

# Udvikling af sporgasmetode til brug af transport af forurening mellem renserier og tilstødende lejligheder - laboratorieforsøg

Peter Mortensen  
MILJØ-KEMI Dansk Miljøcenter A/S

Dorte Glensvig  
Kampsax A/S

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling.

Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter.

Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

# Indhold

INDHOLD	2
FORORD	4
RESUME	5
ENGLISH SUMMARY	7
1 PROJEKTETS BAGGRUND OG FORMÅL	9
1.1 INDLEDNING OG BAGGRUND	9
1.2 FORMÅL	10
2 INTRODUKTION TIL SPORGASMETODER	11
2.1 HVAD ER SPORGASMETODER	11
2.2 KRAV TIL SPORGASSEN	11
2.3 PFT-METODEN	12
2.4 FLUXBESTEMMELSE MED PFT-METODEN	13
3 VIGTIGE FORUDSÆTNINGER	16
3.1 MÅLEPERIODENS LÆNGDE	16
3.2 MÅLE- OG ANALYSEMETODERNE	16
3.3 FORVENTEDE KONCENTRATIONER M.M.	16
4 FORSØGSDESIGN	18
4.1 INDLEDNING	18
4.2 FORSØGSDESIGN	19
<b>4.2.2 Fase A - Analytisk detektionsgrænse og kromatografi af prøver</b>	<b>19</b>
<b>4.2.3 Fase B - Samlet afprøvning af sampler- og analysesystem</b>	<b>20</b>
5 RESULTATER	24
5.1 FASE A - ANALYTISK DETEKTIONSGRÆNSE OG KROMATO GRAFI AF PRØVER	24
5.2 FASE B - SAMLET AFPRØVNING AF SAMPLER- OG ANALYSESYSTEM	24
<b>5.2.1 Resultater for Radiello samplere</b>	<b>24</b>
<b>5.2.2 3M samplere - resultater</b>	<b>25</b>
5.3 PRÆCISION	26
<b>5.3.1 Eksperimentelt bestemte uptake-rates</b>	<b>27</b>
<b>5.3.2 Teoretisk bestemt uptake-rates</b>	<b>27</b>
5.4 DESORPTIONSEFFEKTIVITET	28
5.5 USIKKERHED	28
5.6 BRAND- OG SUNDHEDSRISICI	29
5.7 STABILITET AF GASGENERERING	29
6 DISKUSSION	31
6.1 METODENS ANVENDELIGHED	31
6.2 MULIGHEDER M.H.T. MÅLEPERIODENS LÆNGDE	32
6.3 DETEKTIONSGRÆNSE	32
6.4 PRÆCISION OG USIKKERHED	32
6.5 SPORGASSENES ANVENDELIGHED	33
6.6 MULIGHEDERNE FOR AT UDVIKLE EN BRUGBAR METODE TIL MÅLING I FELTEN	33

6.7	ANDRE POTENTIELLE ANVENDELSER	33
6.8	AFSLUTTENDE KOMMENTARER	34
<b>7</b>	<b>KONKLUSION</b>	<b>35</b>
<b>8</b>	<b>REFERENCER</b>	<b>36</b>

Bilagsoversigt:

- Bilag 1: Datablade for anvendte sporgasser
- Bilag 2: Teoretisk bestemmelse af uptake-rate
- Bilag 3: Statistiske test vedrørende uptake-rate
- Bilag 4: Stabilitetskontrol af gasgenerering
- Bilag 5: Metodebeskrivelse
- Bilag 6: Eksempel på kromatogram
- Bilag 7: VæskestANDARD til bestemmelse af analytisk detektionsgrænse

# Forord

Dette miljøprojekt er udarbejdet for Miljøstyrelsen som et af flere projekter om renseribranchen i Danmark.

Projektarbejdet er gennemført af et tværfagligt team bestående af medarbejdere fra MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S og Kampsax A/S.

Disse er:

MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S: Peter Mortensen og Søren L. Brødsgaard.

Kampsax A/S: Dorte Glensvig

Projektgruppen vil gerne rette en tak til Niels Bergsøe, By og Byg for en konstruktiv dialog i forbindelse med projektets opstart.

Nærværende projekt har været fulgt af en følgegruppe bestående af

- Lisbet Heerfordt, Miljøstyrelsen og formand for følgegruppen
- Preben Bruun, Miljøstyrelsen
- Finn Juel Andersen, Miljøstyrelsen
- Erik Olsen, Arbejds miljøinstituttet
- Karsten Fuglsang, dk-Teknik Energi og Miljø
- Elle Laursen, Sundhedsstyrelsen
- Ove Nielsen, Erhvervs- og Boligstyrelsen
- Arne Scheel Thomsen, Embedslægeinstitutionen for Københavns Amt
- Dorte Glensvig, Kampsax A/S
- Peter Mortensen, MILJØ-KEMI, Dansk Miljø Center A/S

Dette projekts primære målgruppe er Miljøstyrelsen. Den færdigudviklede sporgsmetode vil have interesse for danske amter, rådgivningsfirmaer, embedslægeinstitutionerne, Sundhedsstyrelsen, Erhvervs- og Boligministeriet samt andre, der varetager forvaltning eller rådgiver i relation til forureninger i indeklimaet.

# Resume

Miljøstyrelsen har igangsat et projekt med det formål at udvikle og afprøve en sporgasmetode, som tillader langtidsmålinger af luftbevægelser i miljøer med høje baggrundskoncentrationer af organiske stoffer. Metoden er primært rettet mod målinger i renserier og overliggende lejligheder.

Udviklingsprojektet er opdelt i tre faser, hvoraf denne rapport beskriver den første fase. Formålet med fase 1 er at udvikle og afprøve en måle- og analysemetode under laboratorieforhold.

Hvis fase 1 forløber succesfuldt, er det hensigten at følge op med en række feltafprøvinger (fase 2) og målinger i bestående renserier (fase 3).

Laboratorieforsøgene har haft til formål at designe en metode og at bestemme detektionsgrænse, kapacitet, længden af måleperioder, præcision og usikkerhed m.m. for metoden.

Udviklingsarbejdet har taget udgangspunkt i den af Statens Byggeforskningsinstitut udviklede PFT-metode for luftskiftmålinger. Projektet har vist, at det er muligt at modificere PFT-metoden, så den kan anvendes i situationer, som kendes fra bl.a. renserier, hvor baggrundskoncentrationen af organiske stoffer i luften er væsentligt højere end sporgaskoncentrationen.

Modifikationen består i følgende:

- skift af samplertype til en kulbaseret monitor
- skift af desorptionsprincip fra termisk desorption til væskedesorption
- skift af detektortype fra ElectronCaptureDetektor (ECD) til Masse-Specifik detektor (MS)

Ved en række indledende forsøg med analyse af væskestandarder blev kromatografien og den analytiske detektionsgrænse undersøgt. Det viser sig muligt at påvise og separere sporgasser og rensesvæsker på trods af de store koncentrationsforskelle. Den analytiske detektionsgrænse er bestemt til 0,03 µg (totalmængde pr. sampler).

Afprøvningen af metoden i form af opsamling og analyse blev gennemført ved, at samplere blev eksponeret for realistiske koncentrationer af rensesvæsker og sporgasser i et dynamiske gasgenereringssystem. Forsøgene er gennemført for to samplertyper (Radiello og 3M type 3500) og for to rensesvæsker (tetrachlorethylen og kulbrinter).

Som sporgasser blev anvendt perfluoromethylcyclohexan (CAS nr. 355-02-2) og perfluoro-1,3-dimethylcyclohexan (CAS nr. 335-27-3). Stofferne benævnes ofte hhv. PP2 og PP3.

Overensstemmelse mellem teoretiske og eksperimentelt bestemte uptake-rates er bedre end 80% med en enkelt undtagelse for 3M sampleren. Den teoretisk bestemte værdi er fremkommet på baggrund af beregninger af bl.a. sporgassernes diffusionskoefficienter i luft.

Dette vurderes at være tilfredsstillende og indenfor det forventelige sammenlignet med andre undersøgelser af eksperimentelt bestemte og beregnede værdier. De eksperimentelt bestemte uptake-rates for de to samplere fremgår af rapporten og bør benyttes fremover ved fremtidig brug af metoden.

Den relative standardafvigelse for de bestemte uptake-rates ligger i størrelsesordenen 10%.

Projektet har vist, at metodens kapacitet tillader målinger i op til 14 dage uden, at sampleren udviser mætningsproblemer.

Metodens detektionsgrænse tillader, at man med sporgaskoncentrationer på  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i renseriet vil kunne påvise koncentrationsreduktioner på op til en faktor 1000 i overliggende lejligheder ved måling over 14 dage.

Der er gennemført en vurdering af gene- og sundhedsrisici ved de påtænkte sporgaskoncentrationer. Vurderingen er foretaget på baggrund af foreliggende datablade samt oplysninger i opslagsværker og en række databaser. Miljøstyrelsen har suppleret med en toksikologisk vurdering af sporstofferne. De gennemførte vurderinger viser, at en koncentration på  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  næppe udgør nogen risiko for personer i lokalerne. Der er ikke under denne fase påvist forhold, som vurderes at være kritiske for den fortsatte udvikling af metoden. Projektets 2. fase, som er gennemførelse af en række feltforsøg, kan derfor sættes i gang.

I forbindelse med de gennemførte laboratorieforsøg er der dukket et forhold op, som bør inddrages og afklares i de kommende faser. Det drejer sig om en vurdering af eventuelle sink-effektens betydning for sporstofferne. Kommende faser bør også inddrage Rynex-renserier i afprøvningen af metoden.

# English Summary

The Danish Environmental Protection Agency has initiated a project aimed to develop and test a tracer gas method that allows long-term measurements of air movements in the environment with high background concentrations of organic compounds. The method is primarily aimed at measurements in cleaning establishments and above-lying apartments.

The development project is divided into three phases whereof this report describes the initial phase. The aim of the first phase is to develop and test a measurement and analysis method under laboratory conditions.

If the initial phase is successful the intention is to follow-up with a number of field testing (phase 2) and measurements in existing cleaning establishments (phase 3).

Laboratory experiments have been aimed at designing a method and determine a limit of detection, capacity, length of measurement period, precision, and uncertainty among other things for the method.

The development work is based on the PET method for air exchange measurements developed by Statens Byggeforskningsinstitut (the Danish National Building Research Station). The project has indicated that it is possible to modify the PFT method making it applicable in situations known from the cleaning establishments where the background concentrations of organic compounds in the air are significantly higher than the tracer gas concentration.

The modification consists of the following:

- Change of sampler type to a carbon based monitor
- Change of desorption principle from a thermal desorption to liquid desorption
- Change of detector type from ElectronCaptureDetector (ECD) to mass specific detector (MS)

The chromatography and the analytical limit of detection were investigated at a number of preliminary tests with analysis of liquid standards. It turns out to be possible to detect and separate tracer gasses and cleaning fluids despite the large differences in concentrations. The analytical limit of detection is determined to be 0.03 µg (total amount per sample).

The testing of the method in form of sampling and analysis was carried out by exposing the samplers to realistic concentrations of cleaning fluids and tracer gasses in a dynamic gas generation system. The tests were carried out for two sampler types (Radiello and 3M type 3500) and for two cleaning fluids (tetrachloroethylene and hydrocarbons mixtures).

Perfluoromethylcyclohexane (CAS no 355-02-2) and perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane (CAS no 335-27-3) were applied as tracer gasses. The compounds are often mentioned by name of PP2 and PP3 respectively.



The concordance between the theoretical and experimental determined uptake-rates is more than 80% improved with a single exception for the 3M samplers. The theoretical determined value is calculated from tracer gasses' diffusion coefficients in air.

This is assessed to be satisfactory and within the expected compared to other investigations of experimentally identified and calculated values. The experimentally identified uptake-rates for the two samplers appear from the report and should be used at prospective use of the method.

The relative standard deviation for the specific uptake-rates is in the order of 10%.

The project has indicated that the method's capacity allows measurements for up to fourteen days without the sampler displaying any signs of saturation.

With tracer gas concentrations of  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in the cleaning establishment the method's limit of detection will be able to detect concentration reductions of up to a factor 1000 in the above-lying apartments at measurements exceeding fourteen days.

An assessment of health risks at the projected tracer gas concentrations has been carried out. The assessment has been carried out based on existing data sheets and information in a number of reference works and databases. The Danish Environmental Protection Agency's has supplemented with a toxicological assessment of the tracer compounds. The effected assessments indicate that a concentration of  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  hardly poses a risk for the people on the premises.

No conditions assessed to be critical to the continued development of the method have been detected during this phase. The second phase of the project – implementation of a number of field tests – can therefore be initiated.

In connection with the implemented laboratory tests circumstances that should be included and clarified during the coming phase have turned up. It is concerning an assessment of possible sink effects significance for tracer compounds. Coming phases should also include Rynex cleaning establishments in the testing of the method.

