



ATV gå-hjem-møde 29

Metoder til måling af flygtige
stoffer i luft – muligheder,
faldgruber og smutveje.



Luftmålemetoder

ATV Juni 2018

Peter Mortensen, Eurofins Miljø A/S
Business Unit Manager



3 alternativer

- Aktiv sampling
- Passiv sampling
- Canister metoden



Aktiv sampling

- Opsamling på adsorptionsmaterialer
- Chemosorption
- Væskeadsorption



Adsorptionsmaterialer:

Fysisk reversibel proces: absorption og desorption

Eksempler:

Kulrør: kulbrinter, chlorerede opløsningsmidler,

Silicagelrør: Methanol, ethanol

XADII-rør: PAH'er, Phenoler

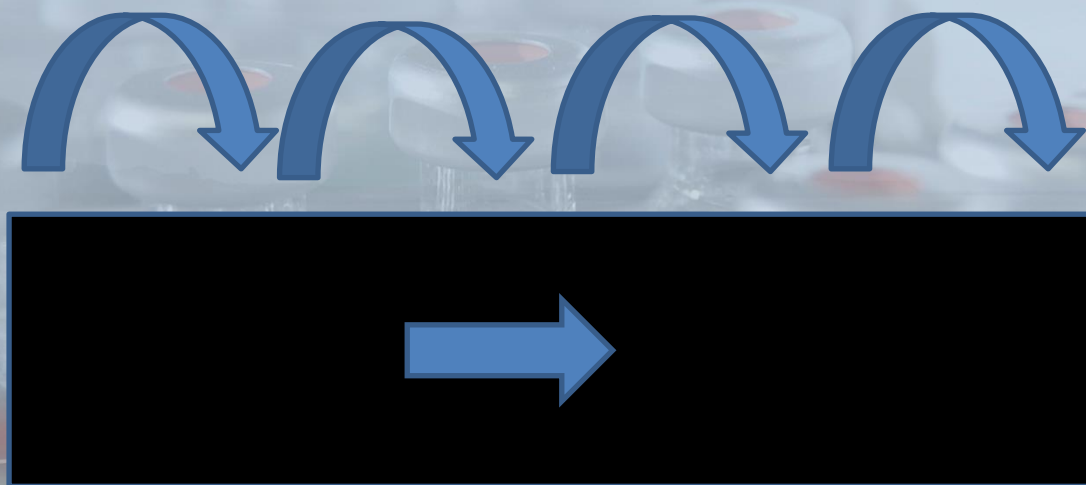
Chromosorb 106: Chlorerede (ATD)

Tenax TA: kulbrinter m.m. (ATD)



Adsorptionsmaterialer:

fysisk reversibel proces: absorption og desorption



Normalt begrænsninger på flow (ml/min) og tid (h); afhængigt af stof og affinitet



Anbefalinger:

	Vinylchlorid	Oliekulbrinter (decan)
Type	Lavt kogepkt (-13 °C). Polært stof	Højt kogepkt. (174 °C) Apolært stof
Flow	0,05 l/min	1 l/min
Måletid	100 min	10-100 min
Opsamlet luftmgd.	Max 10 L.	10-100 L.

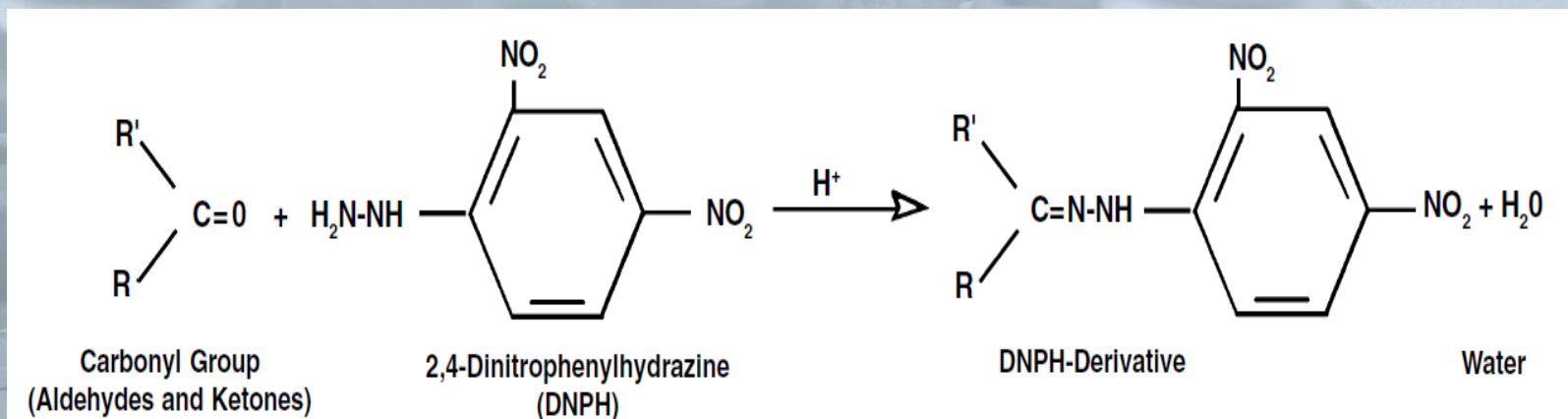


Chemosorption:

Kemisk binding til aktiv stoffer

Eksempler:

Formaldehyd: DNPH coatet silica



Krav knyttet til reaktionstid (flow) og kapacitet (loading)



Væskeabsorption:

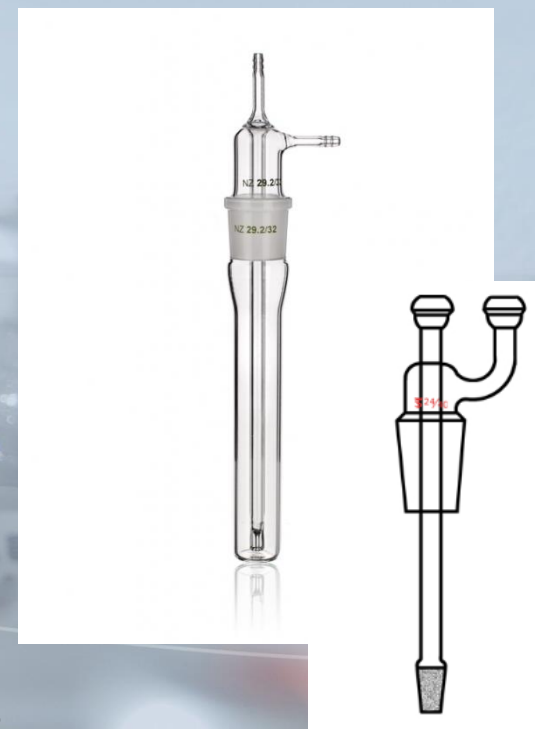
Opløsning i væske

Eksempler:

Cyanid: opsamles i svag base (syre-base ligevægt)

Kviksølv: opsamles i K-permanganat opløsning (oxiderende)

Normalt begrænsninger på flow (ml/min) og kapacitet.





Valideringer og metoder:

Validering af metoder:

<https://www.cdc.gov/niosh/docs/95-117/pdfs/95-117.pdf>

DS/EN 838: passive opsamlere

DS/EN 1076: aktive metoder

opslagsværker for målemetoder:

<https://www.cdc.gov/niosh/nmam/default.html>

<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/>

<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/>

<https://www.skcinc.com/catalog/osha-niosh.php>



Pumper

DS/EN ISO 13137 (2013): *Pumper til personafhængig prøvetagning af kemiske og biologiske stoffer – Krav og prøvetagningsmetoder*

- Automatisk flow kontrol
- Max afvigelse på 5% i flow ($t = 20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$) i langtidstest
- Krav til max ændring i flow når modtrykket ændres (indenfor specificeret interval)

Annex C:

- Regelmæssig kalibrering og verifikation
- Funktionstest ved brug
- Vedligeholdelse

Annex D:

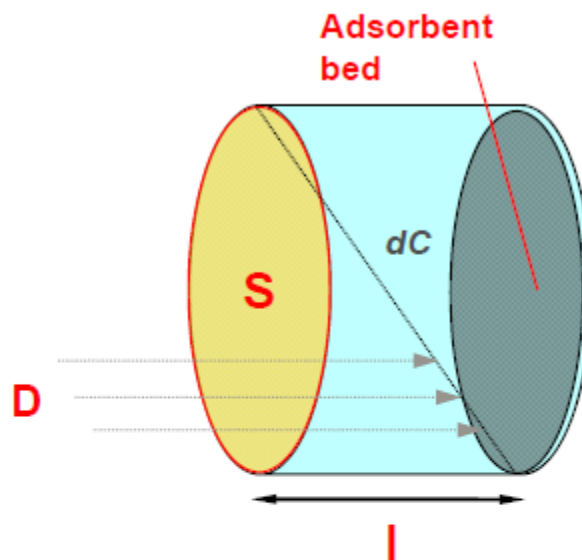
- Oversigt over modtryk for forskellige rørtyper, vaskeflasker og filtre



Passiv sampling

The Fick's diffusion law:

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{dC}{dl}$$



dm/dt = adsorbed mass m during time t

D = diffusion coefficient

S = diffusive surface

dC/dl = concentration gradient



Ficks lov simplificeret:

Forudsætning:

Momentan og irreversibel adsorption ($C_{\text{overflade}} = 0$) og konstant koncentrationsgradient i måleperioden.

$$m = c \times t \times U,$$

hvor U = stoffets opsamlingshastighed (Uptake Rate)

På laboratoriet:

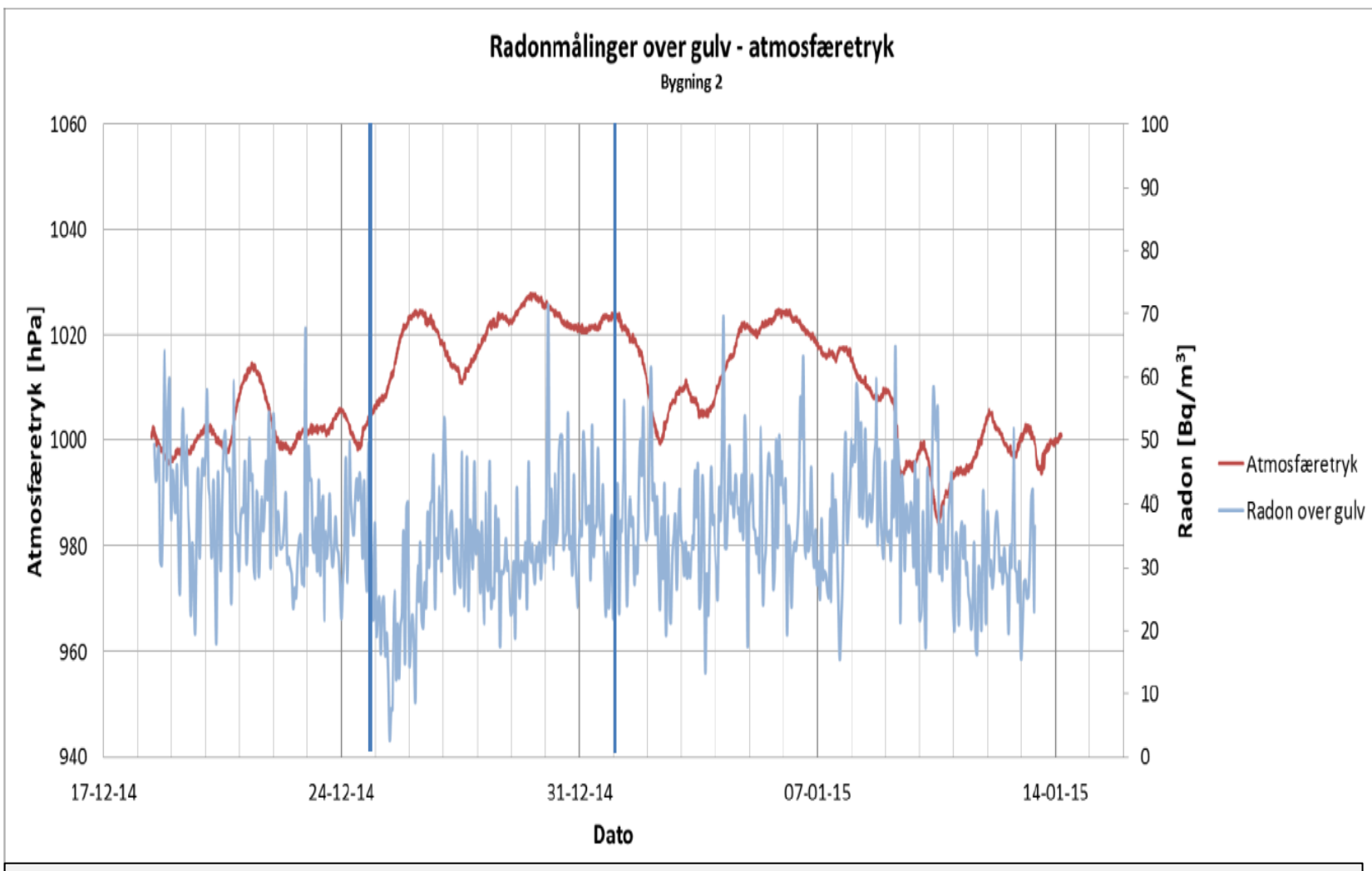
$$c = m / (t \times U)$$

**U afgørende for resultatet
- og er ikke en konstant!!**



Uptake Rate (U)

