



Luftmålemetoder

ATV Oktober 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

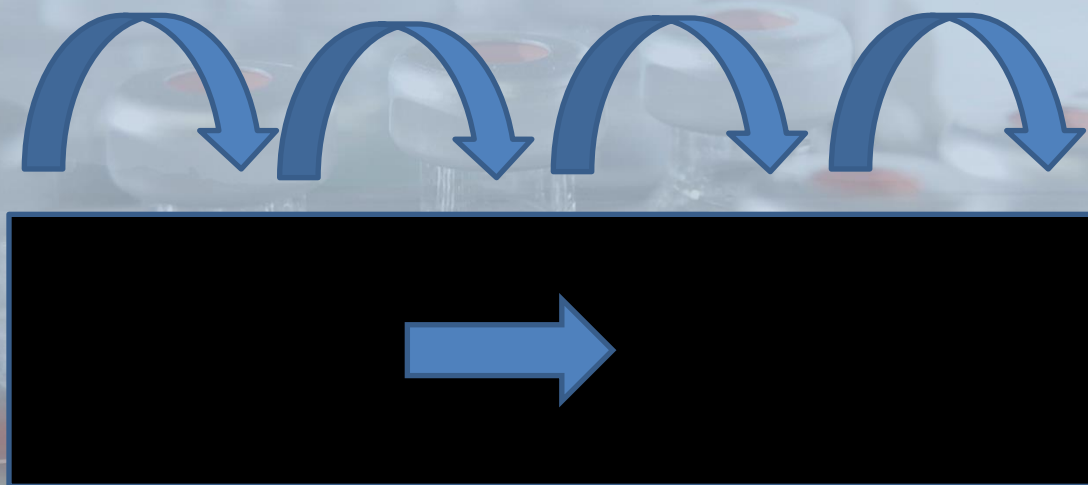
Chromosorb 106: Chlorerede (ATD)

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.

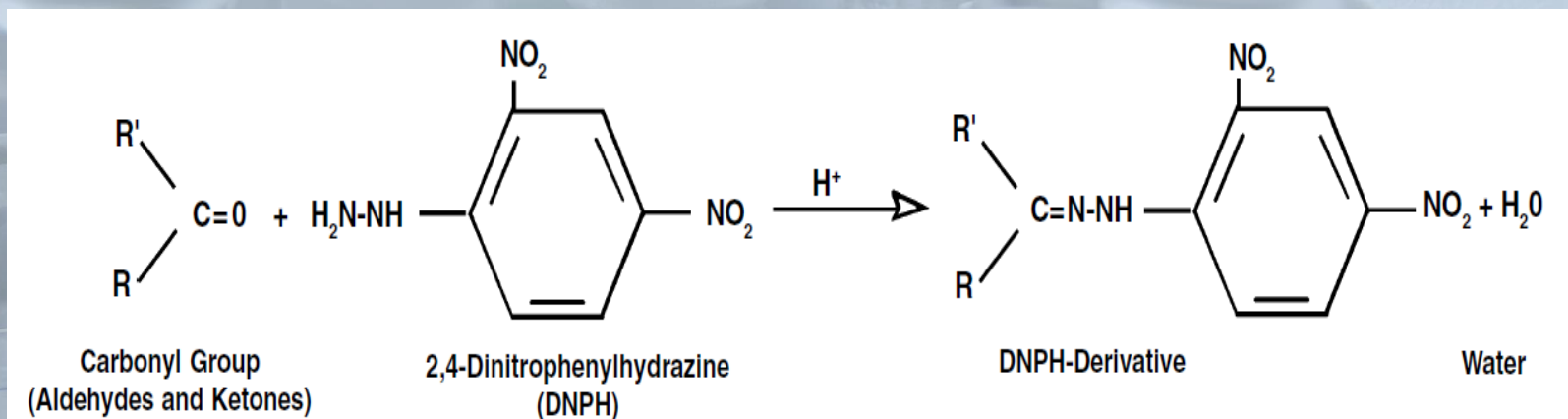


Chemosorption:

kemisk binding til aktiv stoffer

Eksempler:

Formaldehyd: DNPH coatet silica



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



Væskeabsorption:

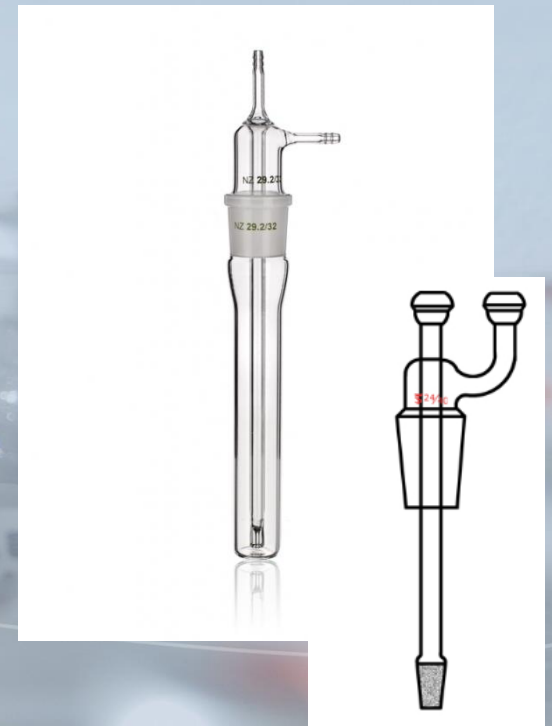
opløsning i væske

Eksempler:

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

Kviksølv: opsamles i K-permangant 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 ($t = 20\text{--}25\text{ °C}$) 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:

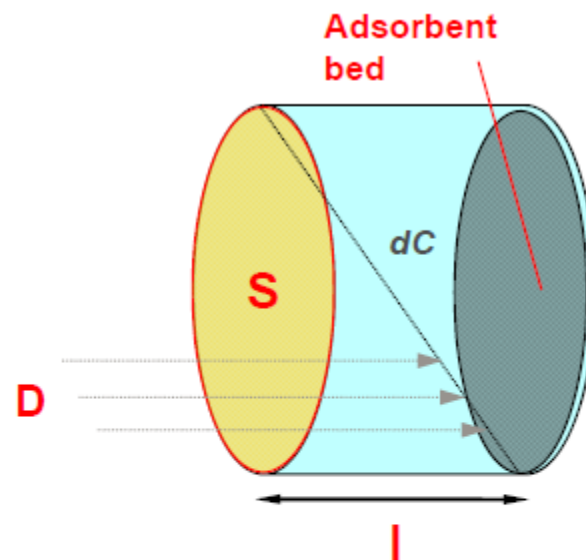
- Oversigt over modtryk for forskellige rørtyper, vaskeflasker og filtre