# 1 Projektets baggrund og formål

## 1.1 Indledning og baggrund

Der har igennem 2000-2001 været væsentlig fokus på renserier og især indeklimapåvirkningen af tilstødende boliger som følge af kemisk rensning af tekstil med tetrachlorethylen. Disse undersøgelser viser, at anvendelse af tetrachlorethylen som renevæske ofte giver anledning til overskridelse af luftkvalitetskriteriet i nærliggende boligers indeklima (Miljøstyrelsen 2001a). Det er endvidere påvist, at tetrachlorethylen kan stamme fra andre kilder end den aktuelle drift af renseriet. Emissioner fra f.eks. nyrenset tøj i boligerne spiller i den forbindelse en stor rolle.

I miljøprojektet til belysning af sinkeffekter i forbindelse med renserier og omkringliggende boliger (Miljøstyrelsen 2002a), er det dokumenteret, at adsorption af renevæsker til byggematerialer, møbler mm. ligeledes har stor indflydelse på koncentrationsforholdene i boligerne.

Ovenstående betyder, at renserier ikke umiddelbart kan gøres ansvarlige for den samlede mængde tetrachlorethylen, der kan måles i de nærliggende boliger. Dette giver som følge heraf problemer i forhold til at håndtere Miljøstyrelsens luftkvalitetskriterium for tetrachlorethylen på  $0,006 \text{ mg/m}^3$ .

Da koncentrationen i rumluften i boliger kan bestå af bidrag fra flere kilder, er der risiko for en fejlvurdering af måleresultater, hvis man ikke har indsigt i bidragene fra alle kilder. Situationen kompliceres yderligere af, at rumluftkoncentrationen i boligen afhænger af boligens luftskifte. To renserier med samme "udslip" til en overliggende lejlighed kan derfor blive vurderet forskelligt afhængigt af den enkelte lejligheds luftskifte.

For at kunne vurdere et renseris reelle bidrag til indeklimaet i en tilstødende bolig er det således nødvendigt at bestemme transporten (flux'en) mellem renseriet og den tilstødende bolig.

Der er tidligere udgivet et miljøprojekt fra Miljøstyrelsen vedrørende begrænsning af forurening fra renserier, hvor netop fluxbestemmelser indgik som en del af projektet (Miljøstyrelsen 2001b). Forsøgene med bestemmelse af flux gav i den forbindelse ikke brugbare resultater, hvilket der kan være flere forklaringer på. En af forklaringerne kan være, at den anvendte sporgasmetode til fluxbestemmelse direkte blev overført fra dens anvendelse til ventilationsundersøgelser uden nogen form for tilpasning. Dette har sandsynligvis medført, at forholdet mellem koncentrationerne af renevæske og de doserede sporgasmængder, har influeret på enten feltmålingerne, analysen eller begge dele.

Der vurderes ikke umiddelbart at være andre alternativer end sporgasmetoder til at måle transporten under de givne omstændigheder. Det vurderes samtidigt, at den tidligere anvendte sporgasmetode med nogle ændringer og justeringer kan tilpasses det aktuelle formål.

Hvis man kan bestemme fluxen mellem renseri og de tilstødende boliger opnås to effekter:

1. Det er mulig at dokumentere rensersiers bidrag og dermed påvirkning af tilstødende boligens indeklima
2. Effekten af forbedringer i et renseri kan dokumenteres umiddelbart efter indsatsen, idet det bliver muligt at skelne mellem "interne" bidrag fra boligen og bidrag fra renserridriften

## 1.2 Formål

Det samlede udviklingsprojekt består af tre faser, hvoraf denne rapport kun omhandler fase 1:

- Fase 1: Laboratorietest
- Fase 2: Feltafprøvninger af metoder udviklet i fase 1
- Fase 3: Feltnmålinger på et større antal lokaliteter for at indsamle viden om typiske bidragsstørrelser som funktion af bygningsforhold, maskintyper, ventilation etc

Formålet med fase 1 er følgende:

- Under laboratorieforhold at udvikle en sporgasmetode, som kan anvendes til måling af transporten af forureninger mellem renseri og tilstødende boliger under realistiske forhold

Metoden udvikles som en modifikation af den etablerede og velprøvede PFT-sporgasmetode, som er udviklet af Statens Byggeforskningsinstitut (nu By og Byg).

## 2 Introduktion til sporgasmetoder

### 2.1 Hvad er sporgasmetoder

Sporgasmetoder kan være den eneste mulighed for måling af en række vigtige størrelser i forbindelse med ventilering og spredning af forureninger i en bygning. Sporgasmetoder bruges f.eks. til måling af det aktuelle luftskifte på en eller flere positioner i en bygning, til måling af spredning af forureninger, til måling af udsugningssystemers effektivitet, til lækagekontrol etc.

Et meget vigtigt aspekt ved sporgasmetoder er, at de tillader målinger, mens bygningen er i normal daglig brug. Aktiviteterne i bygningen, udluftningsvaner etc. har stor betydning for luftbevægelserne i en bygning og målinger kan være behæftet med store fejl, hvis de foretages i en periode eller med metoder, som ikke er repræsentative for den daglige brug.

Sporgasmålinger går ud på at dosere en målbar gas i kendte mængder for efterfølgende at måle gaskoncentrationen i luften som funktion af tid eller sted.

Alle sporgasmetoder er således baseret på:

- En eller flere sporgaskilder
- Udstyr til måling/registrering af sporgaskoncentrationen

Sporgasmetoder er som regel baseret på dosering og samtidig on-line måling af sporgassen med direkte visende måleudstyr. I Breum (1996), Collet et al (1976) og Olufsen (1991) er der præsenteret en række forskellige sporgasmetoder. De nævnte referencer beskriver teori, udstyr, den praktiske gennemførelse samt beregninger.

Da sporgasser er fremmede for miljøet er der selvsagt en række miljø- og sundhedsmæssige krav til gassen, som skal være opfyldt. Disse krav er kort beskrevet i afsnit 2.2.

Målinger med direkte visende udstyr vil normal være relativt kortvarige, dvs. med en varighed fra nogle få timer til en dags tid. Disse metoder er af praktiske grunde også ofte begrænset til måling af lufttransporten mellem to zoner – f.eks. et rum og udeluften eller et rum og de øvrige rum i samme bygning. Hvis man ønsker målinger over længere perioder (uger) eller måling af lufttransporten mellem flere zoner udgør den såkaldte PFT-metode et brugbart alternativ. Denne metode beskrives i afsnit 2.3.

### 2.2 Krav til sporgassen

Det ideelle sporgassystem består af en gas med en vægtfylde tæt på atmosfærisk luft. Samtidigt bør gassen være ikke-forekommende eller kun tilstede i lave koncentrationer i ude- og indeluft under normale forhold. Der skal desuden findes et transportabelt måleudstyr, som tillader præcise målinger af den aktuelle sporgas.

Gassen skal være stabil i måleperioden og nedbrydning i luften eller på overfladerne i rummene må ikke forekomme. Gassen skal desuden i størst mulig udstrækning være

inert i forhold til bygningsdele, inventar etc. Sinkeffekter dvs. adsorption til bygningsdele eller inventar bør være på et minimum.

Sporgasmetoder er baseret på, at en eller flere fremmede stoffer tilføres lokalerne. Det er selvsagt vigtigt at være opmærksom på, at de anvendte sporgasser ikke udgør en unødigt risiko for personer på målestedet.

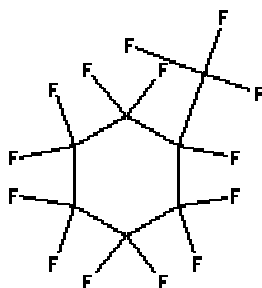
Det betyder for det første, at sporgasserne ikke må udgøre hverken eksplosions- eller brandrisiko og for det andet, at sporgasserne i de aktuelle anvendte koncentrationer ikke må udsætte brugerne af lokalerne for hverken gene- eller sundhedsrisiko.

### 2.3 PFT-metoden

I starten af 1980'erne blev PFT-metoden udviklet på det amerikanske forskningscenter Brookhaven National Laboratory.

By og Byg, daværende Statens Byggeforskningsinstitut implementerede metoden i Danmark – se Bergsøe (1992).

PFT står for **Per**Fluorcarbon **T**racer. Sporgassen er i dette tilfælde en eller flere såkaldte perfluorcarboner. Perfluorcarboner er en fællesbetegnelse for en gruppe organiske stoffer, hvor brint er substitueret med fluor. Et eksempel er vist nedenfor.



Figur 2.1: Perfluorcarbon ( Perfluoromethylcyclohexan,  $C_7F_{14}$ )

PFT-metoden er en diffusiv multi-sporgasteknik efter konstantdoserings-princippet. Sporgas udsendes diffusivt og med konstant rate fra en kilde, som typisk vil være et permeationsrør.

Sporgaskoncentrationen i rummet afhænger af kildestyrken og luftudskiftningen i rummet efter følgende udtryk (stofbalanceligningen):

$$(1) \quad C = Q / (n \cdot V)$$

hvor

C	Rumkoncentration, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Q	Kildestyrke, $\mu\text{g}/\text{time}$
n	Luftskiftet, $\text{h}^{-1}$
V	Rumvolumen, $\text{m}^3$

Koncentrationen bestemmes som en gennemsnitsværdi over den periode, som målingen varer og udfra kendskabet til kildestyrke og resulterende rumkoncentration kan luftskiftet beregnes.

Måling foretages ved diffusiv opsamling på en adsorbent efterfulgt af laboratorieanalyse for den aktuelle sporgas.

At det er en multigas-teknik betyder, at det er muligt at anvende flere forskellige perfluorcarboner samtidigt. Med anvendelse af flere sporgaser bliver det for det aktuelle lokale på samme tid muligt at måle tilførsel af udeluft og tilførsel af luft fra tilstødende lokaler. Denne applikation er afgørende i forbindelse med rensierne, som det senere vil blive beskrevet.

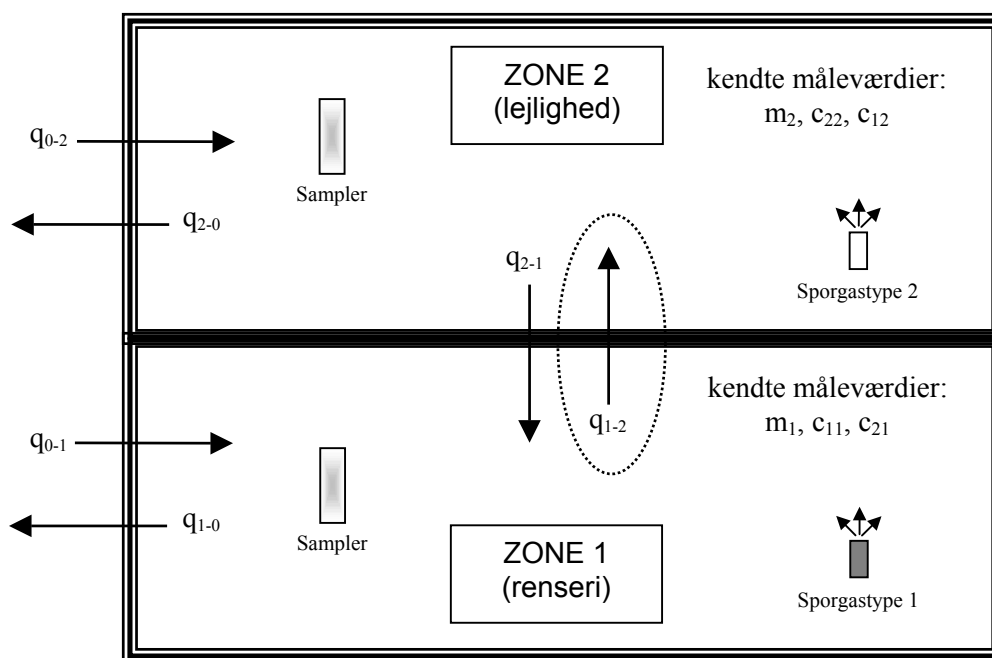
En uddybende gennemgang af metoden er at finde i Bergsøe (1992) og Dietz et al. (1986).

#### 2.4 Fluxbestemmelse med PFT-metoden

Da formålet med dette projekt er at bestemme transporten af forurening fra renseri til lejlighed, er det nødvendigt at benytte PFT-metoden som en 2-zonemodell. Ved en 2-zonemodell forstås, at rensriet og en tilstødende bolig i beregningerne betragtes som hver sin zone. Zoner er i denne sammenhæng et område, hvor det kan antages, at der er fuldt opblandede forhold, dvs. ensartede temperatur- og koncentrationsforhold m.m.

For at kunne bestemme størrelsen af transporten mellem renseri og lejlighed er det nødvendigt at anvende 2 sporgasser. Hvis man alene var interesseret i at bestemme reduktionen i rumkoncentration mellem renseri og lejlighed var det tilstrækkelig med én sporgas i rensriet og måling i renseri og lejlighed. Da rumkoncentrationen af sporgassen i lejligheden er afhængig af luftskiftet samme sted, er det nødvendigt at kende dette luftskifte for at kunne bestemme fluxen fra renseri til lejlighed. Luftskiftet i lejligheden bestemmes vha. den anden sporgas.

