



Miljø- og
Fødevareministeriet
Miljøstyrelsen

Prøvetagning på kulrør

Miljøprojekt nr. 2083

Maj 2019

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Tage V. Bote, Bjarke N. Hoffmark, Lars Nissen,
Christian Buck og Allan Riis Poulsen, COWI A/S
Sine Thorling Sørensen og Henriette Kern-Jesper-
sen, Region Hovedstaden

Grafik: COWI A/S

ISBN: 978-87-7038-068-3

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. 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.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Sammenfatning og konklusioner	5
Summary and conclusions	9
1. Indledning	12
1.1 Baggrund	12
1.2 Formål	12
1.3 Afgrænsning	13
1.4 Strategi	13
2. Fase 1 Opsamling på nuværende viden	16
2.1 Spørgeskema til laboratorier og kulrørsproducenter	16
2.2 Litteraturstudie – søgning i databaser	20
2.3 Relevant litteratur	22
3. Laboratorieforsøg 1 – forsøg med forskellige prøvetagningsflow og forskellig koncentration	25
3.1 Forsøgsopstilling	26
3.2 Udførelsen af laboratorieforsøg	30
3.3 Resultater	31
3.4 Vurderinger	33
3.4.1 Har forureningsniveauet betydning for adsorption/desorption af de lette forbindelser?	34
3.4.2 Påvirker højt flow koncentrationen af vinylchlorid?	34
3.4.3 Kan man genfinde forventede koncentrationer?	37
3.4.4 Ensartethed af pumpningen	40
3.5 Konklusion	42
4. Laboratorieforsøg 2 – variationer på prøvetagning og analyser	44
4.1 Udførelsen af laboratorieforsøg	45
4.2 Resultater	47
4.3 Vurderinger	48
4.3.1 Kan man genfinde forventede koncentrationer?	48
4.3.2 Koncentrationer på B-rør	50
4.3.3 Påvirker prøvetagningen resultatet?	50
4.3.4 Tidspåvirkning	52
4.4 Konklusion	52
5. Laboratorieforsøg 3 – forsøg med forskellig luftfugtighed	56
5.1 Udførelse af laboratorieforsøg	58
5.2 Resultater	59
5.3 Vurderinger	60
5.4 Konklusion	62
6. Konklusioner og anbefalinger	63
6.1 Samlet konklusion	63

6.2	Anbefalinger	65
Bilag 1.	Resultater fra laboratorie forsøg 1	67
Bilag 2.	De relative afvigelser ud fra de forventede koncentrationer	70
Bilag 3.	Afbildning af resultaternes relative afvigelser for forsøg 1	71
Bilag 4.	Afbildning af pumpeafvigelserne	72
Bilag 5.	Resultater fra laboratorie forsøg 2	73
Bilag 6.	Afbildning af resultaternes relative afvigelser for forsøg 2	74

Sammenfatning og konklusioner

Projektets formål

Prøvetagning af poreluft afledt af flygtig jord- og grundvandsforurening foretages i Danmark normalt ved at opsamle eventuelle forureningsstoffer på kulrør. Ved udtagning af kulrørsprøverne følges som udgangspunkt laboratoriernes anbefalinger med hensyn til prøvetagningsmængde og -luftflow. Laboratorierne har forskellige anbefalinger til, hvordan prøvetagningen skal udføres, bl.a. med baggrund i forskellige anvendte kulrørstyper. Dette skaber tvivl om, hvilket grundlag laboratorierne har for at fremkomme med anvisningerne og dermed om sikkerheden for, at resultaterne er retvisende i forhold til indholdet i poreluften.

I takt med at analysepriserne er reduceret, er der en tendens til at antallet af prøvetagninger på kulrør stiger. Dette sætter fokus på om selve prøvetagningsproceduren kan optimeres, f.eks. ved at både moderstoffer og nedbrydningsstoffer analyseres på samme kulrør, så der kun skal foretages opsamling på et rør, og/eller ved at prøvetagningsflowet kan øges så tiden det tager at opsamle den nødvendige luftmængde, kan reduceres. Her vil specielt de letflygtige komponenter som benzen og vinylklorid ofte være begrænsende faktorer for, hvor hurtigt prøveopsamlingen kan udføres.

Formålet med projektet er at vise, om de forskellige procedurer giver anledning til forskellige analyseresultater, samt finde frem til den mest optimale prøvetagningsprocedure for de klorede kulbrinter PCE, TCE, c-DCE og t-DCE samt VC.

Projektets udførelse

Projektet omfatter hhv. et "skrivebordsstudie" og en række laboratorieforsøg. Skrivebordsstudiet omfatter interviews med tre danske laboratorier og et litteraturstudie. Det har dog kun i begrænset omfang været muligt at tilvejebringe relevant litteratur. Laboratorieforsøgene er udført for at sikre et så standardiseret, ensartet og reproducerbart miljø som muligt. Modsat betyder det, at forsøgsopsætningen ikke nødvendigvis afspejler de forhold som "ægte" poreluftprøver udtages under f.eks. hvad angår modtryk, temperaturer og luftfugtighed.

Definitioner og begreber

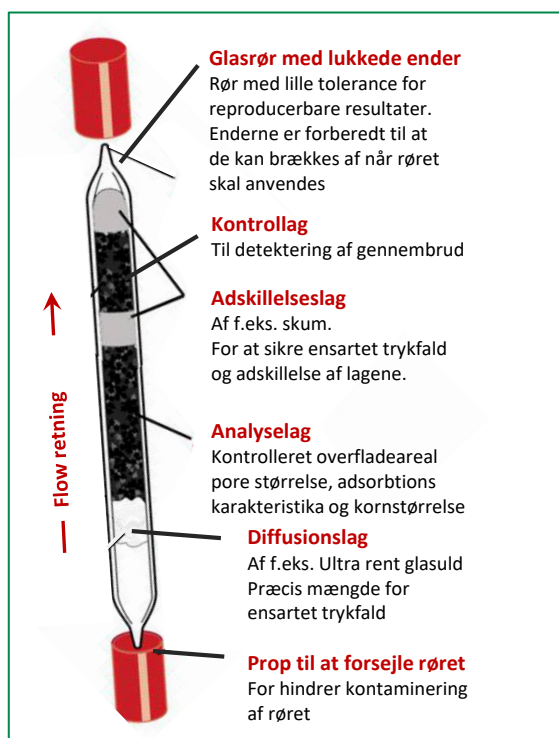
Adsorption, adsorbere:

Binding af gasser eller væsker til overfladen af et faststof.

Kulrør:

I nærværende rapport anvendes termen kulrør om de adsorptionsrør der anvendes til udtagning af luftprøver, idet der udelukkende er anvendt rør med aktiveret kul som adsorptionsmateriale.

Der kan være små forskelle i udformningen af rørene, men de anvendte rør er alle udformet efter de principper som er vist på Figur 1.1.



Figur 1.1 Principtegning af kulrør tegnet med udgangspunkt i SKC-rør

rør med 10 liter prøve ved et flow på 0,1 l/min. Ved de målinger, der beskrives i nærværende rapport, er alle primær rør benævnt A-rør uanset den prøvemængde og det flow, som prøven er udtaget med.

Stripning:

Når luften trækkes gennem et kulrør er der risiko for, at stoffer der er adsorberet til de aktive kul desorberes igen fra overfladen af kullene. Denne proces er i nærværende rapport benævnt stripning.

Kulrør der anvendes til opsamling af luftprøver indeholder normalt to zoner med aktivt kul, et analyselag og et kontrollag, se Figur 1.1. Analyselaget er det lag der analyseres ved de kemiske analyser. Hvis der sker stripning af et stof fra analyselaget vil stoffet sorbere til kontrollaget. Derfor analyseres kontrollaget også.

Gennembrud:

Det er op til analyselaboratoriet at vurdere om der er sket gennembrud. Hvis der i kontrollaget findes 10% eller mere af den fundne koncentration i analyselaget, så definerer laboratoriet at der er sket gennembrud på kulrøret. Hvis der er gennembrud, markeres dette i analyserapporten ved at værdien angives som > XX. Værdien XX er bestemt som summen af den mængde stof der er konstateret i analyselaget, og den mængde stof som er opsamlet i kontrollaget. Da det ikke vides om stoffet også er passeret igennem opsamlingslaget angives værdien som "større end".

Gennembrud til B-rør:

I de forsøg der beskrives i nærværende rapport er der for kulrør med højt luftflow opsat to rør i serie, A-røret og B-røret. Hvis stoffet også stripkes fra A-rørets kontrollag vil det opsamles på B-røret. Hvis stoffet kan måles på B-røret er der tale om "gennembrud til B-røret". Normalt vil

A-rør, B-rør og C-rør:

I nærværende rapport anvendes termen A-røret om det primære kulrør for prøveudtagningen. Ved analyse for klorerede kulbrinter foretages prøvetagningen på A-rør normalt med 100 liter luft ved et flow på 0,5 eller 1,0 l/min.

Hvis prøvetagningen foretages med to rør i serie kaldes det rør som luften først passerer gennem for A-røret, og det efterfølgende rør for B-røret. Normalt vil B-røret kun blive analyseret hvis der konstateres gennembrud til A-rørets kontrollag, for at kontrollere for gennembrud til B-røret. Ved de målinger, der beskrives i nærværende rapport, er alle B-rør analyseret.

Hvis der udtages to rør med hver sit flow, kaldes røret der udtages med højt flow for A-røret og røret der udtages med reduceret flow for C-røret. Ved en analyse for klorerede nedbrydningsprodukter udtages luftprøven ofte på et C-

B-røret blive analyseret, hvis der konstateres gennembrud til A-rørets kontrollaget. I nærværende projekt er alle B-rør analyseret uanset om der er konstateret gennembrud på A-røret eller ej.

Resultater

For Dräger-rør ses tegn på stripning af VC ved prøvetagning med et høj luftflow (100 liter ved 1,0 l/min). Samme tendens ses ikke for SKC- og Orbo-rør. Dette kan hænge sammen med, at der sandsynligvis er en højere lufthastighed i Dräger-rørene, og at kulmængden i analyselaget i kulrørene er mindre i Dräger-rørene.

Undersøgelsen viser desuden, at der er store forskelle på analyseresultaterne 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 laboratorierne, det skal dog nævnes at prøveantallet er forholdsvis beskeden.

De indledende resultater af projektet blev forelagt laboratorierne, hvilket gav anledning til, at der blev gennemført yderligere forsøg. Der blev således suppleret med prøvetagning af fugtig luft under laboratoriebetingelser, for derved at se om kullene kunne "stresses" og skabe en mere realistisk forsøgsopsætning. Luftfugtigheden har ingen betydning for de målte koncentrationer for kulrørene med lave flow (0,1 l/min) og lille opsamlingsmængde (10 l). Der er ikke signifikant forskel på de koncentrationer der måles for den tørre og den fugtige standardgas. Luftfugtigheden i luften har stor betydning for de målte koncentrationer ved høje luftflow (1,0 l/min) og store opsamlingsmængder (100 l). For prøverne udtaget af den fugtige standardgas, bliver kulrørets adsorptionsevne presset, og der ses gennemslag på kontrollaget af nedbrydningsprodukterne (c-1,2 DCE, t-1,2 DCE og VC), ligesom koncentrationen af VC er signifikant lavere end for den tørre standardgas. Resultatet stemmer overens med, at jo højere polaritet stofferne har, jo større påvirkning har luftfugtigheden på stoffernes adsorption til kullene. Ved høj luftfugtighed har VC den mindste adsorption, DCE har den næst dårligste adsorption og PCE har den bedste adsorption.

Konklusion

De gennemførte forsøg indikerer, at hvis man på samme kulrør ønsker luftprøven analyseret for både de klorerede kulbrinter og klorerede nedbrydningsprodukter, så er der mindre risiko for gennembrud på rørene ved anvendelse af SKC- eller Orbo-rør. Den meget store kontrolzone på Dräger-rørene giver dog mindre risiko for, at der samlet set sker gennembrud fra hele kulrøret. Rørtyperne har således hver deres fordele.

Forsøgene indikerer, at det i mange tilfælde vil være muligt at kvantificere nedbrydningsprodukterne (DCE og VC) for kulrør hvor luftprøven er udtaget med 100 liter luft ved højt flow (1,0 eller 0,5 l/min), men at der tilsvarende er større risiko for gennembrud på kulrørene hvis luftprøven udtages med denne luftmængde og -flow.

De gennemførte forsøg giver ikke (statistisk) grundlag for at foreslå en anden prøveopsamlingsstrategi end den der anvendes af laboratorierne i dag, men der ses fortsat muligheder for statistisk afklaring omkring prøvetagning af poreluft- og indeluftprøver med henblik på at bestemme, hvilke adsorptionsrør der er mest velegnet, hvis det både ønskes at analysere for klorerede kulbrinter og klorerede nedbrydningsprodukter, herunder hvis der ønskes reduceret prøvetagningstid og evt. prøvetagningsmængde.