1. Afhænger bl.a. af det enkelte stof:
primært molekylstørrelse og affinitet til adsorbenten
2. Reversibel proces = risiko for back diffusion
(husk forudsætningen for det simplificerede udtryk!)
 - gråzone for K_p mellem 40 – 80 °C (stoffets polaritet afgørende)



Måling af differenstryk ved indeklimaundersøgelser, MST 2016

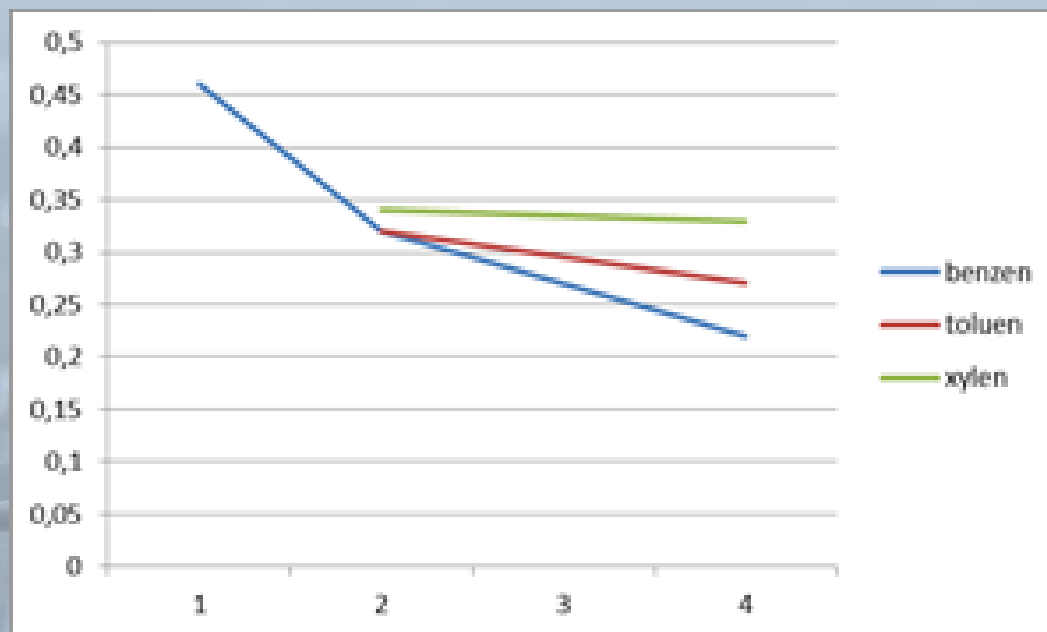


Fastsættelse af Uptake Rate (U)

1. Afhænger bl.a. af det enkelte stof:
primært molekylstørrelse
2. Reversibel proces = risiko for back diffusion
(forudsætningen for det simplificerede udtryk!)
3. Afhængig af måleperiodens længde



Måleperiodens længde



Uptake rate som funktion af tid (uger) for benzen, toluen og xylene på Tenax TA (ISO 16017-2).

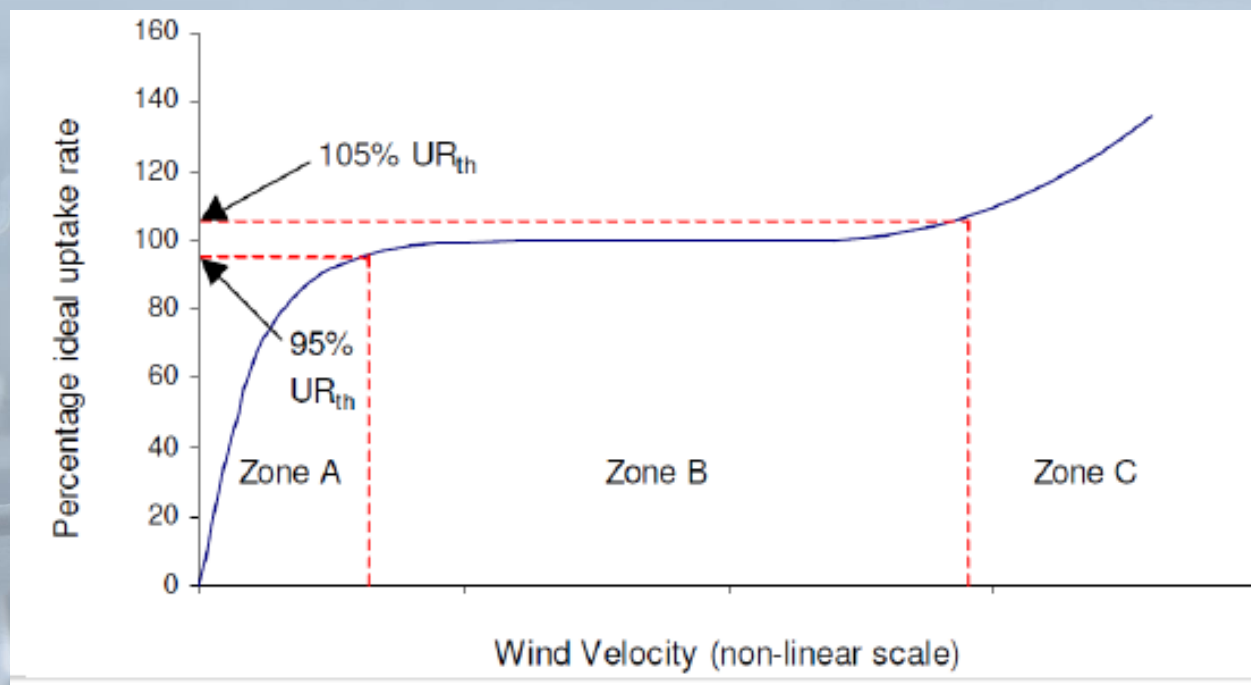


Fastsættelse af Uptake Rate (U)

1. Afhænger bl.a. af det enkelte stof:
primært molekylstørrelse
2. Reversibel proces = risiko for back diffusion
(forudsætningen for det simplificerede udtryk!)
3. Afhængig af måleperiodens længde
4. Afhængig af tidspunktet for fluktuationer
(høje/lave koncentrationer)
5. Påvirkes af tilstedeværelse af konkurrerende stoffer



Placering af sampler



"The Uptake constant is only valid for samplers in air with ambient velocity higher than ca. 0,1 m/sec. For areas samples, ensure adequate air movement."
NIOSH 4000



Passive teknikker - opmærksomhedspunkter

- Stoffets kogepunkt og affinitet til kul
- Forekomst af fluktuerende koncentrationer
- Forekomst af konkurrerende stoffer i høje koncentrationer
- Forekomst af stoffer med højere affinitet til matricen
- Måleperiodens længde
- Placeringen af sampleren

U fastsættes normalt for det aktuelle scenarie!



Canisters

Princip:



Analyse:

Trapping på kuldefælde

Desorption ved opvarmning

GC/MS/FID

**EPA Air Method, Toxic Organics - 15 (TO-15):
Determination of Volatile Organic Compounds
(VOCs) in Air Collected in Specially-Prepared
Canisters and Analyzed by Gas
Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)**



Canisters- Hvad kan måles med canisters?

Stof	CAS nr.	Detektionsgrænse	
		ppb	µg/m ³
Freon 12	75-71-8	0,02	0,095
Freon 114	76-14-2	0,02	0,14
Chloromethan	74-87-3	0,5	1
Vinylchlorid	75-01-4	0,01	0,025
Chlorethan	75-00-3	0,05	0,13
1,1-Dichloroethen	75-35-4	0,01	0,039
trans-1,2-Dichloroethen	156-60-5	0,1	0,39
Methyl tert-butyl ether	1634-04-4	0,1	0,36
1,1-Dichloroethan	75-34-3	0,02	0,079
cis-1,2-Dichloroethen	156-59-2	0,02	0,079
Chloroform	67-66-3	0,02	0,095
1,1,1-Trichloroethan	71-55-6	0,02	0,11
Carbontetrachlorid	56-23-5	0,02	0,13
Benzen	71-43-2	0,05	0,16
1,2-Dichloroethan	107-06-2	0,02	0,079
Trichloroethen	79-01-6	0,02	0,11
Toluen	108-88-3	0,02	0,074
1,1,2-Trichloroethan	79-00-5	0,02	0,11
Tetrachloroethen	127-18-4	0,02	0,14
1,2-Dibromoethan	106-93-4	0,02	0,15
Ethylbenzen	100-41-4	0,02	0,084
m,p-Xylen	108-38-3/106-42-3	0,04	0,17
o-Xylen	95-47-6	0,02	0,084
1,1,2,2-Tetrachloroethan	79-34-5	0,02	0,14
1,4-Dichlorobenzen	106-46-7	0,02	0,12



Canisters

Faldgruber og observationspunkter:

- ❖ Er der stoffer som ikke måles?

Ja: korrosive og meget reaktive stoffer
(f.eks. organiske syrer og svovlholdige forbindelser)

- ❖ Detektionsgrænser og opsamles luftmængde

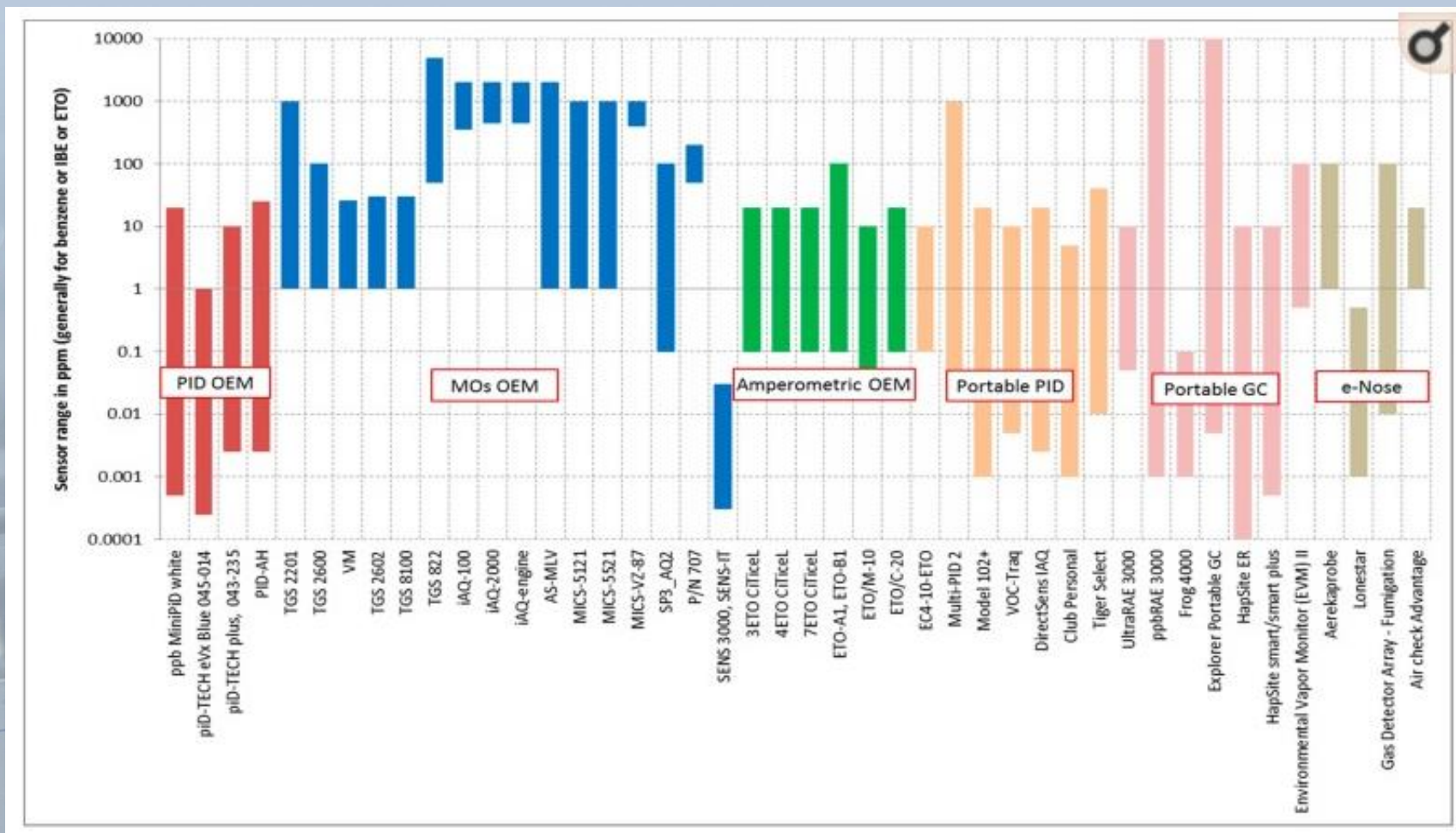
DL vil øges, hvis beholderen ikke fyldes tilstrækkeligt.
(flow fastlægges inden start)