Modellen er illustreret på figur 2.2 på næste side. På figuren er der sat ring om den lufttransport, der repræsenterer transporten af rensvæskedampe fra renseri til overliggende lejlighed.



Figur 2.2: 2-zonemodellen

**Symbolforklaring:**

- $c_{11}$  : koncentration af sporgastype 1 i zone 1
- $c_{12}$  : koncentration af sporgastype 1 i zone 2
- $c_{21}$  : koncentration af sporgastype 2 i zone 1
- $c_{22}$  : koncentration af sporgastype 2 i zone 2
- $m_1$  : tilført sporgasmængde i zone 1
- $m_2$  : tilført sporgasmængde i zone 2
- $q_{1-2}$  : luftoverføring fra zone 1 til zone 2
- $q_{2-1}$  : luftoverføring fra zone 2 til zone 1
- $q_{1-0}$  : luftoverføring fra zone 1 til ude, exfiltration
- $q_{2-0}$  : luftoverføring fra zone 2 til ude, exfiltration
- $q_{0-1}$  : luftoverføring fra ude til zone 1, infiltration
- $q_{0-2}$  : luftoverføring fra ude til zone 2, infiltration

Det beregningsmæssige grundlag for modellen hviler på stofbalanceligningen (1), se side 13.

Ved at indføre symbolet  $q$  for volumenstrømmen ( $n \cdot V$ ) kan ligningen (1) omskrives til:

$$(2) \quad q \cdot C = m$$

hvor

- $m$  : tilført sporgasmængde i mg/t
- $q$  : volumenstrøm ( $n \cdot V$ ) i  $m^3/t$

I hver zone kan der opstilles to ligninger, der hver udtrykker sporstofbalancen for én af de to sporgasser. Der kan endvidere opstilles en massebalanceligning for hver zone, der udtrykker udelufttilførslen til zonen.

Samlet fremkommer et ligningssystem, der giver mulighed for at beregne alle de luftoverførsler, der er angivet på figur 2.2.

Fluxen fra renseri til lejlighed bestemmes ved følgende ligning:

$$(3) \quad q_{1-2} = \frac{m_2 \cdot c_{12}}{(c_{11} \cdot c_{22}) - (c_{12} \cdot c_{21})}$$

Ligningen er udledt på baggrund af de ovennævnte massebalancebetragtninger på de 2 sporgasser samt på udeluften. En uddybende gennemgang af ligningssystemerne til bestemmelse af de øvrige ubestemte luftoverførsler i 2-zonemodellen findes i Bergsøe (1992).



## 3 Vigtige forudsætninger

I det foregående afsnit blev der beskrevet en række generelle forhold, som er vigtige for en sporgasmetodes egnethed, herunder vægtfylde, baggrundskoncentration, risici etc. Idet denne metode skal anvendes til fluxmålinger på danske renserier vurderes følgende parametre også at være relevante og nødvendige at inddrage i metodeudviklingen:

- måleperiodens længde
- de valgte opsamlings- og analysemetoder

Ligningssystemerne og dermed beregningerne bag den diffusive sporgasmetode er uafhængige af de anvendte prøvetagnings- og analysemetoder og påvirkes således ikke af valget af målemetode.

### 3.1 Måleperiodens længde

Luftbevægelserne i en bygning vil variere afhængigt af en række forhold som f.eks. udeklima, ventilation, beboernes aktiviteter etc. Det er derfor ønskeligt at udstrække målingen over en længere periode for at minimere indflydelsen af kortvarige fluktuationer.

Embedslægeinstitutionen for Københavns Amt har i konkrete situationer anbefalet, at måling for tetrachlorethylen i lejligheder over renserier foretages som 14-dages gennemsnitsmålinger begrundet i stoffets langtidseffekter.

Som udgangspunkt planlægges det derfor, at måleperioden for sporgasmetoden skal være 14 dage.

### 3.2 Måle- og analysemetoderne

Det er projektets formål at udvikle en metode, som kan anvendes bredt af danske myndigheder og rådgivere ved måling på renserier. Metoden kan formentlig også finde anvendelse ved andre applikationer på miljøområdet, hvor koncentrationen af miljøfremmede stoffer i luften er høj. Dette kunne f.eks. være i forbindelse med måling af fluxen af benzindampe fra tankstationer til nærliggende boliger, målingen af fluxen af opløsningsmidler anvendt ved autolakkerier m.m.

Sporgasmetoder kan desuden anvendes i forbindelse med emissionsmålinger og eftervisning af OML-beregninger.

Det er derfor ønskeligt, at måle- og analysemetoderne baseres på principper og udstyr, som er velkendt og almindeligt udbredt på danske laboratorier.

### 3.3 Forventede koncentrationer m.m.

Den udviklede metode skal anvendes i et miljø, som er karakteriseret ved relativt høje koncentrationer af rensesvæske-dampe. Erfaringen har vist, at der kan optræde koncentrationer af f.eks. tetrachlorethylen på  $20 \text{ mg/m}^3$  eller mere i et renseri.

For at kunne eftervise bidrag fra renseri til lejlighed svarende til luftkvalitetskriteriet, er der behov for en metode, som kan påvise reduktionsfaktorer på 1000 eller mere mellem renseri og lejlighed.

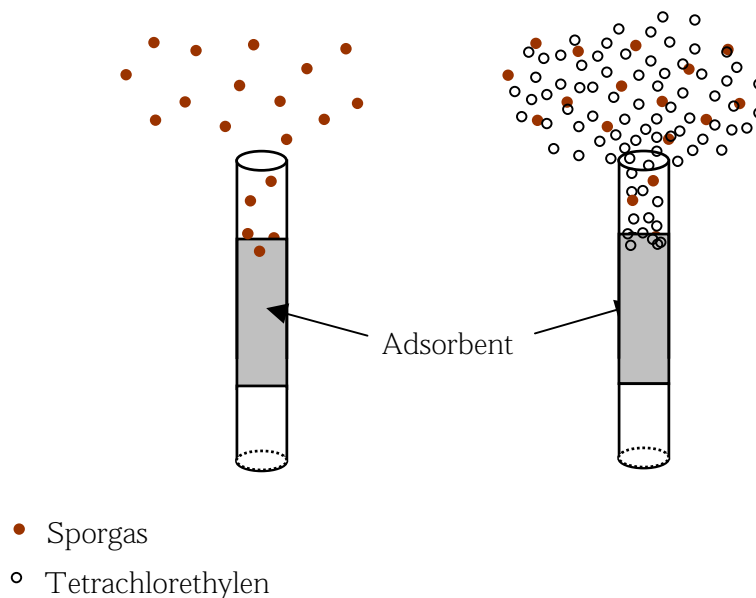
Af hensyn til personerne i renseri og lejligheder er det desuden vigtigt, at koncentrationen af sporgasserne søges minimeret så meget som muligt. Dette aspekt er også vigtigt, fordi tilførsel af sporgas forventes at skulle ske fra permeations- eller diffusionsrør, hvorfor der er en øvre praktisk mulig grænse for de opnåelige koncentrationer.

# 4 Forsøgsdesign

## 4.1 Indledning

Den oprindelige PFT-metode er baseret på dosering af en eller flere perfluorcarboner fra permeationsrør. Opsamling sker diffusivt med en Perkin-Elmer sampler (ATD) indeholdende en adsorbent som f.eks. Ambersorp type 347.

Diffusiv måleteknik beror på, at stoffet – her sporgassen diffunderer ind mod adsorbenten, hvor molekylerne fastholdes. Derved opstår en koncentrationsgradient, som bevirker en fortsat diffusion mod adsorbenten. Princippet er illustreret på figur 2.



Figur 4.1: Princip for diffusiv opsamling

I renserierne vil sporgassen være til stede i meget lavere koncentrationer end dampe fra renevæsker. Det er normalt at finde koncentrationer af renevæske på 10-20 mg/m<sup>3</sup> (svarende til ppm-niveau) i renserierne, mens sporgaskoncentrationen i PFT-metodens oprindelige udformning typisk vil ligge på ppt-niveau (parts per trillion). Den store koncentrationsforskel kan give mætningsproblemer for Perkin-Elmer sampleren, idet denne samplertype har begrænset adsorbentkapacitet.

Den oprindelige analysemetode med termisk desorption kombineret med Electron Capture Detector (ATD/GC/ECD) kan være problematisk af flere grunde. For det første vil forholdet sporgas/renevæske kunne give problemer ved analysen, hvis sporgasserne ikke lader sig adskille fuldstændigt fra renevæsken ved kromatografien.

For det andet er det en kendsgerning, at EC-detektoren som analyseprincip vil udvise memory-effekter (mætningsfænomen), når den udsættes for store mængder af f.eks.

tetrachlorethylen. Derved kan små mængder af andre stoffer overskygges, dvs. ikke detekteres eller kvantificeres ved analysen. EC-detektoren har desuden den ulempe, at den ikke er særlig specifik. Det beror på, at identifikationen alene beror på stoffernes retentions- og da flere stoffer kan have samme eller tæt sammenfaldende retentionstid, kan det være problematisk at adskille stofferne. Der er således risiko for betydelig interferens ved analysen.

Som tidligere nævnt er den samlede udvikling af sporgasmetoden opdelt i tre faser, hvoraf dette er fase 1.

Denne fase er yderligere opdelt i to delfaser (A og B). Formålet med fase A er at undersøge om det analytisk er muligt at adskille rensesvæske (f.eks. tetrachlorethylen) fra de i den sammenhæng meget mindre mængder sporgasser under analysen. I denne fase foretages desuden et estimat af metodens analytiske detektionsgrænse.

Formålet med fase B er at foretage en samlet afprøvning af sampler- og analysesystem under realistiske koncentrationer af rensesvæske og sporgas.

## 4.2 Forsøgsdesign

*4.2.1.1 I afsnit 4.2.1-2 beskrives forsøgsdesignet for fase A og B.*

### **4.2.2 Fase A - Analytisk detektionsgrænse og kromatografi af prøver**

For at undersøge om sporgasser og rensesvæsker lader sig adskille og kvantificere i blandinger, hvor sporgassen udgør meget lavere koncentrationer end rensesvæskerne, blev der fremstillet et antal væskestandarder (blandinger) i forskellige koncentrationer af rensesvæske og sporgas.

Forholdet mellem sporgas og rensesvæske blev fastlagt ved at antage en koncentration af rensesvæske i rensesvæskerne på op til 20 mg/m<sup>3</sup>. På baggrund af forventning til analysemetodens følsomhed blev der fremstillet et antal væskestandarder, hvor forholdet mellem sporgas og rensesvæske udgjorde fra 10<sup>-3</sup> til 10<sup>-6</sup>.

Den oprindelige PFT-metode er udviklet med henblik på gaskromatografisk analyse med Electron Capture Detektion (ECD) – se også afsnit 4.1. For at øge specificiteten og for at reducere problemerne med memory-effekt blev det valgt i stedet at satse på analyse med masse-specifik detektion (MS).

Forsøgene blev udført parallelt for to perfluorcarboner og for rensesvæskerne tetrachlorethylen og kulbrinteblandinger. n-Decan blev anvendt som modelstof for kulbrinteblandinger, idet kulbrinte-rensvesker typisk består af alifatiske kulbrinteblandinger fra C<sub>8</sub> til C<sub>16</sub> med hovedvægten omkring C<sub>11</sub>.

De to perfluorcarboner var følgende:

- Perfluoromethylcyclohexan (CAS nr. 355-02-2)
- Perfluoro-1,3-dimethylcyclohexan (CAS nr. 335-27-3)

Perfluoromethylcyclohexan benævnes ofte PP2, mens perfluoro-1,3-dimethylcyclohexan benævnes PP3.

## 4.2.3 Fase B - Samlet afprøvning af sampler- og analysesystem

### 4.2.3.1 Design

Fase B blev gennemført som et eksponeringsforsøg ved at samplere blev udsat for konstante og kendte koncentrationer af blandinger af sporgas og rensesvæsker.

Genereringen af rensesvæske/sporgas blev foretaget i MILJØ-KEMI's dynamisk gasgenereringssystem (se afsnit 4.3). Doseringen af gasserne skete ved, at væskeblandinger af rensesvæske og sporgas blev sprøjtet ind i en kendt luftstrøm i gasgenereringssystemet.

Koncentrationen af rensesvæske/sporgas i væskestandarderne blev fastlagt ved udvejning på elektronisk mikrovægt. Luftstrømmen styres med kalibrerede masseflowcontrollere (Type Sierra model 840).

Som eksponeringskamre blev anvendt klimakamre af typen BIGPAQ.

Forsøgene blev foretaget for hhv. tetrachlorethylen og kulbrinterensvæsker (n-decan) ved to realistiske koncentrationer – i alt 4 forsøg (run).

Forsøgene omfattede to forskellige samplertyper nemlig Radiello-samplers og 3M-sampler type 3500. Disse 2 samplere, hvor adsorptionsmaterialet er aktivt kul, er valgt for at opnå størst mulig samplerkapacitet.