Den robuste løsning er at efterkomme NIOSH standarden, og at udtage prøverne til analyse for VC med ca. 10 l luft og et flow på 0,1 l/min og en prøve med 100 l luft til analyse for de klorerede kulbrinter.

De udførte undersøgelser og litteraturstudiet indikerer, at et øget luftflow kan være acceptabelt, specielt i situationer hvor en mindre robust prøvetagning kan accepteres, f.eks. en screeningssituation eller andre tilfælde hvor et ønske om et stort antal prøver og en hurtigere prøvetagning vægter højt. Det er dog vigtigt specielt at være opmærksom på luftfugtigheden, idet et højt vandindhold reducerer kullenes adsorptionsevne. En prøvetagningsstrategi kunne være at udtage en kulrørsprøve med 10 liter luft ved et flow på 0,5 l/min som analyseres for både klorerede kulbrinter og nedbrydningsprodukter. Bemærk at jo kortere prøvetagningstid, jo mere betydende bliver det at prøvetagningstiden bestemmes præcist.

Projektet er gennemført af COWI A/S i samarbejde med Region Hovedstaden under Miljøstyrelsens Teknologiudviklingsprogram for jord- og grundvandsforurening. Projektet er finansieret af Miljøstyrelsen og Region Hovedstaden.

Summary and conclusions

Project purpose

In Denmark, sampling of VOC from soil gas is usually carried out by collecting any contaminants in charcoal sorbent tubes. Sampling usually complies with laboratory recommendations regarding airflow and air volume. Laboratories, however, have different recommendations for how sampling should be carried out, and they use charcoal sorbent tubes from different suppliers. This questions the basis for their recommendations and, thus, whether the results correctly reflect the content of the soil gas.

As analysis costs have gone down, the number of sampling using charcoal sorbent tubes has gone up. This leads to one question: How can the actual sampling procedure be optimised, e.g., by analysing both initial materials and degradants in the same charcoal tube to reduce the number of tubes required from two to one.

Another method could be to increase the sampling flow to reduce the time it takes to collect the required air volume. In that case, volatile components such as benzene and vinyl chloride will often be limiting factors as to how fast sample collection can be performed.

The purpose of the project is to show whether the different sampling procedures give rise to different analysis results and to identify the optimal sampling procedure for the chlorinated hydrocarbons PCE, TCE, C-DCE and T-DCE as well as VC.

Project execution

The project consists of a desk study and a number of laboratory tests. The desk study includes interviews with three Danish laboratories and a literature study. Nevertheless, it was only possible to retrieve a limited amount of relevant literature. The laboratory tests were carried out to ensure as standardised, uniform and reproducible an environment as possible. However, the test setup does not necessarily reflect the conditions for 'real' soil gas sampling in terms of, e.g., back pressure, temperature and humidity.

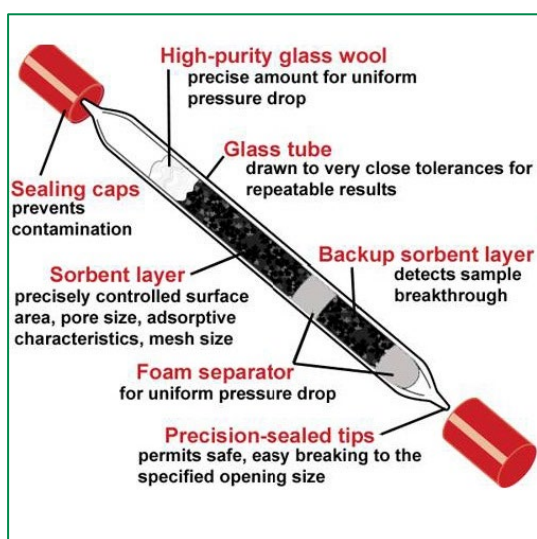


Figure 1.1 Layout drawing of a charcoal sorbent tube. The drawing is from the SKC website.

Definitions and concepts

Adsorption, adsorbents:

Binding gases or liquids to a solid surface.

Charcoal sorbent tube/charcoal tube:

In this report, the term charcoal tube refers to the adsorption tubes used for air sampling using only activated carbon as adsorbent materials.

There may be minor differences in the design of the tubes, but the tubes used are all de-signed according to the principles shown in Figure 1.1.

A-tube, B-tube and C-tube:

In this report, the term A-tube is used for the primary sampling tube. In the analysis of chlorinated hydrocarbons, sampling in

A-tubes is normally done with 100 litres of air at a flow rate of 0.5 or 1.0 l/min.

If the sampling is done with two pipes in series, the tube that the air passes through first is called the A-tube and the next tube the B-tube. Normally, the B-tube is only analysed if breakthroughs are observed for the A-tube backup sorbent layer, in order to check for breakthrough of the B-tube. For the measurements described in this report, all B-tubes were analysed.

If two tubes are sampled with separate flows, the tube with high flow is called the A-tube and the tube with reduced flow is called the C-tube. When analysing chlorinated degradation products, air samples are often sampled in a ten-litre C-tube at a flow of 0.1 l/min. For the measurements described in this report, all primary tubes are called A-tubes, regardless of the sample volume and flow.

Stripping:

When air is drawn through a charcoal tube, there is a risk that substances adsorbed to the activated carbon will be desorbed again from the charcoal surface. This process is referred to as stripping in this report.

Charcoal tubes used to collect air samples usually contain two zones of activated charcoal, an analysis layer and a control layer, see Figure 1.1. The analysis layer is the layer that is analysed by chemical analyses. If a substance is stripped from the analysis layer, the substance will sorb to the control layer. Therefore, the control is also analysed.

Breakthrough:

It is up to the analysis laboratory to assess whether breakthrough has occurred. If the control layer contains ten per cent or more of the concentration found in the analysis layer, the laboratory defines this as a breakthrough in the carbon tube. If there is breakthrough, this is highlighted in the analysis report by stating the value as >XX. The value XX is defined as the sum of the amount of substance found in the analysis layer and the amount of substance collected in the control layer. Since it is not known whether the substance has also passed through the collection layer, the value is indicated as "greater than".

Breakthrough to B-tube:

In the tests described in this report, two tubes in series, the A-tube and the B-tube, were set up for high-air flow tubes. If the substance is also stripped from the A-tube control layer, it will be collected on the B-tube. If the substance can be measured on the B-tube, it is a breakthrough to the B-tube. Normally, the B-tube is analysed if breakthroughs to the A-tube control layer are detected. In this project, all B-tubes were analysed, regardless of whether breakthroughs were detected on the A-tube.

Results

Dräger tubes show signs of stripping of VC when sampling with a high air flow (100 litres at 1.0 l/min). The same trend is not observed for SKC and Orbo tubes. The reason for this could be that Dräger tubes probably feature a higher airflow rate, and that the Dräger tubes have less charcoal in the analysis layer.

Furthermore, the study shows that the analysis results differ, from laboratory to laboratory. It depends on the substance which laboratories measure the highest and which measure the lowest concentrations. The standard deviations are surprisingly high for all laboratories. The number of samples is relatively modest, though.

The preliminary project results were presented to the laboratories, which led to further tests. Supplementary tests were carried out involving sampling of humid air under laboratory conditions in order to see if charcoals could be 'stressed', thereby creating a more realistic test

setup. Air humidity does not affect the concentrations measured for charcoal tubes with low flow rate (0.1 l/min.) and small collection volume (10 l). There is no significant difference between the concentrations measured for the dry and the humid standard gas. Air humidity is of high importance to the concentrations measured at high air flow rates (1.0 l/min.) and large collection volumes (100 l). As regards the samples extracted from the humid standard gas, the adsorption capacity of the charcoal tube is pushed to the limit, and breakthrough to the control layer by the degradation products (c-1,2 DCE, t-1,2 DCE and VC) was observed, and the concentration of VC is significantly lower than for the dry standard gas. The result matches the fact that the higher the substance polarity, the greater the impact of air humidity on the substances' adsorption to charcoal. Under high air humidity, VC demonstrates the lowest adsorption, DCE the second lowest adsorption and PCE the best adsorption.

Conclusion

The tests indicate that if you want an air sample analysed for both chlorinated hydrocarbons and chlorinated degradation products in the same charcoal tube, the risk of breakthrough on tubes is lower when using SKC or Orbo tubes. The very large control zone on Dräger tubes, however, decreases the overall risk of a breakthrough throughout the tube. In other words, there are advantages to each tube type.

The tests indicate that, in many instances, it is possible to quantify the degradation products (DCE and VC) for charcoal tubes where air samples are extracted with 100 litres of air at a high flow rate (1.0 or 0.5 l/min). However, when air samples are extracted at this air volume and air flow, there is a higher risk of breakthrough in the charcoal tubes.

The tests do not provide any (statistical) basis for proposing a different sampling strategy than what it used by laboratories today. Nevertheless, there are still possibilities for achieving statistical clarification regarding sampling of soil gas and indoor air in order to determine which adsorption tubes are the most suitable, if you wish to analyse both chlorinated hydrocarbons and chlorinated degradation products. And if you want to reduce the sampling time and possibly reduced sampling volume.

The robust solution is to comply with the NIOSH standard and extract samples for VC analysis with some 10 litres of air and at a flow of 0.1 l/min, and samples for analysis of chlorinated hydrocarbons with 100 litres of air.

The tests carried out and the literature study indicate that an increased air flow can be acceptable, particularly in situations where less robust sampling is acceptable, e.g. in a screening scenario or other cases which call for a large number of samples and prioritises faster sampling. However, it is especially important to be aware of air humidity since a high water content reduces the adsorption ability of charcoal. One sampling strategy could be to extract a charcoal tube sample with 10 litres of air at a flow of 0.5 l/min, which is analysed for both chlorinated hydrocarbons and degradation products. The shorter the sampling time, the more important it is that sampling time is determined with high accuracy.

The project was carried out by COWI A/S in cooperation with the Capital Region of Denmark under the Environmental Protection Agency's technology development programme for soil and groundwater contamination. The project is financed by the Environmental Protection Agency and the Capital Region of Denmark.

1. Indledning

1.1 Baggrund

Prøvetagning af poreluftprøver foretages i Danmark normalt ved at opsamle eventuelle forureningsstoffer på kulrør. Ved udtagning af kulrørsprøverne følger de fleste rådgivere laboratoriernes anbefalinger med hensyn til prøvetagningsmængde og -luftflow. Men laboratorierne er ikke enige om, hvordan prøvetagningen skal udføres, og laboratorierne imellem er der forskel på både kulrørstype, om det er nødvendigt at anvende A- og B-rør i serie, prøvetagningsflow og samlet luftmængde. Der er foretaget sammenstilling af laboratoriernes anbefalinger i Tabel 1.1.

Tabel 1.1. Laboratoriers anbefalinger til prøvetagning af klorerede kulbrinter og nedbrydningsprodukter.

Firma / rørtype	Klorerede kulbrinter	Klorerede nedbrydningsprodukter
Eurofins	Luftmængde 100 liter Flow 0,5 - 1,0 l/min	Luftmængde 10 liter Flow 0,1 l/min
Dräger type BIA (300/600 mg)	Prøvetagningstid 100-200 minutter <i>A- og B-rør sættes i serie</i>	Prøvetagningstid 100 minutter <i>A- og B-rør sættes i serie</i>
Højvang	Luftmængde 100 liter Flow 0,5 l/min	
Supelco/Orbo-rør	Prøvetagningstid 200 minutter <i>Klorerede kulbrinter og nedbrydningsprodukter analyseres på samme rør</i>	
ALS Danmark	Luftmængde 100 liter Flow 0,5 - 1,0 l/min	Luftmængde 10 liter Flow 0,1 l/min
SKC-226-09	Prøvetagningstid 100-200 minutter Der udtages 1 rør (A-rør) til klorerede kulbrinter	Prøvetagningstid 100 minutter Der udtages 1 rør (C-rør) til klorerede nedbrydningsprodukter. Hvis A-røret er overeksponeret kan C-røret også analyseres for klorerede kulbrinter

Såfremt der kun anvendes en pumpe pr. prøvetagningspunkt er den samlede opsamlings tid ud fra laboratoriernes mellem 200 og 300 minutter (3,3 og 5 timer), hertil kommer eventuelt tid til forpumpning. Tiden kan reduceres til 100-200 min (1,7 til 3,3 timer) ved at anvende to pumper pr. prøvetagningspunkt.

I takt med at analysepriserne er reduceret, er der en tendens til at antallet af prøvetagninger på kulrør stiger. Dette sætter fokus på om selve prøvetagningsproceduren kan optimeres, f.eks. ved at både moderstoffer og nedbrydningsstoffer analyseres på samme kulrør, så der kun skal foretages opsamling på et rør, og/eller ved at prøvetagningsflowet kan øges så tiden det tager at opsamle den nødvendige luftmængde kan reduceres.