- ❖ Anbefalinger til tryk før og efter måling

5-10 in Hg ved afslutning af måling



Direkte visende instrumenter:



Måling for vinylchlorid i indeklima

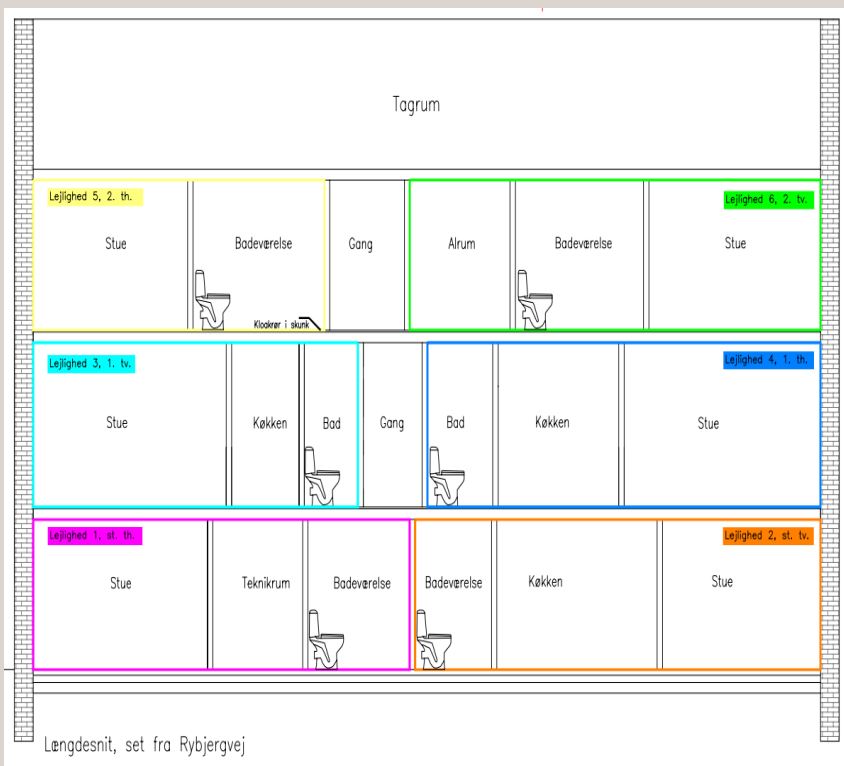
Jette Karstoft, NIRAS

Forsøgsopstilling og
resultater

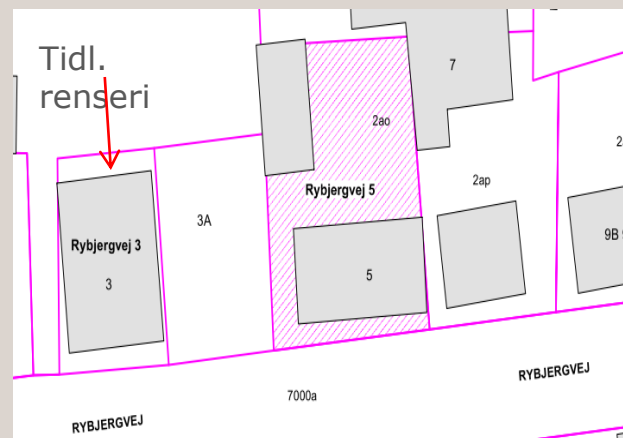
18. JUNI 2018

Lokalitet

Overskridelser på alle etager



Spredning via GV, PL og kloak

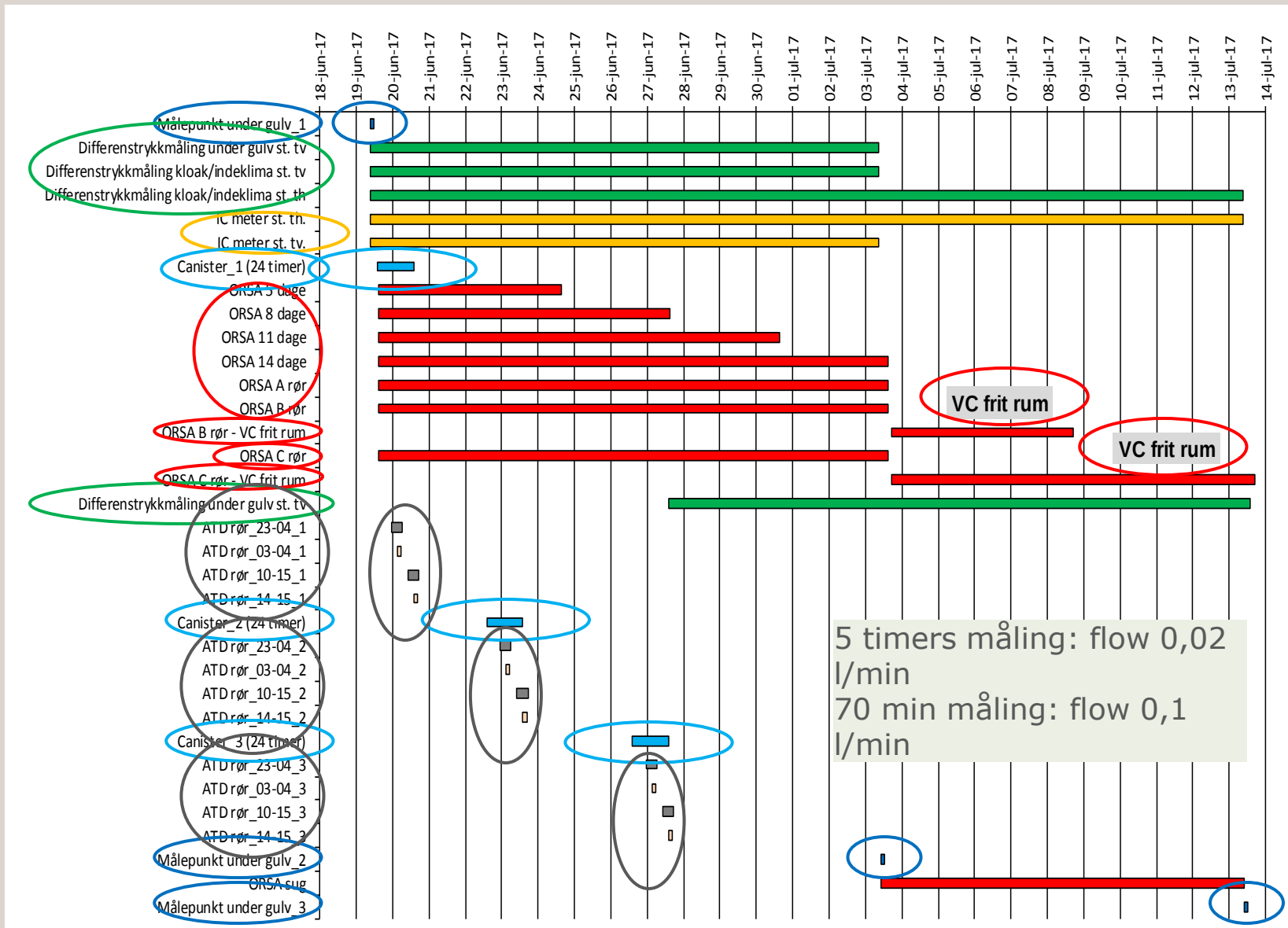


Oversigt over feltforsøg

- **Forsøg med opsamlingstid (ORSA-rør)**
- **Forsøg med opsamling ved forskellige koncentrationer (ORSA-rør)**
- **Forsøg ATD-SP rør**
- **Canister**
- **Supplerende undersøgelser: differenstryk, temperatur, poreluft under gulv**

2 tomme lejemål
Skruet op for varmen simulerer
vinter periode

Tidslinje og oversigt over feltforsøg

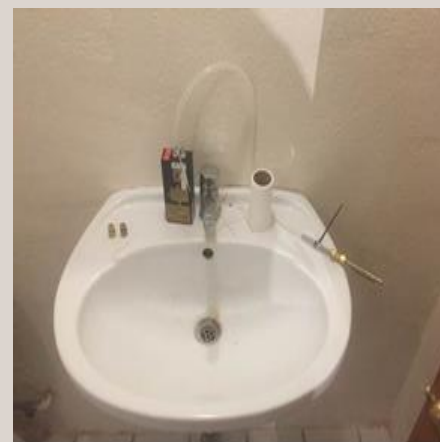


30



Fotos af opstilling

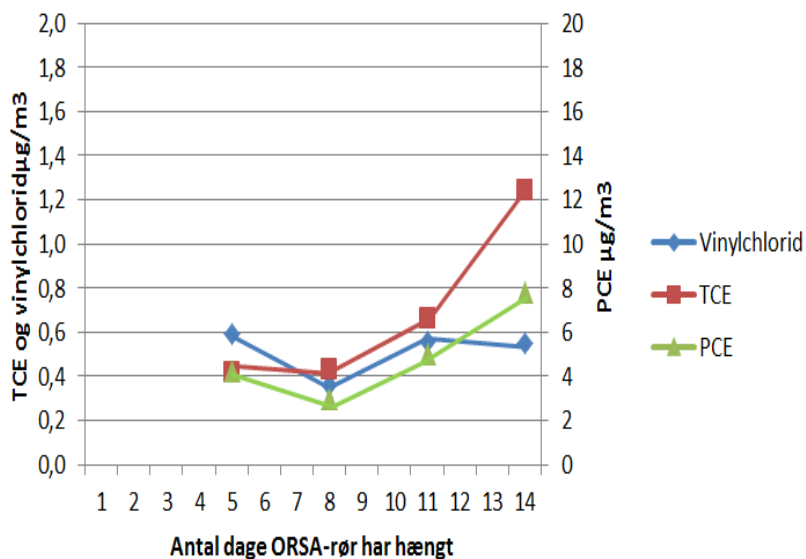
Canister, ORSA-rør og ATD-SP rør



Opsamlingstid ORSA-rør

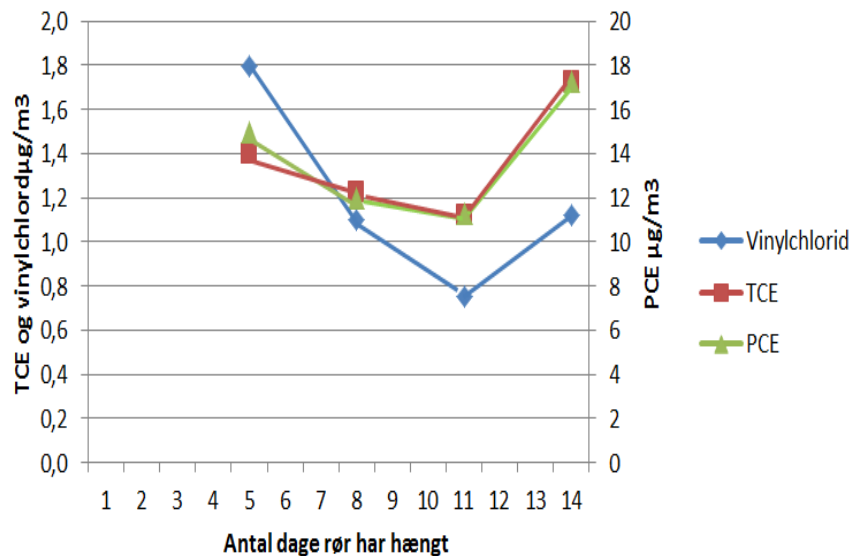
Opsamlingstid mellem 5 og 14 dage, 2 målepunkter hver lejlighed

ORSA-rør gennemsnits konc. stue tv.