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!!**



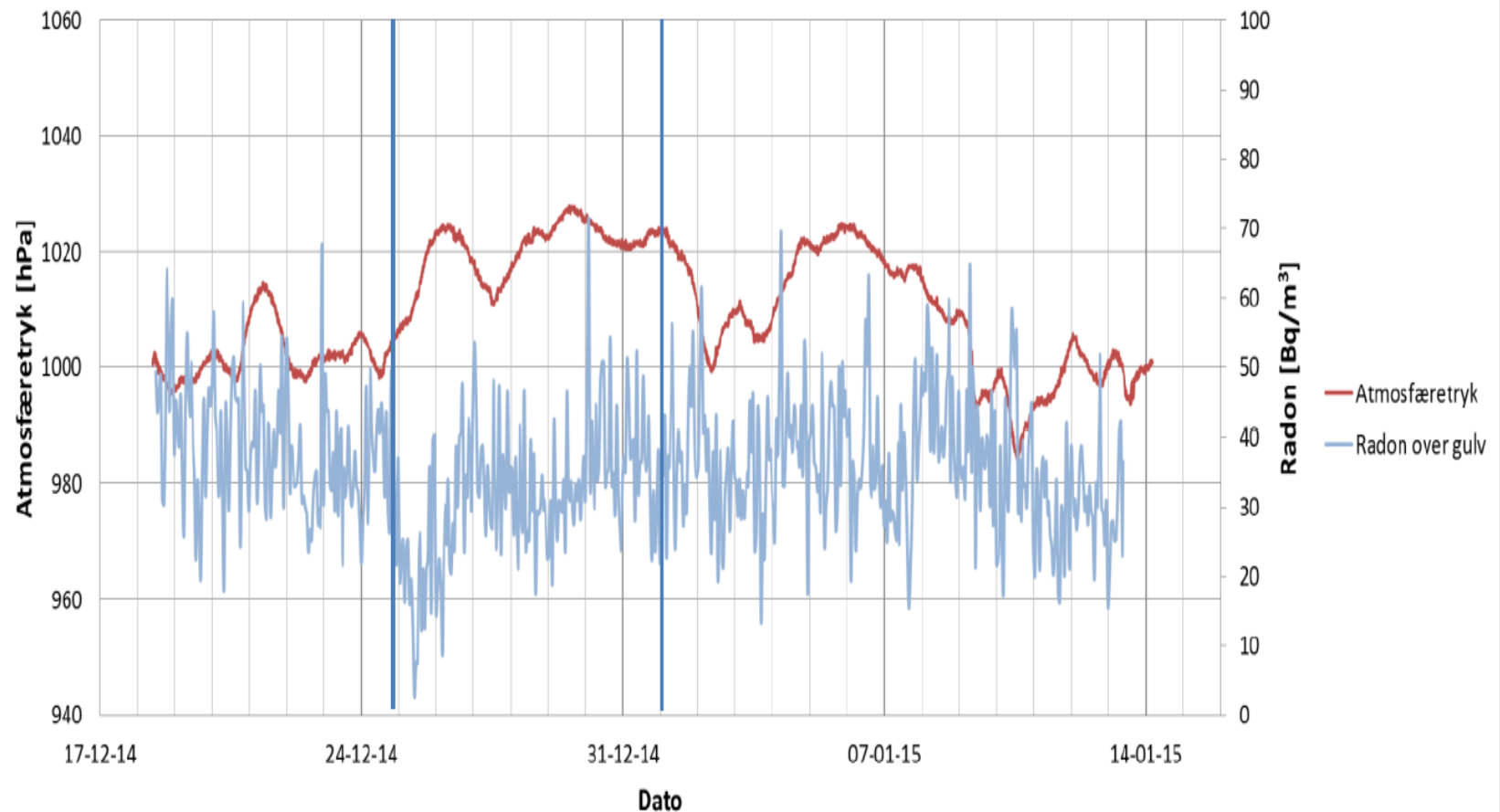
Uptake Rate (U)

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)



Radonmålinger over gulv - atmosfæretryk

Bygning 2



Måling af differenstryk ved indeklimaundersøgelser, MST 2016

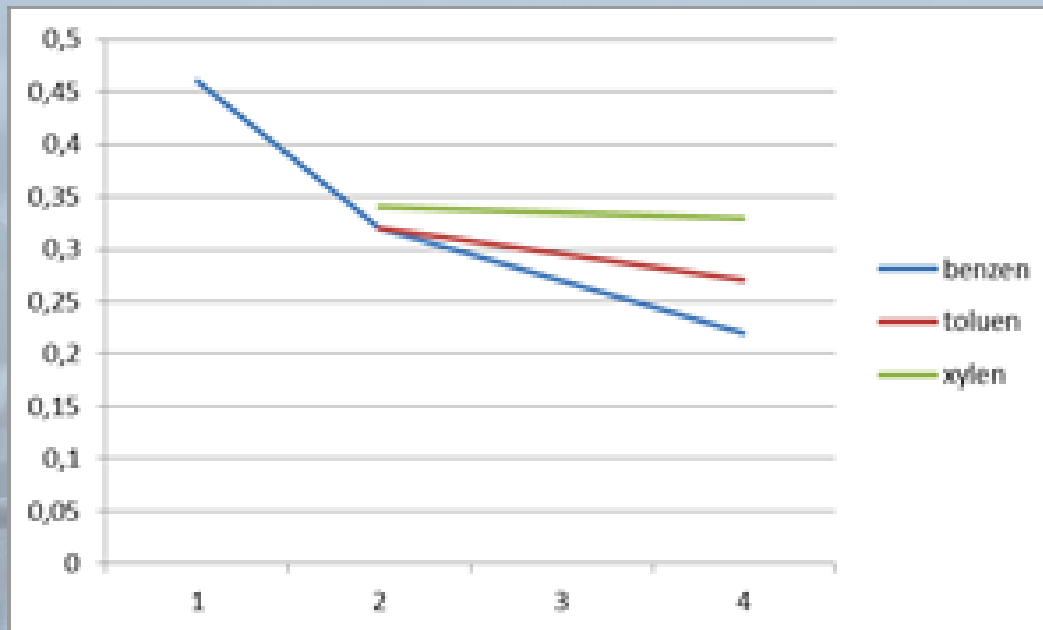


Fastsættelse af Uptake Rate (U)

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 xylen på Tenax TA (ISO 16017-2).