Her vil specielt de letflygtige komponenter som benzen og vinylklorid ofte være begrænsende faktorer for, hvor hurtigt prøveopsamlingen kan udføres.

1.2 Formål

Formålet med projektet er, at vise om de forskellige procedurer giver anledning til forskellige analyseresultater samt finde frem til den mest optimale prøvetagningsprocedure for de klorerede kulbrinter PCE, TCE, c-DCE og t-DCE samt VC.

1.3 Afgrænsning

Projektet er gennemført med Region Hovedstaden som projektejer og projektleder. COWI har varetaget udførelsen af projektet, herunder projektkoordinering, udtagning og håndtering af prøver samt afrapportering heraf.

Analyser af de udtagne kulrørsprøver er udført hos henholdsvis ALS, Eurofins og Højvang. Ved prøvetagningen er der anvendt de respektive laboratoriers kulrør.

1.4 Strategi

Projektet har overordnet været opdelt i tre faser. Indledningsvis er gennemført et skrivebordsstudie. Herefter er gennemført en praktisk del, hvor der er udtaget kulrørsprøver under kontrollerede forhold, så det er sikret, at de prøver der leveres til laboratorierne er udtaget under så ensartede forhold som muligt. I tredje fase har de involverede laboratorier fået lov at se resultaterne af de to første faser, samt at kommentere på disse. På baggrund af laboratoriernes kommentarer er der i fase tre foretaget supplerende laboratorietest.

Fase 1

Skrivebordsstudie

2. Opsamling på nuværende viden

Skrivebordsstudiet omfattede et litteraturstudie, og interviews med laboratorier og evt. producenter. Det har dog vist sig at det kun i begrænset omfang har været muligt at opspore litteratur og data som belyser problemstillingerne i nærværende projekt.

2.1 Spørgeskema til laboratorier og kulrørsproducenter

Der blev udsendt et spørgeskema til laboratorierne med henblik på at indhente oplysninger om, hvilke data der ligger til grund for laboratoriernes anbefalinger til opsamlingstider og flow under prøvetagning, samt om det anbefales at sætte rør i serie. Yderligere blev det efterspurg, om laboratorierne selv har udført test af kulrørens adsorption/desorption under prøvetagningsbetingelser, eller om laboratoriernes anbefalinger er koblet til dokumentation af kulrørens anvendelighed fra leverandørerne af kulrørene.

I det følgende gengives Laboratoriernes svar:

Tabel 2.1. Spørgeskema spørgsmål og svar.

Laboratorium	Svar
1. Hvilken dokumentation/forsøg ligger til grund for laboratoriets anbefalinger om prøvetagningsflow og opsamlingsmængder, jf. laboratoriets vejledning	
ALS	Da ALS validerede den nuværende metode udførte vi genfindingsforsøg ved de anbefalede flow.
Eurofins	Eurofins anbefalinger udspringer af litteraturstudier af gængse metoder sammenholdt med det anvendte rørs kapacitet. Vi benytter NIOSH ¹ som referencemetoder, men de gængse kulrør til poreluft-opsamling har en væsentlig større kapacitet end det rør, som NIOSH anbefaler. Eurofins anbefaler derfor både højere flowrate og større opsamlingsvolumen. Det større opsamlingsvolumen er til dels også afledt af et ønske fra branchen om lavere detektionsgrænse i µg/m ³ .
Højvang	I Højvangs vejledning refererer vi til hvad der ofte anvendes i branchen og dels input fra vejledning fra SKC-katalog ² .
2. I anbefaler at opsamle moderstoffer og nedbrydningsprodukter på hver sit rør. Hvad er jeres erfaringer med at opsamle både moderstoffer og nedbrydningsprodukter på samme rør?	
ALS	Kulrør til analyse for nedbrydning skal opsamles ved lavere flow end kulrør til klorerede. Grunden til at vi plejer at anbefale at man tager 2 rør er at man da kan få en 10x lavere detektionsgrænse for de klorerede uden at skulle bruge mere tid idet flowet til klorerede er 10x højere end til nedbrydning. Der er ikke noget til hinder for at opsamle på samme rør, det er der også mange der gør, specielt hvis de ved at koncentrationerne af moderprodukterne er høje.
Eurofins	Det er korrekt, at vi anbefaler forskellige opsamlingsbetingelser for klorerede opløsningsmidler hhv. nedbrydningsprodukter. Dette er først og fremmest grundet, at de klorerede nedbrydningsprodukter også omfatter vinylchlorid, som erfaringsmæssigt er en meget vanskelig komponent at opsamle og fastholde på mediet. Vinylchlorids lave kogepunkt (-14°C) og høje flygtighed gør, at det er yderst vigtigt at fastholde, at denne

¹ NIOSH: The National Institute for Occupational Safety and Health
<https://www.cdc.gov/niosh/>, med bl.a. beskrivelse af prøvetagnings og analyseprocedure

² SKC's 2016-2017 katalog, <https://www.skcltd.com/component/flashmagazinedeluxe/magazine/skc-catalogue-2016-2017/4/component>

komponent skal opsamles aktivt ved lavt flow og til et begrænset volumen grundet risikoen for, at komponenten blæses af/igennem røret uden at blive adsorberet på kullet. Man kan godt opsamle alle komponenter på det samme rør, men i dette tilfælde bør opsamlingsbetingelserne tilgodesee vinylchlorid. Dette vil påvirke detektionsgrænserne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) for de klorerede opløsningsmidler.

Højvang	Mange kunder opsamler både klorerede og nedbrydningsprodukter op på samme rør, typisk ved 0,5 liter pr min og 100 liter. Se også svaret på spørgsmål 3.
---------	--

3. Hvad er jeres erfaring med at anvende hurtigere pumpehastighed ved opsamling af nedbrydningsprodukter?

ALS	Hvis man anvender et højere flow til nedbrydning risikerer man at vinylchlorid ikke bliver opsamlet på kulrøret, men bare passerer igennem og man underestimerer derfor vinylchlorid.
Eurofins	Jf. svar til spørgsmål 2 er det ikke vores anbefaling at forøge flowraten for nedbrydningsprodukterne.
Højvang	I dagligdagens naturlige prøver har vi ikke observeret flere gennembrud af klorerede nedbrydningsprodukter på rør opsamlet med 0,2 liter pr. minut, sammenholdt med prøver opsamlet ved 0,5 liter pr. minut. Data er selvfølgelig arkiveret, men er ikke sat op så det ligger klar til dokumentation for dette. Et enkelt eksempel på naturlige prøver er indsat nedenunder (se tabel 2.2). I dette eksempel er der endda opsamlet ved 1,0 liter pr. minut ved den høje hastighed og 0,1 liter pr minut ved lav.

4. Hvilken type kulrør (hvilken leverandør) anbefaler/anvender I til aktiv opsamling af klorerede kulbrinter?

ALS	SKC-226-09 (200/400 mg)
Eurofins	Eurofins benytter og har akkrediteret vores metode med Dräger type BIA (300/600 mg), men andre rørttyper med aktivt kul er ligeså anvendelige.
Højvang	Højvang anvender/udleverer rør med aktiv kul af kokosnød. Vi har tidligere anvendt rør fra Dräger og SKC, men har i en del år anvendt Supelco/Orbo-rør fra Sigma Aldrich (400/200 mg).

6. Hvad er jeres anbefaling vedrørende at sætte kulrør i serie?

ALS	Grunden til at sætte kulrør i serie er, at 2. rør kan opsamle hvad der evt. ikke bliver opsamlet på første rør, hvis der er ekstremt høje koncentrationer. Det er vores opfattelse, at det er mindre end 1/1000 rør som der er gennembrud på. ALS's anbefaling er at lade være. Vi skriver på rapporterne hvis der er gennembrud, da vi analyserer begge faser på kulrørene separat og derfor kan se om der er gennembrud. Selv de få rør hvor der er gennembrud vil jeg mene at mængden næsten altid er så lille at det, der ville ryge igennem til rør 2 er så lille at den ikke ville kunne ses.
Eurofins	Eurofins vil altid anbefale rør i serie, da mulighederne for fuldstændig kvantifikation ved koncentrationer med gennembrud er bedre. Der kan dog være tilfælde, hvor dette ikke er muligt grundet pumpens ydeevne eller ved vanskelige jordbundsforhold.
Højvang	Det er ikke noget Højvang egentlig anbefaler eller som sådan fraråder. Men vi gør opmærksom på et 2. rør i serier stort set aldrig kommer til anvendelse og derfor kan synes overflødigt.

Øvrige bemærkninger

Eurofins	Eurofins akkrediterede detektionsgrænser ($\mu\text{g}/\text{rør}$) påvirkes ikke af ændringer i opsamlingsmetoder, men omregningen til $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vil naturligvis ændres, såfremt man ønsker at ændre opsamlingsvolumen (lavere volumen vil give højere detektionsgrænse i $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Eurofins skal til slut pointere, at vores anbefalinger er til inspiration, beslutningen om de endelige prøveudtagningsbetingelser bør tage udgangspunkt i det enkelte sites forureningsniveau, jordbundsforhold (for poreluft) og dagens metrologiske forhold. Vi vil desuden gerne holde fast i, at være rigtig dygtige til at analysere luftprøver, men opsamlingen af prøverne vil vi hellere overlade til eksperterne derude.
----------	---

Som det fremgår af spørgeskemaet, så bygger laboratorierne anbefalinger med hensyn til prøvetagningsflow primært på litteraturstudier og leverandørernes anbefalinger, kun ALS har

selv udført test. Med henblik på prøvetagningsvolumen så er det primært ønsket om lav detektionsgrænse og leverandørernes anbefalinger der ligger til grund for laboratoriernes anbefalinger.

Alle tre laboratorier udtrykker bekymring for, at specielt vinylchlorid kan blive strippet ved høje prøvetagningsflow. Højvangs eksempel i Tabel 2.2 viser, at dette ikke nødvendigvis er tilfældet.

Tabel 2.2. Eksempel fra Højvang på analyser ved to opsamlingsflow. Medsendt fra Højvang som svar på spørgeskema.

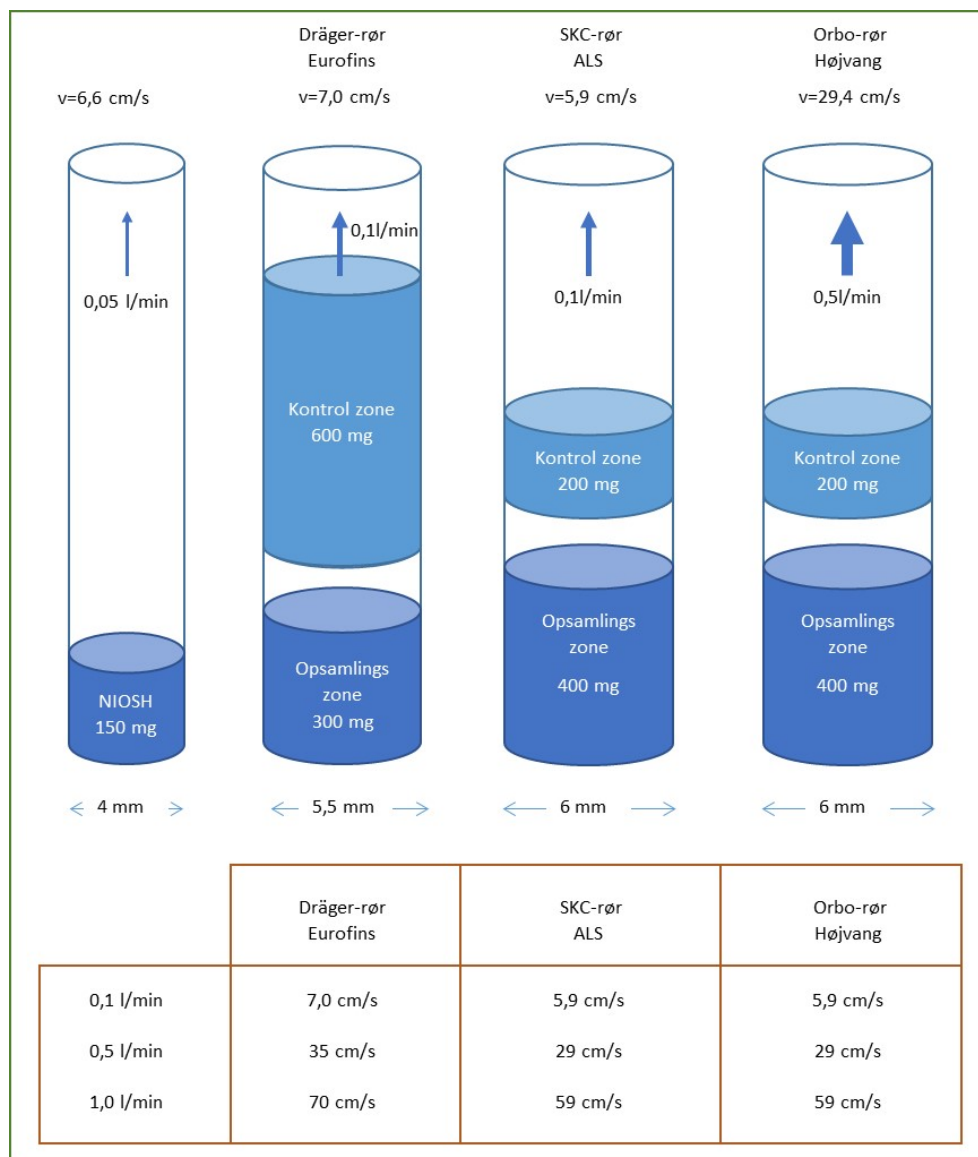
Prøve ID	0,1 liter pr. min.	1,0 liter pr. min.	Vinylchlorid	1,1-dichlorethylene	1,1-dichlorethan	Trans-1,2-dichlorethylene	Cis-1,2-dichlorethylene
			µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³
1	X		1.249,8	171,4	< 6,667	3.962,5	9.936,3
1		X	1.335,6	183,5	2,2	4.058,9	10.236,4
2	X		1.093,9	146,1	< 6,667	542,3	3.427,4
2		X	1.415,3	161,1	< 2	562,7	3.487,8
3	X		1.177,4	46,3	< 6,667	955,6	4.797,2
3		X	1.146,3	53,5	< 2	1.055,7	5.262,8
4	X		1.372,7	7,4	< 6,667	1.099,4	5.690,7
4		X	1.146,9	7,7	< 2	971,2	4.992,7
(ref.)	X		< 3,333	< 6,667	< 6,667	< 6,667	< 6,667
(ref.)		X	< 1	< 2	< 2	< 2	< 2