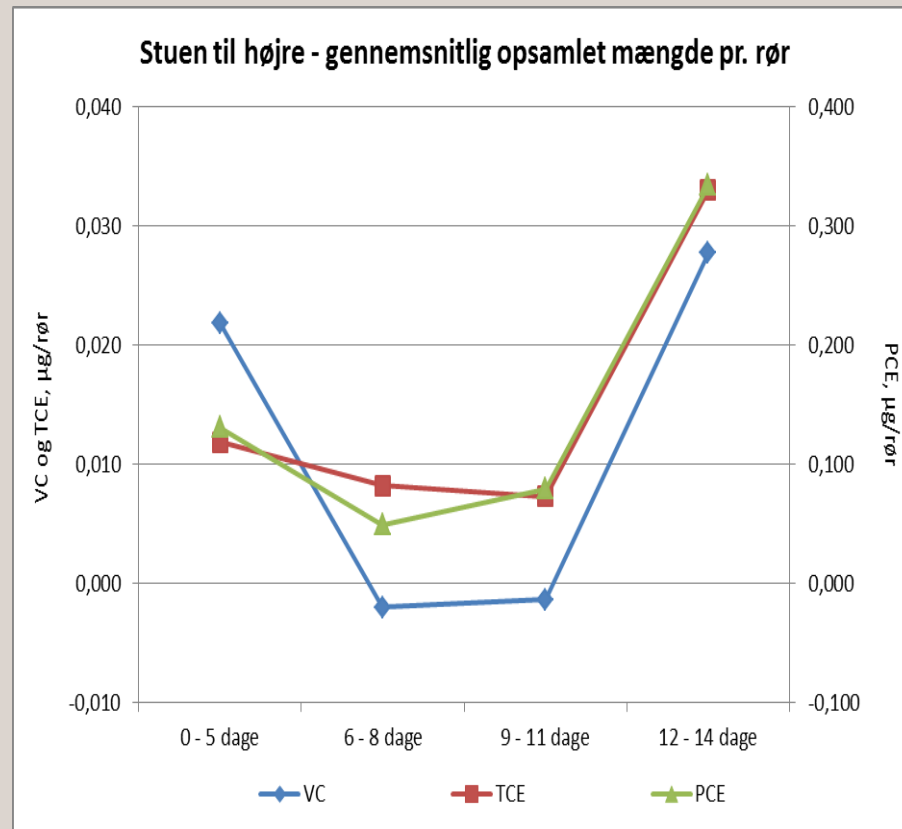
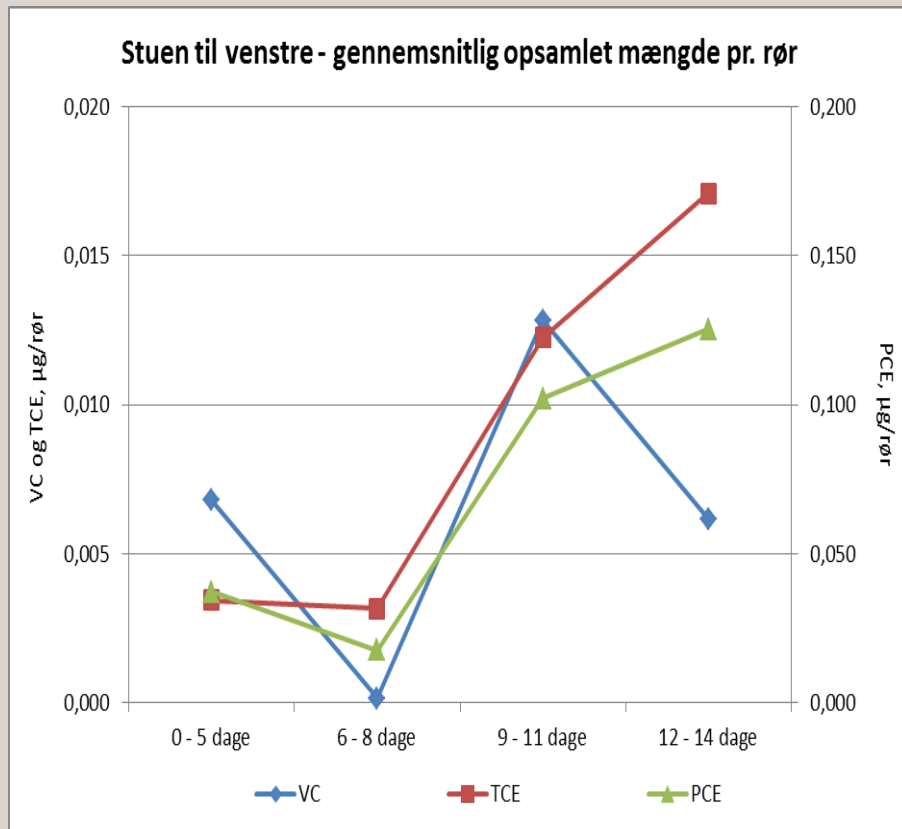
Stue tv. højeste konc. vinylchlorid periode 5 dage (0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

ORSA-rør gennemsnits konc. stue th.



Stue th. højeste konc. vinylchlorid periode 5 dage (1,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

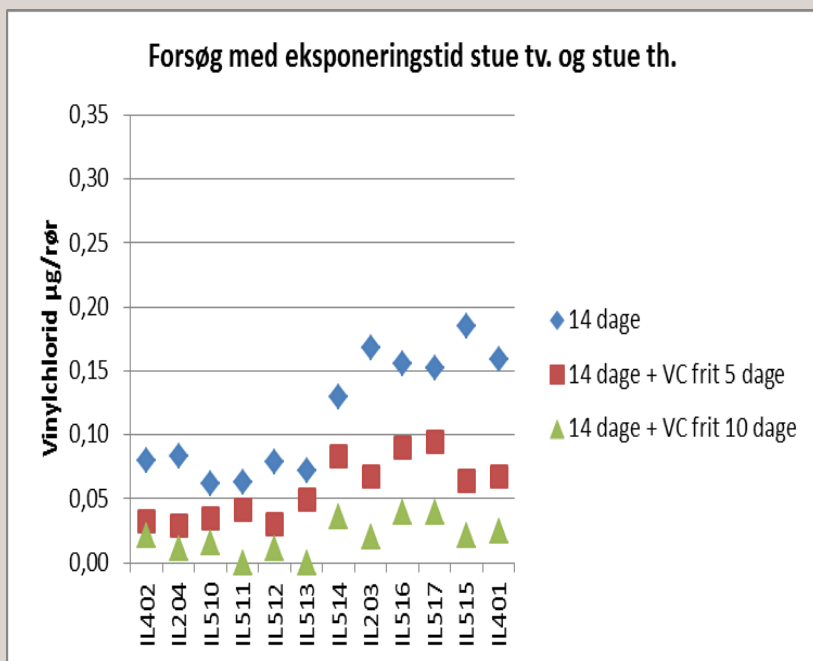
Gennemsnitlig opsamlet mængde på rør



Når konc. falder for PCE og TCE eller forbliver på lavt niveau så falder konc. af vinylchlorid på røret. Hvis stiger, så stiger VC også (obs stue tv. 12-14 dage). Højeste indtrængning 12-14 dage.

Opsamling ved forskellig koncentrationer - ORSA-rør µg/rør

Vinylchlorid

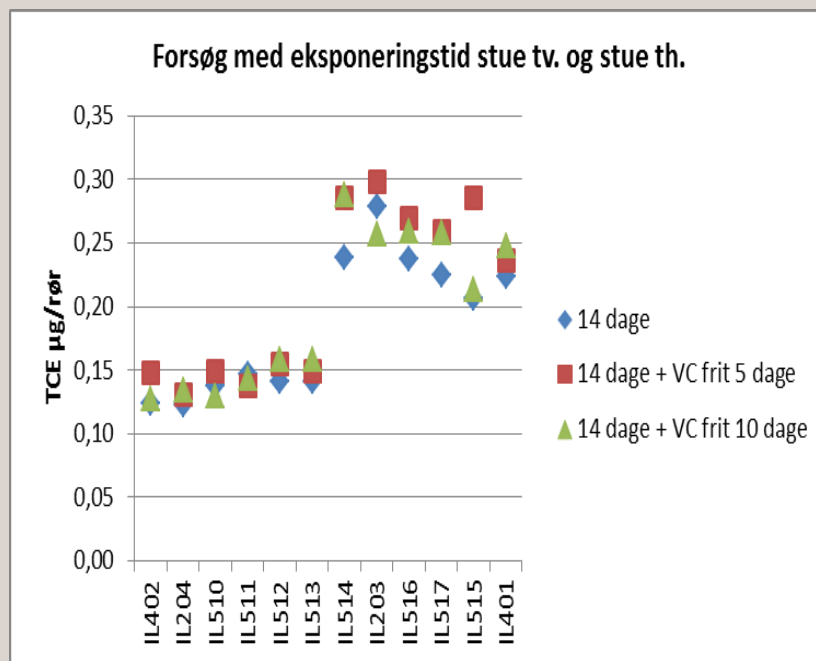


Desorption:

Efter 5 dage: fald konc. mellem 30-60 %

Efter 10 dage: fald konc. mellem 60-90%

TCE



Ingen desorption

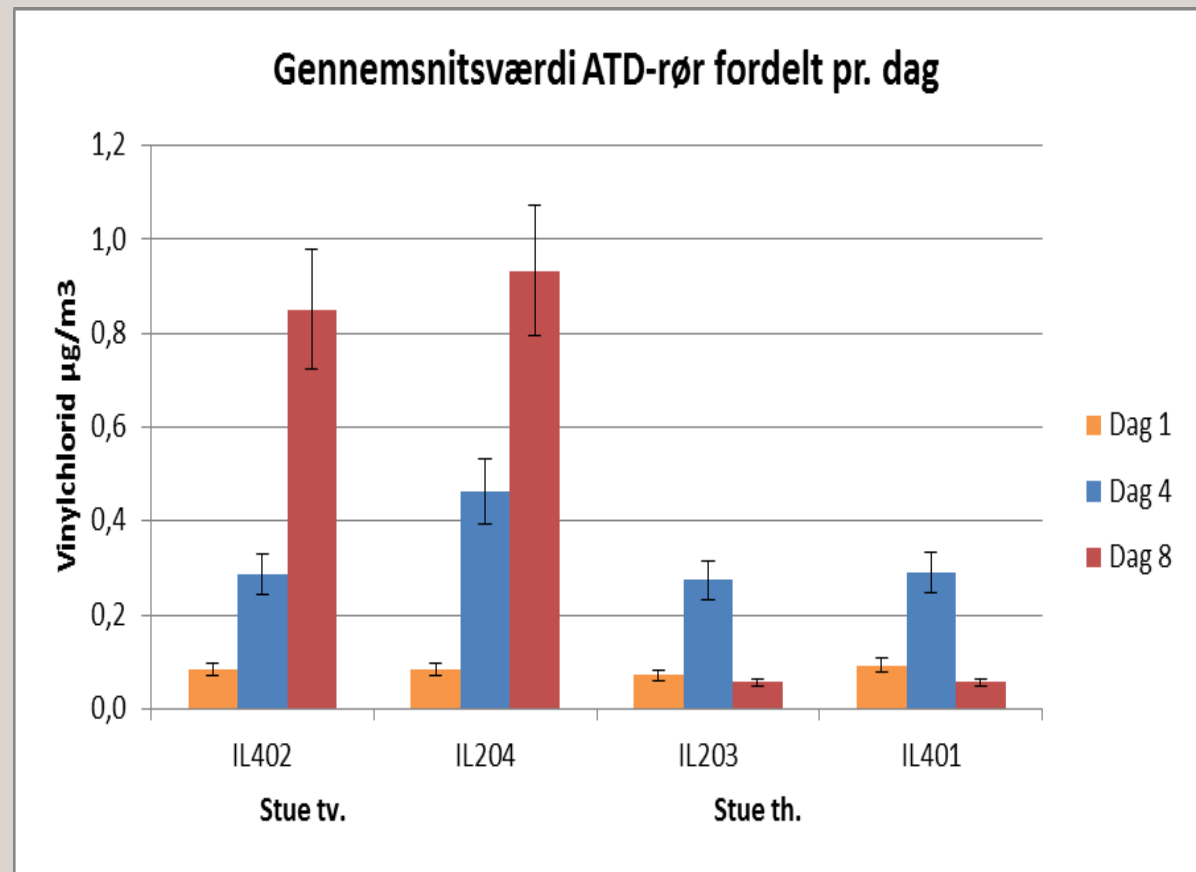
Resultater ATD-rør over måleperiode

Stue tv.