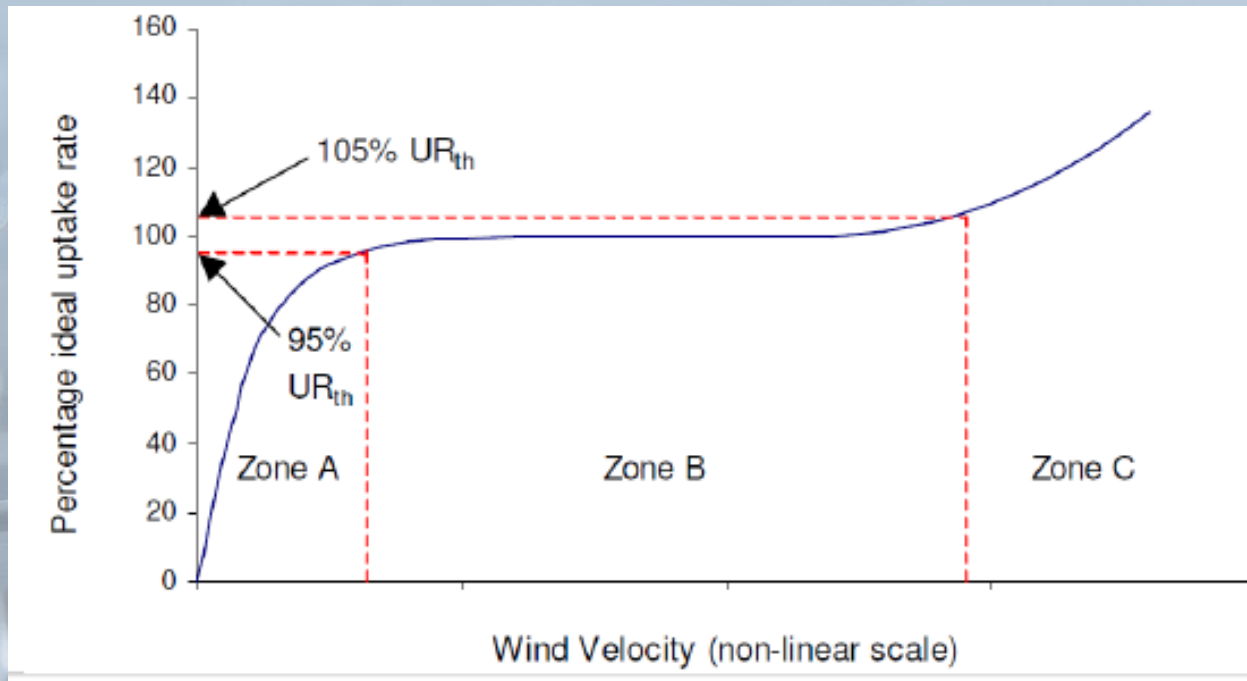


Fastsættelse af Uptake Rate (U)