Med hensyn til prøvetagningsflow så refererer alle tre laboratorier og deres kulrørproducenter til de amerikanske NIOSH standarder. I standarderne anbefales for vinylchlorid³ et flow på maksimalt 0,05 liter/min. og opsamling af mellem 0,7 og 5 liter luft. Alle tre laboratorier afviger fra standarden ved at anbefale et flow på 0,1 l/min (ALS og Eurofins) og 0,5 l/min (Højvang) og opsamling af henholdsvis 10 liter og 100 liter luft. Laboratorierne forklarer ændringerne ved en øget mængde kul i rørene i forhold til NIOSH standarden på 150 mg. Dräger-rørene har det højeste indhold af aktiveret kokosnøddekul på 900 mg, hvoraf 300 mg er til opsamling og 600 mg er til kontrollaget. SKC- og Supelco/Orbo-rørene indeholder begge 600 mg kokosnøddekul, men har 400 mg til opsamling og 200 mg til kontrollaget. Opsamlingskapaciteten i analysezonen er for Dräger-rørene det dobbelte af NIOSH standarden, og for SKC og Orbo-rørene 2 ²/₃ gange større end for NIOSH standarden. Forholdene mellem rørene er illustreret i Figur 2.1.

COWI vurderer, at tykkelsen af rørene også har betydning. NIOSH-standard angiver en indre diameter af røret på 4 mm, mens de anvendte rør er større. SKC- og Supelco/Orbo-rørene har en indre diameter på 6 mm, og Dräger en indre diameter på 5,5 mm. Den større diameter giver en lavere lufthastighed i selve kulrøret, dvs. hastigheden forbi kullene. Med en luftflow på 0,1 l/min fås en lufthastighed i Dräger-røret der er ca. 6 % større end hastigheden i NIOSH-

³ NIOSH standarder for vinylchlorid: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1007.pdf>

standarden. For SKC-røret og Orbo-røret vil et flow på 0,1 l/min give en hastighed der er 11 % lavere end for NIOSH standarden. Højvang anbefaler en prøvetagningshastighed på 0,5 l/min hvilket giver en lufthastighed der er ca. 4,4 gange højere end NIOSH-standarden. De beregnede lufthastigheder er under forudsætning af samme porøsitet, og dermed af kullenes størrelsesfordeling og udformning. Ifølge producenterne, er alle tre rør med en kulstørrelse på 20/40 som foreskrevet i NIOSH-standardens. Visuelt har Supelco/Orbo muligvis en mere ensartet kornstørrelse (og dermed større porøsitet) end de to andre rørtyper.



Figur 2.1. Illustration til sammenligning af de tre typer kulrør og NIOSH-standardens. For de tre rørtyper er sammenlignet lufthastigheden i et tomt rør ved det prøvetagningsflow laboratorierne anbefaler. Flowet igennem kullene (v) vil være det beregnede flow (V) divideret med kullenes porøsitet (ϵ). $v = V/\epsilon$
Hvis det antages, at kullene i de tre rørtyper alle har samme porøsitet som NIOSH standarden, så vil forholdet mellem lufthastighederne igennem kullene blive det samme som forholdet mellem lufthastighederne i de tomme rør.
I tabellen under figuren angives lufthastighederne i de tomme rør for de flow som forsøgene er gennemført under.

Samlet vurderes det at NIOSH standarden er overholdt med den nuværende prøvetagningspraksis.

2.2 Litteraturstudie – søgning i databaser

Sideløbende med henvendelsen til laboratorierne er der foretaget en litteratursøgning om emnet, specielt med vægt på krav for prøvetagning af vinylchlorid, som er det mest flygtige af de fem stoffer, der indgår i projektet, og derfor også det mest kritiske i forhold til ikke at blive tilbageholdt på kulrøret.

Følgende søgninger er foretaget:

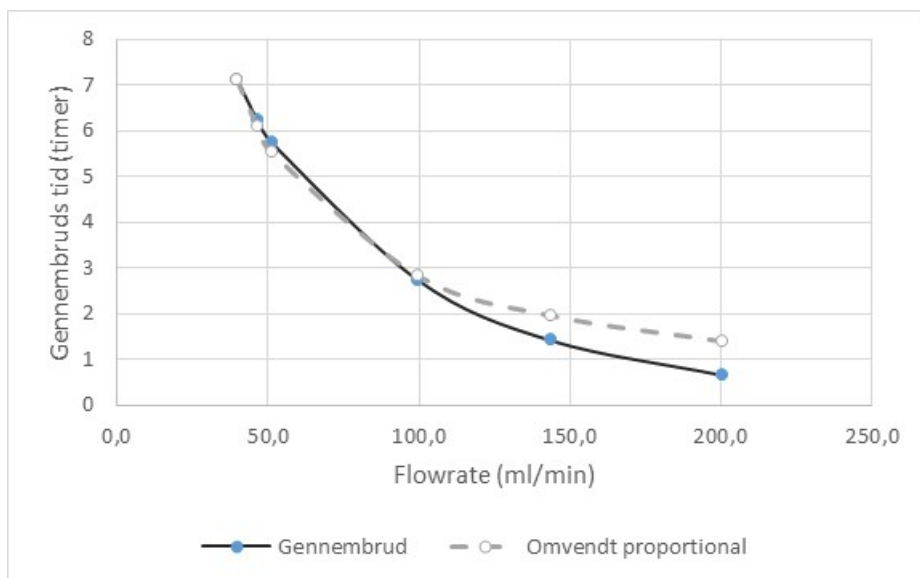
- DTU's litteraturdatabase både tidsskrifter og på div. conferencebidrag
- US EPA
- GOOGLE
- SKC's og Drägers hjemmesider

Ved søgningerne er der bl.a. søgt med følgende søgekriterier samt kombinationer af disse:

- "Sampling flow" + Chlorinated solvents/vinyl chloride/VC
- "Soil vapor and indoor air measurements" + vinyl chloride/VC
- "Soil gas sampling" + vinyl chloride/VC
- "Charcoal" + vinyl chloride/VC

De mest anvendelige resultater er opnået ved søgning med følgende søgeord "charcoal sampling flow Vinyl chloride". Søgninger hvor ordet vinylklorid eller VC indgår giver resultater, der er bedst målrettet mod artikler, der er relevante for nærværende projekt. Søgninger på "chlorinated solvents", PCE eller TCE giver oftere artikler, der er rettet mod forhold om prøvetagningsteknikker i feltet og omkring nedbrydningsforhold i faner og poreluft. Vinylklorid er det mest flygtigt stof af de stoffer vi undersøger, og giver derfor de største udfordringer i forhold til prøvetagningen. Dette er sandsynligvis årsagen til at søgninger hvor ordet vinylklorid indgår giver de bedste resultater. I kapitel 2.3 er listet de referencer der vurderes at være mest relevante.

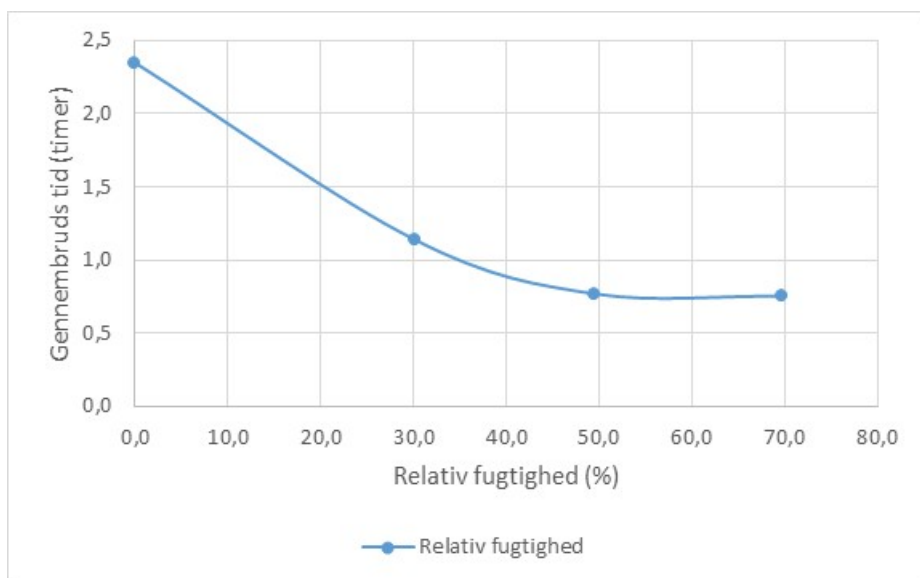
Ved søgningen er der primært fundet to artikler som belyser betydningen af flowratens betydning for prøvetagning af vinylklorid /ref. R. H. Hill et al, 1976/ og /ref. Y. Matsumura, 1980/. Begge artikler er forholdsvis gamle, hvilket til bl.a. skyldes at NIOSH standarden blev udviklet i 1974 og at der op gennem halvfjerdserne var megen fokus på prøvetagnings- og analyseteknikker. Begge artikler fremhæver at aktivt kul fra kokosnødder har en større affinitet til at binde vinylklorid end aktivt kul udvundet fra olie. Jo mindre partikler jo bedre affinitet, men da mindre partikler også giver større tryktab er det et kompromis hvor små partikler der kan anvendes i et kulrør /ref. Y. Matsumura, 1980/. Artiklen fra Matsumura belyser bedst resultaterne af de udførte forsøg, som både omfatter varierende mængde kul i kulrøret, flowraten og fugtigheden. Forsøgene viser at mængden af kul i kulrøret stort set er proportionalt med rørets samlede kapacitet, en fordobling af kulmængden giver en fordobling af kapaciteten.



Figur 2.2. Gennembrud som funktion af flowraten /ref. Y. Matsumura,1980/.

Forsøget med varierende flow viser, at jo højere flowet er, jo lettere fås der gennembrud på røret. Som det ses af FIGUR 2.2 så falder gennembruddet hurtigere end hvis forholdet mellem flowrate og gennembrud var omvendt proportionalt, hvilket sandsynligvis skyldes at et hurtigere luftflow giver en stripping af kullene.

Begge artikler /ref. R. H. Hill et al, 1976/ og /ref. Y. Matsumura,1980/ er enige om at kullenes kapacitet flader med stigende luftfugtighed. Som det fremgår er ændringerne størst for luftfugtigheder mindre end 50%. Ved luftfugtigheder større end 50% har ændringer i luftfugtigheden kun mindre betydning.



Figur 2.3. Gennembrud som funktion af flowraten /ref. Y. Matsumura,1980/

I forbindelse med litteraturstudiet er der desuden foretaget søgning på SKC's og Drägers hjemmeside omfatter data om: analysemetode, opsamlede mængde og flow, men disse data er ikke umiddelbart underbygget med litteraturhenvisninger. COWI har derfor henvendt sig til

de tre kulrørsudbydere SKC, Dräger og det Merck ejede firma Sigma-Aldrich, der producerer Orbo-rørene, for at spørge ind til mulig litteratur, der beskriver nogle af de spørgsmål som for-søgene søger at belyse i nærværende projekt. Firmaerne har været yderst hjælpsomme, men der er ikke fremfundet relevant litteratur.

2.3 Relevant litteratur

A.M. Wintersen | J.P.A. Lijzen | M.R. Ramlal, 2013

Advies meten van vinylchloride in bodem- en binnenlucht.

Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) briefrapport 607711013/2013.

Arbejdsrapport der undersøger forskellige metoder til prøvetagning af vinylklorid i indeluft og i poreluft. Udarbejdet for den hollandske stats institut for folkesundhed og miljø

J. E. Cuddeback, W. R. Burg and S. R. Birch. 1975

Preformance of Charcoal in determination of Vinyl Chloride.

Environ. Sci. Technol., 1975, 9 (13), pp 1168–1171

Artikel der belyser anvendeligheden af rør med aktiveret kul til prøvetagning af luftprøver med vinylklorid.

J. Roh, Y. J. Park, C. N. Kim, N. G. Lim, S. H. Lee, J. S. Song, J. U. Won and G. Talaska. 2000

Effect of temperature on the breakthrough of a charcoal tube during vinyl chloride monomer sampling. [AIHAJ](#). 2000 May-Jun;61(3):405-9

Undersøgelse af betydningen af temperaturen under prøvetagningen for om der sker gennembrud af vinylklorid på kulrør hvis prøverne udtages ved 4, 22 og 40 °C.

J. Thaisen. 2014

Foredrag om Tagkonstruktioner – Forandrings betydning for fugt og funktion.

Termodynamisk graf over relativ luftfugtighed som funktion af temperatur.

P. M. Eller and M. E. Cassinelli.

NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th Edition. U S Department of Health and Human Services.

Method No 1007 Vinyl Chloride

Den standardiserede metode til opsamling og analyse af vinylchlorid.

R. H. Hill, C. S. McCammon, A. T. Saalwaechter, A. W. Teass, and W. J. Woodfin, 1976

Gas-chromatographic determination of vinyl chloride in air samples collected on charcoal.

Anal. Chem., 1976, 48 (9), pp 1395–1398.

Artiklen beskriver forskellige typer af opsamlingsmedier bl.a. resiner og aktiv kul. Artiklen om-taler bl.a. betydningen af flowrate og vandindhold for kulrørenes evne til at opsamle vinylklorid.

R. Kemka, V. Kollar, 1981

The Determination of Vinyl Chloride in The Atmosphere by Means of Gas Chromatography Af-ter Sampling on Activated Charcoal

Pracovni Lekarstvi, 1981, Volume 33, Issue 5, pp. 167-170

Artiklen omfatter bl.a. forsøg hvor luftprøver der udtages ved forskellige flowrater 0,03-0,05 l/min på kulrør type GA-1 med 200 mg aktiv kul. partikel størrelse 0,8-1,25 mm

Y. Matsumura, 1980.

Adsorption Capacities of Active Carbon Tubes for Sampling Atmospheric Vinyl Chloride Vapor. Industrial Health, 1980, Volume 18, Issue 2, pp. 61-68.

Artiklen beskriver bl.a. betydningen af flowrate og vandindhold for kulrørenes evne til at op-samle vinylklorid

Fase 2

Laboratorie test

3. Laboratorieforsøg 1 – forsøg med forskellige prøvetagningsflow og forskellig koncentration

Overordnet formål

Formålet med den praktiske del af projektet har været at undersøge, om det er muligt at optimere prøvetagningen, uden at dette går ud over resultaterne af de kemiske analyser. Den praktiske del er opdelt i to laboratorieforsøg. Første forsøg er beskrevet i nærværende kapitel, og andet forsøg er beskrevet i kapitel 4.

Formål med forsøg 1

Laboratorieforsøg 1 har været målrettet mod at undersøge i hvilket omfang prøvetagningsflowet har betydning for de koncentrationer der måles på kulrørene, herunder om der sker en desorption af specielt de mest flygtige forureningskomponenter ved højere prøvetagningsflow, herunder at vurdere om denne desorption er koncentrationsafhængig.

Krav til laboratorietest

Den praktiske del af projektet er med baggrund i formålet udformet med henblik på at opnå så stor ensartethed og reproducerbarhed i prøvetagningen som muligt. Prøvetagningen er derfor udført som laboratorieforsøg, og prøvetagningen er udført efter følgende retningslinjer:

1. Alle prøver udtages fra den samme prøvetagningsbeholder med en homogen luftblanding. Så vidt det er muligt, udtages prøverne samtidigt og over det samme tidsinterval, således at små tidlige variationer i gas-sammensætningen i prøvetagningsbeholderen er den samme for alle kulrørsprøver.
2. Luften til prøvetagningsbeholderne kommer fra standardgasser med kendte forureningskoncentrationer.
3. Luften skal udtages trykløst, dvs. at der hverken må være over- eller undertryk der hvor luften suges fra (prøvetagningsbeholderen).
4. Inden for samme forsøgsrække anvendes kun kulrør fra samme producerede batch (unik nummerering fra producenten).
5. Til prøvetagningen anvendes poreluftpumper med den nyeste pumpe-teknologi i form af Ripo's 2. generationspumper. Pumperne er fra producentens side forsøgt optimeret i forhold til at opnå så præcist og jævnt et flow som muligt. Pumpen kompenserer således for modstanden i kulrøret.

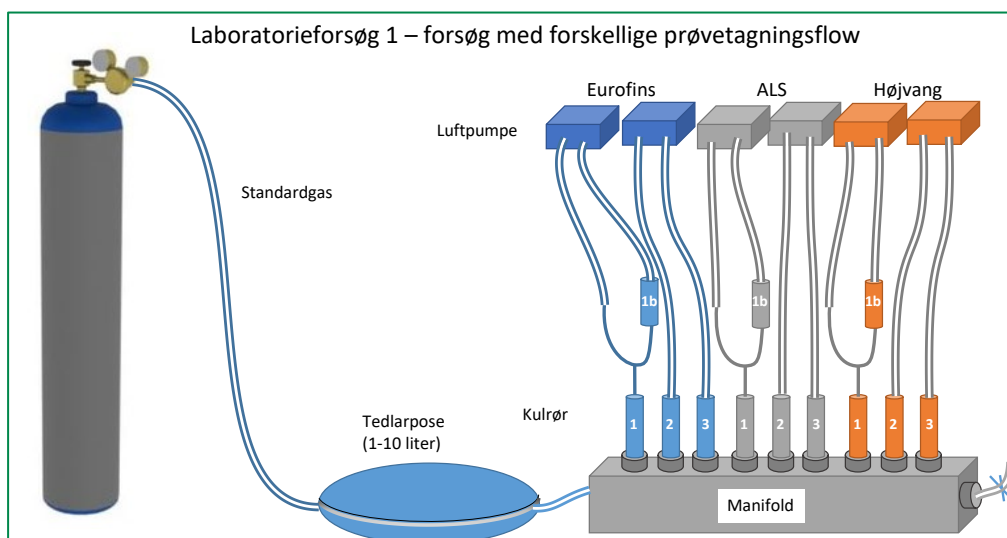
For at imødekomme de opstillede retningslinjer for prøvetagningen, er der udformet en forsøgsopstilling som vist i Figur 3.1.

Ad1. For at sikre, at alle kulrørsprøver kan udtages samtidigt fra samme prøvetagningsbeholder, indeholder forsøgsopstillingen en manifold, hvor op til 9 kulrør kan monteres. Kulrørene monteres ved hjælp af klemfittings, så det sikres, at luften under prøvetagningen ikke kommer i kontakt med plast- og gummimateriale.

Ad2. Luften til prøvetagningsbeholderne kommer fra en trykflaske med standardgasser indeholdende PCE (tetrachlorethylen), TCE (trichlorethylen), cis-DCE (cis-1,2 dichlorethylen), trans-DCE (trans-1,2 dichlorethylen) og VC (vinylchlorid) opblandet i ren kvælstof af teknisk kvalitet (inert gas).

Ad3. For at sikre, at prøvetagningsbeholderen er trykløs, anvendes en 10 liter stor Tedlarpose (teflonpose) som prøvetagningsbeholder. Posen fyldes ca. 75 % med standardgas fra trykflasken, hvorefter forsøget startes. Formålet med Tedlarposen er at virke som buffer og sikre en trykløs prøvetagning, da det er vanskeligt at justere flowet fra trykflasken, så det præcist matcher luftflowet fra pumperne.

For at undgå afsmitning i slanger, er der anvendt et 6 mm kobberør som forbinder trykflasken med prøvetagningsbeholderen. Fra prøvetagningsbeholderen til manifolden er anvendt en kort 8 mm teflonslange.



Figur 3.1. Princip for forsøgsopstilling. For at simplificere opstillingen er der anvendt luftpumper der kan pumpe med forskelligt flow på de to luftindtag, f.eks. 0,1 l/min og 0,5 l/min. Som beskrevet i kapitel 3.1 udtages kulrør 1 med et flow på 1,0 l/min, 1b med 0,1 l/min, 2 med 0,5 l/min og kulrør 3 med et flow på 0,1 l/min.

3.1 Forsøgsopstilling

Til forsøget anvendes forsøgsopstillingen som vist i Figur 3.1. Til hvert laboratorium udtages fire kulrør. Prøverne udtages så prøvetagningsflow og luftmængde varieres fra rør til rør, men opsamlingsperioden er den samme for alle rør. Dette for at sikre at rørene udtages som en delstrøm af samme testgas, og at såfremt gassammensætning, temperatur o.l. ændres under prøvetagningen så er det ens for alle rør. De fire rør der udtages til analyse er udtaget over en periode på 100 minutter med følgende flow og luftmængde:

- På kulrør nr. 1 udtages prøve med et flow på 1 l/min i 100 minutter (100 liter).
- Kulrør 1b er monteret som et B-rør, der er monteret i serie efter kulrør 1. På kulrør 1b udtages prøven med et flow på 0,1 l/min i 100 minutter (10 liter). Teoretisk er der to mulige årsager til at kulrør 1 ikke opsamler alt stof. Den ene er, at koncentrationerne i luftprøven er så

høj, at det overskrider kulrørets adsorptionsevne. Den anden er, hvis luftflowet gennem kulrøret er så højt, at stofferne desorberer/strippes fra kulrøret. Dette er specielt en risiko for de mest flygtige stoffer. Det er specielt det sidste fænomen, som det er ønskeligt at sikre sig mod. Hvis flowet igennem B-røret er det samme som igennem A-røret, risikeres det at flowet igennem B-røret er så højt, at stoffet også desorberer/strippes fra B-røret. For at imødegå dette er luftflowet på kulrør 1b lavere end på kulrør 1.

- På kulrør nr. 2 udtages prøve med et flow på 0,5 l/min i 100 minutter (50 liter).
- På kulrør nr. 3 udtages prøve med et flow på 0,1 l/min i 100 minutter (10 liter).

Gaskoncentrationer

Forsøget gennemføres med tre forskellige standardgasser for at undersøge om koncentrationsniveauet har betydning for eventuelle forskelle i de stofmængder der opsamles ved de forskellige luftflow (kulrør nr. 1, nr. 2 og nr. 3). Det var planlagt at arbejde med følgende tre standardgasser:

Tabel 3.1. Oprindeligt forslag til standardgasser. Alle værdier er i $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	PCE	TCE	c-DCE	t-DCE	VC
Standardgas 1	100.000	100.000	10.000	10.000	100
Standardgas 2	100.000	100.000	10.000	10.000	4
Standardgas 3	1.000	1.000	100	100	4

Sammensætningen af de tre standardgasser blev udvalgt med følgende begrundelse:

- Standardgas 1 indeholder høje koncentrationer af alle fem stoffer. Formålet med standardgas 1 er at se, om de høje koncentrationer har betydning for adsorption/desorption af stofferne ikke mindst VC, som er det mest flygtige stof.
- Standardgas 2 skulle illudere en forurenede lokalitet med høje koncentrationer af klorerede kulbrinter, men hvor der kun i ringe grad foregår nedbrydning til VC. Gassen skulle desuden vise, om det at VC forekommer i lave koncentrationer, mens de øvrige stoffkoncentrationer forekommer i høje koncentrationer, ændrer på adsorption/desorption af VC sammenlignet med standardgas 1.
- Standardgas 3 skulle indeholde lavere koncentrationer af de fem stoffer i forhold til standardgas 1. Formålet med standardgas 3 skulle være at se, om de lavere koncentrationer har betydning for adsorption/desorption af stofferne, ikke mindst VC.

Ved efterfølgende henvendelse til leverandøren af standardgassen blev det dog klart, at de kun kunne levere standardgas nr. 1, idet de vurderede, at specielt vinylchlorid-indholdet i de øvrige ville blive ustabil, og at de derfor ikke kunne levere en gas, der levede op til deres kvalitetskrav. Det blev derfor besluttet, at standardgas 2 og 3 skulle dannes ud fra fortynding af standardgas nr. 1 i forbindelse med laboratoriearbejdet. Dette ville give følgende tre standardgasser:

Tabel 3.2. Standardgasser og fortyndinger. Alle værdier er i $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

	PCE $\mu\text{g}/\text{m}^3$	TCE $\mu\text{g}/\text{m}^3$	c-DCE $\mu\text{g}/\text{m}^3$	t-DCE $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VC $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Standardgas 1	100.000	100.000	10.000	10.000	150
Standardgas 2, 10 gange fortynding af standardgas 1	10.000	10.000	1.000	1.000	15
Standardgas 3, 100 gange fortynding af standardgas 1	1.000	1.000	100	100	1,5

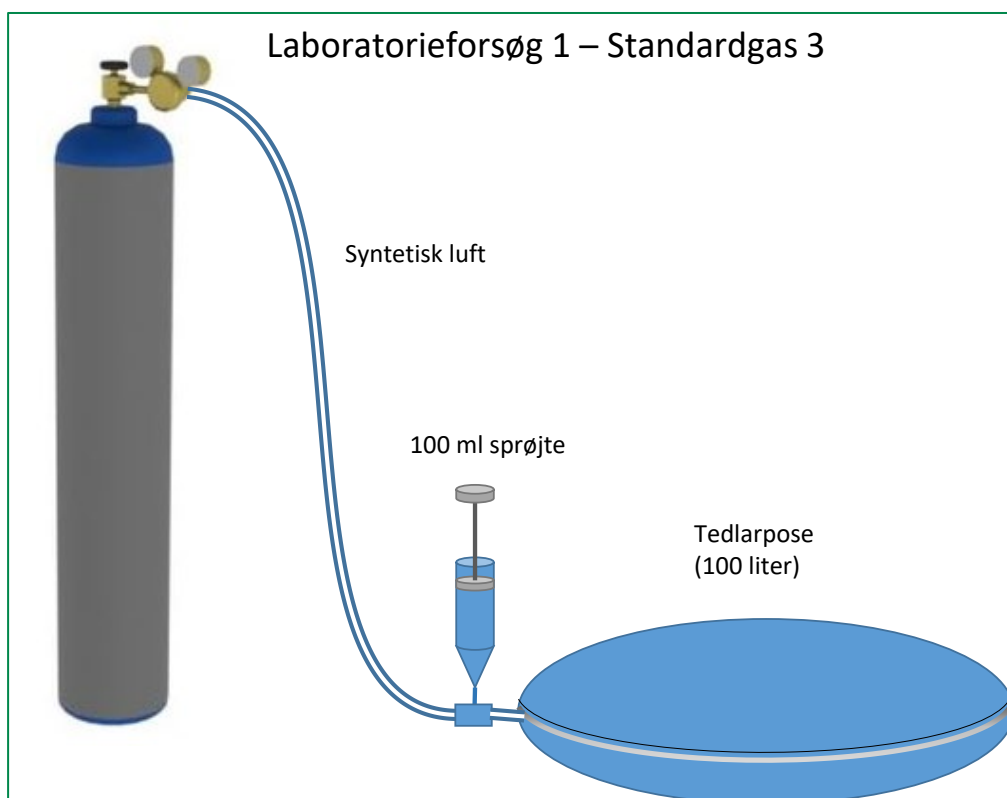
En udfordring i dette er at foretage fortyndingen, så der opnås en homogen luftsammensætning i prøvetagningsbeholderen, bl.a. på grund af den mængde luft, der skal håndteres ved en prøvetagning. Til hver prøvetagning skal der anvendes ca. 500 l luft, idet der til hver af de tre laboratorier skal udtages prøver på 160 l ($10 + 50 + 100$ liter) $\times 3 \approx 480$ l. Prøvetagningsbeholderen /-beholderne skal derfor samlet indeholde minimum 480 l.

Efter at have overvejet flere muligheder blev det besluttet at håndtere prøvetagningen i en 100 liter stor Tedlar-pose som fyldes fem gange.

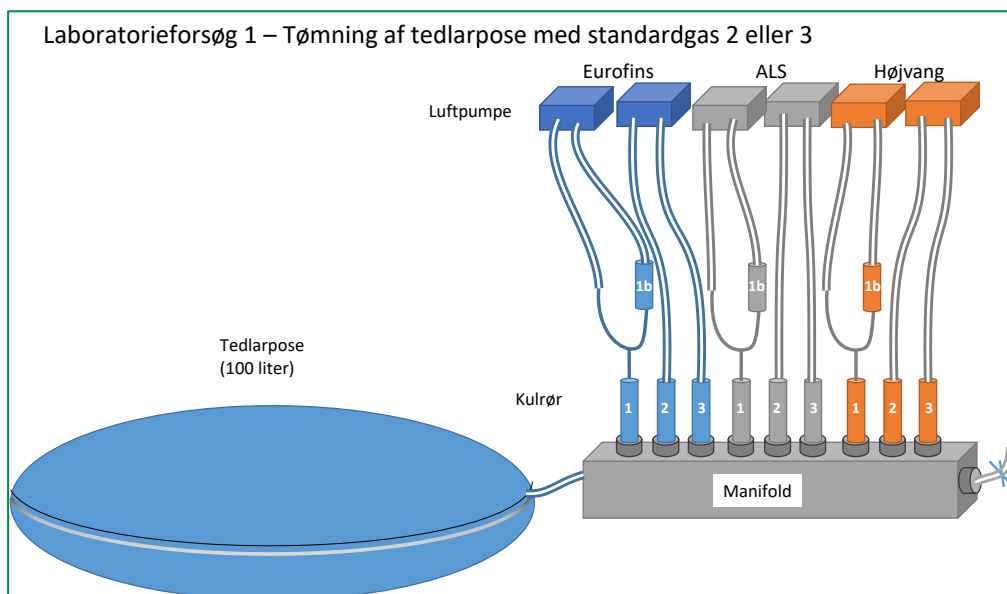
Standardgas 3

Standard 3 (100 gange fortynding af standardgas 1) blev dannet efter følgende procedure.

En 100 liter stor Tedlar-pose blev fyldt med syntetisk luft. Fra standardgassen blev der udtaget 100 ml gas med en glassprøjte. Indholdet af glassprøjten blev blæst via et scepter ind i luftstrømmen af syntetiske luft til prøvetagningsbeholderen. I alt blev der tilsat 12 x 100 ml standardgas til en 100 liter Tedlar-pose, se Figur 3.2. Da posen var fyldt, blev den forbundet til manifolden og pumperne blev startet, se Figur 3.3. Når posen var tom, standsedes pumperne, og posen blev igen fyldt, efter samme procedure som første gang. Dette blev gentaget i alt 4 gange. Der blev således tilsat i alt 4,8 l standardgas 1. For at sikre, at alt tilsat stof blev opsamlet på kulrørene, blev de sidste 80 l i Tedlar-posen fyldt på af flere omgange, således at posen kunne tømmes fuldstændigt flere gange. Opstillingen ligner opstillingen i Figur 3.1, dog ændret således, at det er syntetisk luft der lukkes ind i Tedlar-posen.



Figur 3.2. Standardgas 3 dannes ved at tilsætte standardgas (12 x 100 ml) med en glassprøjte ind i luftstrømmen af syntetisk luft til en 100 liter stor Tedlar-pose.



Figur 3.3. Tømning af Tedlar-pose med standardgas 2 eller 3.

Standardgas 2

Fortyndingen af standardgas 2 (10 gange fortynding af standardgas 1) blev foretaget efter en lidt anden procedure, idet der ville skulle bruges 480 gange 100 ml standardgas 1 til fortyndingen. Derfor blev det valgt at fylde en 10 l Tedlar-pose med standardgas 1, som så successivt blev fyldt over i prøvetagningsbeholderen (100 l Tedlar-pose) i takt med, at den fyldes med syntetisk luft. Tilfyldningen med syntetisk luft i standardbeholderen skete med et så stort flow, at der dannedes turbulent strømning i prøvetagningsbeholderen, hvilket sikrede en god opblanding i beholderen.

3.2 Udførelsen af laboratorieforsøg

Laboratorieforsøge 1 er gennemført i COWIs laboratorium d. 20. og 21. juli 2017. Indledningsvist blev der udført prøvetagning med standardgas 1, og en prøveopstilling som vist i Figur 3.1 og Foto 3.1. Ud over de 9 kulrørstilslutninger har manifolden en tiende udgang modsat luftindtaget. Denne udgang blev anvendt til at sikre, at manifolden var fyldt med standardgassen. Inden pumperne til kulrørene blev startet, blev en pumpe forbundet til det tiende luftudtag. Pumpens luftudtag var trukket uden for bygningen, så der ikke kunne ske krydskontaminering af udstyr og kulrør. Pumpen blev sat til at køre et kort øjeblik, så luften i manifolden blev skiftet. Herefter blev det tiende luftudtag lukket til og pumperne til kulrørene startet. Inden opstart af pumperne var de indstillet til det ønskede pumpeflow og den ønskede prøvemængde.



Foto 3.1. Opstillingen af kulrørene til de tre firmaer med kulrørene til Højvang længst til højre, kulrørene til ALS i midten og kulrørene til Eurofins længst til venstre.

Til hvert af de tre laboratorier (Eurofins, ALS og Højvang) blev der udtaget i alt fire kulrør. Tre kulrør (100 liter, 50 liter og 10 liter) som er direkte tilkoblet manifolden, og et B-rør (10 liter). B-røret er tilkoblet kulrøret længst til venstre for hvert firma. Prøverne til Højvang Laboratoriet er udtaget på Orbo-rør (ses til højre på Foto 3.1), til ALS udtages prøverne på SKC-rør (ses i midten på fotoet) og til Eurofins udtages prøverne på Dräger type B-rør (ses til venstre på fotoet).

På Foto 3.2 er forsøgsopstillingen vist, hvor kulrørene er forbundet til de respektive pumper med slanger. De seks pumper, der er placeret på bordet, kan hver tilkobles to kulrør, et med lav ydelse (0,1 l/min) og et med høj ydelse (0,5-0,9 l/min). På manifoldens højre side står pumpen til forpumpning. På den venstre side af manifolden er Tedlar-posen tilkoblet med tilledning af standardgas 1 (i den lyserøde gasflaske).



Foto 3.2. Forsøgsopstilling for standardgas 1. Til venstre ses trykflasken med standardgas 1, under bordet en 10 liter Tedlar-pose som buffer for trykfri prøveopsamling. På bordet står de nyeste Ripo-pumper (2. generation) til prøvetagningen på kulrør. Til højre under bordet ses pumpen (1. generations Ripo-pumpe), som er forbundet til luftudtagning 10. Pumpens luftafkast er ført uden for bygningen.

3.3 Resultater

De modtagende resultater fra de tre laboratorier er samlet i tabellen i Bilag 1. Resultaterne er modtaget som $\mu\text{g}/\text{rør}$. I Tabel 3.3 er værdierne omregnet til mg/m^3 ud fra den luftmængde, der er ledt gennem rørene. For hvert laboratorium er udregnet gennemsnitskoncentrationerne for de enkelte standardgasser. Desuden er den relative standardafvigelse (S_n) beregnet som standardafvigelsen (s_n) divideret med middelværdien (x_v) efter:

$$S_n = s_n/x_v = [((x_1-x_v)^2+(x_2-x_v)^2+(x_3-x_v)^2+\dots+(x_p-x_v)^2)/(p-1)] / x_v$$

Som det fremgår af Tabel 3.3, så er der en forholdsvis stor forskel laboratorierne imellem. Der er dog ingen umiddelbar trend/systematik i de variationer der ses mellem koncentrationerne.

Tabel 3.3. Koncentrationer, gennemsnitskoncentrationer og den relative standardafvigelse beregnet ud fra det forventede indhold i standardgasserne.

		PCE mg/m ³	TCE mg/m ³	c-DCE mg/m ³	t-DCE mg/m ³	VC mg/m ³
Standardgas 1		100	100	10	10	0,15
Eurofins	Gennemsnit	68,0	75,0	7,3	7,7	0,0144
	Relativ standardafvigelse	10 %	6 %	2 %	5 %	5 %
100 l	Kulrør 1	67	76	7,1	7,3	>0,15
50 l	Kulrør 2	62	70	7,4	7,6	0,138
10 l	Kulrør 3	75	79	7,4	8,1	0,15
ALS		104,7	100,7	7,3	7,2	0,087
	Relativ standardafvigelse	29 %	9 %	28 %	47 %	9 %
100 l	Kulrør 1	98	110	9,6	11	0,079
50 l	Kulrør 2	138	100	6,4	6,4	0,088
10 l	Kulrør 3	78	92	5,8	4,3	0,094
Højvang		92,3	110,7	10,9	12,6	0,175
	Relativ standardafvigelse	19 %	1 %	1 %	4 %	9 %
100 l	Kulrør 1	95	110	11	12	0,16
50 l	Kulrør 2	108	112	10,8	12,8	0,174
10 l	Kulrør 3	74	110	11	13	0,19
Standardgas 2		10	10	1	1	0,015
Eurofins	Gennemsnit	5,9	6,4	0,68	0,75	0,0143
	Relativ standardafvigelse	38 %	41 %	35 %	35 %	14 %
100 l	Kulrør 1	7,3	8,1	0,82	0,86	> 0,017
50 l	Kulrør 2	7,2	7,6	0,82	0,88	0,0146
10 l	Kulrør 3	3,3	3,4	0,41	0,43	0,014
ALS		8,6	8,5	0,56	0,38	0,0087
	Relativ standardafvigelse	4 %	4 %	17 %	30 %	6 %
100 l	Kulrør 1	8,9	8,9	0,67	0,51	0,0082
50 l	Kulrør 2	8,8	8,2	0,54	0,36	0,0086
10 l	Kulrør 3	8,2	8,4	0,48	0,28	0,0092
Højvang		8,0	9,8	1,05	1,23	0,0185
	Relativ standardafvigelse	40 %	22 %	11 %	9 %	10 %
100 l	Kulrør 1	10	11	1,1	1,3	0,019
50 l	Kulrør 2	9,8	11,2	1,14	1,3	0,0164
10 l	Kulrør 3	4,3	7,3	0,92	1,1	0,02
Standardgas 3		1	1	0,1	0,1	0,0015
Eurofins	Gennemsnit	0,73	0,74	0,080	0,086	0,0013
	Relativ standardafvigelse	9 %	7 %	3 %	4 %	9 %
100 l	Kulrør 1	0,66	0,68	0,078	0,082	> 0,0014
50 l	Kulrør 2	0,78	0,78	0,082	0,088	0,00132
10 l	Kulrør 3	0,76	0,77	0,08	0,087	0,0012
ALS		0,72	0,75	0,034	0,017	0,00048
	Relativ standardafvigelse	16 %	20 %	10 %	18 %	12 %
100 l	Kulrør 1	0,85	0,93	0,038	0,02	0,00049
50 l	Kulrør 2	0,62	0,66	0,034	0,0184	0,00046
10 l	Kulrør 3	0,69	0,67	0,031	0,014	<0,0010

		PCE mg/m ³	TCE mg/m ³	c-DCE mg/m ³	t-DCE mg/m ³	VC mg/m ³
Højvang	Gennemsnit	0,68	0,69	0,034	0,075	0,0015
Relativ standardafvigelse		68 %	64 %	45 %	44 %	24 %
100 l	Kulrør 1	0,98	0,98	0,084	0,097	0,0016
50 l	Kulrør 2	0,92	0,92	0,078	0,09	0,0014
10 l	Kulrør 3	0,15	0,18	0,031	0,037	<0,0010

Relative standardafvigelse

For alle tre laboratorier gælder, at de har analyseserier, hvor der er høje relative standardafvigelser (>25 %). Disse optræder typisk, hvor analyseresultatet for et kulrør er væsentligt anderledes end forventet, det gælder bl.a. Eurofins, kulrør 3 for standardgas 2, hvor koncentrationerne er ca. det halve af, hvad der var forventet ud fra kulrørsprøve 1 og 2. For Højvang er det kulrør 3 for standardgas 3, hvor værdierne er væsentlig lavere end forventet.

For ALS er det specielt for stoffet trans-DCE, at der ses høje relative standardafvigelser. Enkelte af de målte værdier ligger langt under det forventede og i forhold til, hvad de andre laboratorier har påvist. Disse værdier er naturligvis med til at give høje relative standardafvigelser.

B-rørene

For alle tre standardgasser er der udtaget B-rør (på Figur 3.1 er rørene markeret som 1b). Der er således udtaget og analyseret 9 stk. B-rør (tre til hvert laboratorium). Det er dog kun for tre af B-rørene, at der er påvist indhold af klorerede kulbrinter. De prøver, hvor der er påvist et eller flere stoffer fremgår af Tabel 3.4.

Tabel 3.4. Beregnede koncentrationer for B-rørene.

	PCE mg/m ³	TCE mg/m ³	c-DCE mg/m ³	t-DCE mg/m ³	VC mg/m ³
ALS Standardgas 1	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.	0,0021
Højvang Standardgas 2	0,0039	0,0072	i.p.	i.p.	0,0052
Højvang Standardgas 2	0,013	i.p.	i.p.	i.p.	i.p.

i.p.: ikke påvist

3.4 Vurderinger

Det var oprindeligt arbejdsgruppens hypotese, at der ville være mindre variation i resultaterne, og at det dermed var muligt ud fra analyseresultaterne at vise:

- Hvorvidt et højt prøvetagningsflow ville betyde, at specielt vinylchlorid ville blive "strippet" fra kulrørene med lavere koncentrationer til følge og eventuel opsamling på B-rør.
- Om et højt forureningsniveau ville bevirke, at de lettere komponenter specielt vinylchlorid ville blive strippet fra kulrørene.

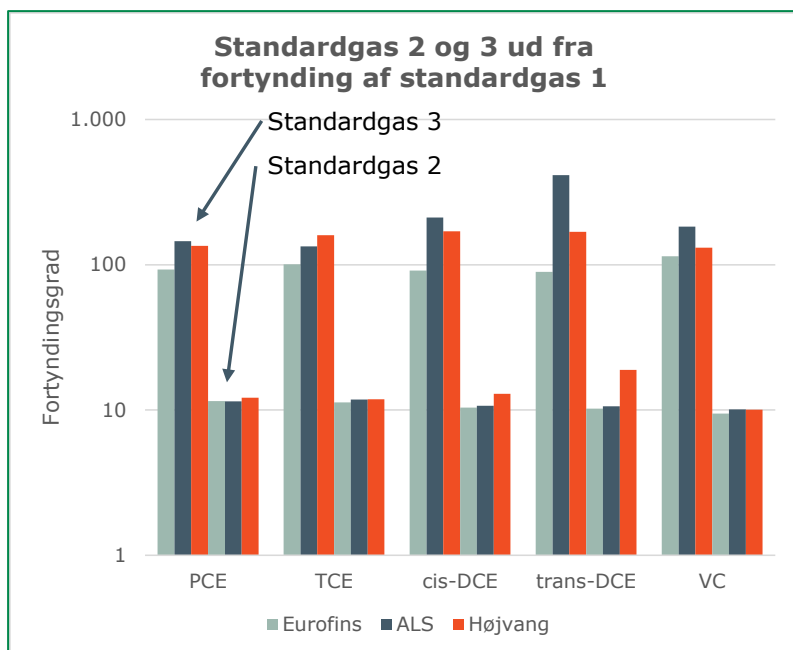
Disse hypoteser vil i de følgende afsnit blive diskuteret, ligesom følgende vil blive diskuteret:

- Kan laboratorierne genfinde de koncentrationer vi forventer ved forskelligt flow og laboratorierne imellem. Er der stoffer, hvor laboratorierne ikke måler rigtigt?

- Er der problemer med detektionsgrænser for nogle af stofferne ved at samle en lille mængde stof op?
- Kan man se, om pumperne har kørt ensartet (er der f.eks. en pumpe, som altid giver højere eller lavere resultater end de andre)?

3.4.1 Har forureningsniveauet betydning for adsorption/desorption af de lette forbindelser?

I Figur 3.4 er fortyndingen af standardgas 2 og standardgas 3 beregnet for hvert stof ved at dividere den beregnede koncentration for standardgas 1 med koncentrationen for henholdsvis standardgas 2 og 3. Som det ses er der, bortset for trans-1,2 DCE, forholdsvis stor overensstemmelse mellem de beregnede fortyndinger for de tre laboratorier.



Figur 3.4. Fortyndinger beregnet ud fra formelen: *Fortynding standardgas 2 = Gennemsnitskoncentration standardgas 1 / Gennemsnitskoncentration standardgas 2.*

For fortyndingen til standardgas 2 ses en tendens til, at fortyndingen er lavere for de mere flygtige stoffer end for de tungere stoffer, således er fortyndingen for VC ca. 9,9 gange mens fortyndingen af PCE er ca. 11,7 gange. Gennemsnittet for alle målinger er 11,02, når der ses bort fra trans-1,2 DCE fra ALS, som afviger væsentligt herfor.

For fortyndingen af standardgas 3 ses ikke samme klare tendens, idet der stort set er samme fortynding for alle stoffer, til gengæld er der større forskel laboratorierne imellem. Fortyndingerne ligger mellem 124 gange for PCE og 158 gange for cis-1,2 DCE. Gennemsnittet for alle målinger (når der ses bort fra trans-1,2 DCE fra ALS) er 137,6 gange.

Vurdering

Det er således arbejdsgruppens vurdering, at forureningsniveauet ikke har væsentlig betydning for adsorption/desorption af de klorerede kulbrinter inden for standardgassernes koncentrationsspænd. Det kan dog ikke afvises, at afstripping vil forekomme, hvis forsøget var foretaget ved et højere forureningsniveau.

3.4.2 Påvirker højt flow koncentrationen af vinylchlorid?

Figur 3.5 til Figur 3.7 viser normaliserede koncentrationer fra de tre laboratorier. Koncentrationerne er divideret med den gennemsnitlige koncentration af det pågældende stof. I figurerne

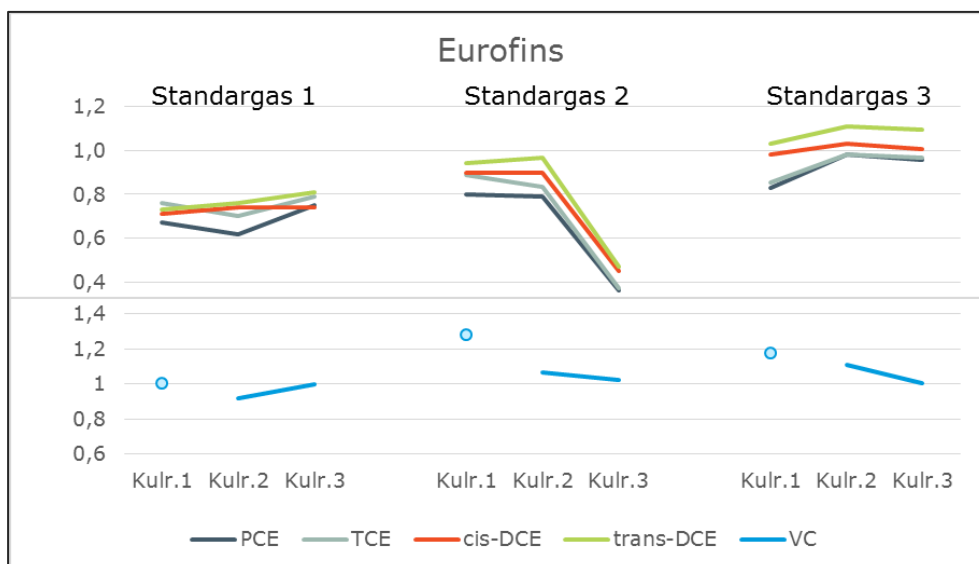
ses koncentrationerne for de 5 klorerede kulbrinter for hver af de tre kulrør. Rør 1 med et flow på 1,0 l/min., rør 2 med 0,5 l/min. og rør 3 med 0,1 l/min.

Hvis VC er påvirket af et højt flow, så vil koncentrationen for rør 1 relativt være lavere end for rør 2 og rør 3.

Eurofins

I analyserne for Eurofins er der ikke anført værdier for VC for de høje luftflow (kulrør 1 med et flow på 1,0 l/min), men en værdi større end en given værdi, hvilket indikerer, at der er gennembrud til kontrollaget. Der er altså tegn på, at der sker afstripping af vinylchlorid ved det høje luftflow.