- Højeste konc. dag 8 (0,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Dag 8 højere konc. end ORSA (0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Resultater under detektionsgr.

Stue th.

- Højeste konc. dag 4 (0,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Lavere konc. end ORSA (1,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Resultater under detektionsgr.



Resultater ATD-rør dag/nat og 5 timer/70 min. Flow hhv. 0,02 l/min og 0,1 l/min

Dag/Nat:

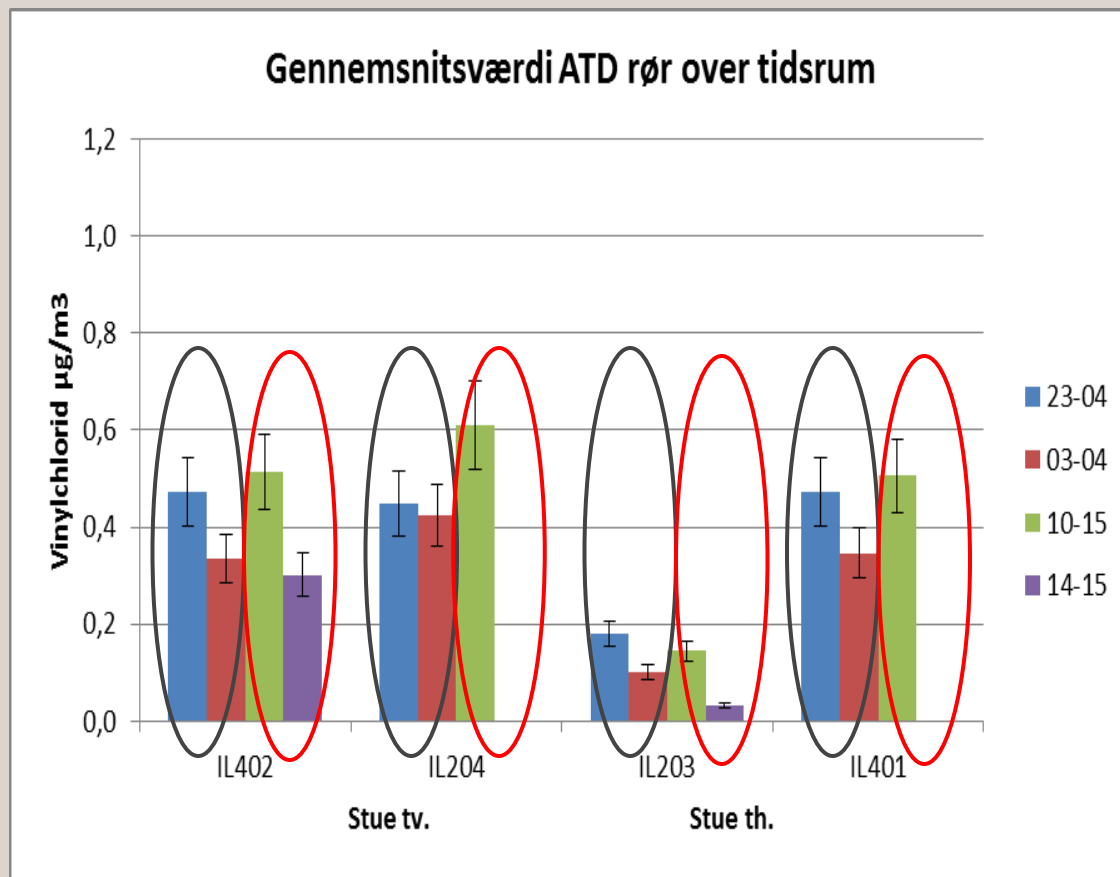
- Der ses ikke umiddelbart nogen forskel på dag og nat målinger

5 timer/70 minutter:

- Der ses en lille tendens til at der er lidt højere konc. ved 5 timers måling fremfor 70 min måling

Statistisk vurdering:

- Ingen statistisk grundlag til at konkludere at nat og 5 timers målinger giver højere koncentrationer end dag og 70 minutters måling



Har ikke to målepunkter ml 14-15

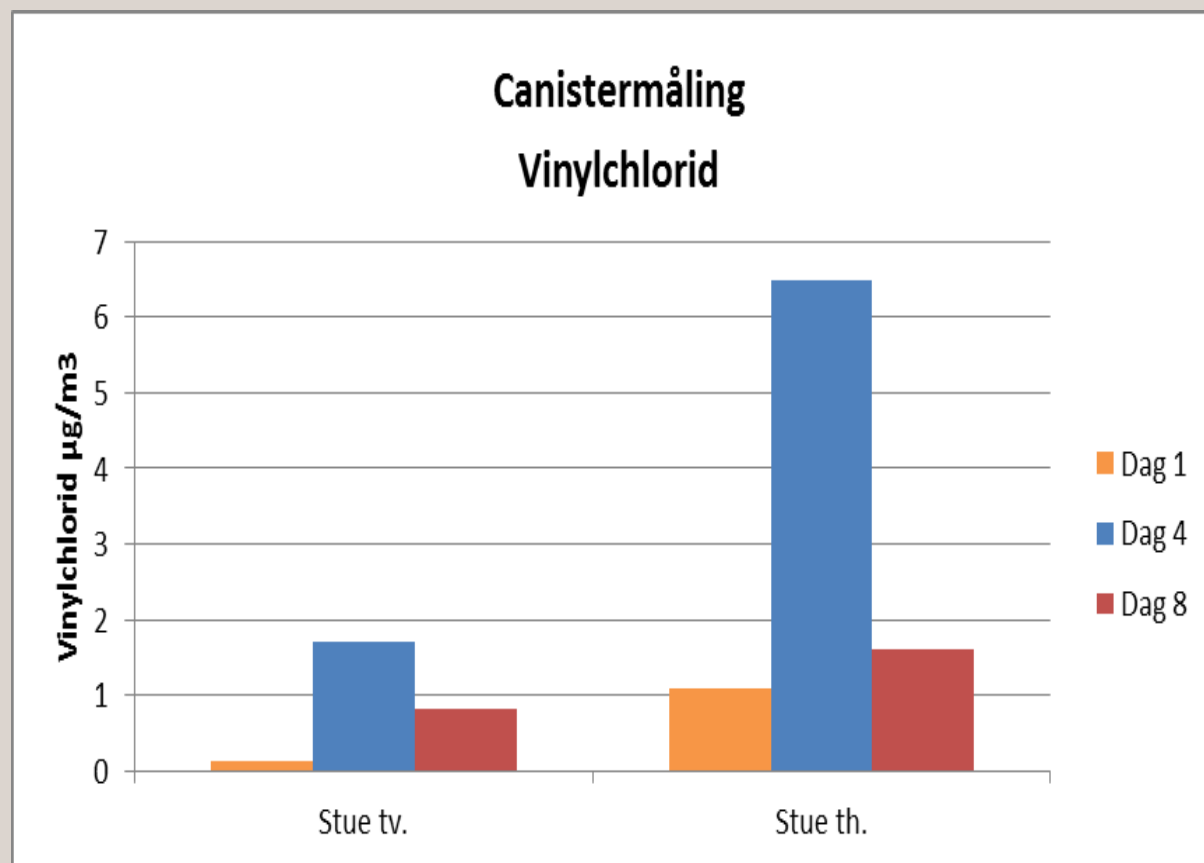
Resultater Canister

Stue tv.

- Højest konc. dag 4 (1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Ingen målinger under detektionsgrænse
- Højere konc. end ORSA/ATD

Stue th.

- Højeste konc. dag 4 (6,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- Ingen målinger under detektionsgrænse
- Højere konc. end ORSA



Supplerende undersøgelser

- **Differenstrykmåling under gulv/indeklima**
 - viser primært opadrettet gradient
- **Differenstrykmåling kloak/indeklima**
 - viser primært overtryk i kloak
- **Logning af temperatur, luftfugtighed og CO₂**
 - meget varmt

Opsummering resultater

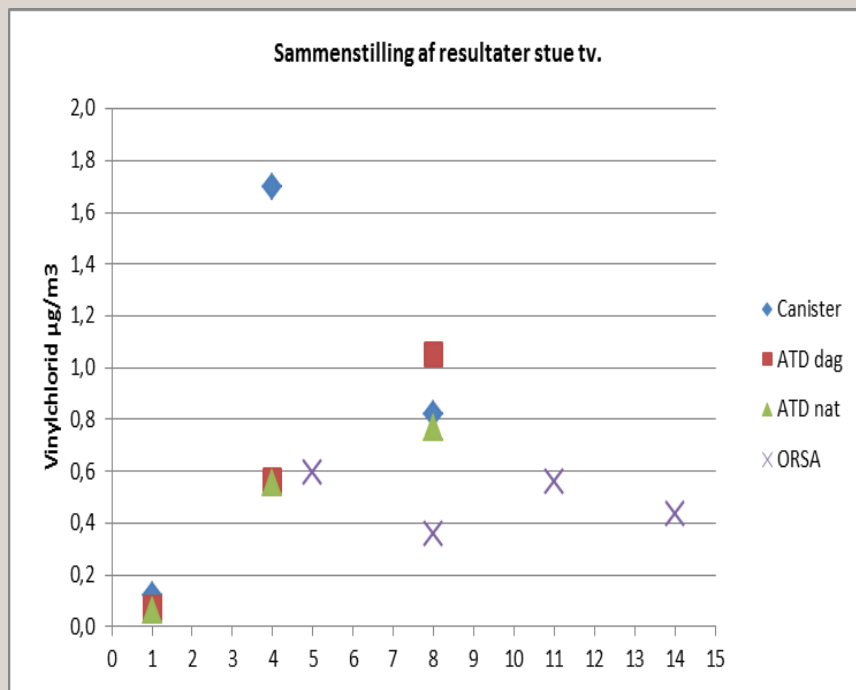
Overskridelser for vinylchlorid:

ORSA: 60/60 stk.

ATD SP rør: 32/53 stk.