Eksponeringsperioden var op til 14 dage. For at undersøge uptake-rate som funktion af tiden blev der udtaget samplere til analyse efter hhv. 2, 7 dage og 14 dage. En ikke-lineær uptake-rate indikerer, at sampleren mættes i perioden.

Ved hvert forsøg blev der foretaget trippelbestemmelse (Radiello) hhv. dobbeltbestemmelse (3M).

Stabiliteten af gasgenereringssystemet blev fulgt ved kontinuert måling af koncentrationen af rensesvæske (tetrachlorethylen eller kulbrinter) ved hjælp af en on-line gaskromatograf, der var tilsluttet systemet efter eksponeringskamrene.

Forsøgsdesign og -omstændigheder fremgår af nedenstående tabel 4.1.

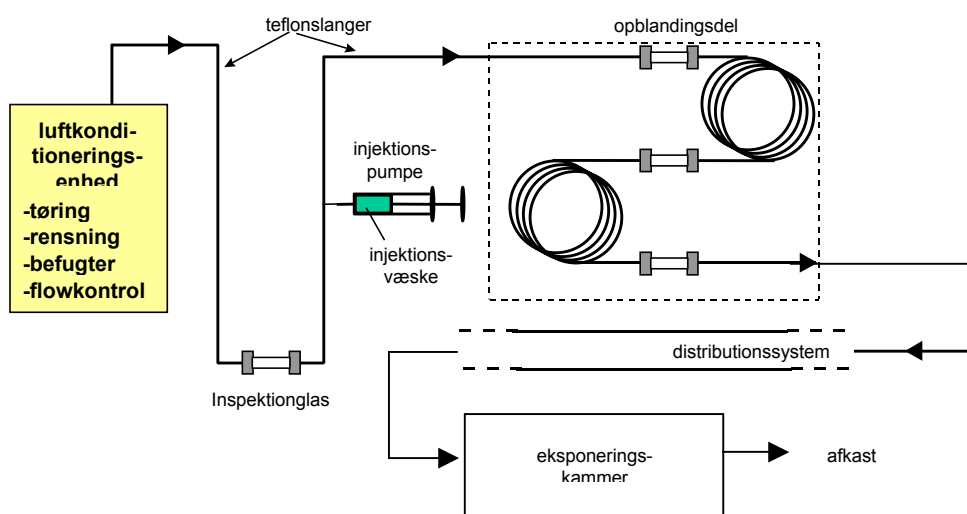
	Delforsøg 1A	Delforsøg 1B	Delforsøg 2A	Delforsøg 2B
Sampler-type	Radiello/3M	Radiello/3M	Radiello/3M	Radiello/3M
Rensesvæske	Tetrachlorethylen 20 mg/m <sup>3</sup>	Tetrachlorethylen 2,0 mg/m <sup>3</sup>	n-Decan 15 mg/m <sup>3</sup>	n-Decan 10 mg/m <sup>3</sup>
Koncentration sporgas				
PP2	0,015 mg/m <sup>3</sup>	0,015 mg/m <sup>3</sup>	0,015 mg/m <sup>3</sup>	0,015 mg/m <sup>3</sup>
PP3	0,015 mg/m <sup>3</sup>	0,015 mg/m <sup>3</sup>	0,015 mg/m <sup>3</sup>	0,015 mg/m <sup>3</sup>
Eksponeringsperioder	2, 7 og 14 dage	2, 7 og 14 dage	2, 7 og 14 dage	2, 7 og 14 dage
Antal bestemmelser	trippel/dobbelt	trippel/dobbelt	trippel/dobbelt	trippel/dobbelt

Temperatur	22 °C
Luftfugtighed	50 %RF

Tabel 4.1: Forsøgsdesign og -omstændigheder

#### 4.2.3.2 Gasgenerering

Gasserne der anvendes til eksponeringsforsøgene er frembragt på dynamisk vis ved hjælp af direkte injektion af væske med kendt indhold af de ønskede komponenter i en luftstrøm. Gasgenereringssystemet er illustreret på figur 4.2:



Figur 4.2: Illustration af gasgenereringssystemet

Luften, der anvendes til gasgenereringen, er komprimeret udeluft, der tørres og renses i konditioneringsenheden vha. henholdsvis silicagel filter og kulfilter. Luften befugtes til det ønskede niveau og ledes herefter til injektions T-stykket. I dette accelereres luften kraftigt via en indsnævring. Luftens høje hastighed er med til at sikre en umiddelbar fordampning af væsken fra injektionssprøjtens spids.

Efter injektionen homogeniseres gassen i opblandingsstykket, inden gassen ledes via distributionssystemet til eksponeringskammeret.

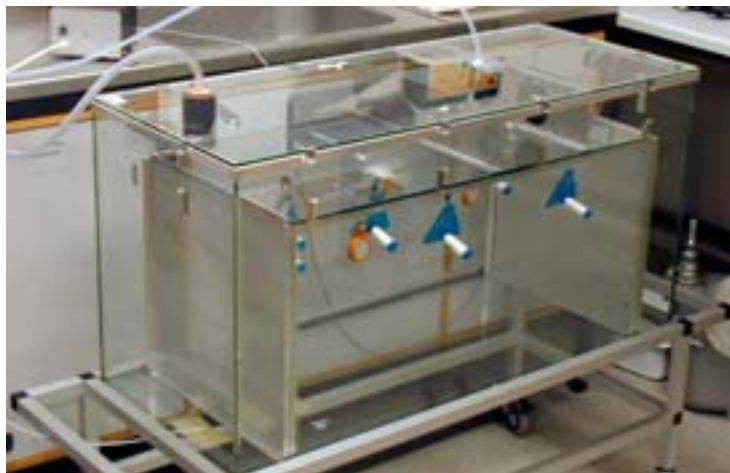
Pumpen, der anvendes til injektion af væsken, er en programmerbar motordrevet trinløs præcisionsstempelpumpe (kdScientific model 101). Alle materialer, der anvendes til gasgenereringen, består af Teflon, glas eller rustfrit stål.

#### 4.2.3.3 Eksponeringskamrene

Kamrene er opbygget af inerte materialer (glas, stål og aluminium). De to eksponeringskamre som blev anvendt til forsøget, er identiske. Typen (BIGPAQ) er udviklet til afgasningsforsøg af byggematerialer, men kan pga. opbygningen også anvendes som eksponeringskammer.

Alle fleksible forbindelser i systemet består af teflonslanger for at undgå adsorption til materialer.

Gassen ledes ned i toppen af kammeret, hvorefter den påtvinges en recirkulation rundt i kammeret vha. to justerbare ventilatorer. Under eksponeringsforsøget var samplerne ophængt i kamrene således at samplerne var orienteret vinkelret på luftstrømmens retning. På figur 4.3 ses et foto af de anvendte kamre.



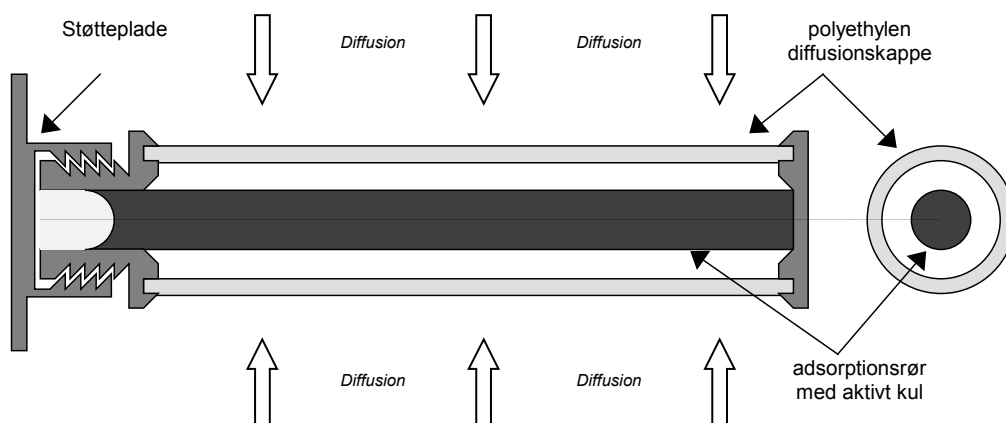
Figur 4.3: Foto af eksponeringskammer

#### 4.2.3.4 Samplere

De diffusive samplere, der anvendes til forsøgene er af typen Radiello og 3M.

Radiello sampleren udmærker sig ved at have generelt høje uptake-rates samt en meget lille ændring af diffusionsafstanden, når de ydre dele af sampleren mættes. Derved påvirkes uptake-rates minimalt af optagelse af selv store mængder af andre stoffer. Adsorptionsmaterialet, der anvendes i forsøgene, består af aktivt kul.

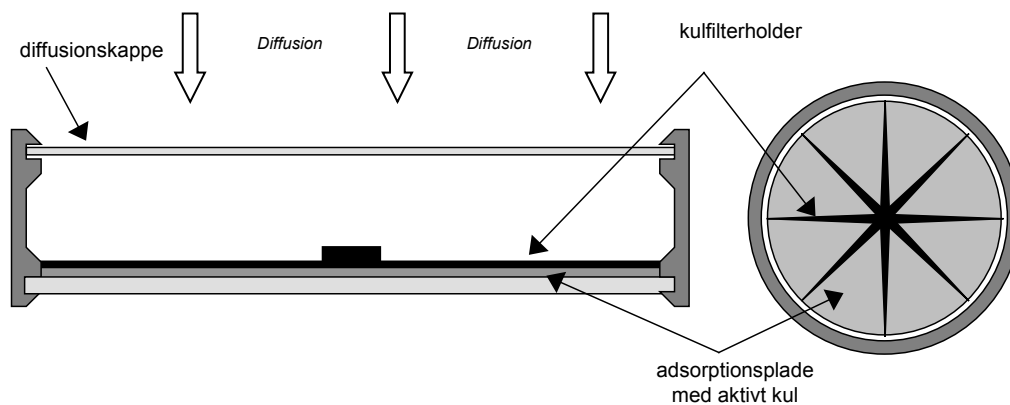
Radiello-sampleren er 7 cm lang og har en diameter på 1,5 cm. Sampleren er veldokumenteret og finder anvendelse i en lang række monitoringsapplikationer.



Figur 4.4: Illustration af Radiello-sampleren

3M-sampleren har ligeledes forholdsvis høje uptake-rates, dog kun ca. 30-50% af, hvad der konstateres for Radiello-sampleren. Adsorptionsmaterialet består af aktivt kul på en

plade i bunden af sampleren. Dette giver en uændret diffusionsvej som funktion af mætningsgrad. 3M-sampleren er 1 cm høj og har en diameter på 4,5 cm. Sampleren er vel-dokumenteret og finder anvendelse i en lang række monitoringsapplikationer.



Figur 4.5: Illustration af 3M-sampleren

#### 4.2.3.5 Analysemetode

I bilag 5 er der vedlagt en detaljeret beskrivelse af selve analysemetoden. Apparatur og betingelser beskrives derfor kun kortfattet her.

Analysemetoden er i korte træk som følger:

- Der fremstilles kalibreringsstandarder ved injektion af væskeblandinger indeholdende PP2 og PP3 på ikke-eksponerede samplere. Standarderne behandles efterfølgende på tilsvarende vis som eksponerede samplere.
- Adsorptionsmaterialet (aktivt kul) fra samplerne ekstraheres med iso-octan ved udrystning og henstand i minimum 12 timer.
- Ekstraterne analyseres for deres indhold af perfluorcarboner (PP2 og PP3) ved GC-MS analyse.
- Indholdet af PP2 og PP3 kvantificeres ud fra fragment-ionerne  $m/z=181$  og  $m/z=131$  i prøverne sammenlignet med indholdet i standarderne.



# 5 Resultater

## 5.1 Fase A - Analytisk detektionsgrænse og kromatografi af prøver

Det er med den anvendte analysemetode, der er beskrevet i afsnit 4.2 lykkedes at adskille de 2 sporgasser PP2 og PP3 fra hinanden vha. den anvendte kromatografi. I bilag 6 er der vedlagt et kromatogram til illustration heraf.

Kromatografien viser, at det ligeledes er lykkedes at adskille sporgasserne fra rensesvæskerne tetrachlorethylen og n-decan selv ved et forhold mellem rensesvæske og sporgas på op til  $10^6$  svarende til meget lave forholdsmæssige koncentrationer af sporgassen.

Problemet med eventuel memory-effekt ved detektoren som følge af det meget store indhold af rensesvæske i prøverne løses ved at slukke detektoren umiddelbart efter, at sporgasserne (perfluorcarbonerne) har passeret detektoren. Denne mulighed er specielt for MS-detektoren. EC-detektoren vil derimod altid være aktiv, hvorved mætning optræder ved overbelastning.

Forsøgene i fase A viser, at interferens-problemerne mellem sporgas og rensesvæsker kan løses ved valget af analysesystem, herunder kolonne og set-up af gaskromatografen

Det har ikke været formålet med forsøget at foretage en fuld validering af metoden, men forsøgene har vist, at den analytiske detektionsgrænse for både PP2 og PP3 er  $0,03 \mu\text{g}$  eller lavere pr. prøve. Detektionsgrænsen er bestemt som tre gange spredningen på en 6-dobbelt bestemmelse ved analyse på lavt niveau.

Resultaterne er vedlagt i bilag 7.

Alle efterfølgende eksponeringsforsøg blev foretaget med koncentrationsniveauer, som var 100-1000 gange over dette niveau.

## 5.2 Fase B - Samlet afprøvning af sampler- og analysesystem

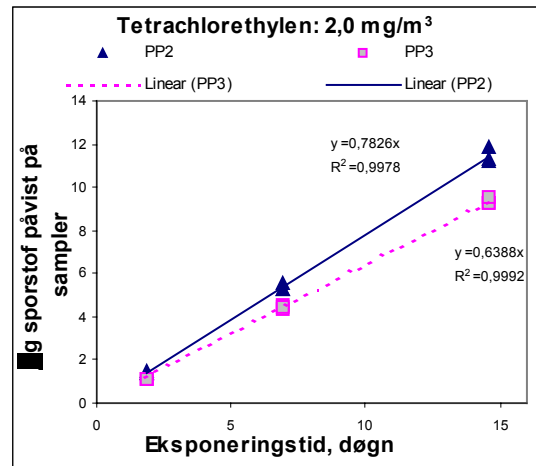
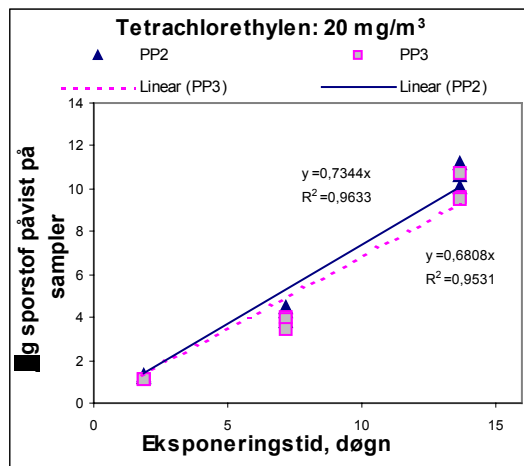
I det følgende præsenteres resultaterne af de gennemførte forsøg, som inkluderer både prøvetagning og analyse. Resultaterne for de enkelte eksponeringsforsøg er fremstillet på figurer, der udtrykker den fundne mængde sporgas på samplerne som funktion af eksponeringstiden.

De forventede sporgaskoncentrationer er bestemt på baggrund af udvejninger og flowbestemmelser i forbindelse med gasgenereringen.

Kurverne er tvunget gennem origo (0,0) svarende til, at der ikke opsamles stoffer, når koncentrationen i gasgenereringssystemet er 0.

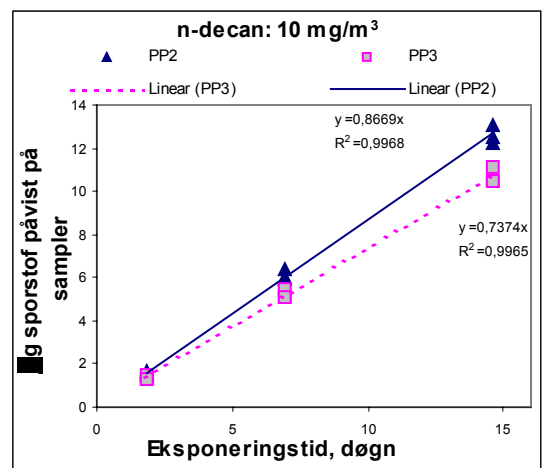
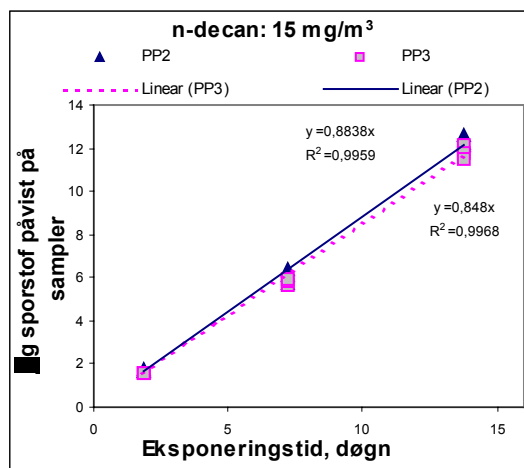
### 5.2.1 Resultater for Radiello samplere

I nedenstående figurer fremgår resultaterne af afprøvningen af Radiello samplere ved forskellige koncentrationer af rensesvæske.



Figur 5.1: Forsøg 1A – Radiell o sampler

Figur 5.2: Forsøg 1B – Radiell o sampler



Figur 5.3: Forsøg 2A – Radiell o sampler

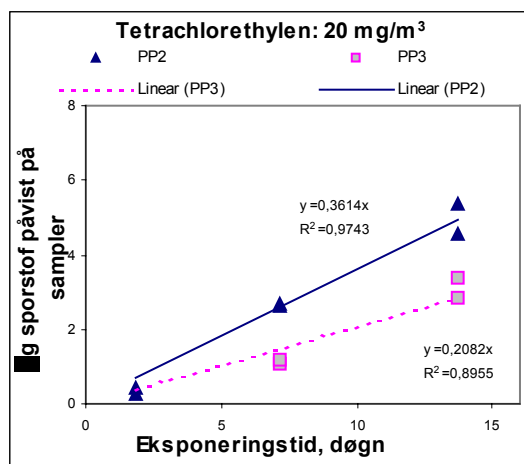
Figur 5.4: Forsøg 2B – Radiell o sampler

Forsøgene viser linearitet i hele forsøgsperioden, som er op til 14 dage for begge spor-gasser.

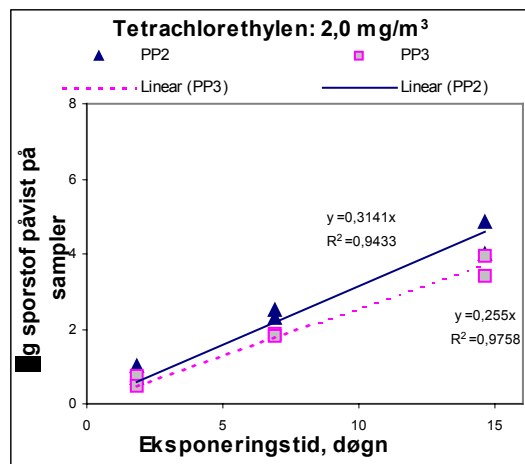
Dette betyder, at der ved de givne betingelser ikke opstår mætning af samplerne over en 14-dages eksponeringsperiode. Den udviklede metode kan således tilfredsstille ønsket om en måleperiode på op til 14 dage.

### 5.2.2 3M samplere – resultater

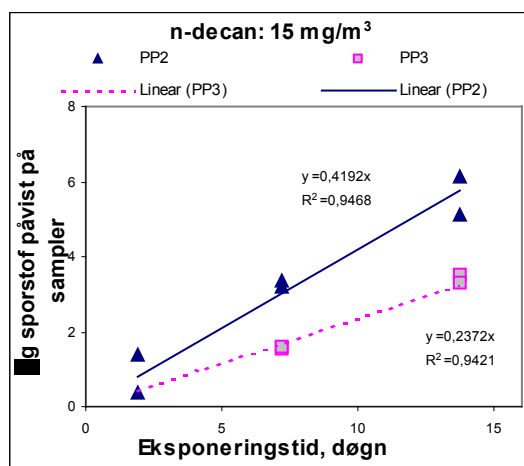
I nedenstående figurer fremgår resultaterne af afprøvningen af Radiello samplere ved forskellige koncentrationer af rensesvæske.



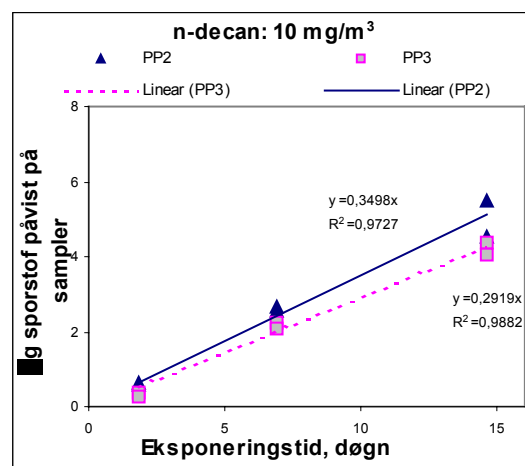
Figur 5.5: Forsøg 1A – 3M sampler



Figur 5.6: Forsøg 1B – 3M sampler



Figur 5.7: Forsøg 2A – 3M sampler



Figur 5.8: Forsøg 2B – 3M sampler

3M-samplerne viser tilsvarende linearitet som Radiello-sampleren. 3M kan derfor også anvendes til måling op til 14 dage.

### 5.3 Præcision

Genfinding er udtryk for metodens præcision. Ved genfinding testes, hvor stor mængde af stof, der påvises i forhold til det forventede ("den sande værdi"). For diffusive samplers er kendskab til samplersens uptake-rate en forudsætning for beregning af den forventede værdi. Der findes ikke tabel-værdier for uptake-rate for de anvendte perfluor-carboner.

I stedet er det valgt at sammenligne de eksperimentelt bestemte uptake-rates med en teoretisk bestemt rate for henholdsvis Radiello sampleren og 3M sampleren.

### 5.3.1 Eksperimentelt bestemte uptake-rates

Hældningskoefficienten på kurverne i figur 5.1 til 5.8 er et mål for samplersens uptake-rate ( $Q_{\text{eksp.}}$ ) i ml/min.

De fundne uptake-rates ved de gennemførte forsøg fremgår af tabel 5.1.

$Q_{\text{eksp.}}$	PP2		PP3	
	Middelværdi ml/min	RSD	Middelværdi ml/min	RSD
Radiello	38	8,6%	34	13%
3M	17	12%	11	14%

Tabel 5.1: Eksperimentielt bestemte uptake-rate  
De eksperimentelt bestemte uptake-rates er bestemt ud fra data i figur 5.1-5.8

Der ses, at uptake-rate konsekvent er højere for PP2 end for PP3. Dette er forventeligt, idet PP2 i kraft af at være et mindre molekyle end PP3 har en højere diffusionskoefficient og dermed en højere uptake-rate.

### 5.3.2 Teoretisk bestemt uptake-rates

Uptake-rate  $Q$  er givet ved følgende formel:

$$(4) \quad Q = D \cdot k$$

hvor

$D$  er det betragtede stofs diffusionskoefficient

$k$  er en konstant der afhænger af samplersens fysiske udformning

Diffusionskoefficienten er stofspecifik og kan beregnes i henhold til EN 13528 P4 (2001) og Pannwitz (1984). Beregningerne af diffusionskoefficienterne for PP2 og PP3 fremgår af bilag 2.

Samplerkonstanten  $k$  er bestemt for både Radiello og 3M ved at sammenligne diffusionskoefficienten og uptake-rates for en række stoffer angivet i litteraturen (Brown 2001, Pannwitz 1984). Bestemmelsen af  $k$  fremgår ligeledes af bilag 2. Udfra de beregnede værdier kan der estimeres en relativ standardafvigelse for  $k$ .

Ved at benytte ligning (4) er de teoretisk bestemte uptake-rates bestemt og resultaterne fremgår af tabel 5.2 sammen med estimatet for standardafvigelsen.

$Q_{\text{teoretisk}}$	PP2		PP3	
	Middelværdi ml/min	RSD	Middelværdi ml/min	RSD
Radiello	45	9,2%	41	9,2%
3M	21	7,5%	20	7,5%

Tabel 5.2: Teoretiske uptake-rates

De angivne spredninger er udelukkende baseret på variationen af den beregnede samplerkonstant  $k$ . Det har ikke været muligt at finde angivelser af usikkerheden på modellen for beregningen af diffusionskoefficienten  $D$ . Den reelle usikkerhed på de beregnede teoretiske uptake-rates er derfor sandsynligvis større.

For at teste om  $Q_{\text{eksp}}$  afviger statistisk signifikant fra  $Q_{\text{teoretisk}}$  er der gennemført statistiske test i form af t-test. Den statistiske test fremgår af bilag 3.

T-testen viser i alle tilfælde, at der er signifikant forskel på de eksperimentelt bestemte uptake-rates og de teoretiske. Den statistiske analyse er baseret på, at usikkerheden på de teoretiske bestemte uptake-rates er af den angivne størrelse. Som anført er denne usikkerhed muligvis større.

### ***Sammenligning mellem teoretisk og eksperimentelt bestemt værdi***

Overensstemmelsen mellem de eksperimentelt bestemte uptake-rates og de teoretiske bestemte uptake-rates fremgår af tabel 5.3.

Overensstemmelse	PP2	PP3
Radiello	84%	83%
3M	81%	55%

Tabel 5.3: Forholdet mellem eksperimentelt bestemt og teoretisk beregnede uptake-rates. Udtrykt i procent af forventede teoretisk beregnede værdier, se også tabel 5.1 og 5.2

Som det fremgår udviser Radiello-sampleren en konstant stor overensstemmelse for begge perfluorcarboner. 3M-sampleren viser større variation. Årsagen hertil kan være det begrænsede antal forsøg, der trods alt er gennemført. Enkelte outliers, dvs. resultater der afviger væsentligt fra de øvrige, får derved stor indflydelse.

#### 5.4 Desorptionseffektivitet

Desorptionseffektiviteten kan variere afhængig af stofmængde på sampleren. Dette vil påvirke måleusikkerheden og dermed metodens måleområde.

Dette forhold er undersøgt ved at analysere et antal samplere, som er påført sporgasser i mængder fra detektionsgrænsen ( $0,03 \mu\text{g}$ ) og op til  $100 \mu\text{g}$ .

Det viser sig, at den relative respons faktor ikke ændrer sig indenfor dette koncentrationsområde svarende til, at der ikke er påviselige forskelle i desorptionseffektiviteten ved høje og lave koncentrationer. Desorptionen sætter således ikke begrænsninger for metoden i intervallet  $0,03 \mu\text{g}$  til  $100 \mu\text{g}$  pr. prøve. Dette interval er fuldt tilstrækkeligt for at kunne påvise den ønskede reduktionsfaktor på op til 1000.

#### 5.5 Usikkerhed

Den samlede usikkerhed ved de gennemførte forsøg er sammensat af en række bidrag fra f.eks. de gennemførte udvejninger, motorpumpens nøjagtighed, masseflowcontrollernes nøjagtighed, koncentrationsgradienter i eksponeringskammeret, variationer i de anvendte samplere foruden de usikkerheder, som analysen introducerer.

I henhold til GUM-princippet (Eurachem guide) kan den samlede usikkerhed beskrives og beregnes på baggrund af kendskabet til bidraget fra de enkelte elementer. Denne metodik er meget omfattende og leder erfaringsmæssigt ofte til misvisende estimater af usikkerheden.

I indeværende projekt er det valgt at lade usikkerheden ved den udviklede målemetode alene være repræsenteret ved standardafvigelsen på de gennemførte forsøg.

Beregningen af uptake-rates viser en standardafvigelse i forsøgene på 9% og 13% for henholdsvis PP2 og PP3 for Radiello samplerne. For 3M samplerne er de tilsvarende standardafvigelser 12% og 14% for et forhold mellem sporgas og rensesvæske-dampe på  $10^{-3}$ .

## 5.6 Brand- og sundhedsrisici

Metoden er baseret på brugen af de to perfluorcarboner perfluoromethylcyclohexan (PP2, CAS nr. 355-02-2) og perfluorodimethylcyclohexan (PP3, CAS nr. 335-27-3). Databladene for de to sporgasser er at finde i bilag 1.

Stofferne udgør ikke brand- eller eksplosionsrisiko i de koncentrationer, som de anvendes i ved målingerne.

Som det fremgår, er stofferne ikke mærkningspligtige og leverandøren angiver, at stofferne ikke udgør risiko for hverken akutte skader eller langtidseffekter.

Der er søgt efter toksikologisk oplysninger i en række opslagsværker og databaser. Det har ikke været muligt at finde yderligere oplysninger, som belyser netop disse to stoffers toksikologi. Henvendelse til Arbejdstilsynet har ikke givet yderligere oplysninger.

De samme stoffer anvendes som sporgasser i den oprindelige metode udviklet af Statens Byggeforskningsinstitut, se også afsnit 4.1. I forbindelse med udviklingen af denne metode blev der foretaget en vurdering af stoffernes farlighed. Konklusionen var, at de ikke udgjorde en risiko i de aktuelle koncentrationer (Bergsøe, 1992).

Sporgasserne forventes at skulle anvendes i koncentrationer på maksimalt  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i renserierne. I lejlighederne over renserierne vil koncentrationen være betydeligt lavere.

Miljøstyrelsen har i forbindelse med dette projekt foretaget en toksikologisk vurdering af sporgasserne, herunder en QSAR screening. Konklusionen er, at der ikke er grundlag for at vurdere, at den humane udsættelse ved de aktuelle koncentrationer er betænkelig (Miljøstyrelsen, 2002b).

## 5.7 Stabilitet af gasgenerering

Under alle forsøgene blev der foretaget kontrol af stabiliteten af gasgenereringen. Dette skete ved periodevise målinger af henholdsvis tetrachlorethylen og n-decan med on-line tilsluttet gaskromatograf (GC/ECD og GC/FID til kvalitativ bestemmelse af henholdsvis tetrachlorethylen og n-decan).

Gaskromatografens signaler er midlet og resultaterne inklusiv relativ standardafvigelse fremgår af tabel 5.4, mens de enkelte måleresultater fremgår af bilag 4.

	Forsøg nr.			
	1A	1B	2A	2B
	signal/ $C_{\text{tetrachlorethylen}}$	signal/ $C_{\text{tetrachlorethylen}}$	signal/ $C_{\text{n-decan}}$	signal/ $C_{\text{n-decan}}$
middelværdi	1.934	1.950	156	158
RSD	2,6	6,3	1,5	4,2

Tabel 5.4: Resultater af stabilitetskontrol

Stabilitetskontrollen af gasgenereringsystemet er foretaget ved on-line gaskromatografi. De samlede resultater fremgår af bilag 4, idet resultaterne i tabellen angiver gennemsnitsværdier incl. spredning.

Resultaterne er relative og koncentrationsuafhængige, idet de pågældende signaler fra GC'erne er normaliseret i forhold til den nominelle gaskoncentration  $C_{\text{tetrachlorethylen}}$  og  $C_{\text{n-decan}}$ . Foruden variationer i gasstrømmen indeholder ovennævnte spredning også eventuel drift af gaskromatografens detektor.

Resultaterne viser, at gasgenereringsanlægget har fungeret stabilt under alle forsøg med en maksimal relativ standardafvigelse på 6,3%.

## 6 Diskussion

Dette projekt er første fase i en udvikling af en diffusiv sporgasmetode til brug for måling af luftbevægelser og dermed transport af rensesvæsker i og ved renseserier.

Projektet har taget udgangspunkt i den såkaldte PFT-metode, som først i 1990'erne blev introduceret af Statens Byggeforskningsinstitut (nu By og Byg). Metoden blev i sin tid udviklet til måling af luftsifter i typiske indeklimaer, dvs. på steder med lave baggrundsniveauer af organiske forureninger.

Denne fase af projektet har på baggrund af en række laboratorieforsøg haft til formål at vurdere om metoden kan modificeres, så måling under forhold med høje baggrundskoncentrationer af organiske dampe er mulig, som det typiske vil være tilfældet i forbindelse med renseserier.

Hvis forsøgene i denne fase falder gunstigt ud, er det hensigten at fortsætte udviklingen af metoden ved en række feltforsøg og målinger i renseserier.

### 6.1 Metodens anvendelighed

Den modificerede metode er baseret på brug af de samme sporgasser som den oprindelige PFT-metode, dvs. perfluorcarboner. Perfluorcarboner er meget anvendelige som sporgasser, fordi de lader sig påvise i meget lave koncentrationer (stor følsomhed) ved traditionelle analysemetoder.

Perfluorcarboner, tetrachlorethylen, kulbrinter og atmosfærisk luft har væsentligt forskellige vægtfylde. Ideelt set bør en sporgas have en vægtfylde, som ligner atmosfærisk luft så meget som muligt. Det har dog ingen praktisk betydning i de aktuelle koncentrationer, idet luftbevægelser i f.eks. et renseri eller en lejlighed altid vil være tilstrækkelige til at sikre en fuldstændig opblanding af molekylerne i luften.

Perfluorcarboner har kemisk set en væsentlig lighed med f.eks. tetrachlorethylen, hvorfor det kan forventes, at de vil opføre sig på tilsvarende vis i en bygning.

Forsøgene har omfattet Radiello-sampleren og 3M kulmonitor af typen 3M-3500 som opsamlingsmetode. Disse samplertyper anvendes ved almindeligt foretagne luftmålinger i Danmark og er således kendt teknik.

Forsøgene har vist forventelige lavere uptake-rates for 3M-monitoren end for Radiello sampleren. Samtidigt har 3M sampleren udvist større variation og ringere genfinding sammenlignet med Radiello sampleren.

Analysen af monitorerne efter eksponering sker ved desorption med isooctan og analyse ved gaskromatografi med masseselektiv detektion. Ved den valgte kolonnetype passerer perfluorcarbonerne kolonnen før såvel ekstraktionsmiddel som rensesvæsker (tetrachlorethylen og kulbrinteblandinger). Dette udnyttes ved analysen, idet detektoren afbrydes umiddelbart efter passage af perfluorcarbonerne. Derved undgås memory-effekter for detektoren som følge af de store koncentrationsforskelle mellem sporgas og rensesvæsker.



## 6.2 Muligheder m.h.t. måleperiodens længde

På grund af den påtænkte anvendelse i rensierier har det været ønskeligt, hvis bestemmelsen af luftbevægelserne og dermed stoftransporten kunne ske som gennemsnitsmålinger over 14 dage.

Metoden er afprøvet ved måleperioder op til 14 dage. Metoden har vist sig lineær i hele denne periode. Der er således ikke noget som tyder på mætningsproblemer af sampler/analyzesystem, når metoden bruges under de koncentrationsforhold, som erfaringsmæssigt vil optræde i rensierier.

Samlet vurderes det, at samplerne som minimum er anvendelige til måling i op til 14 dage.

## 6.3 Detektionsgrænse

Den udviklede målemetode har en analytisk detektionsgrænse, dvs. indholdet på samleren på 0,03 µg eller lavere. Detektionsgrænsen er bestemt som tre gange spredningen på en 6-dobbelt bestemmelse på lavt niveau.

Ved en 14 dages måleperiode og med en sporgaskoncentration på f.eks. 0,015 mg/m<sup>3</sup> vil indholdet på samleren (den analytiske mængde) ligge ca. en faktor 1000 over metodens detektionsgrænse.

Det betyder omvendt, at metoden tillader påvisning af reduktionsfaktorer over f.eks. en etageadskillelse på i størrelsesordenen 100-1000 gange. Dette er fuldt tilstrækkeligt for den påtænkte anvendelse af metoden. Lavere reduktionsfaktorer kan naturligvis også eftervises.

Det vurderes således, at metodens detektionsgrænse er tilstrækkelig lav til at kunne anvendes i den påtænkte applikation på rensierierne.

## 6.4 Præcision og usikkerhed

Det har ikke været muligt at finde tabelværdier for uptake-rates for de anvendte perfluorcarboner. For at vurdere metodens præcision har projektgruppen derfor været henvist til at sammenligne med teoretisk bestemte uptake-rates baseret på beregning af stoffernes diffusionskoefficienter i luft.

Sammenligningen viser lidt lavere eksperimentelt bestemte uptake-rates sammenlignet med de teoretiske værdier. Forskellen svarer til en overensstemmelse på 83 % og 84% for hhv. perfluoromethylcyclohexan og perfluorodimethylcyclohexan. Spredningen (RSD) på de eksperimentelt bestemte uptake-rates var på 9% og 12% for Radiello-sampleren og 12% og 15% for 3M-sampleren.

Usikkerheden på beregningen af diffusionskonstanterne, som anvendes til bestemmelse af de teoretiske uptake-rates er ikke angivet i de anvendte referencer. Ved for en række organiske opløsningsmidler at sammenligne uptake-rates beregnet på baggrund af de teoretiske bestemte diffusionskonstanter med tabel-værdier for de samme stoffer, kan der opnås et skøn over sikkerheden, hvormed teoretiske bestemte værdier er fastsat. Denne vurdering viser en usikkerhed (RSD) på 9,1%.

Statistiske test indikerer, at de teoretisk bestemte og de eksperimentelt bestemte uptake-rates er signifikant forskellige. Det skal understreges, at denne konklusion er baseret på

anvendelse af det minimumskøn over usikkerheden på den teoretisk bestemte uptake-rate, som er nævnt overfor.

På grund af den usikkerhed, som den teoretiske modellering af uptake-rates indebærer, anbefales det normalt altid at bruge eksperimentelt bestemte værdier, hvis det er muligt. Da forsøgene ikke har vist uforklarlige forskelle mellem teoretiske og eksperimentelle værdier anbefaler forfatterne, at de eksperimentelt bestemte værdier for uptake-rates anvendes fremover.

## 6.5 Sporgassernes anvendel ighed

Det er af afgørende vigtighed, at sporgasserne ikke udgør risici for personer i de lokaler, hvor stofferne skal spredes.

Perfluorcarboner udgør hverken brand- eller eksplosionsrisiko.

Metodens følsomhed sikrer, at rumkoncentrationerne ved den fremtidige anvendelse i f.eks. renserier ikke behøver at være højere end 10-20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Der er kun begrænset information om perfluorcarbonernes toksikologi. Stofferne er tidligere blevet vurderet som anvendelig som sporgasser af Bergsøe (1992).

På baggrund af leverandør-datablade, søgning i databaser og opslagsværker m.m vurderes det, at der næppe vil være sundhedsmæssige konsekvenser ved at anvende sporgasserne i de aktuelle koncentrationer.

Diffusive metoder kan have et problem med såkaldt back-diffusion. Det optræder ved pludselige og store fald i koncentrationen omkring samplern, idet koncentrationsgradienten i sådanne tilfælde vendes. Derved er der risiko for, at stofferne atter frigives fra samplern, hvorved det samlede måleresultat underestimerer den sande koncentration.

Dette forhold er ikke undersøgt i de gennemførte forsøg. Det vurderes imidlertid at være af mindre betydning, idet metoden skal bruges under forhold, hvor der må forventes relativt konstante forhold. Under alle omstændigheder vil der ikke optræde perioder, hvor koncentrationen pludseligt falder til 0.

## 6.6 Mulighederne for at udvikle en brugbar metode til måling i fel ten

Det vurderes udfra de foretagne laboratorieforsøg, at det er realistisk at færdigudvikle en sporgasmetode til måling af fluxen mellem renserier og overliggende lejligheder. Metoden er baseret på Radiello og 3M-samlere i kombination med analyse ved GC-MS.

Det anbefales derfor, at fase 2 og 3 i den samlede udviklingsprojekt igangsættes.

## 6.7 Andre potentielle anvendelser

Metoden som 2-zone model kan sandsynligvis anvendes til andre problemstillinger end renserier. Her kan nævnes f.eks. måling af påvirkning fra andre virksomheder som anvender flygtige organiske opløsningsmidler såsom benzinstationer, autolakkerier etc.

Diffusive sporgasmetoder kan endvidere bruges i en række andre problemstillinger, f.eks. til vurdering af spredning fra diffuse kilder og til kontrol af OML-beregninger.

## 6.8 Afsluttende kommentarer

Diffusive metoder er afhængige af luftbevægelser på det sted, hvor de er placeret. Specielt Radiello-sampleren vil på grund af den høje uptake-rate være sårbar, idet den kan "tømme" luften for sporgasmolekyler, hvis der ikke sikres udskiftning af luften omkring sampleren.

Det er derfor vigtigt, at sampleren ikke placeres på steder, hvor luftbevægelserne er reduceret – f.eks. tæt på vægge, i hjørner etc. Dette forhold vil blive inddraget ved feltafprøvningen af metoden i form af anbefalinger til placeringen af sporgaskilder og sample-re.

Hvis der sker adsorption af sporgas til bygningsdele eller inventar (sink-effekter) vil det påvirke måleresultaterne. I Miljøstyrelsen (2002a) er der dokumenteret betydelige sink-effekter af tetrachlorethylen. Projektgruppen anbefaler, at de kommende faser af metodeudviklingen suppleres med en vurdering af størrelse og betydning af en eventuel sink-effekt af perfluorcarboner.

Metodeudviklingen i denne fase har fokuseret på tetrachlorethylen og kulbrinte-renevæsker. Da der også findes et antal renserier, som anvender glycolether-blandinger i Danmark (såkaldte Rynex-renserier), bør denne type renserier inddrages i de kommende faser af udviklingsprojektet.

# 7 Konklusion

Dette projekt er den første af tre faser, som skal lede frem til udviklingen af en passiv sporgasmetode baseret på perfluorcarboner til brug for måling i blandt andet renserier og tilstødende boliger.

Nærværende rapport beskriver gennemførelse af en række laboratorieforsøg, hvis formål det er at fastlægge bl.a. detektionsgrænse, kapacitet, længden af måleperioder, præcision og usikkerhed for hele metoden.

Udviklingsarbejdet har taget udgangspunkt i den etablerede PFT-metode for luftskifte-målinger. Projektet har vist, at det er muligt at modificere PFT-metoden, så måling i blandt andet renserier er muligt.

Modifikationen består i følgende:

- skift af samplertype til en kulbaseret monitor (f.eks. Radiello eller 3M)
- skift af desorptionsprincip fra termisk desorption til væskedesorption
- skift af detektortype fra ElectronCaptureDetektor (ECD) til Masse-Specifik detektor (MS)

Metodens detektionsgrænse er tilstrækkelig til det påtænkte formål - måling i renserier. Med sporgaskoncentrationer på  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i renseriet vil det være muligt at påvise koncentrationsreduktioner fra renserier til overliggende lejligheder på op til en faktor 1000 i overliggende lejligheder.

Projektet har vist, at det er muligt at foretage målinger i op til 14 dage uden at sample-ren udviser kapacitetsproblemer.

På baggrund af de tilgængelige oplysninger vurderes det, at en koncentration på  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ikke udgør gene- eller sundhedsrisiko.

Der er ikke under denne fase påvist forhold, som vurderes at være kritiske for den fortsatte udvikling af metoden. Projektets 2. fase, som er gennemførelse af en række feltforsøg, anbefales igangsat.

I forbindelse med de gennemførte laboratorieforsøg er der dukket et forhold op, som bør inddrages og afklares i de kommende faser. Det drejer sig om vurdering af eventuelle sink-effekters betydning for sporgasserne.

Glycolethere (Rynex-renevæsker) bør inddrages i de kommende faser af udviklingsprojektet.

Diffusive sporgasmetoder kan anvendes i en række andre problemstillinger så som vurdering af spredning fra diffuse kilder og kontrol af OML-beregninger. Den udviklede 2-zone metode kan specielt anvendes i forbindelse med måling af spredning af luftforureninger fra f.eks. benzinstationer og autolakkerier.

## 8 Referencer

Bergsøe, 1992: Bergsøe, Niels C., "Diffusiv sporgasmetode til ventilationssundersøgelser, Beskrivelse og analyse af PFT-metoden", SBI-Rapport 227, Statens Byggeforskningsinstitut, 1992.

Brown, 2001: Brown, Richard, "The Diffusive Monitor", Issue 12, Juli 2001, pp. 9-13.

Breum, 1996: Breum, Niels. O., "Måling af ventilation", i Schneider et al., Teknisk arbejdshygiejne - bind1, Arbejds miljøinstituttet, 1996, side 223-233.

Collet et al., 1976: Collet, P. F., Frederiksen E., Hoffmann T. og Madsen G., "Boligers luftskifte", Byggeteknik, Teknologisk Institut, 1976.

Dietz et al., 1986: Dietz, R. N., Goodrich, R. W., Cote, E. A. and Wieser, R. F., "Detailed Description and Performance of a Diffusive Perfluorocarbon Tracer System for Building Ventilation and Air Exchange Measurements" Measured Air Leakage of buildings, ASTM STP 904, H. R. Trechsel and P. L. Lagus, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986, pp. 203-264.

EN 13528 P4, 2001: "Indoor Air Quality – Diffusive samplers for the determination of concentration of gases and vapours – Part 4: Guide for selection, use and maintenance", Draft 6, 2001.

Eurachem guide: Guide to the estimation of uncertainty in measurement

Kampsax, 2001: Personlig kommunikation med Dorthe Glensvig, Kampsax A/S.  
Miljøstyrelsen, 2001a: "Dokumentation af interne og eksterne kilder til tetrachlorethylen i boliger", Miljøprojekt nr. 651, 2001.

Miljøstyrelsen, 2001b: "Begrænsning af luftformig emission af tetrachlorethylen fra renserier", Miljøprojekt nr. 652, 2001.

Miljøstyrelsen (2002a): "Dokumentation af sinkeeffekter for tetrachlorethylen i nedlagte renserier og overliggende boliger" (in press).

Miljøstyrelsen (2002b): Personlig kommunikation med Poul Bo Larsen.

Olufsen, 1991: Olufsen, Peter, "Måling af luftfordeling i mekanisk ventilerede rum", SBI-Rapport 216, Statens Byggeforskningsinstitut, 1991.

Pannwitz, 1984: Pannwitz, Karl-Heinz, "Diffusion Coefficients", Dräger Review 52, January, 1984.

## Datablad for anvendte sporgasser

### FLUTEC Fluorocarbon Liquids

WOP  
5024

#### General

1. Composition: Each FLUTEC PP liquid is a mixture of individual saturated fluorocarbons. The principal components are detailed below.
2. Appearance: Colourless dense liquids.
3. Odour: None.
4. Physical Characteristics:

Flutec No.	Boiling Range °C	Density (20°C) g/ml (±0.02)
PP30	28 - 32	1.61
PP1	34 - 40	1.63
PP2 - $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{H}_2$	73 - 78	1.79
PP3 - $\text{C}_{10}\text{F}_{18}\text{H}_2$	92 - 104	1.83
PP3	135 - 167	1.93
PP9	151 - 163	1.96
PP11	213 - 217	2.03

#### Principal Components

perfluoro-n-pentane  
perfluoro-n-hexane plus  
perfluoromethyl cyclopentane  
perfluoromethyl cyclohexane  
perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane  
plus perfluoromethylcyclohexane  
perfluorodecalin isomers  
perfluoro-1-methyldecalin isomers  
perfluoro-1-methyldecalin isomers

#### Reactivity Data

1. Stability: Extremely stable, insoluble in water and in common organic solvents.
2. Reaction with Water: None.
3. Flammability: Not flammable in air, no flashpoint or spontaneous ignition temperature. Mixtures of fluorocarbon vapour with air, enriched in oxygen, may be flammable.

4. Ingestion: No action required. If a large amount (more than 1 pint, 500cc) has been swallowed, obtain medical advice on the possible administration of an emetic.

#### Toxicity & Health Hazards

1. Inhalation: Practically non-toxic, based on acute inhalation studies. No anaesthetic properties.
2. Skin Contact: No effect on skin or tissues, not depressing or dehydrating.
3. Eye Contact: Not known to cause irritation.
4. Ingestion: Practically non-toxic, based on acute oral tests.

#### Handling

Although of great stability in comparison with chlorocarbons, some degradation of the FLUTEC fluorocarbons has been detected, following contact with red-hot surfaces, flames or electric arcs.

A mixture of breakdown products is formed, which may include hydrogen fluoride.

Handle contaminated fluid (which may be coloured, and which will smell unpleasant) in a ventilated area, avoiding inhalation of the vapour.

Do not smoke while handling the FLUTEC products. FLUTEC fluids are completely unaffected by chemical reagents, except for fluorine gas and metals such as sodium, potassium, calcium and barium.

Do not use sodium or similar metals for drying the FLUTEC liquids (use any other desiccant).

When filling containers with FLUTEC liquids, allow sufficient vapour space to compensate for their unusually high thermal expansion, which otherwise may damage the container, especially under warm storage conditions.

#### Fire Precautions

In case of fire, remove far take precautions against the bursting of containers.

FLUTEC fluids have fire extinguishing properties. After a fire, it is always good practice to evacuate personnel and ventilate area until any fumes have dispersed.

#### Emergency First Aid Procedures

FLUTEC fluids are inert and practically non-toxic; no special instructions are required. If in doubt seek medical advice.

1. Inhalation: Treat as for drowning; clear airways, resuscitate if required. Mouth-to-mouth resuscitation may be used with complete safety.
2. Skin Contact: Absorb liquid, wash with soap and water.  
  
Scalds: Flood with cool water, treat as for normal thermal injury.  
  
In Wounds: Absorb liquid, clear the wound thoroughly in the conventional way, apply dry dressing.
3. Eye Irritation: Absorb liquid with cottonwool, paper tissue or similar material. (Use the absorbent dry; the presence of water will prevent the absorption of the FLUTEC). Rinse eye thoroughly with clean, tepid water.

The information on this form is furnished solely for the purpose of compliance with the Health and Safety at Work, etc Act 1974. It is given in good faith but nothing herein shall constitute any warranty, expressed or implied, as to the quality, properties, condition or otherwise of the product.

Registered Office: Essex House, Canine Place, London SW1P 1HT. Registered in England No. 71946

## Teoretisk bestemmelse af uptake-rate

Bestemmelse af uptake-rate for henholdsvis PP2 og PP3 for Radiello sampler			
Komponent	Uptake-rate, Q cm <sup>3</sup> /s *	Diffusionskoefficient, D cm <sup>2</sup> /s **	Samplerkonstant, k cm (=Q/D)
Acetone	1,28	0,1049	12,2
Acrylonitril	1,25	0,1059	11,8
Benzene	1,33	0,0859	15,5
n-butanol	1,23	0,0861	14,3
iso-butyl acetat	1,05	0,0690	15,2
Cyclohexan	0,90	0,0744	12,1
Cyclohexanon	1,13	0,0802	14,1
Ethanol	1,70	0,1181	14,4
Ethyl acetat	1,30	0,0861	15,1
2-methoxy ethyl acetat	1,07	0,0686	15,5
n-octan	0,88	0,0616	14,3
n-pentan	1,23	0,0842	14,6
Styren	1,02	0,0701	14,5
Tetrachlorethylen	0,98	0,0797	12,3
Toluen	1,23	0,0763	16,2
Xylen	1,02	0,0727	14,0
		<b>Middel:</b>	<b>14,1</b>
		Spredning:	1,3

\*: Angivet uptake-rate i henhold til Brown (2001)

\*\* : Beregnede diffusionskoefficienter i henhold til EN 13528 P4 (2001) og Pannwitz (1984)

	PP2	PP3	Brugt formel iht. Pannwitz (1984)
Antal kulstofatomer	7	8	
Antal Flouratomer	14	16	
M, g/mol	350	400	
B <sub>p</sub> , K	345	375	
V <sub>M(Kp)</sub> , cm/mol	225,4	257,6	(5)
d, Å	7,181	7,508	(4)
(k*T/ε <sub>ab</sub> )	1,520	1,457	(7b)
W	0,596	0,607	(6) samt table 2
D, cm <sup>2</sup> /s	0,0532	0,0490	(3a)
<b>Uptake-rate, ml/min</b>	<b>45</b>	<b>42</b>	

Bestemmelse af uptake-rate for henholdsvis PP2 og PP3 for 3M sampler			
Komponent	uptake-rate, Q cm <sup>3</sup> /s *	Diffusionskoefficient, D cm <sup>2</sup> /s **	Samplerkonstant, k cm (=Q/D)
Acetone	0,67	0,1049	6,4
Acrylonitril	0,73	0,1059	6,9
Benzene	0,59	0,0859	6,9
n-butanol	0,57	0,0861	6,6
iso-butyl acetat	0,52	0,0690	7,5
Cyclohexan	0,54	0,0744	7,2
Cyclohexanon	0,48	0,0802	6,0
Ethanol	0,73	0,1181	6,2
Ethyl acetat	0,58	0,0861	6,7
2-methoxy ethyl acetat	0,48	0,0686	7,0
n-octan	0,44	0,0616	7,2
n-pentan	0,59	0,0842	7,0
Styren	0,48	0,0701	6,9
Tetrachlorethylen	0,47	0,0797	5,9
Toluen	0,52	0,0763	6,9
Xylen	0,46	0,0727	6,3
		<b>Middel:</b>	<b>6,72</b>
		Spredning:	0,46

\*: Angivet uptake-rate i henhold til Brown (2001)

\*\* : Beregnede diffusionskoefficienter i henhold til EN 13528 P4 (2001) og Pannwitz (1984)

	PP2	PP3	Brugt formel iht. Pannwitz (1984)
Antal kulstofatomer	7	8	
Antal Flouratomer	14	16	
M, g/mol	350	400	
B <sub>p</sub> , K	345	375	
V <sub>M(Kp)</sub> , cm/mol	225,4	257,6	(5)
d, Å	7,181	7,508	(4)
(k*T/ε <sub>ab</sub> )	1,520	1,457	(7b)
W	0,596	0,607	(6) samt table 2
D, cm <sup>2</sup> /s	0,0532	0,0490	(3a)
<b>Uptake-rate, ml/min</b>	<b>21</b>	<b>20</b>	



## Statistiske test vedrørende uptake-rates

Af dette bilag fremgår p-værdierne samt de ingående parametre til de gennemførte t-test. P-værdien er udtryk for, hvor stor sandsynlighed der er for, at middelværdierne for hhv. de teoretiske og eksperimentelle bestemte uptake-rates er ens, og den tilsyneladende forskellighed skyldes spredningen på bestemmelserne af uptake-rate.

Tabel 1: Test 1, uptake-rate af PP2 for Radiello sampler

	<b>Teoretisk bestemt</b>	<b>Eksperimentelt bestemt</b>	<b>Sandsynlighed for sammenfald, p-værdi</b>
<b>Middelværdi for uptake-rate, ml/min</b>	45	38	0,0047
<b>RSD på uptake-rate, %</b>	9,2	8,6	
<b>Antal bestemmelser, n</b>	16	4	

Tabel 2: Test 2, uptake-rate af PP3 for Radiello sampler

	<b>Teoretisk bestemt</b>	<b>Eksperimentelt bestemt</b>	<b>Sandsynlighed for sammenfald, p-værdi</b>
<b>Middelværdi for uptake-rate, ml/min</b>	41	34	0,0027
<b>RSD på uptake-rate, %</b>	9,2	13	
<b>Antal bestemmelser, n</b>	16	4	

Tabel 3: Test 3, uptake-rate af PP2 for 3M sampler

	<b>Teoretisk bestemt</b>	<b>Eksperimentelt bestemt</b>	<b>Sandsynlighed for sammenfald, p-værdi</b>
<b>Middelværdi for uptake-rate, ml/min</b>	21	17	0,0065
<b>RSD på uptake-rate, %</b>	7,5	12	
<b>Antal bestemmelser, n</b>	16	4	

Tabel 4: Test 4, uptake-rate af PP3 for 3M sampler

	<b>Teoretisk bestemt</b>	<b>Eksperimentelt bestemt</b>	<b>Sandsynlighed for sammenfald, p-værdi</b>
<b>Middelværdi for uptake-rate, ml/min</b>	20	11	0,001
<b>RSD på uptake-rate, %</b>	7,5	14	
<b>Antal bestemmelser, n</b>	16	4	

## Stabilitetskontrol af gasgenerering

Stabiliteten af gaskoncentrationerne i eksponeringskamrene er kontrolleret i hver forsøgsrække vha. on-line målinger med gaschromatograf.

Målingerne er foretaget på tetrachlorethylen og n-decan med henholdsvis ElectronCaptureDetektion (ECD) og FlammelIonisationsDetektion (FID).

De målte værdier på GC-detektorerne er angivet i nedenstående tabel, hvor de er normaliseret i forhold til de genererede koncentrationer af henholdsvis tetrachlorethylen og n-decan.

Forsøgsdag nr.	Forsøg nr.			
	1A	1B	2A	2B
	signal/ C <sub>tetrachlorethylen</sub>	signal/ C <sub>tetrachlorethylen</sub>	signal/ C <sub>n-decan</sub>	signal/ C <sub>n-decan</sub>
1	-	-	-	-
2	-	1.822	-	149
3	-	-	-	153
4	-	1.964	-	151
5	-	-	-	152
6	-	1.900	-	158
7	-	-	-	161
8	1.919	1.955	157	150
9	1.901	-	157	163
10	-	2.180	152	162
11	2.007	-	156	163
12	-	1.822	-	163
13	-	-	-	169
14	1.907	2.007	-	-
middelværdi	1.934	1.950	156	158
RSD	2,6	6,3	1,5	4,2

## Metodebeskrivelse

Prøvetagning og analyse for Perfluoromethylcyclohexan (PP2) CAS nr. [355-02-2] og Perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane (PP3) CAS nr. [335-27-3] i luft.

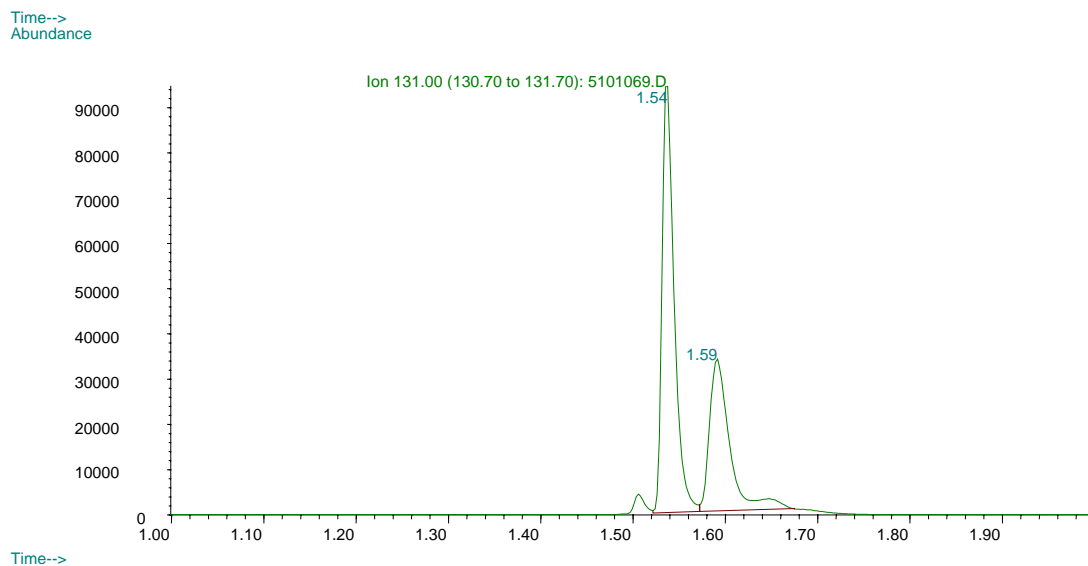
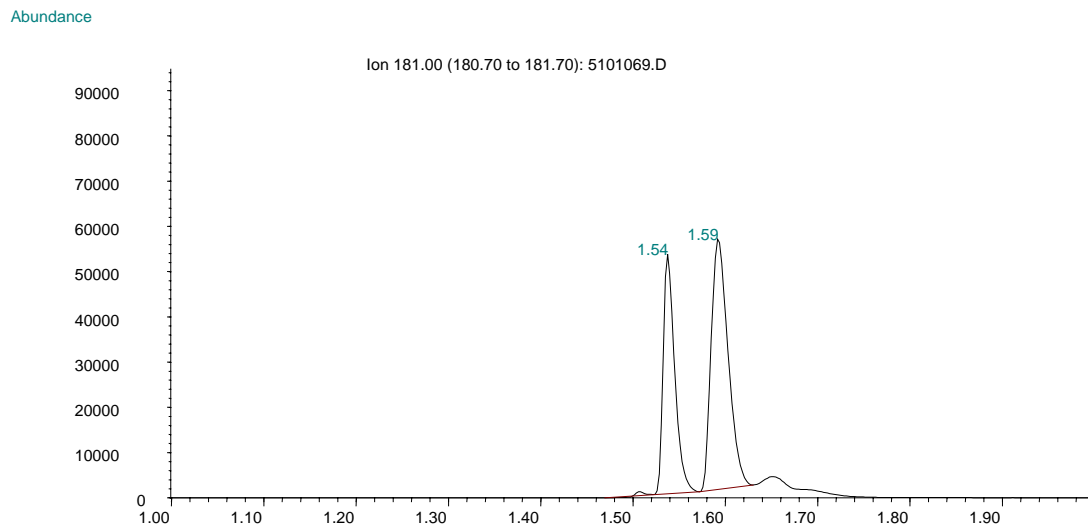
Prøvetagning		Analyse	
<b>Sampler type:</b>	3M og Radiello samplere	<b>Teknik:</b>	GC-MS-sim
<b>Princip:</b>	Adsorption på aktivt kul ved passiv diffusion	<b>Desorption:</b>	1,5 ml og 2,0 ml for hhv. 3M og Radiello. Udrystes i 30 min., henstand i min. 12 timer.
<b>Metode:</b>	prøvetagningsvejledninger for 3M og radiello VOC'er	<b>Kolonne:</b>	HP5-ms
		<b>Injektionsvolumen:</b>	1 µl, splitet 10:1 (dvs. kun 0,1 µl på kolonnen )
		<b>Kørselsparametre:</b>	isoterm ved 40 °C 10 min. konstant flow.
		<b>Bæregas:</b>	Helium
		<b>Flow</b>	22 ml/min
		<b>Kalibrering:</b>	Der fremstilles standarder med PP2 og PP3 på tilsvarende ueksponerede samplere
		<b>Kvantificering:</b>	I forhold til standarder beregnes PP2 og PP3 på fragmentation 131 og 181.
		<b>Detektionsgrænse:</b>	0,01 µg PP2 eller PP3 pr. sampler

## Eksempel på kromatogram

Nedenstående ses et eksempel på kromatogrammer fra analysemetoden. Kromatogrammerne viser fragmentation 181 og 131.

Toppen til  $t = 1.54$  er udtryk for mængden af PP2 i prøven, mens toppen til  $t = 1.59$  er udtryk for mængden af PP3 i prøven.

Arealerne under kurverne er proportional med koncentrationerne af sporgasserne i prøven.



## Væskestandarder til bestemmelse af analytisk detektionsgrænse

Der er i forbindelse med indkøring af analysemetoden fremstillet 5 væskestandarder indeholdende sporgasmængder i niveauer fra  $10^{-3}$  til  $10^3$   $\mu\text{g}$  pr. prøve. I de to nedenstående figurer fremgår arealerne fra kromatogrammerne som funktion af sporgasmængden for hhv. PP2 og PP3.

Det ses at metoden er lineær i intervallet fra ca. 0,01 til mindst 1000  $\mu\text{g}$  pr. prøve for både PP2 og PP3.

Hældningskoefficienten for det lineære område betegnes responsfaktoren (RF), og er 10297 og 10535 for hhv. PP2 og PP3.