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



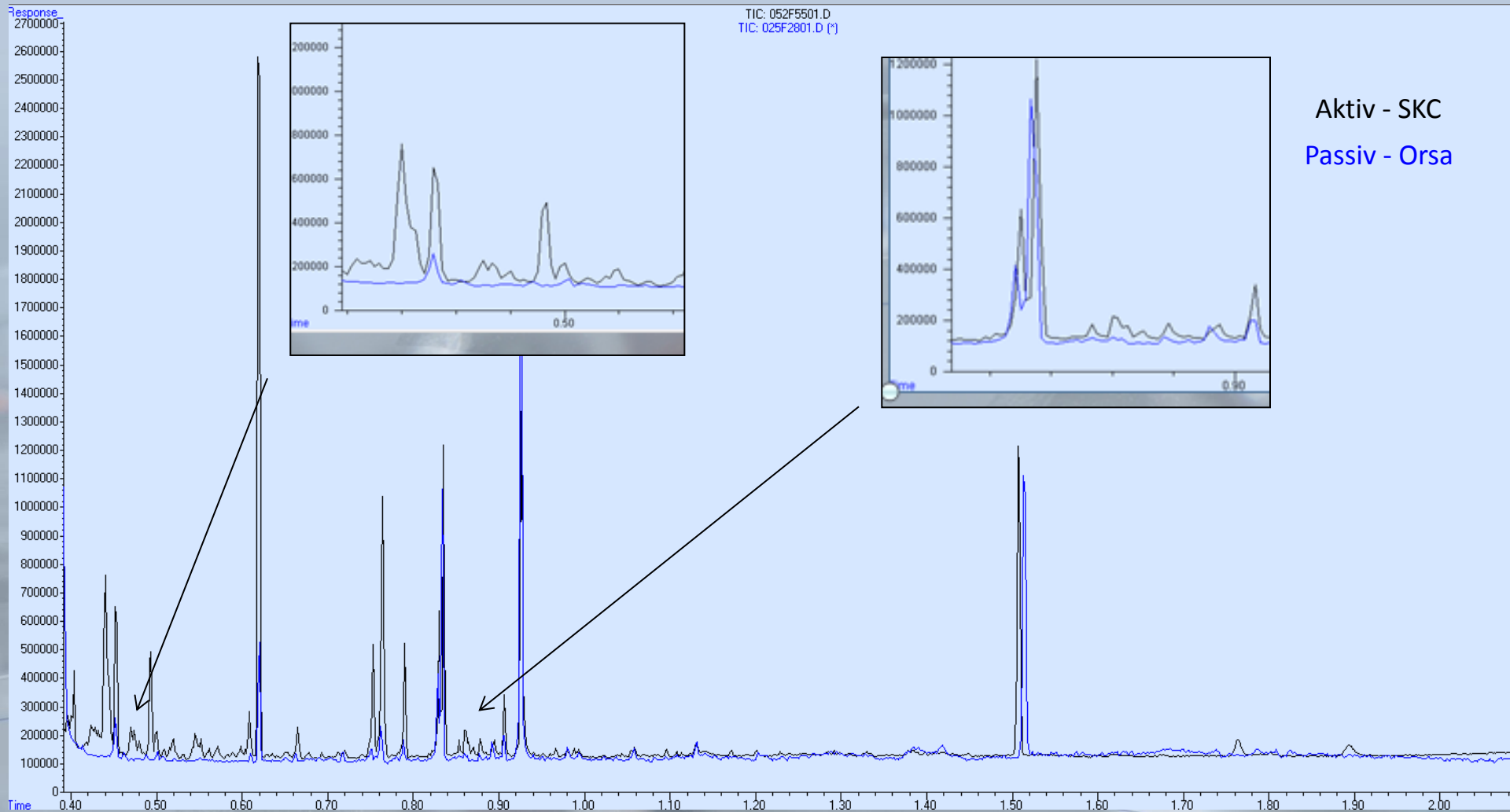
"The Uptake constant is only valid for samplers in air with ambient velocity higher than ca. 0,1 m/sec. For areas samples, ensure adequate air movement."
 NIOSH 8000



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!



Aktiv - SKC
Passiv - Orsa



Canisters



Flowcontroller/ventil

Forudindstilles fra laboratoriet afhængig af længden af den ønskede måleperiode. Vigtigt at notere tryk ved start og slut.

Mulighed for måling i op til 72 timer

Evakueret (vacuum) stålbeholder med elektropoleret inert stålinderside



Canisters

Ved modtagelse i laboratoriet:

- ❖ Kontrol af undertryk ved modtagelse (risiko for prøvetab under transport)
- ❖ Purgning med ren luft, forureninger opsamles på kuldefælde
- ❖ Desorption ved opvarmning
- ❖ Analyse ved GC/MS/FID

Reference:

EPA Air Method TO15; Determination of Volatile Organic Compounds (VOC) in Air Collected in Specially-Prepared Canisters and Analyzed by Gaschromatografy/Mass Spectrometry (GC/MS).

Akkrediteret i henhold til ISO 17025



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

Standardanalysepakker med op til 200 komponenter.

Mulighed for screening for stoffer derudover.



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:

