

Anvendelsen af kulrør

- kan vi optimere prøvetagningen?

Foreløbige resultater af et TUP-projekt
Vintermødet d. 6. marts 2018, spor 4, modul 3

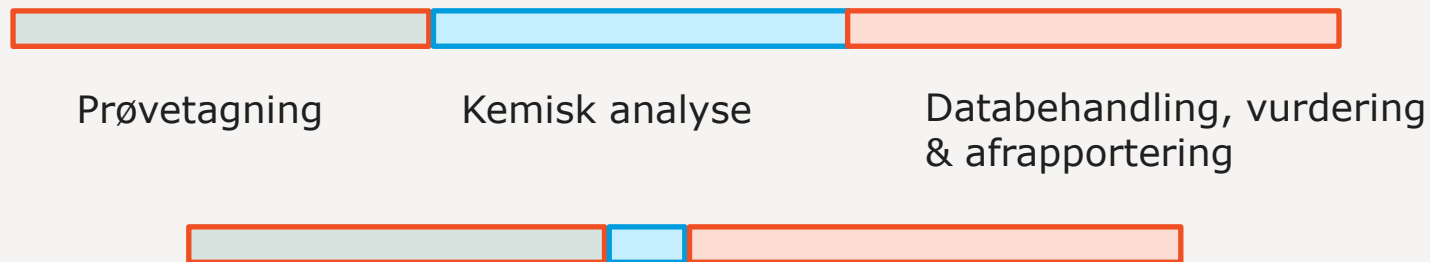
Sine Thorling Sørensen (RH), Henriette Kernn-Jespersen (RH), Tage Vikjær Bote (COWI),
Lars Nissen (COWI) og Christian Buck (COWI)



Tanker bag projektet

Prøvetagning af poreluftprøver i Danmark foretages normalt ved at opsamle eventuelle forureningsstoffer på kulrør

- > Hvad koster en poreluftprøve?



- > Formål med projektet: Hvordan reducerer vi omkostninger af prøvetagningen?

Formål

- > at finde den mest relevante opsamling af de relevante stoffer
- > samt vise om de relevante analyseresultater er overensstemmende med de relevante kriterier (DCE og VC)
- > Kan vi reducere de relevante stoffer?
 - > f.eks. fra 10 til 1
- > Kan vi øge prøvetagningen af de relevante stoffer?
 - > f.eks. fra 0,1 til 1
 - > f.eks. op til 10

Stof	Typisk rapporteringsgrænse			Afdampningskriterie µg/m³
	µg/rør	µg/m³ (10 l)	µg/m³ (100 l)	
Tetrachlorethen – PCE	0,010	1,0	0,10	6,0
Trichlorethen – TCE	0,010	1,0	0,10	1,0
Cis-1,2 dichlorethen	0,020 - 0,004	2,0 - 0,4	0,2 - 0,04	400
Trans-1,2 dichlorethen	0,020 - 0,004	2,0 - 0,4	0,2 - 0,04	
1,1 dichlorethen – 1,1DCE	0,020 - 0,004	2,0 - 0,4	0,2 - 0,04	10
Vinylchlorid – VC	0,010 - 0,004	1,0 - 0,4	0,1 - 0,04	0,04
1,1,1 Trichlorethan – TCA	0,010	1,0	0,10	500
1,1-dichlorethan	0,020 - 0,004	2,0 - 0,4	0,2 - 0,04	
1,2-Dichlorethan	0,001	0,1	0,01	
Chlorethan	0,03	3	0,3	5,0
Tetrachlormethan	0,010	1,0	0,10	
Trichlormetan (Chloroform)	0,010	1,0	0,10	20

over med

e
(DCE og VC)

ret af specielt de
er de fysiske

Status

> **Region Hovedstadens nuværende praksis:**

"Laboratoriets anvisninger skal følges og der angives et maks modtryk (hvis modtryk i formationen overskrider 200 mbar- så er der grund til skepsis; hvis modtryk overstiger 300-350 mbar, så er prøver ubrugelige."

-> refererer til Fyns Amts notat fra 2005 og Miljøprojekt 1994:

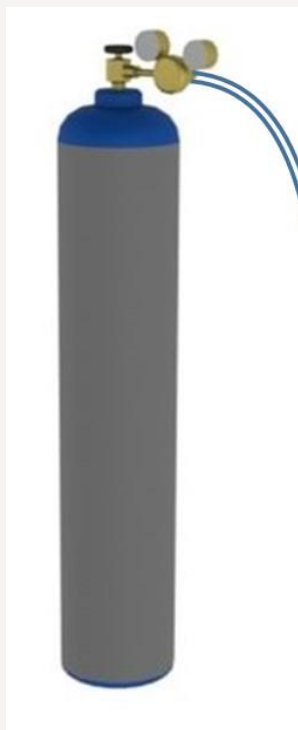
Anbefalinger til flow for sandlokaliteter er 0,1-1 l/min (max modtryk 150 mbar) og for lerlokaliteter 0,1-0,5 l/min (max modtryk 300 mbar)

I projektet:

- > Planlagt forsøg (1. Fase)
- > Supplerende til planlagt (2. Fase),
- > Efter orientering til laboratorierne (3. Fase)
- > *Afslutning af projektet (4. Fase)*

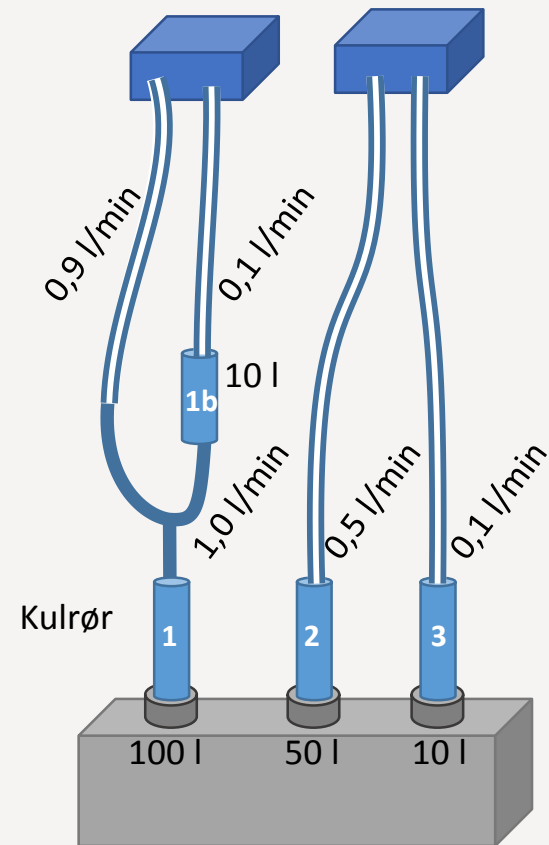
TUP-projekt om prøveopsamling på kulrør

1. Fase 1: Forsøgsopstilling – ensartethed og reproducerbarhed



Fase 1: prøvetagningsflow

- > 3 kulrør udtaget ved hver sit flow, men over samme tidsinterval
- > Samme prøvetagningsbetingelser men forskellig flow
- > Manifold med 10 udgange

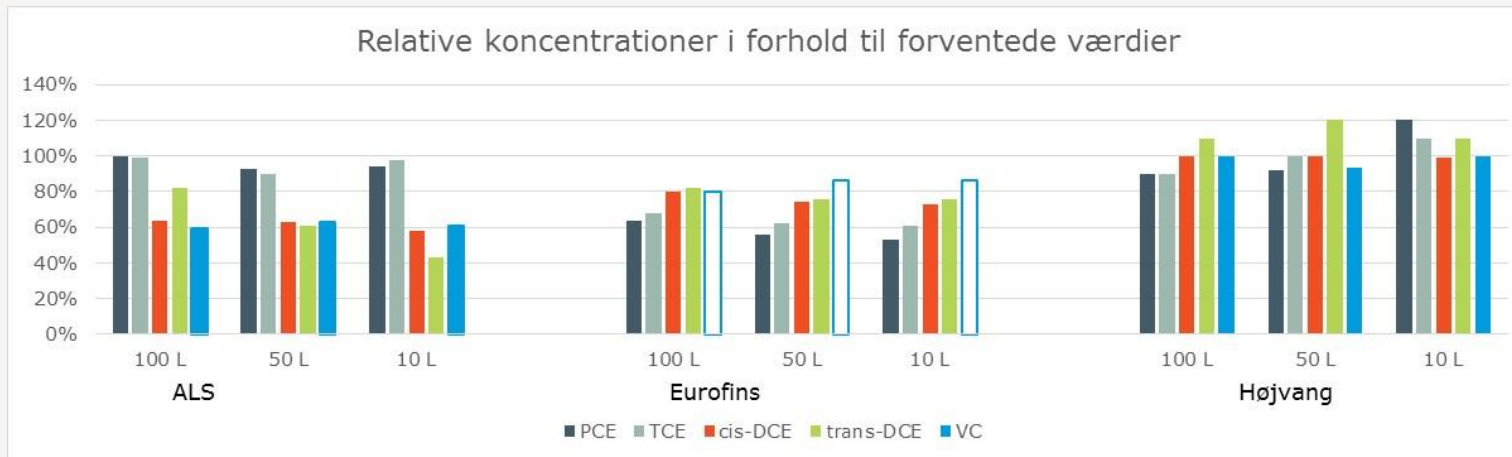


Standardgas

- > Tre koncentrationer (høj, middel, lav)
- > Ufortyndet høj standartgas (leveret)
 - > TCE og PCE 100 mg/m³
 - DCE (cis og trans) 10 mg/m³
 - VC 0,1 mg/m³
- > 10 gange fortyndet
- > 100 gange fortyndet



Resultater



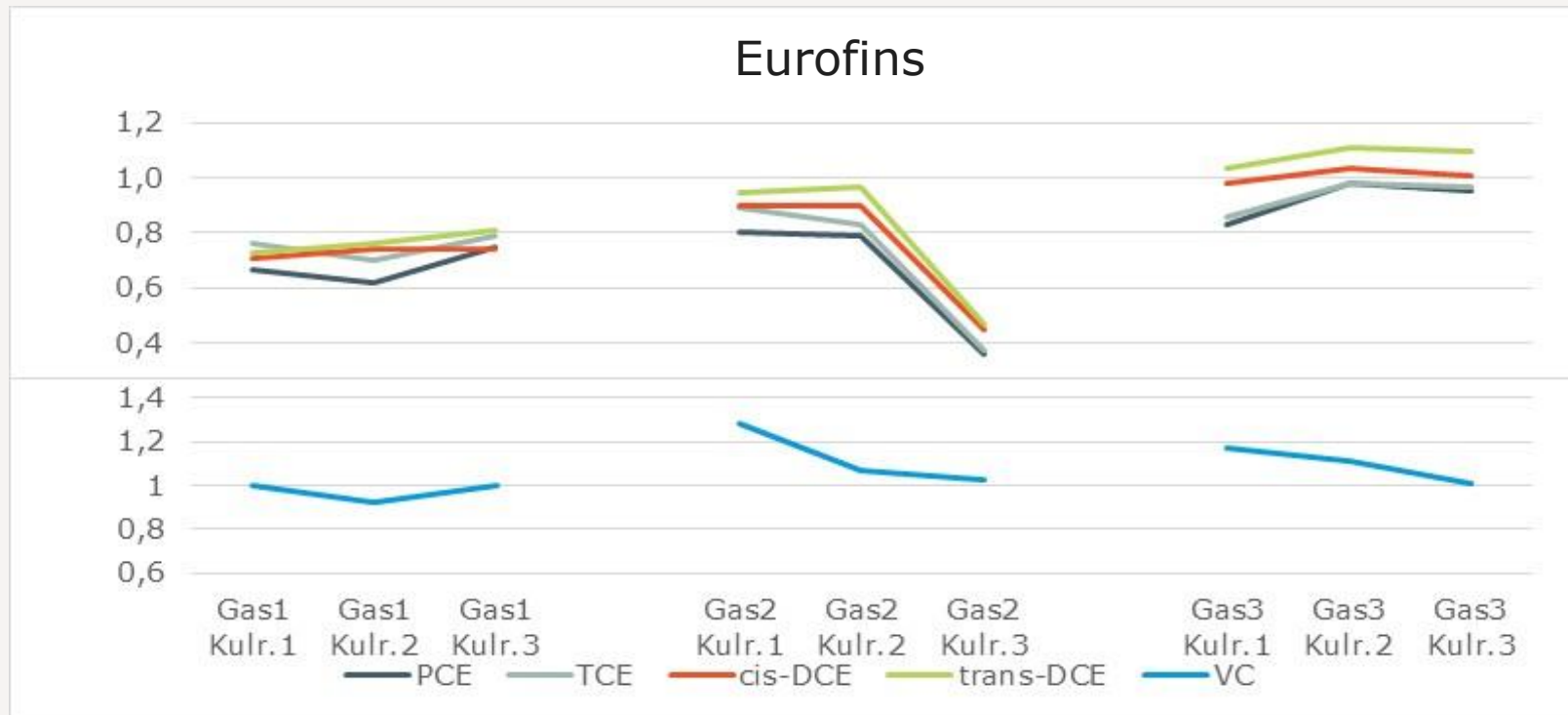
Den relative standard afvigelse = standard afvigelsen divideret med middelværdien

Ingen umiddelbare trend/systematik i de variationer der ses mellem koncentrationerne

Alle lab har værdier med relativ høje standardafvigelser.

Resultater af B-rør: 3 rør påvist indhold (2stk på st.1. (VC) og en værdi for st.2 (PCE))

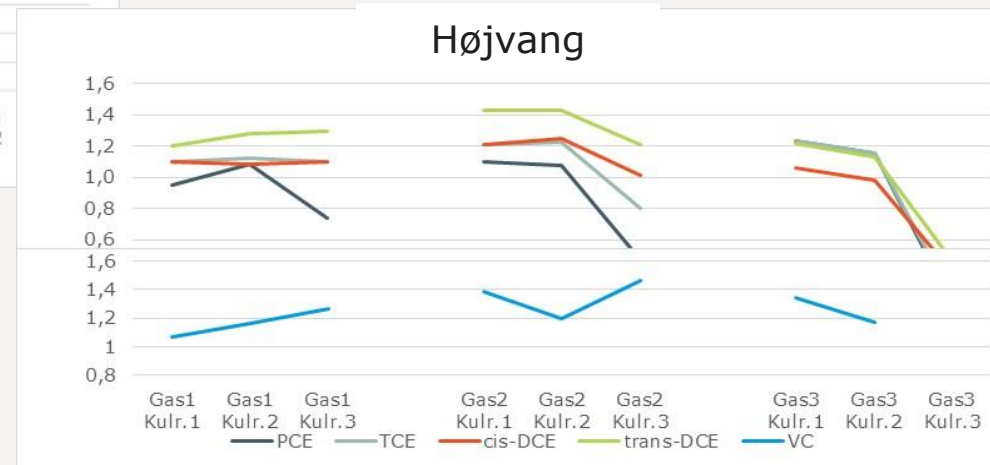
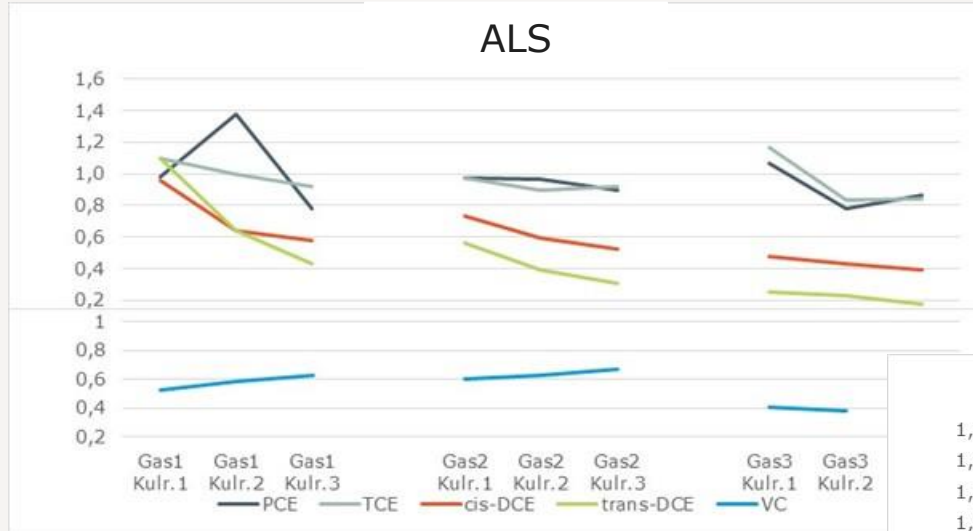
Prøvetagningsfejl – har flowet betydning?



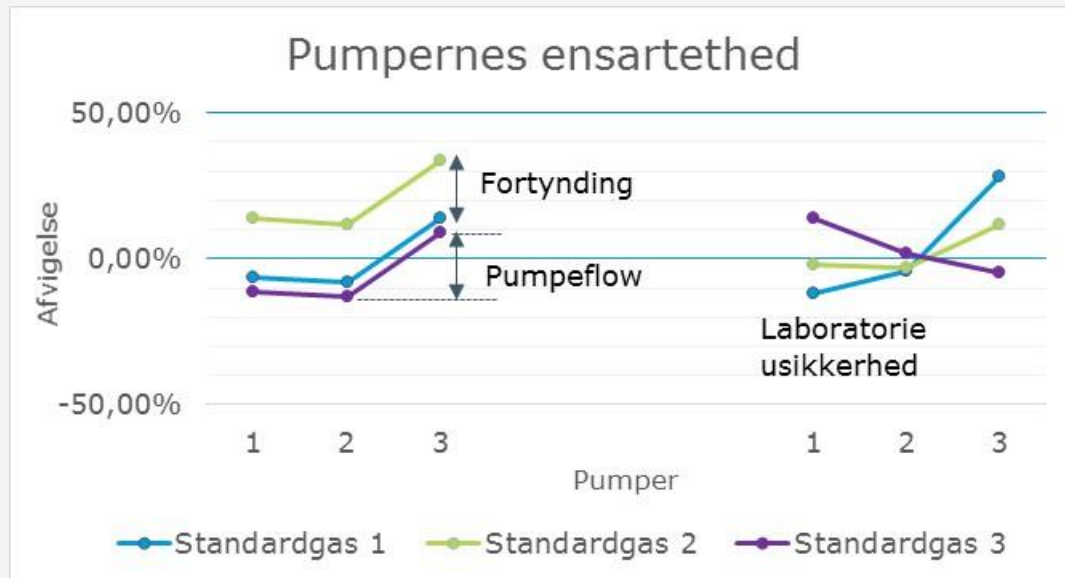
Normaliserede koncentrationer:
(konc./gennemsnit.konc af det
pågældende stof)

TUP-projekt om prøveopsamling på kulrør

Prøvetagningsfejl – har flowet betydning?

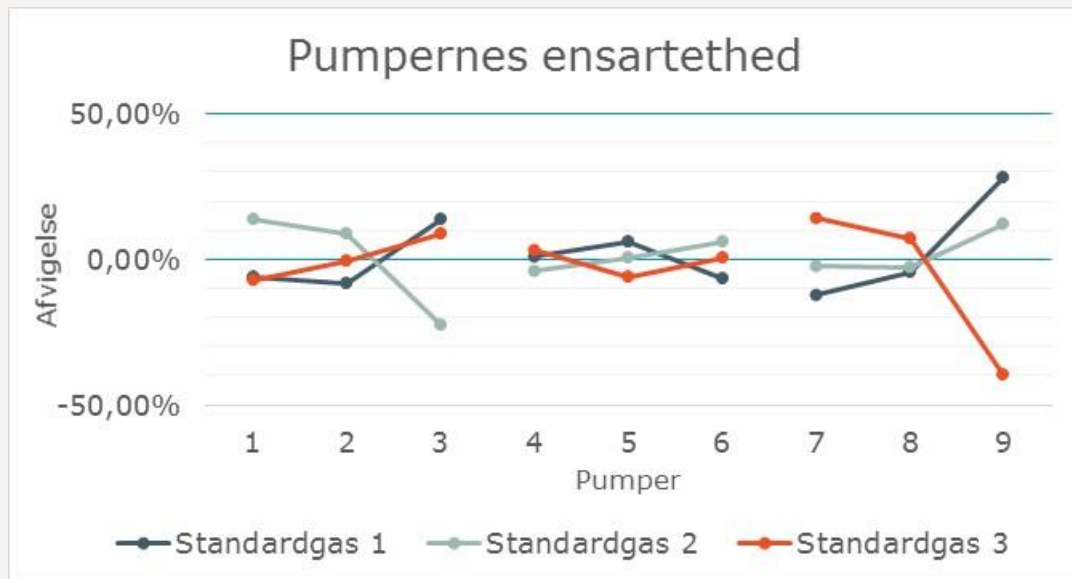


Prøvetagningsfejl – Kører pumperne ens?



Forskellen i analyseresultater, enten kan dels skyldes forskelle i laboratorierne oplukning og analyse af kulrørene, eller forskelle i under prøvetagningen.

Prøvetagningsfejl – Kører pumperne ens?



Graferne viser ingen indikation på, at pumperne ikke skulle have kørt ensartet.

Det kan derfor ikke udelukkes at afvigelsen ligger i laboratoriernes prøvebehandling, der medfører de forskellige afvigelser.

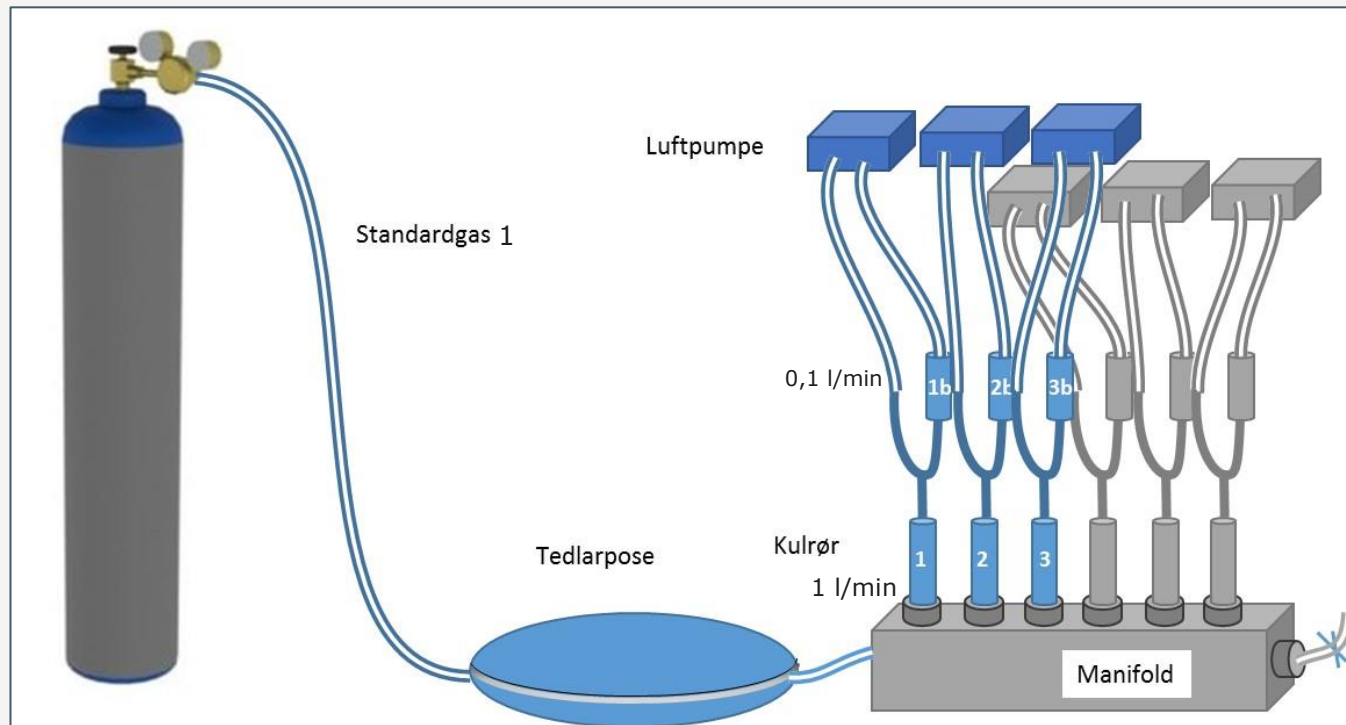
Delkonklusion (efter 1. fase)

- > Der er store forskelle laboratorierne imellem. Det er stofafhængigt hvilke laboratorier der måler de højeste koncentrationer og hvilke der måler de laveste koncentrationer
- > Standardafvigelserne er overraskende høje for alle tre laboratorier (men vi har også få prøver)
- > Usikkerhederne på målingerne bevirker muligvis, at de trends der ønskes undersøgt bliver vanskelige at identificere
- > Vi ser ikke indikation på, at vinylchlorid stripper af ved højere flow

Projektets 2. Fase - Tre ens kulrør til hvert laboratorium

Hvor høj grad skyldes
afvigelse
prøvetagningsflow og
opsamlet mængde?

Er der en tidsvariation ?



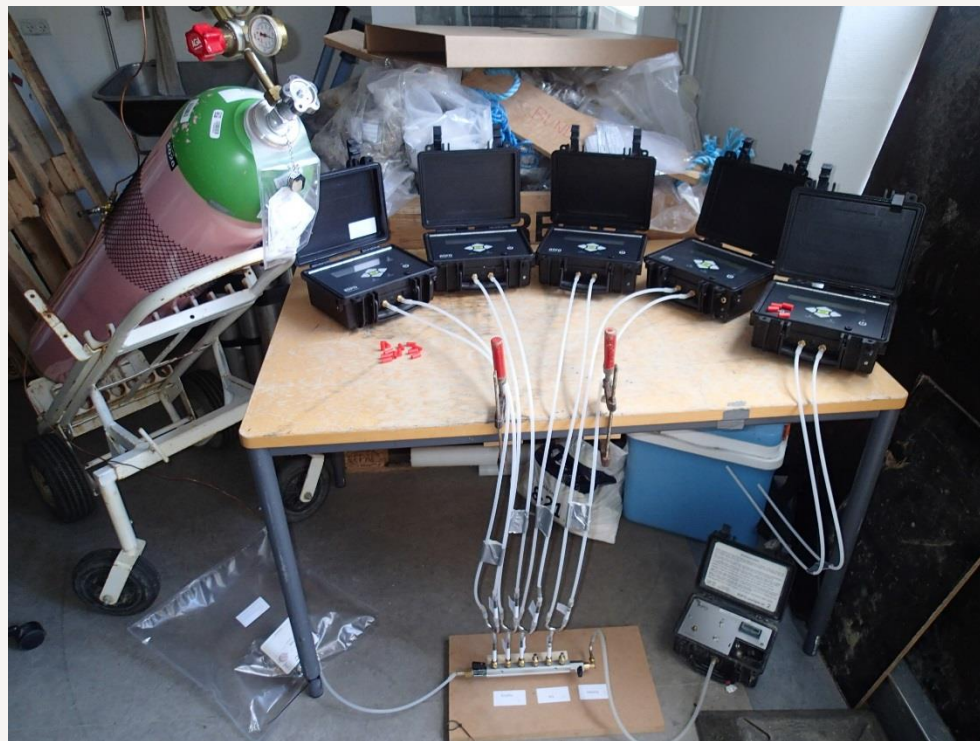
TUP-projekt om prøveopsamling på kulrør

Projektets 2. Fase - Tre ens kulrør til hvert laboratorium

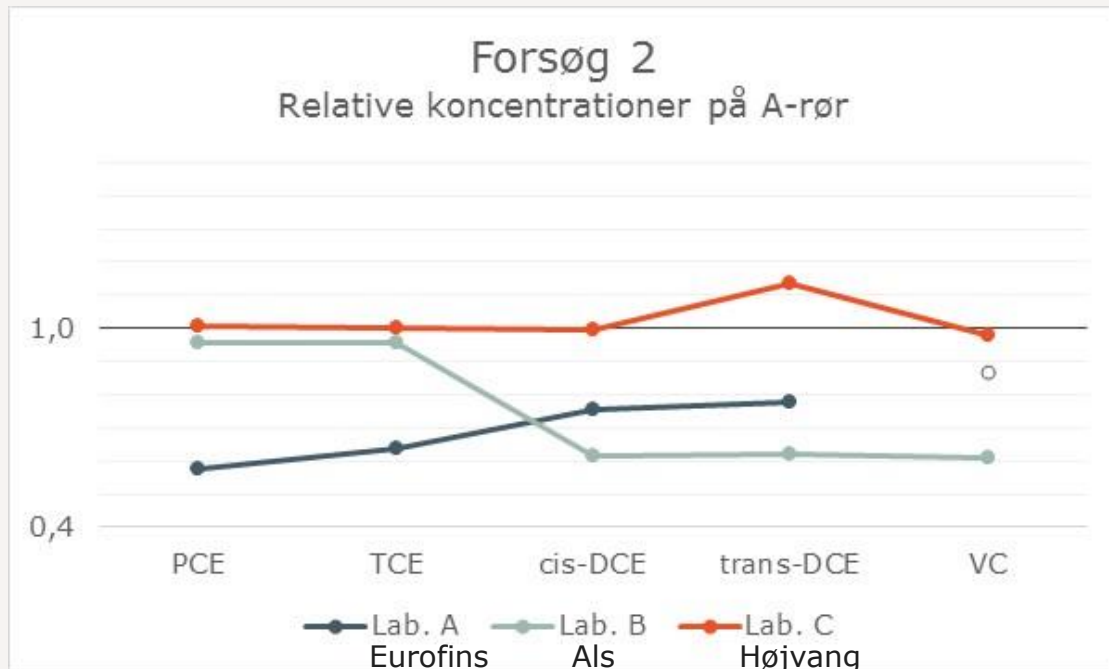
Der er (igen) forskel på hvilke koncentrationer laboratorierne opsamler på A-rørene

Det er kun Højvang der har påvist indhold på B-rør (og kun i meget lav grad)

Ikke indikation på at der forekommer betydelig stripping eller desorption af kulrørene ved højere flow

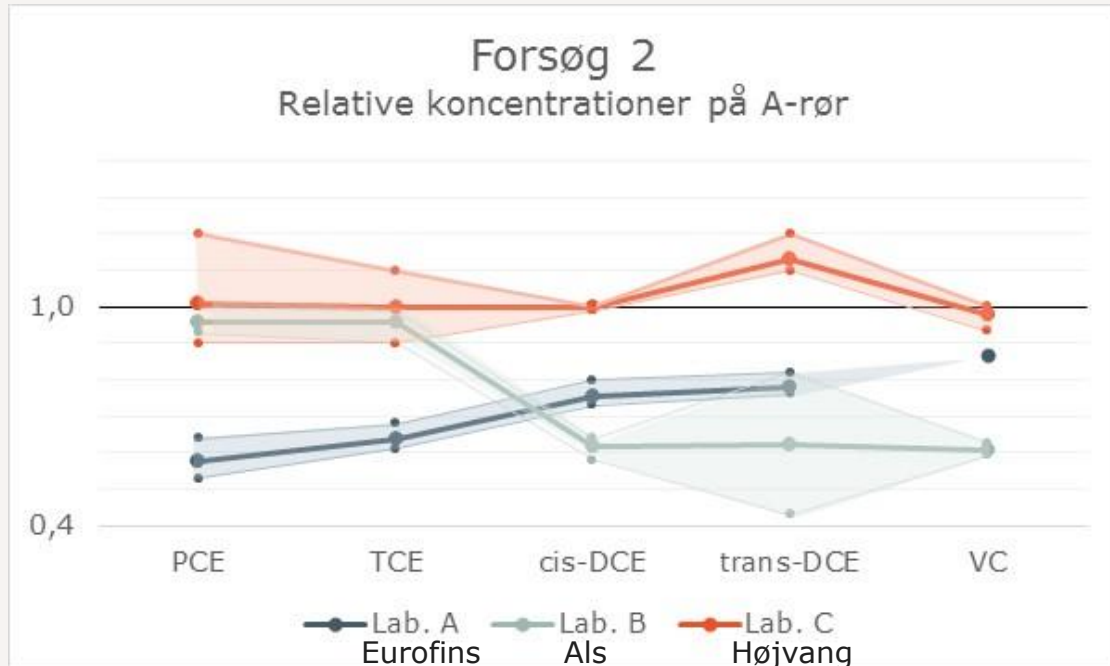


2. Fase –resultater ift. forventede værdi



1 = den forventede koncentration i standardgassen

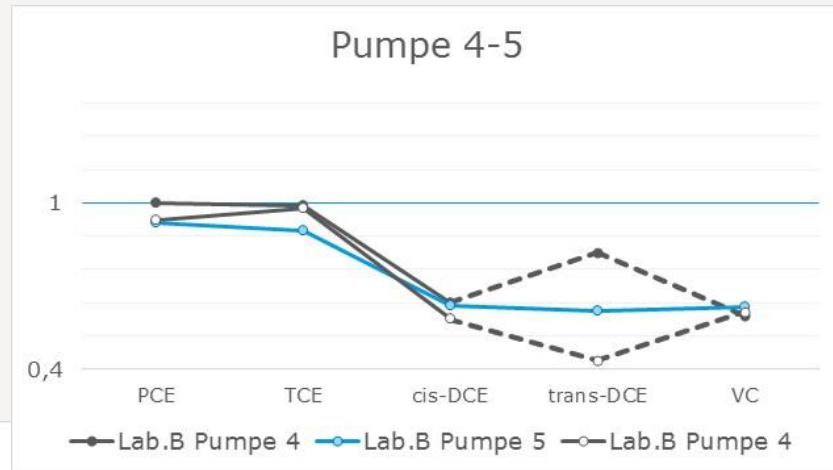
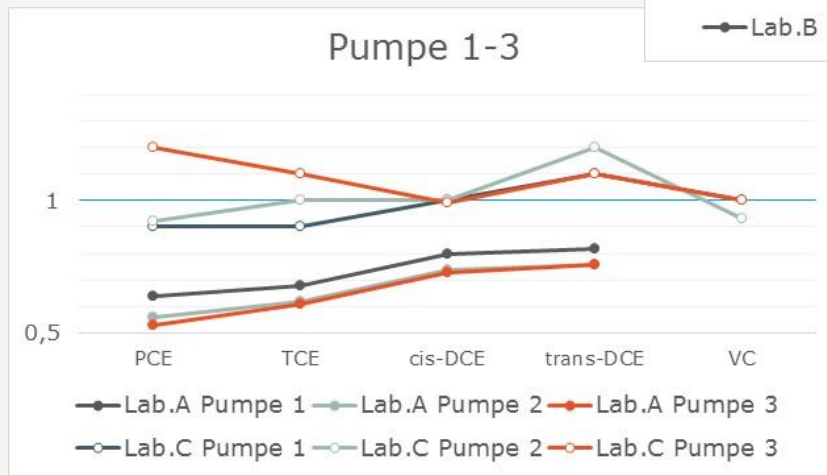
2. Fase – spredning/variation



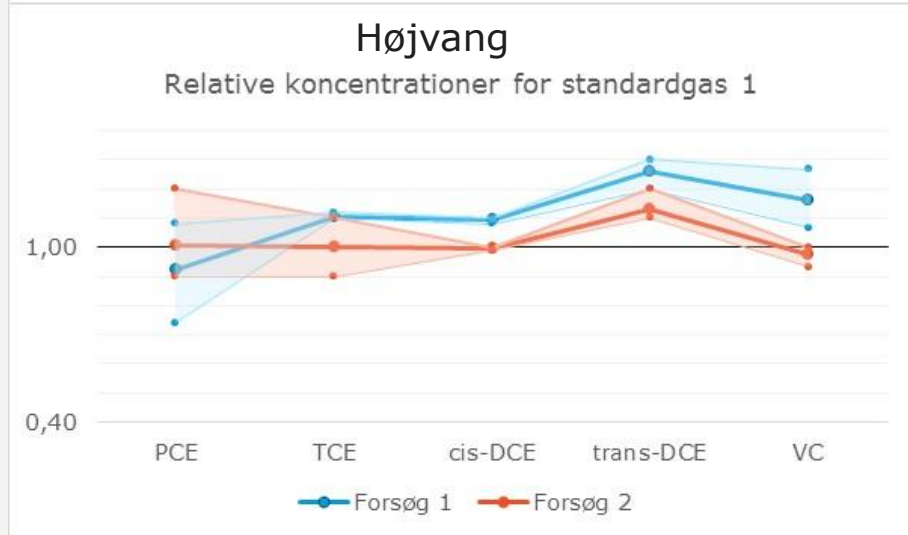
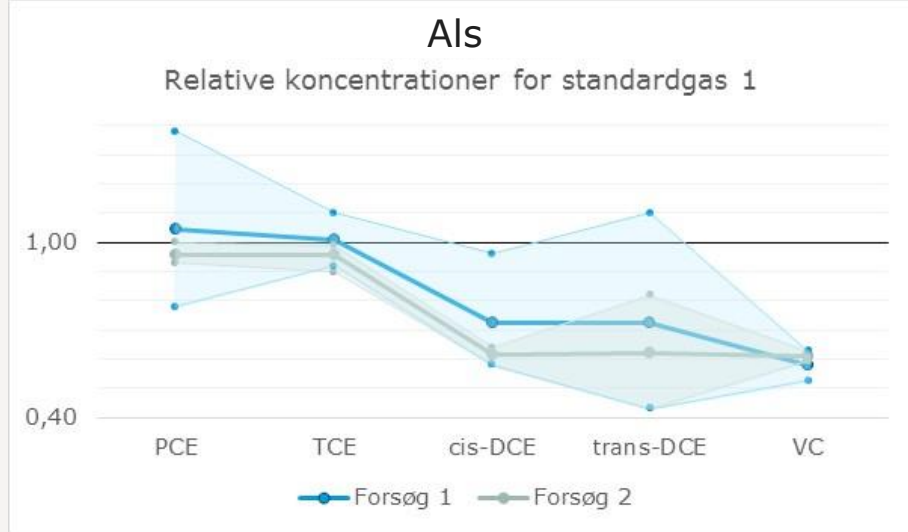
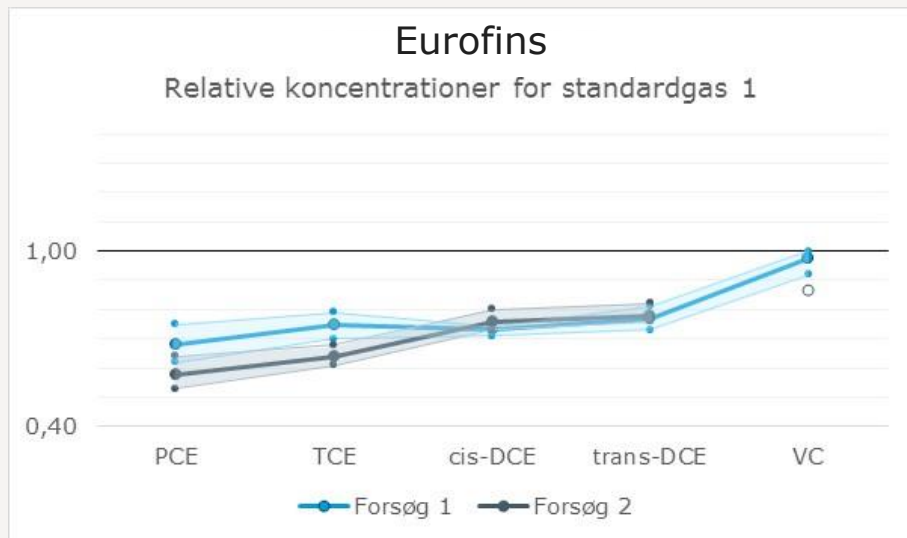
- ❑ Den højeste og laveste koncentration fra hvert af laboratorierne
- ❑ Varierende variation
- Gennembrud på VC

2. Fase - Er det pumperne?

- Der ses ikke en signifikant forskel på resultaterne i forhold til hvilken pumpe, der er anvendt til prøvetagningen



2. fase. Tidspåvirkningen



Konklusion efter 2. fase

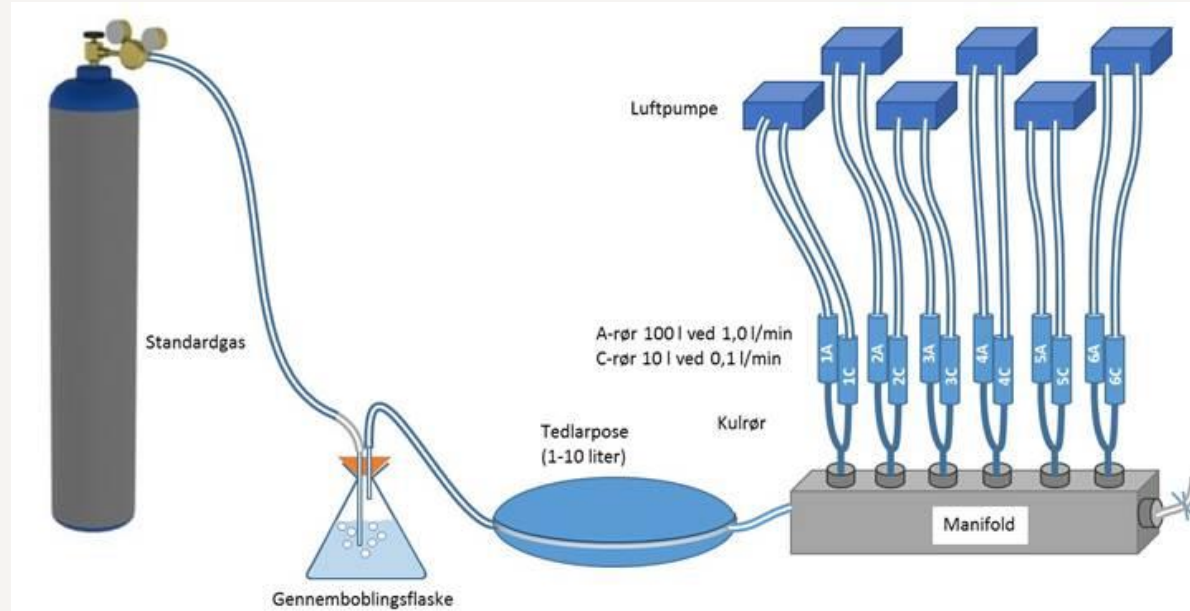
- > Det var oprindeligt vores hypotese, at specielt VC ville blive strippet fra kulrørene, hvis prøvetagnings flowet var for stort. De udførte målinger har dog vist at prøvetagnings flowet tilsyneladende ikke har betydning for de beregnede luftkoncentrationer af VC eller de andre komponenter: PCE, TCE, cis og trans DCE som prøverne udtages med. Ved de gennemførte test er der således ikke set en stripping af VC. Testene er gennemført med
 - et prøvetagnings flow på 1,0 l/min i 100 minutter = 100 l,
 - et prøvetagnings flow på 0,5 l/min i 100 minutter = 50 l eller
 - et prøvetagnings flow på 0,1 l/min i 100 min = 10 l.
- > Der er tilsyneladende forholdsvis stor forskel på de koncentrationer, som laboratorierne påviser. Forskellene mellem laboratorierne varierer fra stof til stof.
- > Der er indikationer på, at der for det samme laboratorium er variation i de påviste koncentrationer afhængigt af dagen prøverne er håndteret (tidslige variationer / dagsformen).
- > Det statistiske grundlag for vurderingerne er begrænset, og omfatter i alt 12 analyser udført for hvert laboratorium. De 12 analyser omfatter tre forskellige prøvetagnings flow og tre forskellige koncentrationsniveauer og omfatter derfor forholdsvis få prøver (12 analyser) men mange variable værdier (9 kombinationer).

Behov for at forbedre datagrundlaget

- > Vi sendte udkast af rapporten til laboratorierne og fik feedback.
- > Behov for at afklare om luftfugtighed ændre ved konklusionen
- > Behov for større statistisk sikkerhed
- > Behov for at styrke formålet: kan vi komme med en anbefaling
- > **1)** Er det et problem, at der er anvendt en tør gas som kilde. Miljømålinger vil typisk ske ved vanddampindhold på 50% eller mere og det kan betyde en konkurrence om de aktive sites på kulmatricen, som gør af f.eks. vinylchlorid lettere strippes af kullet sammenlignet med test med en tør gas. ?

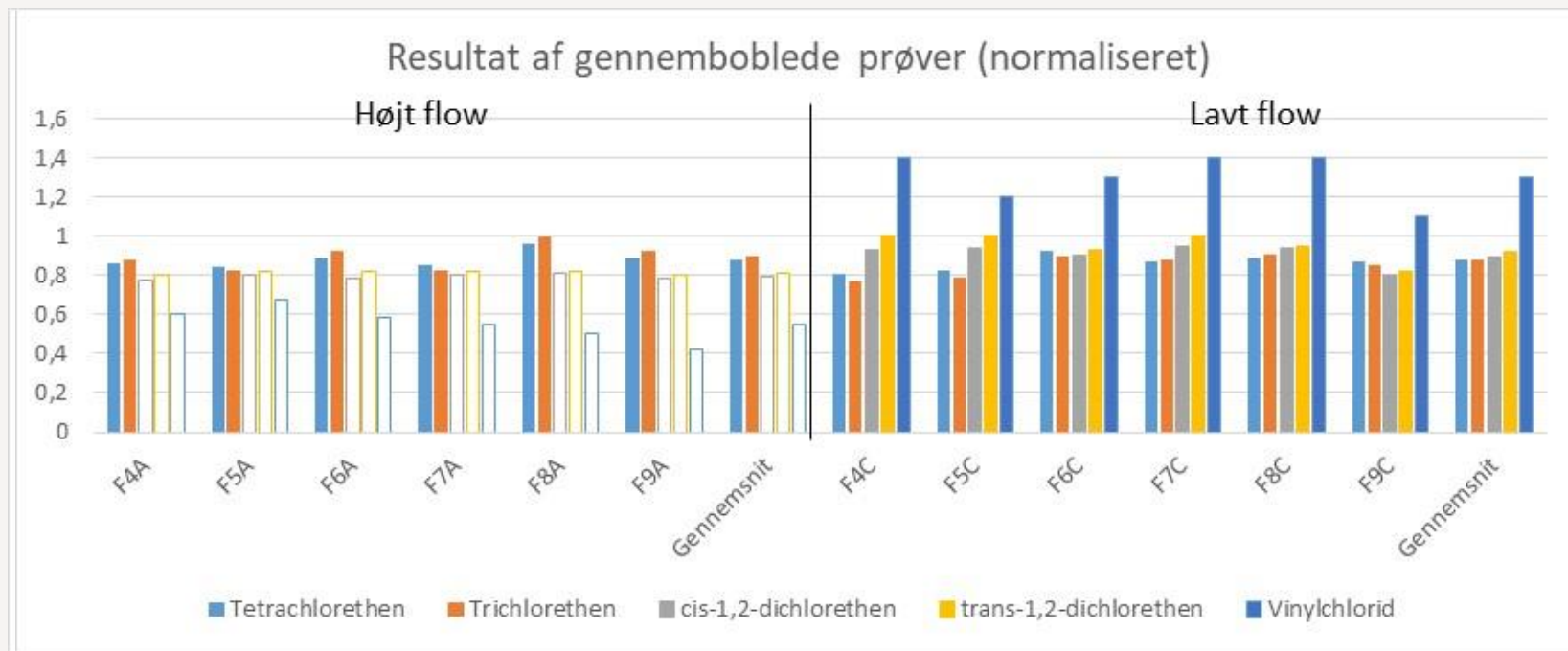
3. fase: Er det et problem, at der er anvendt en tør gas som kilde ?

- > Kan vi opnå et højt vandindhold i luften samtidigt med at vi fortsat har den gode reproducerbarhed i forsøgssopstillingen, som vi har haft ved de hidtidige målinger?
- > Hvordan får vi bedst kontakt mellem luft og vand?
- > Hvor højt luftflow kan vi have?
- > Kun indsendt til Eurofins i første omgang.



Forsøgssopstilling med luftfugtighed

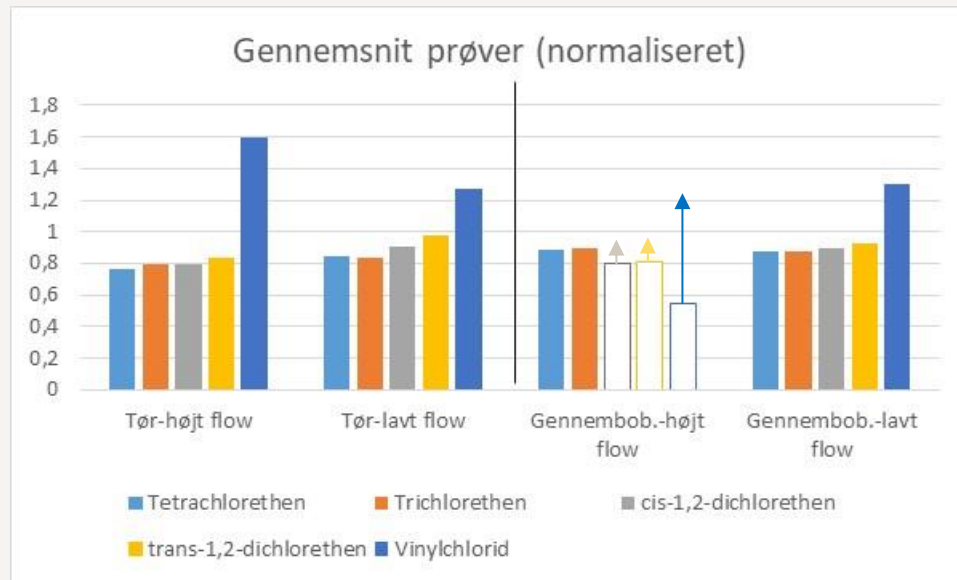
Resultater af forsøg med luftfugtighed



Resultater af forsøg med luftfugtighed

> Delkonklusion

- > Vi måler på standardgas 1 (ufortyndet)
- > Vi ser gennembrud på de gennemboblede med højt flow
- > Ikke store forskelle mellem målingerne der er "tørre" og "våde".

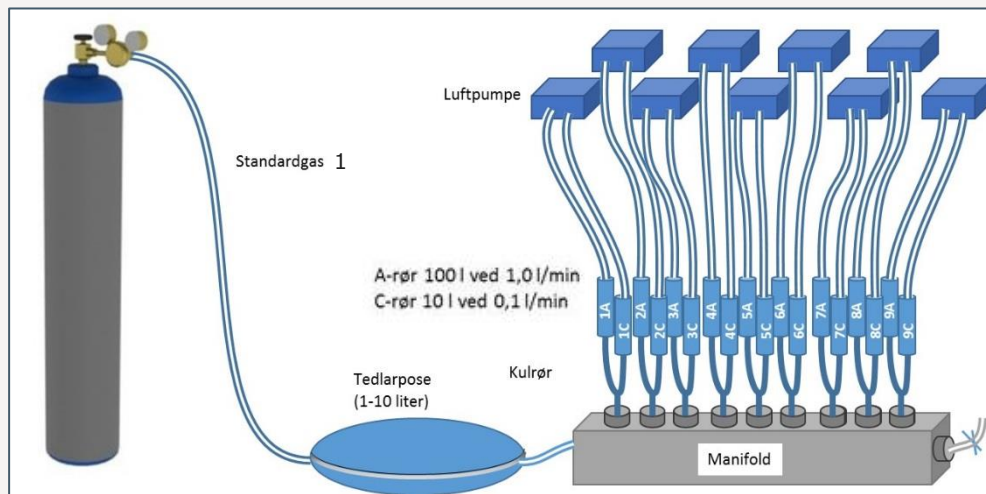


Afsluttende fase (4. fase)

- > Behov for større statistisk sikkerhed ift. alle tre laboratorier
- > Behov for at styrke formålet: kan vi komme med en anbefaling?
- > **2)** Er der signifikant forskel på de koncentrationer der måles ved en opsamling af 100 liter luft ved et flow på 1,0 l/min og en opsamling af 10 liter luft ved et flow på 0,1 l/min?
- > **3)** Er det robust at foreslå en opsamling af 100 liter luft ved et flow på 1,0 l/min?

4. Fase – stærkere statistisk grundlag

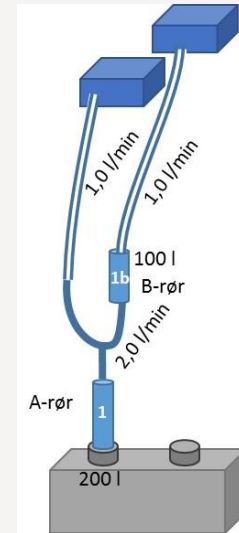
- > I første test har vi opsamlet 100 liter luft ved et flow på 1,0 l/min foretaget opsamling på et A-rør og på et B-rør der placeres i serie
 - > => ikke konstateret stripping fra A-røret
- > Test: A-rør og et C-rør der placeres parallelt (A: 1,0 l/min og C-rør 0,1 l/min)
- > 27 stk. A+C-rør til hvert laboratorie.
- > Manifold; 9 stk. A-rør(100l)+C-rør (10l) (batch)
- > 3 arbejdsdage udtages prøver til alle tre laboratorier
 - > variationer i prøvetagningen
 - > variationer i analyse og laboratoriehåndtering,



Foreslået prøveopstilling til projektets 4. fase

4. Fase – maximal flowhastighed

- **Er det robust at foreslå en opsamling af 100 liter luft ved et flow på 1,0 l/min?**
- vise, at der ikke ses stripning fra kulrørene af de lette komponenter ved et endnu højere prøvetagningsflow (2,0 l/min).
- Et prøvetagnings flow på 2,0 l/min er muligt under laboratorie forhold, men vil ofte ikke være muligt under feltmæssige forhold, idet modstanden i jorden bliver for høj ved dette et så højt luftflow. Forsøgene er derfor udelukkende medtaget for at underbygge robustheden i at prøvetage ved et luftflow på 1,0 l/min.



Opstilling for prøvetagning
med 2 l/min

Mulige gevinster ved projektet

- > Mulig reducere af prøvetagningstiden
 - > Ingen b-rør (2x100 -> 100 min)
 - > Hvis lavere detektionsgrænse accepteres; prøvetagning på 10 l ved 1,0 l/min (200 min -> 10min)
- > Mulig reducere af antal rør
- > Nye pumper giver mulighed for ægte dobbeltbestemmelser
 - > A= 1,0l/min og C=0,1-0,5 l/min
- > Tror vi, at vi kan anbefale ny procedure?



Sine Thorling Sørensen (RH), Henriette Kernn-Jespersen (RH)
Tage Vikjær Bote (COWI), Lars Nissen (COWI) og Christian Buck (COWI)

