

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

#### 2.1.2 Metodeliste

Miljøstyrelsens metodehåndbog anfører hvilke standarder, der skal benyttes ved emissionsmålinger i Danmark. Metodelisten vedligeholdes og opdateres af Referencelaboratoriet og kan findes på [www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk).

### 2.1.3 Metodeblade

Metodebladene indeholder en beskrivelse på dansk af, hvordan målingerne skal udføres. Metodebladene beskriver udvalgte emner fra standarden og er ikke en fuldstændig afskrift af standarden. Der kan endvidere være tilføjet noget i metodebladet, som standarden ikke dækker, men som er vurderet relevant for emissionsmålinger i Danmark.

Metodebladene revideres, når der udkommer en ny standard eller, når eksisterende standarder revideres. Endvidere kan der som følge af tilbagemeldinger fra emissionslaboratorier eller på baggrund af resultater fra præstationsprøvnings gennemføres en revision af et metodeblad. Det er Referencelaboratoriets følgegruppe, der prioriterer revision af metodebladene. Det kan således godt forekomme, at metodeblade ikke revideres umiddelbart efter, at standarden er revideret.

### 2.1.4 Akkreditering

Luftvejledningen /2/ anfører, at egenkontrol ved eksterne laboratorier bør udføres som akkrediterede målinger. DANAK akkrediterer på luftemissionsområdet i henhold til standarder og metodeblade, idet standarden skal følges, og de modifikationer og tilføjelser, der fremgår af metodebladet, bør følges af danske laboratorier.

I flere bekendtgørelser, bl.a. standardvilkårsbekendtgørelsen, refereres til, at målinger skal ske i henhold til metodeblade (ikke standarder) og med mulighed for at anvende *internationale standarder med mindst samme analysepræcision og usikkerhedsniveau*. Med denne sætning er det således tilladt at benytte den standard, som metodebladet refererer til, uden at følge de modifikationer/tolkninger, der er anført i metodebladet. Man kan også anvende andre internationale standarder med samme analysepræcision og usikkerhedsniveau.

Praksis i Danmark, når danske, akkrediterede laboratorier udfører emissionsmålinger, er at følge standarden med de modifikationer, der er nævnt i metodebladet.

Ved nye udgaver af standarder, hvor metodebladet ikke er revideret:

ISO 17025 /3/ anfører, at et akkrediteret laboratorium skal sikre, at den gældende udgave af en standard anvendes. Det betyder i praksis, at et laboratorium hurtigst muligt skal referere til den nyeste udgave af en standard uanset, om det tilknyttede metodeblad er revideret.

Det er op til det enkelte laboratorium at tage stilling til, hvordan en evt. konflikt mellem den reviderede standard og det ikke reviderede metodeblad håndteres, men som udgangspunkt bør standarden have forrang for metodebladet.

Ved nye udgaver af metodebladet, hvor standarden endnu ikke er udgivet:

Reviderede standarder:

- Der refereres til den gamle standard med det ny metodeblads modifikationer, indtil standarden udkommer. Herefter refereres der til den nye standard med det nye metodeblads modifikationer.
- Hvis der foreligger en prEN eller en ISO/DIS kan der søges akkreditering til den, hvis nødvendigt.

Ny standard og nyt metodeblad (dvs. i modsætning til en revideret standard):

- Hvis laboratoriet er akkrediteret til parameteren med en alternativ reference, så fortsættes der med denne reference, indtil den nye standard udkommer. Hvis laboratoriet ikke er akkrediteret til parameteren, kan laboratoriet søge akkreditering til metodebladet og den teknisk færdige standard.

## 2.2 Generelt

Referencelaboratoriet udvælger i samarbejde med Miljøstyrelsen metodeblade til granskning hvert år. Brugere af metodebladene er velkomne til at kontakte Referencelaboratoriet, hvis de bliver opmærksomme på behov for ændringer.

Alle modifikationer i forhold til standarden, inklusive deres mulige indvirkning på måleresultatet, vil fremgå af kapitlet "Modifikationer" sidst i metodebladet. Samme sted vil der være reference til det sted i standarden, som er modificeret. Modifikationer nævnes også relevante steder i teksten i en boks:

**Modifikation:**

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

Fortolkninger af standardens tekst, supplementer til standarden eller vejledninger i brug af standarden bliver ikke nævnt under "Modifikationer", men vil i nødvendigt omfang blive anført i bokse:

**Information / Supplement / Eksempel:**

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

Der henvises endvidere til metodebladet MEL-22 Kvalitet i emissionsmålinger /8/.

## 3 Anvendelsesområde

Dette metodeblad beskriver måling af emissioner af formaldehyd (HCHO) 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.

Metodebladet beskriver udelukkende prøvetagning med en svovlsur DNPH<sup>3</sup> i acetonitril som absorptionsvæske og analysemetode D (HPLC-UV<sup>4</sup>), som i store træk modsvarer den tidligere anvendte metode i Danmark. Svovlsur DNPH i acetonitril som absorptionsvæske er en modifikation af standarden /1/, som foreskriver destilleret eller demineraliseret vand, se Modifikation 2. Som følge af modifikationen af absorptionsvæsken er der også en modifikation af analysemetoden, for at sikre at den kan bruges sammen med absorptionsvæsken, se Modifikation 4.

Metodebladet fokuserer på prøvetagning og der henvises til standarden for detaljerede beskrivelser af analysen.

Laboratoriet skal dokumentere, at de generelle krav til usikkerhed som er angivet i afsnit 12, kan overholdes.

### 3.1 Valg af metode

Standarden /1/ forskriver opsamling i destilleret eller demineraliseret vand og valgfrihed mellem 4 forskellige analysemetoder (metode A til D).

<sup>3</sup> DNPH: 2,4 dinitrophenylhydrazin

<sup>4</sup> HPLC-UV: High Performance Liquid Chromatography; UV detection: højtryksvæskekromatografi med UV-detektion.

Som nævnt i afsnit 3 beskriver dette metodeblad en modificeret metode, hvor absorptionsvæsken er en svovlsur DNPH i acetonitril og hvor analysemetode D anvendes eksklusiv fortynding af absorptionsvæsken med DNPH. Denne metode anbefales benyttet i Danmark, se Anbefaling 1.

Alle metoder beskrevet i standarden /1/ kan benyttes, men kun den modificerede metode D med svovlsur DNPH i acetonitril er anbefalet til brug i Danmark.

### 3.2 Måleområde

Metoden er egnet til formaldehyd koncentrationer mellem 2 og 60 mg formaldehyd/m<sup>3</sup>(n,t). Kvantifikationsgrænsen<sup>5</sup> er estimeret til at være ca. 0,02 mg/m<sup>3</sup> ved en udsuget prøveluftmængde på 0,12 m<sup>3</sup> (afhænger også af mængden af absorptionsvæske).

Måleområdet kan fx optimeres ved at ændre prøvetagningstiden, udsugningsflow mm. eller ved fortynding af prøven.

Det aktuelle måleområde er endvidere afhængig af detektionsgrænser/kvantifikationsgrænser for det anvendte analyseudstyr.

### 3.3 Begrænsninger

Standarden /1/ angiver ikke begrænsninger ved metoden. Følgende tekst er hentet fra tidligere udgave af metodebladet og anses for relevant at fremhæve:

Der kendes kun få interfererende stoffer. Store mængder af andre carbonylforbindelser (f.eks. acetone eller butanon i blandingsfortyndere), ozon (f.eks. i forbindelse med UV-hærdning) eller nitrogendioxid (f.eks. i forbindelse med forbrændingsprocesser) kan reagere med DNPH-reagens i opsamlingsvæsken, og dermed reducere kapaciteten. Problemet kan normalt løses ved at forøge mængden af DNPH i opsamlingsvæsken.

Formaldehyd er vandopløseligt, og ethvert koldt punkt i prøvetagningssystemet før filteret vil udgøre en risiko for tab af formaldehyd på grund af absorption i kondenseret vand.

Urenheder i absorptionsvæske og andre kemikalier kan medføre positiv interferens ved analysen.

## 4 Måleprincip

I dette metodeblad beskrives udelukkende analysemetode D (HPLC-UV) i kombination med svovlsur DNPH i acetonitril som absorptionsvæske, se Anbefaling 1.

### 4.1 Prøvetagning

En delgasstrøm udsuges gennem et opvarmet sonderør og et opvarmet filter efterfulgt af et vaskeflaskesystem. Ved risiko for dråber skal filteret placeres uden for kanalen og prøvetagningen skal være isokinetisk.

---

<sup>5</sup> Kvantifikationsgrænse: Laveste mængde af en komponent, som er kvantificerbar ved et konfidensniveau på 95 %. For manuelle metoder er kvantifikationsgrænsen normalt beregnet som ti gange standardafvigelsen af feltblindprøver. Hvis blindværdien ikke er neglignel, så lægges kvantifikationsgrænsen til ti gange standardafvigelsen.

Vaskeflaskesystemet består af to seriekoblede vaskeflasker indeholdende absorptionsvæske, hvori gasformigt formaldehyd absorberes. Som absorptionsvæske anvendes svovlsur DNPH i acetonitril.

Gasprøven udsuges med en pumpe efterfulgt af et flowmeter til regulering af den udsugede mængde, en gasmåler, et termometer og evt. en trykmåler.

## 4.2 Analyse

De eksponerede prøver analyseres for indhold af formaldehyd ved HPLC med UV-detektion.

## 4.3 Beregning af koncentration

Analyseresultatet (totalmængde) deles med den udsugede prøveluftmængde for at beregne koncentrationen.

## 5 Planlægning

Prøvetagningen skal planlægges i henhold til DS/EN 15259 /10/ og MEL-22 /8/, med henblik på at sikre at målingen bliver repræsentativ. Standarden /1/ anfører, at der skal udføres isokinetisk prøveudtagning ved risiko for dråber og traverseringsmålinger med mindre, der er dokumenteret homogenitet ved en homogenitetstest for formaldehyd eller anden relevant komponent<sup>6</sup>. MEL-22 /8/ beskriver hvornår og på hvilke anlæg og for hvilke parametre, der skal udføres homogenitetstest.

Der skal ikke traverseres i følgende situationer:

- Målestedet er dokumenteret homogent.
- Der skal ikke udføres homogenitetstest i henhold til MEL-22 /8/.

Der skal traverseres i følgende situationer:

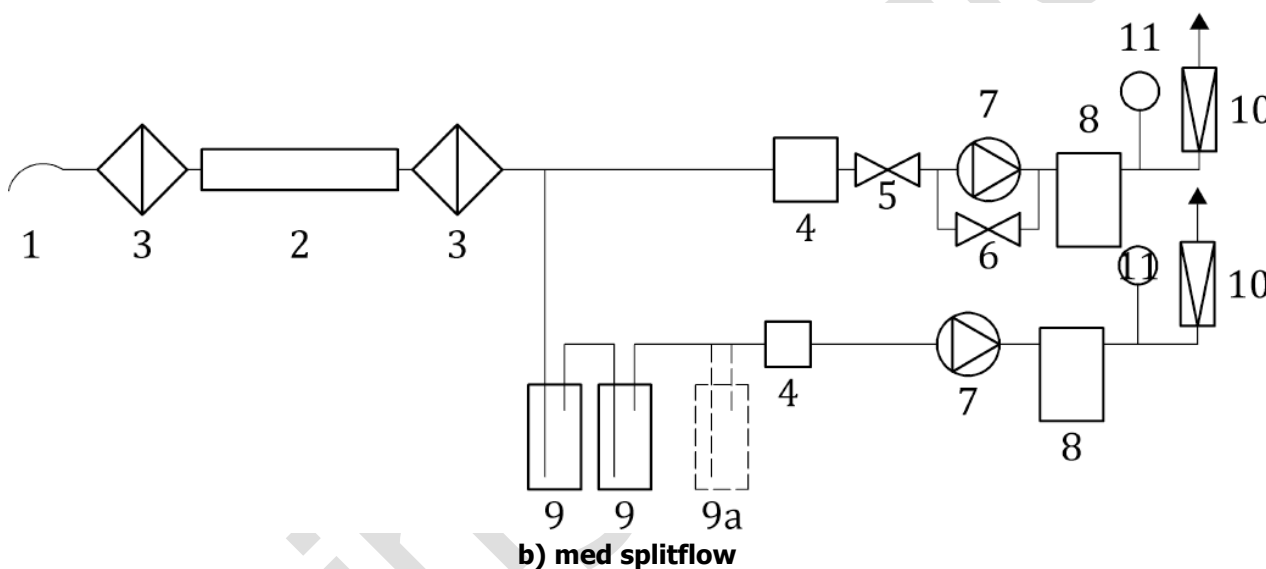
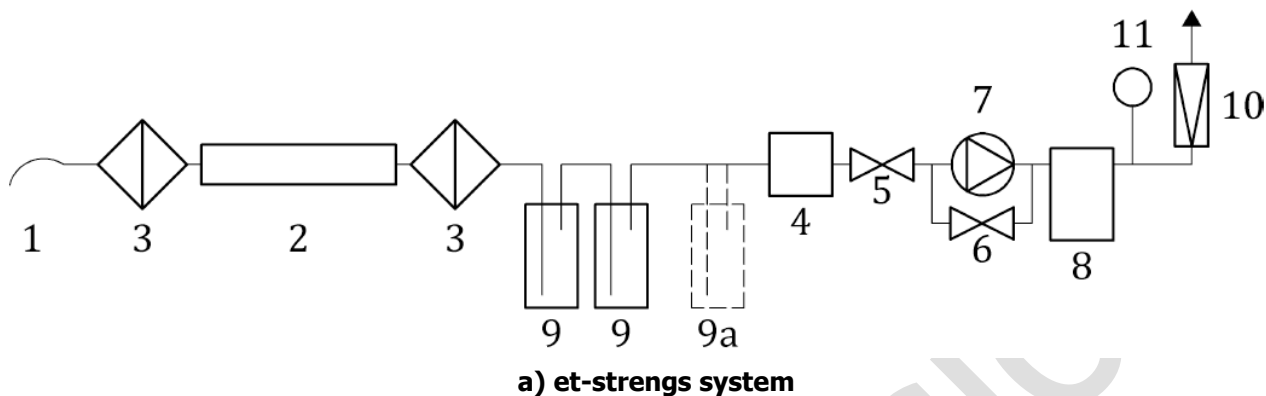
- Hvis målestedet er dokumenteret inhomogent.
- Hvis der burde være udført en homogenitetstest på et målested, og den ikke er udført.
- Hvis der i øvrigt er mistanke om inhomogenitet.

Hvis intet andet er angivet eller forlangt, tilstræbes det, at der ved præstationskontrol udtages i alt tre prøver, hvor hver prøve har en varighed på ca. 1 time, som angivet i Luftvejledningen /2/. Ved QAL2 og AST følges reglerne i MEL-16 /9/. Der kan i øvrigt være forhold i processen, som berettiger til kortere eller længere prøvetagningstider.

<sup>6</sup> Standarden /1/ anfører at fx. O<sub>2</sub> eller CO<sub>2</sub> kan være relevante surrogat gasser for formaldehyd.

## 6 Udstyr, prøvetagning og absorptionsvæske

### 6.1 Prøvetagningsudstyr



- 1 Dyse
- 2 Opvarmet sonde
- 3 Opvarmet filter (in-stack eller out-stack)
- 4 Tørreenhed
- 5 Ventil
- 6 Bypass

- 7 Pumpe
- 8 Volumengasmåler
- 9 Vaskeflasker indeholdende absorptionsvæske
- 9a Sikkerhedsvaskeflaske
- 10 Flowmeter
- 11 Temperatur og trykmåling

Figur 1 Skitse af mulige prøvetagningsopstillinger (figurerne er fra MEL-19 /6/, for at bevare en ensartethed i metodebladene. Køling til at forhindre fordampning af væske (valgfri) af vaskeflasker er ikke markeret på skitserne.



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

1. Dyse, sonderør og filterholder i passende længde i forhold til kanalen/skorstenen.
  - a. Al materiale mellem dyse og vaskeflasker (inklusive), skal være i et inert materiale der ikke reagerer med eller optager formaldehyd og er modstandsdygtigt overfor korrosion og temperatur<sup>7</sup>.
  - b. Sonde og out-stack filter skal være opvarmet til 120-130°C. In-stack filter skal ikke være opvarmet.
2. Planfilter af fx kvartsfiber eller glasfiber
  - a. dybdefilter kan evt. anvendes ved forventet højt indhold af partikler
  - b. planfilteret skal have en minimumeffektivitet på 99,5% for 0,3 µm testaerosoler eller 99,9% for 0,6 µm testaerosoler som angivet i MEL-02 /7/
3. Forbindelse<sup>8</sup> mellem filter og vaskeflasker af passende korrosionsbestandigt materiale<sup>7</sup>
4. To vaskeflasker i serie, hver indeholdende absorptionsvæske
  - a. Vaskeflaskemateriale: fx glas, men der er ingen specifikke krav.
5. Dråbefang (valgfrit) efter anden vaskeflaske.
6. Kulfilter (valgfrit) til at beskytte pumper og gasmåleres membraner, placeres efter sidste vaskeflaske eller efter dråbefanget.
7. Gastæt pumpe.
8. Reguleringsventil og flowmeter til styring af prøvevoluminet (valgfri).
9. Gasmåler (til tør eller våd gas)
  - a. Hvis der anvendes tør gasmåler skal gassen tørres, svarende til et vanddugpunkt på højst 10,5°C eller 1,25 vol% vand.
  - b. Hvis der anvendes våd gasmåler, skal der korrigeres for vandindholdet.
  - c. Hvis gasmåleren er placeret før pumpen, er en trykmåler nødvendig.
10. Slangeforbindelser og fittings.
11. Barometer<sup>9</sup> med en maksimal usikkerhed på 1 kPa eller 1 % af målt værdi (k=2)

Standarden /1/ anfører at der ved isokinetisk prøvetagning ikke må anvendes et et-strengssystem, se Figur 1a.

#### Modifikation 1

Hvis laboratoriet ved effektivitetstest kan dokumentere at effektivitetskravet (se afsnit 9) kan overholdes, kan et-strengssystemer anvendes ved isokinetisk prøvetagning.

## 6.2 kvalitetskriterier for prøvetagningssystemet

Samplesystemet skal overholde de relevante kriterier nævnt i Tabel 1.

Tabel 1 Minimum kvalitetskriterier for prøvetagningssystemet (L: Laboratorium, F: Felt):

Specifikation	L	F	Kvalitetskriterium
Volumenbestemmelse, absorptionsvæske (k=2) #		X	≤ 1,0 % af totalvolumen
Gasmåler (k=2) #			

<sup>7</sup> fx rustfrit stål, borosilikatglas, kvartsglas, PTFE, PFA eller titanium. PTFE og PFA kan kun bruges ved temperaturer < 200°C.

<sup>8</sup> Sonde og prøveslangers længde frem til vaskeflaskerne skal minimeres, så responstiden optimeres.

<sup>9</sup> Bemærk, at i Danmark kan data fra DMI (som oplyses ved havoverfladen) normalt benyttes, men at højdeforskelle, afstande etc. har indflydelse på atmosfæretrykket. Trykket falder ca. 14 mbar pr. 100 meter, hvilket DMI data bør korrigeres for. Når der anvendes meteorologidata skal de være sammenfaldende i tid og sted.

- usikkerhed af prøvevolumen	X <sup>a</sup>		≤ 5 % af total prøvevolumen <sup>a</sup>
- usikkerhed af temperatur	X <sup>a</sup>		≤ 2,0 % af absolut temperatur <sup>a</sup>
- usikkerhed af absolut tryk	X <sup>a</sup>		≤ 2,0 % af absolut tryk <sup>a</sup>
Absorptions effektivitet (vaskeflasker) <sup>b</sup>		X	≥ 95 % eller flaske nr. 2 skal være under kvantifikationsgrænsen
Lækflow		X	≤ 2,0 % af prøveluftflow
Feltblindprøvens værdi		X	≤ 10 % af laveste grænseværdi

<sup>a</sup> Kriterierne relaterer til kalibreringsusikkerheden:

Usikkerheden af prøveluftvolumen er en kombination af usikkerheder fra kalibrering, drift (tilfældig og mellem 2 kalibreringer), opløsning og aflæsning.

Usikkerheden af temperatur og absolut tryk ved gasmåleren er en kombination af usikkerheder fra: kalibrering, drift (tilfældig og mellem 2 kalibreringer), opløsning, aflæsning og reproducerbarhed.

<sup>b</sup> Dette kriterium er en kvalitetskontrol af absorptionseffektiviteten i første vaskeflaske, men kvantificerer ikke et muligt tab af absorption. Af samme grund indgår det ikke i en samlet usikkerhedsberegning.

# Usikkerhederne er her gengivet som ekspanderet usikkerhed (dækningsfaktor k=2 svarende til et konfidensinterval på ca. 95 %<sup>10</sup>).

### 6.3 Absorptionsvæske

Svovlsur DNPH i acetonitril.

Fremstilling af svovlsur DNPH i acetonitril:

400 mg tør 2,4-dinitrophenylhydrazin og 4,0 ml 0,5 M svovlsyre fyldes op til 1,0 liter med acetonitril.

Fremstilling af absorptionsvæske bør ikke foregå i felten.

#### Modifikation 2

Ved anvendelse af den modificerede analysemetode D (se Modifikation 4) kan svovlsur DNPH i acetonitril anvendes som absorptionsvæske. Når svovlsur DNPH i acetonitril anvendes som absorptionsvæske skal restindholdet af DNPH i analyseprøven rapporteres.

#### 6.3.1 Opbevaring, transport og holdbarhed

##### Før eksponering:

Absorptionsvæsken skal opbevares i tæt emballage, da absorptionsvæsken hurtigt kan optage formaldehyd fra omgivelserne. Absorptionsvæsken kan opbevares på køl i flere måneder.

##### Efter eksponering:

Umiddelbart efter eksponering skal væskerne beskyttes mod direkte sollys ved anvendelse af brunfarvede flasker eller indpakning. Prøveflaskerne skal være tætte, da absorptionsvæsken hurtigt kan optage formaldehyd fra omgivelserne. Prøverne opbevares ved maksimalt 25°C i 2 døgn og efterfølgende ved maksimalt 5°C i 12 døgn (evt. 14 døgn ved 5°C) efter prøvetagning.

<sup>10</sup> Standarderne anfører i tabel 1 usikkerhederne ved dækningsfaktor k=1 og i selve teksten både ved dækningsfaktor k=2 og k=1, men mange steder uden klar beskrivelse af, hvilket niveau usikkerhederne er angivet ved. Dækningsfaktor k=1 svarer til et konfidensinterval på ca. 68 % og dækningsfaktor k=2 svarer til et konfidensinterval på ca. 95 %.

**Modifikation 3**

Standarden foreskriver at prøverne efter eksponering skal holdes kølet til 5°C og skal analyseres indenfor maksimalt 10 døgn efter eksponering. Når der anvendes svovlsur DNPH i acetonitril som absorptionsvæsken dannes der en stabil hydrazin, som øger holdbarheden af prøven. Metoden kan derfor modificeres til den beskrevne holdbarhed af prøver efter eksponering (fra tidligere udgave af MEL-12).

**Info-boks 1**

Referencelaboratoriet har konstateret at opbevaringsreglerne kan være svære at overholde i praksis fx hvis måleopgaven gennemføres langt fra analyselaboratoriet. Det har ikke været muligt at finde data på hvor stabil en prøve er, og om det er muligt at slække på kravet ud fra litteraturen. Referencelaboratoriet vil i høringsperioden gennemføre en test af stabiliteten af prøver, som kan danne grundlag for en evt. udvidelse af kravet til opbevaring, som modsvarer praksis.

## 6.4 Analyse og analyseudstyr

Der henvises til afsnit 8.

## 7 Fremgangsmåde ved måling i felten

1. Udstyret samles, se afsnit 6.
  - 1.1. Dødvoluminet i sonderør, filterholder, slangeforbindelser m.v. før første vaskeflaske skal minimeres.
2. Absorptionsvæske hældes på vaskeflaskerne. Start opvarmningen af sonderør, filterholder m.v. Indstil temperaturregulatoren således, at den udsugede gas opvarmes til en temperatur på mellem 120°C og 130°C.
3. Udfør en læktest ved en passende metode (se MEL-22 /8/).
4. Gasmålerens visning aflæses og noteres.
5. Sonden placeres i et repræsentativt punkt i kanalen/skorsten, så vidt muligt i kanalens midte. For større kanaler kan sonde-enden placeres tættere på måleporten, men ikke så tæt at forstyrrelser i flow eller koncentration fra måleporten kan forekomme.
  - 5.1. Ved inhomogenitet skal målingen traverseres. Se MEL-22 /8/ for antal og placering af traverseringspunkter.
  - 5.2. Ved risiko for dråber skal der udføres isokinetisk prøvetagning med opvarmet out-stack filter. Se MEL-02 /7/ for anvisninger til isokinetisk prøvetagning.
  - 5.3. Prøvetagningsflowet i sidestrømme ved splitflow kan holdes konstant.
6. Når opvarmningen er slut, startes pumpen. Tidspunktet noteres. Udsugningsflowet justeres til det ønskede.
7. Aflæs gasmålerens temperatur og tryk efter mindst 5 minutters udsugning og ved afslutningen af prøvetagningen (ikke efter).
8. Efter endt prøvetagning, stoppes pumpen, udstyret demonteres fra kanalen/ skorstenen, og gasmålerens visning aflæses og noteres.
9. Ved traverseringsmåling bør læktesten gentages efter målingen.
10. Vaskeflaskerne fjernes fra udstyret, og absorptionsvæsken overføres kvantitativt til rene prøveflasker. Prøveflaskerne mærkes entydigt. Flaske 1 og 2 kan hældes sammen til én prøve. For minimum én prøve pr. målekampagne analyseres vaskeflaske 1 og 2 hver for sig til bestemmelse af effektiviteten – se MEL-22 /8/.
11. Vaskeflasker og fritter (og alle uopvarmede dele fra filterholderen frem til 2. vaskeflaske) skylles grundigt med ubrugt absorptionsvæske.

- 11.1. Skyllvæsken fra før vaskeflaske nr. 1 overføres til prøven fra vaskeflaske nr. 1. Skyl fra samlingen mellem vaskeflaske 1 og 2 samt evt. dråbefang overføres til prøven fra vaskeflaske nr. 2.
12. Bestem prøvevolumen inklusive skyllevæske med en ekspanderet usikkerhed på maksimalt 1,0 % af prøvevolumen.
13. Ved præ-fyldte vaskeflasker kan mange af ovenstående procedurer flyttes til laboratoriet, med en minimering af risikoen for kontaminering, spild og tab til følge. Af hensyn til risikoen for kontaminering med formaldehyd fra luften samt afdampning af acetonitril bør vaskeflaskerne forsejles under transport til og fra laboratoriet ved anvendelse af præ-fyldte flasker.
14. Ved flere prøver startes ved punkt 1 igen.
15. Der udtages feltblindprøver, hvor hele ovenstående procedure gennemføres inklusive montering i kanal og opvarmning, men eksklusivt udsugning. Se MEL-22 /8/ vedr. procedure for feltblind. Se afsnit 9.1.1 vedr. antal af blindprøver.
16. Prøvetagningsfilteret skiftes afhængigt af gassens partikelindhold. Dog skal filteret minimum skiftes for hvert målested og for hver måledag.

## 8 Fremgangsmåde ved analyse af absorptionsvæske

De eksponerede prøver analyseres ved metode D: DNPH metode; HPLC-UV modificeret til anvendelse af svovlsur DNPH i acetonitril som absorptionsvæske<sup>11</sup>.

### Modifikation 4

Ved anvendelse af svovlsur DNPH i acetonitril som absorptionsvæske (se Modifikation 2) modificeres analysemetode D til at fortynding med DNPH undlades, idet absorptionsvæsken allerede indeholder DNPH.

### Anbefaling 1

Med udgangspunkt i "Notat vedrørende DS/CEN/TS 17638: 2021 i forhold til nuværende MEL-12: 2003" (se Bilag A), anbefales det at der ved målinger i Danmark anvendes analysemetode D og at Modifikation 2 og Modifikation 4 følges.

### Info-boks 2

Følgende metoder er tilladt i standarden /1/, og kan benyttes, men kun den modificerede metode D med svovlsur DNPH i acetonitril er anbefalet til brug i Danmark, se Anbefaling 1.

- Metode A: AHMT metode; fotometri
  - Absorptionsvæske: destilleret eller demineraliseret vand.
- Metode B: pararosanilin metode; fotometri
  - Absorptionsvæske: destilleret eller demineraliseret vand.
- Metode C: acetylacetone metode; fotometri
  - Absorptionsvæske: destilleret eller demineraliseret vand.
- Metode D: DNPH metode; HPLC
  - Absorptionsvæske: destilleret eller demineraliseret vand.

<sup>11</sup> De anvendte analysemetoder skal være valideret til analyse af den anvendte absorptionsvæske. Hvis dette ikke er tilfældet, kan analyseresultatet ikke rapporteres som akkrediteret til emissionsmåling.

## 8.1 Metode D: DNPH metode; HPLC

Metoden er i dette metodeblad modificeret til at absorptionsvæsken er svovlsur DNPH i acetonitril og at der i analysen ikke tilsættes DNPH til prøven. Se Anbefaling 1, Modifikation 2 og Modifikation 4.

Analysemetoden er beskrevet i detaljer i Annex A3 i standarden /1/.

I afsnit A.4.3 procedure, anføres det at der efter prøvetagning skal tilføres DNPH til prøven for at danne en stabil hydrazin. Det anføres også at DNPH skal være i overskud.

Ved anvendelse af svovlsyr DNPH i acetonitril som absorptionsvæske skal der IKKE tilsættes DNPH til prøven. Overskud af DNPH i prøven skal rapporteres i analyserapporten, som dokumentation for at DNPH ikke er opbrugt under prøvetagningen.

## 9 Kvalitetssikring

### 9.1 Prøvetagning

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

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

For minimum en af prøverne i en målekampagne skal der udføres effektivitetstest af vaskeflaskerne, se MEL-22 /8/ og afsnit 11.

Der udføres læktest før hver prøve i henhold til beskrivelsen i MEL-22 /8/. Hvis der anvendes flowmeter til læktesten skal lækagen opfylde kriteriet for lækflow i Tabel 1.

#### 9.1.1 Feltblindprøver

Feltblindprøver udtages i henhold til MEL-22 /8/: Der udtages mindst én feltblindprøve for hver måleserie i samme kanal og på samme dag. Måles der på den samme dag på en anden kanal, bør der udtages endnu en feltblind. Måles der på den samme kanal i flere sammenhængende dage, kan der udtages én feltblind pr. 3 dage (fx ved QAL2).

Feltblindværdien må ikke overskride 10 % af emissionsgrænselværdien eller overskride kravet til usikkerhed ved lave værdier (2 mg/m<sup>3</sup>, se afsnit 12).

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

### 9.2 Analyse

Der henvises generelt til kvalitetssikringsbeskrivelser i formaldehydstandardens /1/.

## 10 Sikkerhed

Acetonitril er akut giftigt ved indånding og hudkontakt.

For at undgå forurening af omgivelserne på prøvetagningsstedet kan opsamlingsvæskerne køles under prøvetagningen og der kan anvendes et kulfilter mellem vaskeflasker og gasmåler. Hermed undgås at acetonitril undslipper til omgivelserne. Håndteres absorptionsvæskerne i et trangt lokale uden ventilation, kan der som supplement bruges en kulfiltermaske.

Håndtering af absorptionsvæskerne skal foregå således at hud- og øjenkontakt undgås.

Ved egen-fremstilling af absorptionsvæske: almindelige sikkerhedsregler ved håndtering af de relevante kemikalier.

## 11 Beregninger

Resultater fra feltblind beregnes ud fra middelpåvevolumen for de prøver som feltblindprøven repræsenterer. Måleresultater korrigeres IKKE for feltblind.

Beregning af effektivitet af vaskeflasker:

$$\varepsilon = \left( \frac{q_{s1}}{q_{s1} + q_{s2}} \right) \cdot 100 \%, \quad \text{hvor}$$

$\varepsilon$  = effektiviteten

$q_{s1}$  = masseindholdet i vaskeflaske 1

$q_{s2}$  = masseindholdet i vaskeflaske 2

Effektiviteten kan kun beregnes hvis  $q_{s1}$  og  $q_{s2}$  er detekteret. Når effektiviteten ikke kan beregnes, anses kravet for overholdt.

Effektiviteten af vaskeflaskerne skal være større end 95% eller indholdet i den sidste vaskeflaske skal være mindre end kvantifikationsgrænsen<sup>12</sup> for analysemetoden.

## 12 Usikkerhed

Rapporten skal altid indeholde en vurdering af usikkerheden på den aktuelle måling. Der tages udgangspunkt i metodens generelt bedst opnåelige usikkerhed, der kan estimeres enten ved hjælp af usikkerhedsbudgetter eller ved parvise målinger. Der henvises til MEL-22 /8/, herunder DS/EN ISO 14956 /4/ og DS/ISO/IEC Guide 98-3 /5/ for beregning af målingens usikkerhed. Formaldehydstandard /1/ indeholder et eksempel på usikkerhedsberegning.

Laboratoriet skal dokumentere, at den ekspanderede usikkerhed<sup>13</sup> ( $k=2$ ) ved emissionsgrænseværdien er mindre end eller lig med 40 % af emissionsgrænseværdien<sup>14</sup> eller 2 mg/m<sup>3</sup> hvis emissionsgrænseværdien er

---

<sup>12</sup> Tre gange detektionsgrænsen svarer efter nogle definitioner til kvantifikationsgrænsen, se endvidere afsnit **Error! Reference source not found.**

<sup>13</sup> Usikkerheden på middelværdien af en måleserie må deles med  $\sqrt{n}$ , hvor  $n$  er antallet af enkeltmålinger i måleserien. En måleserie bør omfatte ens konditioner fx konstant drift på anlægget i hele måleserien, hvis der deles med  $\sqrt{n}$ . Usikkerheden for måleresultatet skal beregnes for samme konditioner som emissionsgrænseværdien er opgivet ved, dvs. at fx usikkerheden på vand-, temperatur-, tryk- og iltmåling skal medregnes i den samlede usikkerhed.

<sup>14</sup> Ved QAL2/AST: døgngrænseværdien.

lavere end 5 mg/m<sup>3</sup>. Dette gælder for den samlede måling (middelværdi af en dags måleserie, fx 3 målinger ved præstationskontrol eller 5 målinger ved QAL2/AST).

Eksemplet i formaldehydstandardens bilag /1/ giver en ekspanderet usikkerhed (k=2) på ca. 22 % ved ca. 15 mg/m<sup>3</sup>(n,t).

Ovenstående usikkerhedskrav gælder for metoden og omfatter ikke usikkerhedsbidrag fra målestedets indretning, inhomogenitet eller lign.

Alle usikkerhedsangivelser i dette metodeblad er som ekspanderet usikkerhed<sup>15</sup>.

## 13 Rapportering

Rapporten udformes som beskrevet i ISO 17025 /3/, EN 15259 /10/ og i afsnit om rapportering i MEL-22 /8/.

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

Hvis det ikke er muligt at få adgang til et egnet målested eller, hvis målingerne er udført ved ikke-stabile driftssituationer, som kan lede til en øgning af usikkerheden på måleresultater, skal dette anføres i rapporten.

Rapporten skal indeholde en samlet vurdering af målestedet i relation til de udførte målinger og resultater<sup>16</sup>.

Feltblind skal rapporteres individuelt.

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

Beskrivelse af målepunkters placering i kanalen skal anføres i rapporten.

Se endvidere afsnittet om rapportering i MEL-22 /8/, der på visse punkter afviger lidt fra rapporteringskravene i standarden /1/.

Hvis analyserapporten viser, at der ikke har været overskud af DNPH i prøven, er det sandsynligt at prøven er underestimeret og prøven bør kasseres.

## 14 Modifikationer

Dette metodeblad er udarbejdet med udgangspunkt i DS/CEN/TS 17638: 2021 /1/. Der er foretaget modifikationer på følgende punkter:

<sup>15</sup> Dækningsfaktor k=2 svarende til ca. 95 % konfidensinterval.

<sup>16</sup> Det vurderes i hvilket omfang afvigelser fra test og krav i ISO 15259 **Error! Reference source not found.** og MEL-22 **Error! Reference source not found.** har betydning for vurderingen af måleresultatet fx i forhold til en emissionsgrænseværdi og afhængigt af hvilken parameter der er målt for. Formålet med denne vurdering er at hjælpe myndigheden med at vurdere betydningen af målestedets indretning for fx overholdelse af emissionsgrænseværdier og om det er relevant at stille krav om ombygning af målestedet.



nr.	Modifikation	Afsnit i dette metodeblad
1	Hvis laboratoriet ved effektivitetstest kan dokumentere at effektivitetskravet (se afsnit 9) kan overholdes, kan et-strengssystemer anvendes ved isokinetisk prøvetagning.	6.1
2	Ved anvendelse af den modificerede analysemetode D (se Modifikation 4) kan svovlsur DNPH i acetonitril anvendes som absorptionsvæske. Når svovlsur DNPH i acetonitril anvendes som absorptionsvæske skal restindholdet af DNPH i analyseprøven rapporteres.	6.3
3	Standarden foreskriver at prøverne efter eksponering skal holdes kølet til 5°C og skal analyseres indenfor maksimalt 10 døgn efter eksponering. Når der anvendes svovlsur DNPH i acetonitril som absorptionsvæsken dannes der en stabil hydrazin, som øger holdbarheden af prøven. Metoden kan derfor modificeres til den beskrevne holdbarhed af prøver efter eksponering (fra tidligere udgave af MEL-12).	6.3.1
4	Ved anvendelse af svovlsur DNPH i acetonitril som absorptionsvæske (se Modifikation 2) modificeres analysemetode D til at fortynding med DNPH undlades, idet absorptionsvæsken allerede indeholder DNPH.	8

## 15 Referencer

- /1/ CEN/TS 17638: 2021. Stationary Source Emissions — Manual method for the determination of the mass concentration of formaldehyde - Reference method.
- /2/ Miljøstyrelsens vejledning nr. ?, 2023 Luftvejledningen, Begrænsning af luftforurening fra virksomheder. Når Luftvejledningen 2023 er udkommet, bliver denne reference opdateret.
- /3/ DS/EN ISO/IEC 17025: 2017 Generelle krav til prøvetagnings- og kalibreringslaboratoriernes kompetence.
- /4/ DS/EN ISO 14956: 2002 Air Quality - Evaluation of the suitability of a measurement method by comparison with a stated measurement uncertainty.
- /5/ DS/ISO/IEC Guide 98-3: 2008: Guide to the estimation of Uncertainty in Measurements, GUM
- /6/ MEL-19: 2021 Bestemmelse af koncentrationer af hydrogenklorid og hydrogenfluorid i strømmende gas (manuel opsamling i svag NaOH)
- /7/ MEL-02 Bestemmelse af koncentrationen af partikulært materiale (støv) i strømmende gas ([www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk)).
- /8/ MEL-22: 2023 Kvalitet i emissionsmålinger ([www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk)).
- /9/ MEL-16: 2023 Kvalitetssikring af AMS (Automatisk Målende Systemer) ([www.ref-lab.dk](http://www.ref-lab.dk)).
- /10/ DS/EN 15259: 2007. Air quality – Measurement of stationary source emissions – Requirements for measurement sections and sites for and for the measurement objective, plan and report.



**Bilag A Notat vedrørende DS/CEN/TS 17638: 2021 i forhold til nuværende MEL-12: 2003**

Product Testing

Eurofins Product Testing A/S  
Smedskovvej 38  
8464 Galten  
Denmark

CustomerSupport@eurofins.dk  
www.eurofins.dk/dk/product-testing

Galten den 20-05-2022

**Notat vedrørende DS/CEN/TS 17638:2021 i forhold til nuværende MEL-12**

Den tekniske specifikation omkring måling af Formaldehyd i emissioner angiver opsamling af Formaldehyd i vand og efterfølgende angives 4 forskellige metoder til analyse for Formaldehyd i vandet.

Den gældende metode for måling af Formaldehyd i Danmark er MEL-12 hvor der foreskrives opsamling i DNPH opsamlingsvæske samt analyse på HPLC.

Her skal kort gives en vurdering af forskelle og ligheder imellem de 2.

**Prøvetagning:**

- TS angiver opsamling i impinger med vand som opsamlingsmedium. Holdbarhed 10 dage på køl. TS angiver at der kan være problemer med egenfarve i vandet hvilket der skal korrigeres for ved de spektrofotometriske metoder (Metode A, B og C)
- MEL-12 angiver opsamling i impinger med DNPH i acetonitril som opsamlingsmedium. Holdbarhed 14 dage på køl.

Vurdering: Opsamling i vand er nok primært beskrevet fordi det så kan bruges til alle 4 delmetoder og det er selvfølgelig håndteringsmæssigt nemmere at have med at gøre end brug af DNPH i acetonitril. Det burde dog ikke give nogen forskel på resultaterne hvis der alene sammenlignes mellem MEL-12 og TS metode D udover at TS metoden indebærer at prøven fortyndes.

**Analyse:****DS CEN/TS 17638:2021**

- Metode A: Metoden er spektrofotometrisk og det er angivet at andre aldehyder kan interferere med analysen. Lidt besværlig da prøverne og standarderne skal gennembobles med luft inden analyse.
- Metode B: Relativt simpel spektrofotometrisk metode men det er angivet at SO<sub>2</sub> vil interferere.
- Metode C: Simpel spektrofotometrisk metode men det er angivet at SO<sub>2</sub> vil interferere. Metoden besværliggøres af en ret stram tidsstyring og der er samtidig også en ekstra fortynding af prøverne hvilket kunne være problematisk.
- Metode D: HPLC-UV metode. Eneste forskel i forhold til MEL-12 er at prøven fortyndes 1:1 med DNPH reagens hvor opsamlingen i MEL-12 allerede sker i DNPH opsamlingsvæske hvorfor der ikke sker fortynding her. Der er ikke angivet interferenser i TS for denne metode men mulige interferenser er beskrevet i MEL-12 og kan undgås ved optimeret chromatografi

Vurdering: Umiddelbart burde metoderne være ækvivalente men det er problematisk at metode A, B og C hver har forskellige interferenser som kan gøre sammenligningen mellem metoderne vanskelig. Metoden beskrevet i MEL-12 virker stadig som den mest robuste metode ift. håndtering af de forskellige interferenser der kan være i emissioner da disse vil kunne håndteres gennem justering af chromatografien.