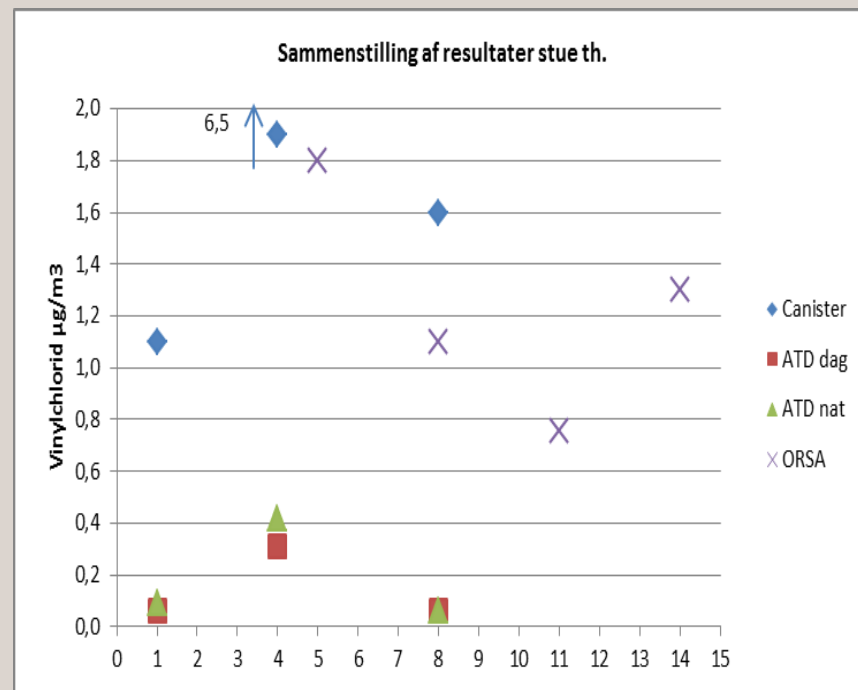
Canister: 6/6 stk.

Sammenstilling forskellige målemetoder



Stue tv.

- Sammenfald mellem ATD og Canister (bortset dag 4)
- ORSA lidt lavere end canister og ATD dag 8



Stue th.

- Højeste konc. canister
- ORSA højere end ATD

*Canister 1 måling, øvrige et gennemsnit af alle målinger

Afværge

- **Etableret sug på kloakken**
- **Dokumentation af effekt (ORSA og canister)**
- **Differenstrykmålinger**
- **Overvågning**





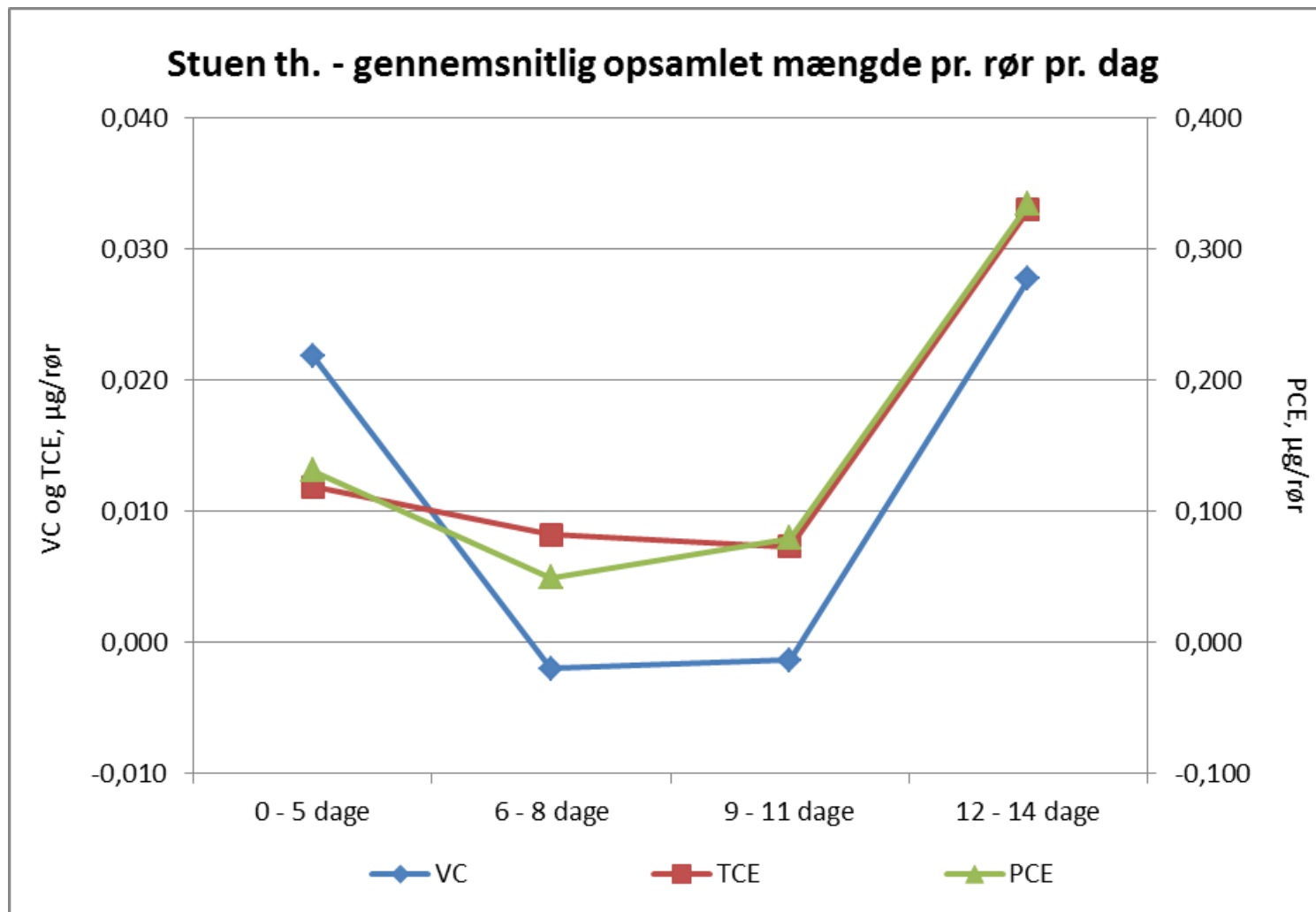
Måling for vinylchlorid i indeklima –konklusioner, anbefalinger

ATV Gå-hjem-møde 18. juni 2018, Eurofins Miljø Vejen
Børge Hvidberg, Region Midtjylland

Konklusion ORSA-rør

- **ORSA-rør: Vinylchlorid desorperer fra røret, specielt når koncentrationen er faldende**
- **Der vil altid være varierende koncentrationer over en 14 dages måleperiode**
- **ORSA-måling for vinylchlorid vil derfor underestimere koncentrationen af vinylchlorid**

Variation ORSA-rør



Konklusion ORSA-rør

- **I forsøget er fundet vinylchlorid >DL. på 60 af 60 ORSA-rør målinger**
- **Der er ikke risiko for falsk positiv måling for vinylchlorid med ORSA-rør.**
- **Hvis der måles vinylchlorid på et ORSA-rør, er der mindst denne koncentration, og sandsynligvis højere koncentration.**

Anbefalinger RM – ORSA rør

- **ORSA-rør anbefales til langtids-måling (14 dage) for PCE/TCE/DCE. Vinylchlorid medtages**
- **ORSA-rør kan anvendes til kvalitativ måling for vinylchlorid**
- **ORSA-rør måling kan IKKE anvendes til at dokumentere at der ikke er risiko for indeklimapåvirkning med vinylchlorid, (risiko for falsk negativ værdi) på en grund med indikation på vinylchlorid**

Konklusion ATD-SP-rør

- **Resultaterne med ATD-SP rør har været meget varierende, og mange resultater under detektionsgrænsen**
- **Det er et problem at opsamlingstiden er maks. 5 timer.**
- **Ingen signifikant forskel på dag/nat eller 70 minutter/5 timers opsamlingstid**

Konklusion – ATD-SP rør

- **De foreliggende laboratorieforsøg har vist, at vinylchlorid kan opsamles effektivt på ATD-SP rør ved lavt flow**
-
- **En række feltmålinger indikerer dog, at metoden muligvis har begrænsninger under visse indeklimaforhold**

Anbefalinger – ATD-SP rør

- **Inden ATD-SP rør anvendes til indeklimamålinger for vinylchlorid anbefales, at metoden akkrediteres og i den forbindelse valideres i henhold til f.eks. DS 1076**

Konklusion canister

- **De 6 canisters-målinger giver de højest målte vinylchlorid koncentrationer i indeklimaet på de aktuelle måledage**
- **"Simpel" opsamlingsmetode**

Konklusion canister

- **Ikke optimalt at måleperioden er maksimalt 3 døgn**
- **Canister metoden vurderes at være den mest sikre metode til måling af vinylchlorid i indeklima**
- **US-EPA certificeret metode**

Anbefalinger – canister

- **Canister målinger kan anvendes til risikovurdering for vinylchlorid i indeklima**

Strategi

- **Da prisen for canister-analyser er relativ høj anbefales, at man kun anvender canisters på lokaliteter med påvist risiko for indtrængning af vinylchlorid til indeklimaet**
 - **hvis der er målt vinylchlorid i poreluft under/omkring huset,**
 - **i grundvand**
 - **i kloak/faldstammer**
 - **Eller indikation på vinylchlorid ved høje DCE-koncentrationer**

Repræsentativitet

- **På grund af prisen vil man begrænse antal canister-målinger**
- **Forsøgene har vist store variationer i koncentration over tid**
- **Vurdere om canister-målinger (3 døgn) er repræsentative for en længere tidsperiode (14 dage)**

Tids-repræsentativ

- **Det anbefales at måle for PCE, TCE og vinylchlorid i indeklima med både canisters (3 døgn) OG ORSA (14 døgn) i samme rum**
- **Sammenligne koncentrationer for PCE/TCE for ORSA-rør og for canisters, og herved vurdere om canister-målingen er repræsentativ for 14-dages måleperiode**

Tids-repræsentativ PCE-koncentrationer

		PCE målt $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VC målt $\mu\text{g}/\text{m}^3$
St. th			
ORSA	14 dage	17,0	1,1
Canister	dag 1	4,4	1,1
	dag 4	32,0	6,5
	dag 8	8,4	1,6
St. tv			
ORSA	14 dage	7,7	0,6
Canister	dag 1	0,6	0,1
	dag 4	8,1	1,7
	dag 8	4,1	0,8

Tids-repræsentativ VC-korrigeret

		PCE målt $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Faktor	VC målt $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VC korrigeret $\mu\text{g}/\text{m}^3$
St. th					
ORSA	14 dage	17,0		1,1	1,1
Canister	dag 1	4,4	3,8	1,1	4,2
	dag 4	32,0	0,5	6,5	3,2
	dag 8	8,4	2,0	1,6	3,2
St. tv					
ORSA	14 dage	7,7		0,6	0,6
Canister	dag 1	0,6	14,0	0,1	1,7
	dag 4	8,1	0,9	1,7	1,6
	dag 8	4,1	1,9	0,8	1,5

Tids-repræsentativ Målte værdier (anden lokalitet)

		PCE målt $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VC målt $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Kælder			
ORSA	14 dage	6,9	<0,03
Canister	3 dage	7,9	0,054
Stue			
ORSA	14 dage	2,2	<0,03
Canister	3 dage	0,9	0,039

Eksempel

- 1. 2 canister målinger i f.eks.
soveværelse og stue/toilet (3 døgn)**
- 2. 6 samtidige ORSA-målinger i de
betydende rum (inkl. soveværelse og
stue/toilet) (14 døgn)**

Måling for vinylchlorid i indeklima

- **Det var så det**
- **Forsøgene bliver rapporteret i august 2018:**
- **Region Midtjylland hjemmeside**
- **Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer (VMR) hjemmeside**



Smutveje, kombination af flere metoder, muligheder for reduktion af tidsforbrug

Signe Vork, Eurofins Miljø A/S



Agenda:

1. Halvleg
2. Hvorfor dit og hvorfor dat?
3. Kunne man ikke bare...?
4. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko - historisk
5. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko - forsøg
6. Kombination af metoder
7. Passive teknikker til afgrænsning af forureninger
8. Spørgsmål



2. Hvorfor dit og hvorfor dat?

Skal vi **virkelig** måle i så lang tid?

Kan man ikke **bare** sætte flowet op?

Jeg har hørt, at **andre** kan gøre sådan...

Hvilket rør skal jeg bruge?



3. Kunne man ikke bare...?

Sætte flowet op,

Spare en masse tid,

Og alle ville være glade?



4. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko, historisk



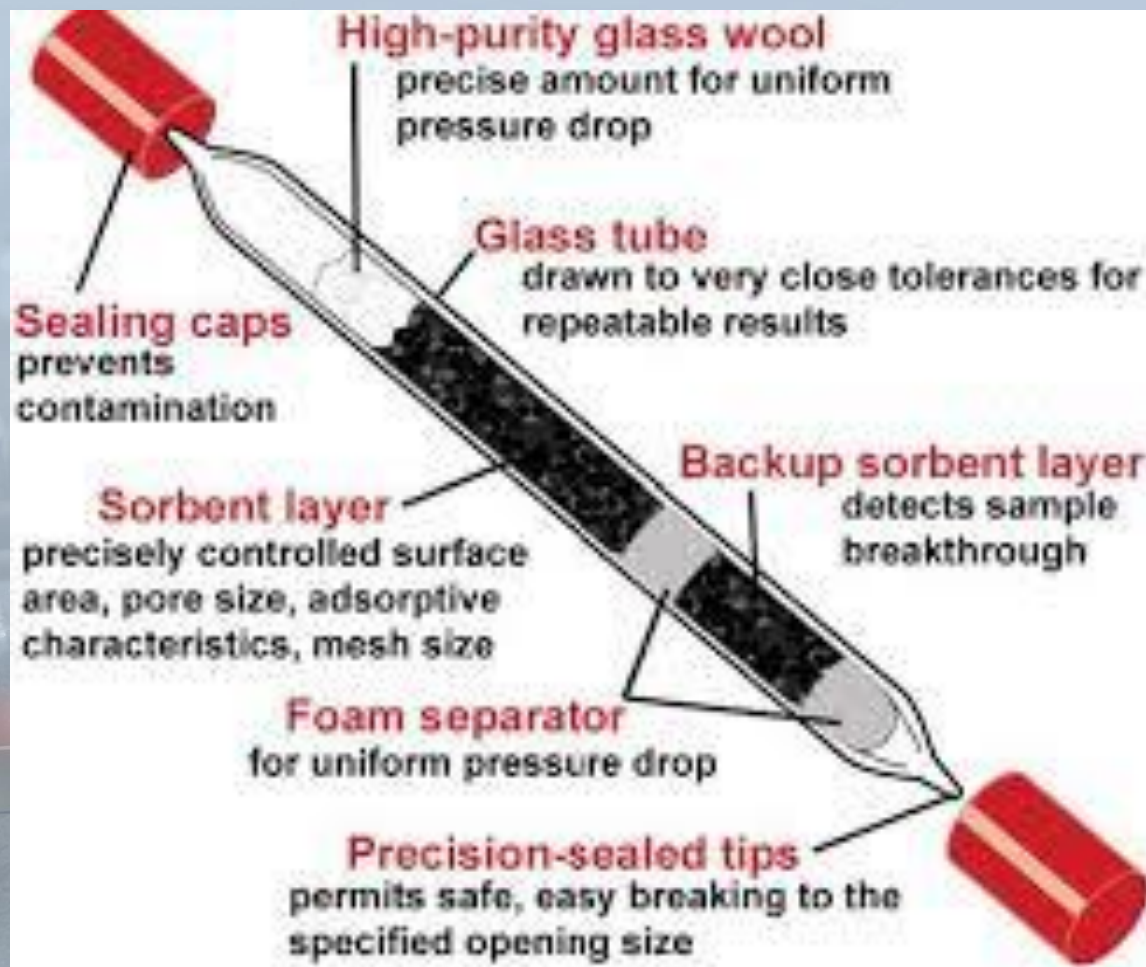
Dräger B

ORBO 32

SKC 226-09



4. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko, historisk





4. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko, historisk

VINYL CHLORIDE

1007

50

CAS: 75-01-4

RTECS: KU9625000

EVALUATION: FULL

Issue 1: 15 February 1984

Issue 2: 15 August 1994

FLOW RATE: 0.05 L/min

VOL-MIN: 0.7 L

-MAX: 5 L

NIOSH anbefalinger

Af ældre dato, men stadig brugt



4. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko, historisk

Hvorfor ser vi gennembrud?

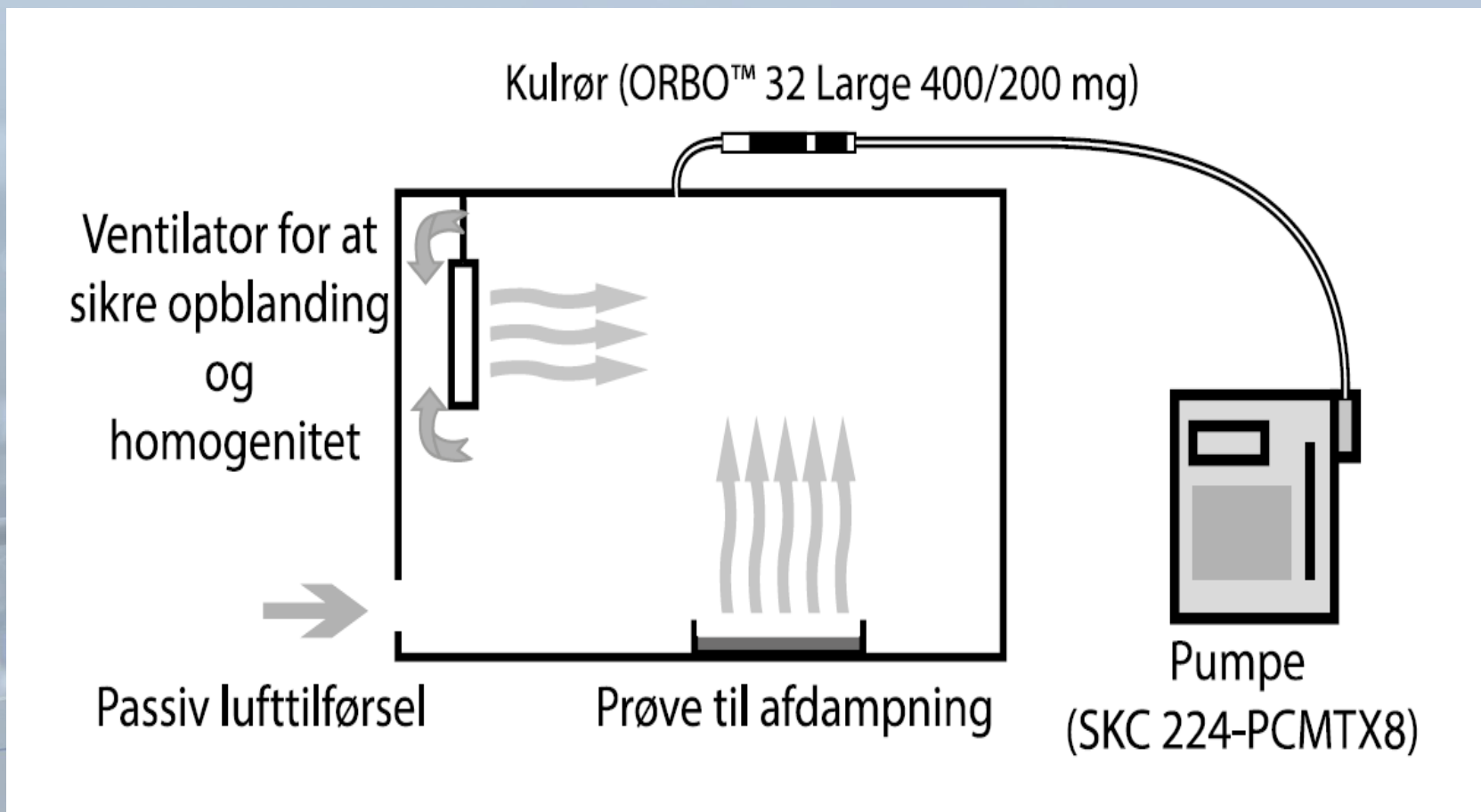
Hvornår konstateres et gennembrud?

Luftfugtighed

Mætning af røret med andre stoffer

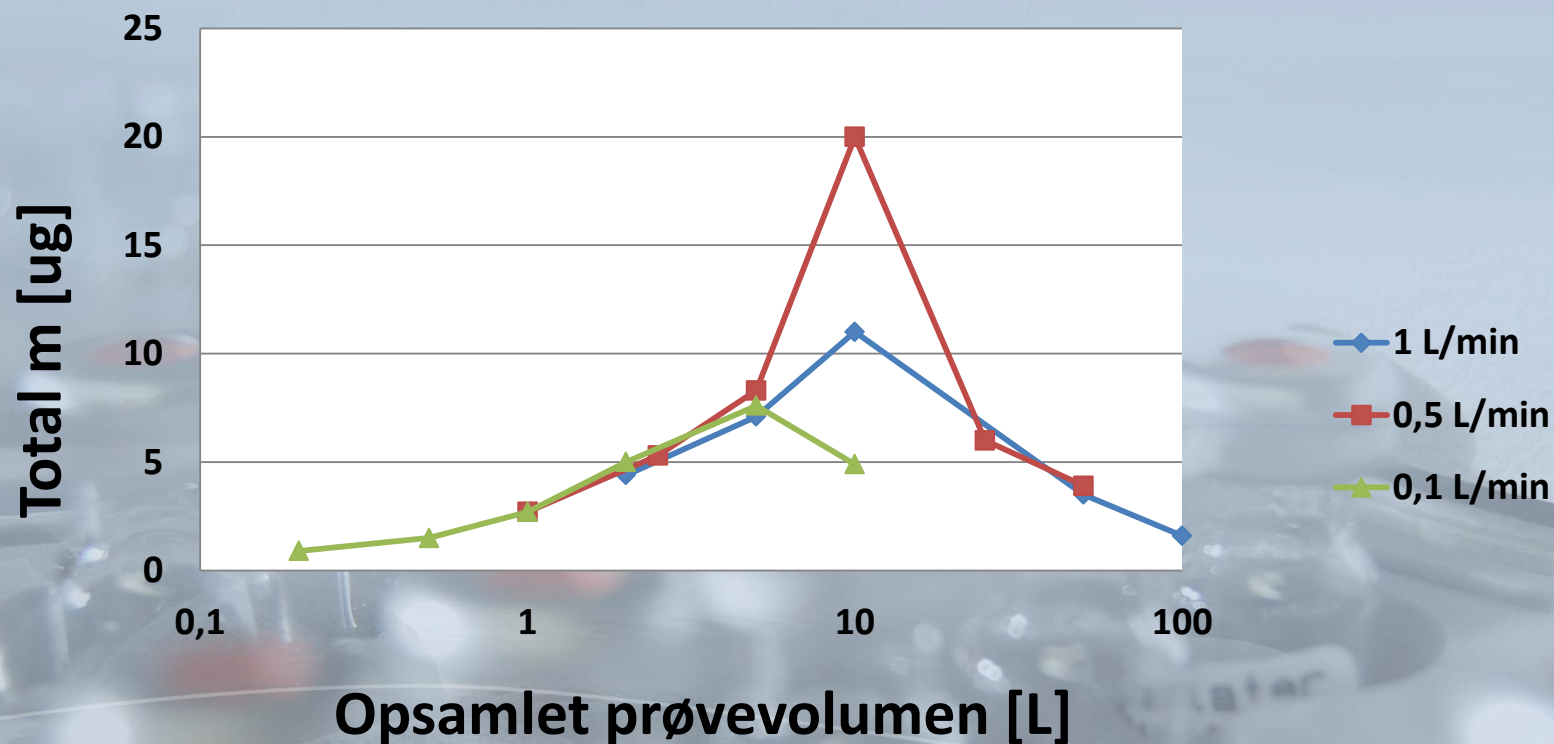
Mætning af røret med analyt (det/de stof(fer) vi leder efter)

5. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko – forsøg



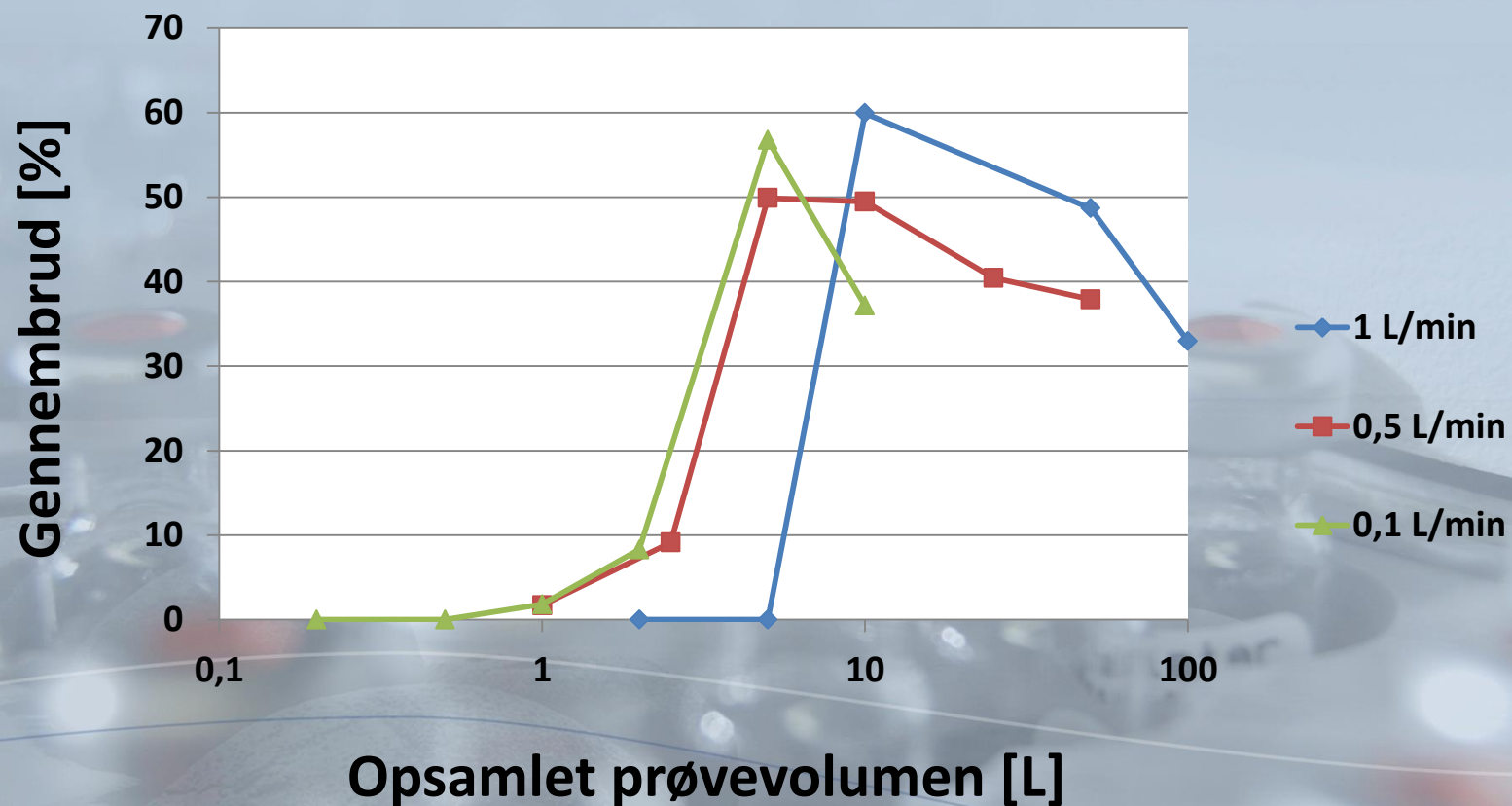


5. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko – forsøg



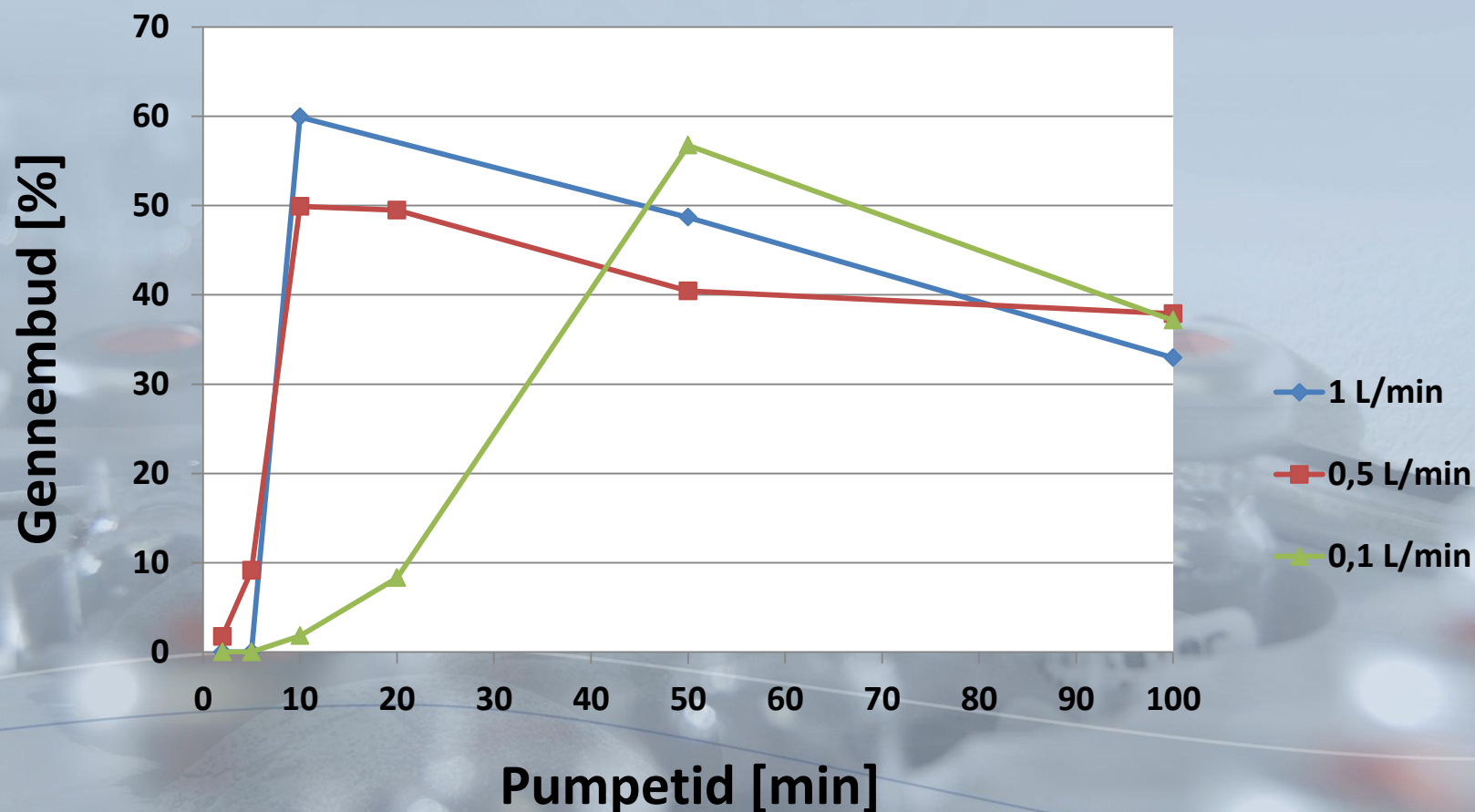


5. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko – forsøg



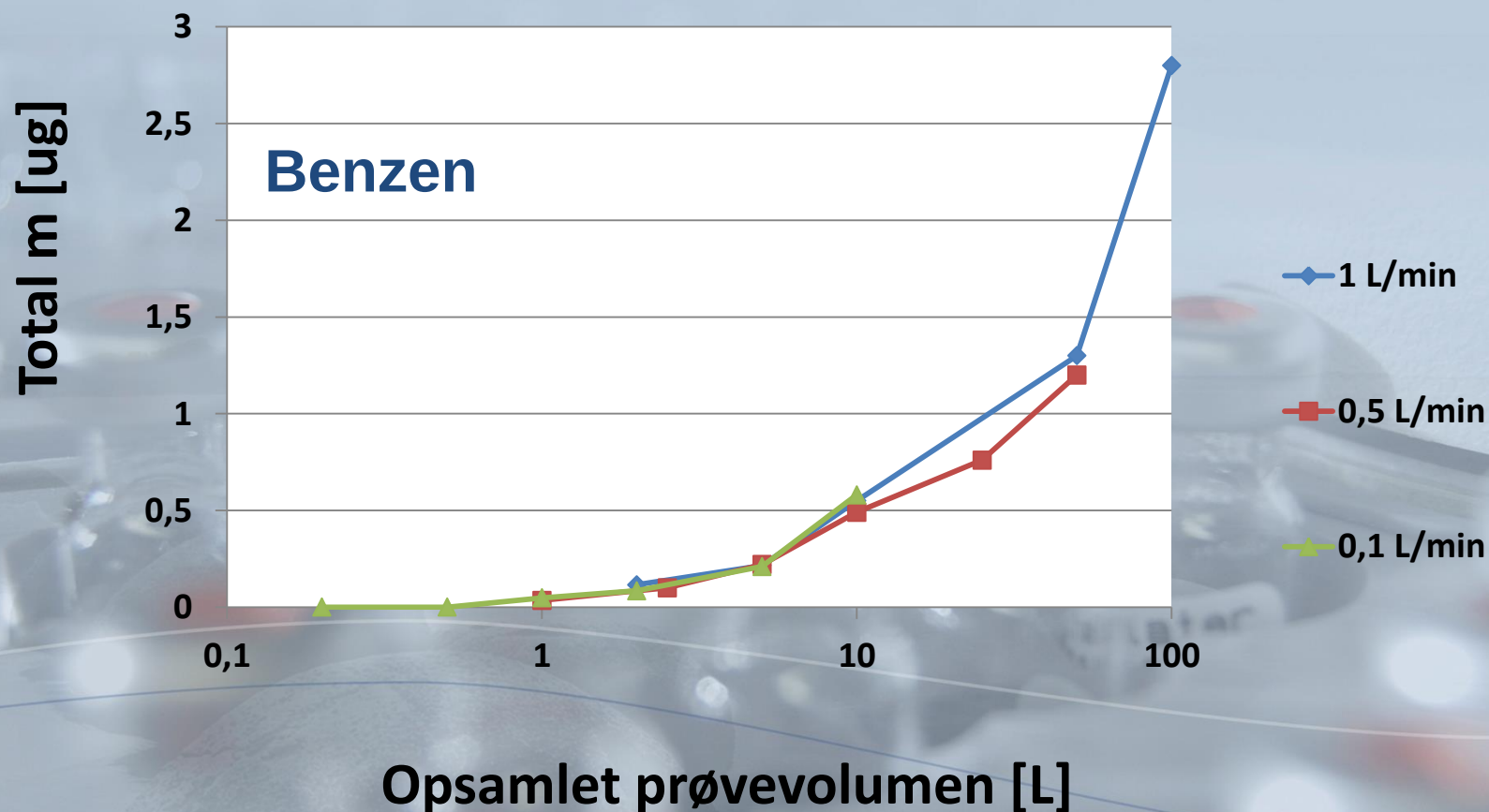


5. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko – forsøg





5. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko – forsøg





5. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko – forsøg

	Vinylklorid						
Flow [L/min]	0,1	0,2	0,5	0,75	1	2	3
Tid [min]							
5	0,5	1	2,5	3,75	5	10	15
10	1	2	5	7,5	10	20	30
35	3,5	7	17,5	26,25	35	70	105
50	5	10	25	37,5	50	100	150
80	8	16	40	60	80	160	240
100	10	20	50	75	100	200	300



5. Prøvetagningsbetingelser og gennembrudsrisiko – forsøg

Konklusion:

Flowet kan øges!!

Men usikkerheden på volumenbestemmelsen bliver stor ☹

Øget flow med udtagning af begrænset volumen kan benyttes som screeningsværktøj (ikke alt VC strippes af).



6. Kombination af metoder

Anvendelse af passiv teknik i vanskelige omgivelser?

Flowkamre i kombination med ORSA eller ATD rør –

Udnytter muligheden for at måle en gennemsnitskoncentration over tid og med minimal påvirkning af målestedet



7. Passive teknikker til afgrænsning af forureninger



ATD rør med Ø 10 mm
slangestykke
NB; kun kvalitativt!



8. Spørgsmål