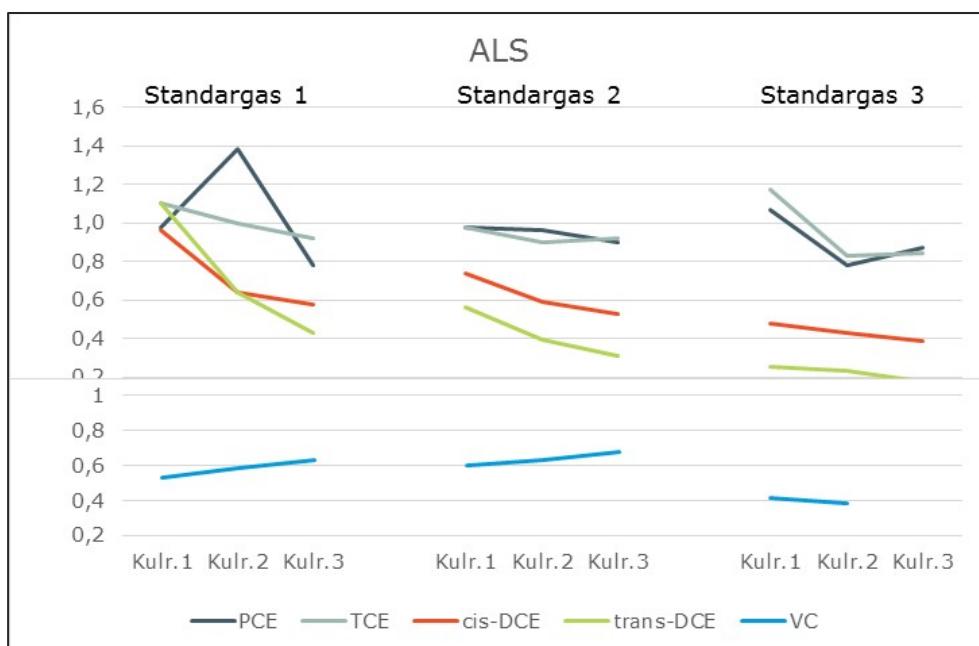
I Figur 3.5 er det den angivne minimumsværdi, der er indsat for kulrør 1 (rørene med det høje luftflow på 1,0 l/min). Selv om der ses gennembrud på rørene og dermed indikation på afstripping fra kulrør 1, så er det for alle tre standardgasser på kulrør 1, at der måles de højeste koncentrationer. For de øvrige stoffer specielt PCE og TCE var det forventet, at der ikke ville være forskel i koncentrationerne mellem kulrør 1, 2 og 3. Alligevel ses en forskel prøverne i mellem, som må tilskrives usikkerhed i prøvetagning eller analyseusikkerhed. Det må forventes at prøvetagnings-/analyseusikkerheden for VC er i samme størrelsesorden som for de øvrige stoffer. På den baggrund anses der ikke at være basis for at vurdere, at koncentrationen af VC for kulrør 1 er signifikant lavere end for kulrør 2 og 3.



Figur 3.5. Normaliserede koncentrationer for kulrør analyseret hos Eurofins. For vinylchlorid er koncentrationerne for kulrør 1 for alle tre standardgasser anført som større end en given værdi angivet med cirklen.

ALS

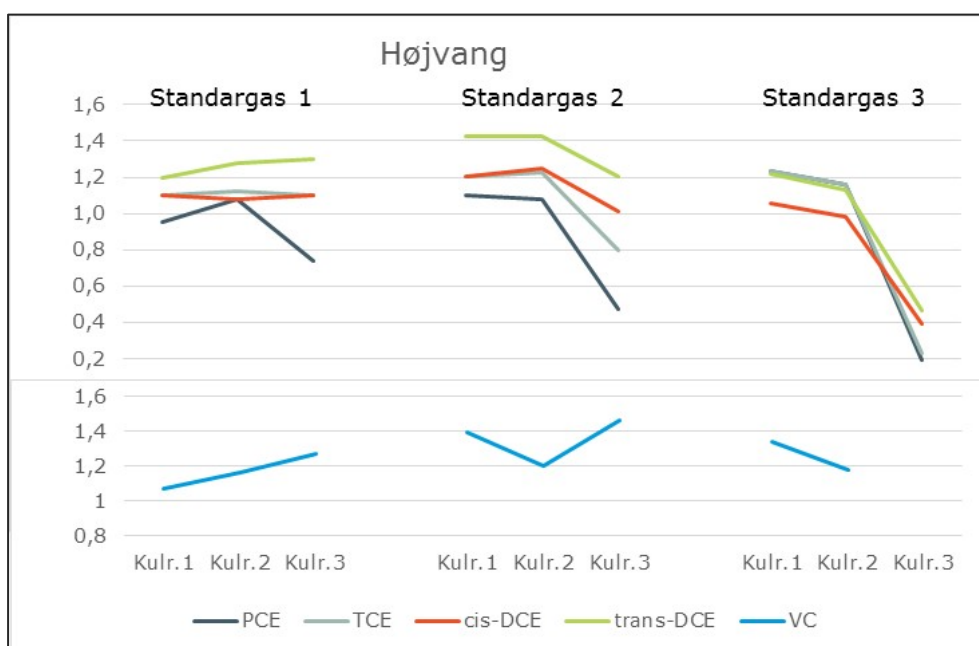
I Figur 3.6 kan det ses, at for både standardgas 1 og standardgas 2 er koncentrationerne for VC relativt stigende ved faldende luftflow i kulrørene. Der ses altså indikation på stripping ved det høje luftflow. Den samme tendens ses ikke for standardgas 3, ligesom tendensen ikke ses for de øvrige stoffer. Også prøverne analyseret af ALS vurderes at have en relativ høj prøvetagnings-/analyseusikkerhed. Trenden for udvikling i koncentrationerne af VC vurderes derfor ikke at være signifikant.



Figur 3.6. Normaliserede koncentrationer for kulrør analyseret hos ALS.

Højvang

I Figur 3.7 er det kun for standardgas 1, at der ses stigende VC-koncentrationer med faldende flow. Som for de to øvrige laboratorier vurderes prøverne analyseret af Højvang at have en relativ høj prøvetagnings-/analyseusikkerhed. Trenden for udvikling i koncentrationerne af VC vurderes derfor ikke at være signifikant.



Figur 3.7. Normaliserede koncentrationer for kulrør analyseret hos Højvang.

B-rørene

Specielt for Dräger-rørene som Eurofins anvender, er der indikation på, at der sker stripning af vinylchlorid fra kulrørene med det høje flow (kulrør 1) idet Eurofins angiver at der er gennembrud for VC på disse rør. For Dräger-rørene indeholder kontrollaget hele 600 mg aktivt kul, hvilket er dobbelt så meget som analyselaget der kun indeholder 300 mg kul. Det kræver derfor en meget kraftig overeksposering af rørene før der også sker stripning fra kontrollaget til B-

røret. Det er derfor ikke overraskende, at der ikke i nogen af B-rørene fra Eurofins hvor der har kunnet påvises stripning fra A-røret (kulrør 1) til B-røret (kulrør 1b).

For SKC- og Orbo-rørene udgør kontrollaget kun 200 mg, eller ca. 50 % af den mængde kul der er i analyselaget. Tilsvarende for disse to rørtyper kræver det en væsentlig overeksponering af rørene, hvis stoffet (i dette tilfælde VC) skulle være desorberet/strippet i så væsentlig grad fra A-røret (kulrør 1), at det ville kunne påvises på B-rørene (kulrør 1b). Som det fremgår af Tabel 3.4, så er der påvist indhold af VC i B-rørene for standardgas 1, men i meget små koncentrationer. På SKC-røret er der også påvist lave koncentrationer af PCE og TCE. Værdierne ligger mellem 1,3 og 7,2 µg/m³. Der er således tale om så små koncentrationer i forhold til standardgas 1 (ca. 100.000 µg/m³ for PCE og TCE og ca. 80 µg/m³ for VC), at det næppe kan ses som koncentrationsfald på kulrør 1.

Vurdering

Samlet vurderes det, at den tendens der ses på kulrørene, i højere grad må tilskrives usikkerheder ved analyserne end en tendens til en stripning af vinylchlorid ved et højt prøvetagningsflow. Specielt på Dräger-rørene er der dog tegn på stripning ved højt pumpeflow (1,0 l/min) idet der ses gennembrud til kontrollaget. For SKC og Orbo rørene er der ikke set tegn på stripning.

Stripningen ville muligvis blive tydeligere, hvis forsøget var foretaget ved et højere pumpeflow. Det har dog været ønsket at prøvetagningen foretages ved de pumpeflow der normalt anvendes ved prøvetagning af poreluft og indeluft (0,1 l/min - 1,0 l/min).

3.4.3 Kan man genfinde forventede koncentrationer?

I Tabel 3.5 er koncentrationerne fra de forskellige laboratorier sammenholdt, idet der for hver standardgas ses på de beregnende luftkoncentrationerne fra kulrør 1, kulrør 2 og kulrør 3, hvor der blev opsamlet henholdsvis 100 l, 50 l og 10 l. For hvert laboratorium er udregnet gennemsnitskoncentrationen, standardafvigelsen og hvor langt den målte koncentration er fra den forventede koncentration i standardgassen.

PCE og TCE

For PCE og TCE genfinder ALS i høj grad de koncentrationer, der forventes at være i standardgasserne, idet gennemsnitskoncentrationerne ligger inden for 10 % af det forventede for alle tre standardgasser. Specielt for PCE i standardgas 1 har ALS en høj standardafvigelse på 30,6 mg/m³ svarende til ca. 30% af de målte koncentrationer, hvilket indikerer, at der er stor forskel på de målte værdier.

For PCE og TCE ligger Eurofins væsentligt lavere end de to andre laboratorier og specielt for standardgas 1 og 2, hvor de påviste koncentrationer ligger på ca. 2/3 af det forventede resultat. Generelt, er standardafvigelsen lavere for Eurofins end for de to øvrige laboratorier, hvilket indikerer, at der er tale om en systematisk afvigelse.

For PCE og TCE genfinder Højvang i høj grad de koncentrationer, der forventes at være i standardgasserne, idet gennemsnitskoncentrationerne ligger inden for 10 % af det forventede for alle tre standardgasser. Højvang har også lave standardafvigelser, undtagen for standardgas 3, hvor kulrør 3 viser væsentligt lavere koncentrationer end de øvrige kulrør, hvilket giver en høj relativ standardafvigelse på op til 72 % af de målte koncentrationer.

DCE

For cis og trans 1,2-DCE har specielt ALS udfordringer med at genfinde de koncentrationer, der forventes at være i standardgasserne. For standardgas 2 og 3 ligger genfindingsprocenten

på mellem 62 og 22 %. Værst ser det ud for trans-1,2 DCE. For standardgas 1 er genfindingsprocenten højere, til gengæld er den relative standardafvigelse på ca. 30 % af de målte koncentrationer, hvilket indikerer, at der er stor forskel på de målte værdier.

For de to øvrige laboratorier er genfindingsprocenten høj og standardafvigelsen lav, dog undtagen for Eurofins ved standardgas 2, hvor den relative standardafvigelse er på ca. 25 %.

VC

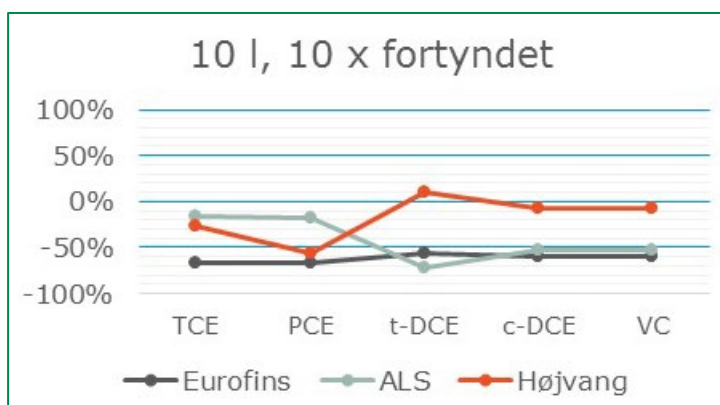
For VC har ALS udfordringer med at genfinde de koncentrationer, der forventes at være i standardgasserne. Generelt, er standardafvigelsen lavere for ALS end for de to øvrige laboratorier, hvilket indikerer, at der er tale om en systematisk afvigelse. For de to øvrige laboratorier er genfindingsprocenten høj og standardafvigelsen forholdsvis lav.

Tabel 3.5. Beregnede luftkoncentrationer ud fra kulrør 1, 2 og 3 med beregnet gennemsnitskoncentration, standardafvigelse og hvor stor en % den beregnede gennemsnitskoncentration udgør af den forventede luftkoncentration i standardgassen.

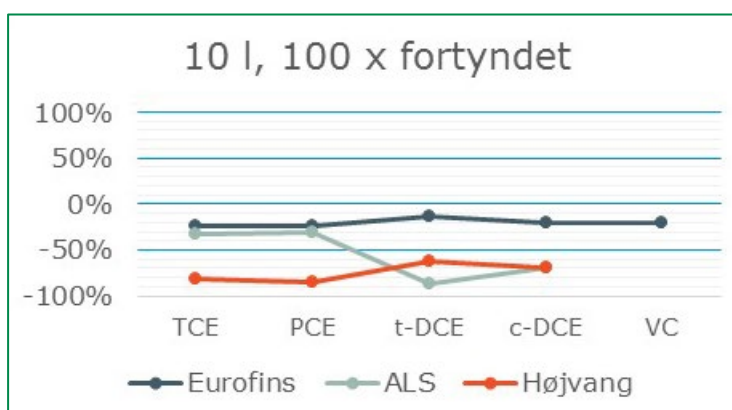
		PCE mg/m³	TCE mg/m³	c-DCE mg/m³	t-DCE mg/m³	VC mg/m³
Standardgas 1	Forventet konc.	100	100	10	10	0,15
Eurofins	Standardafvigelse	6,6	4,58	0,17	0,40	0,0907
	Gennemsnit	68,0	75,0	7,3	7,7	0,144
	% af forventet	68 %	75 %	73 %	77 %	96 %
ALS	Standardafvigelse	30,6	9,02	2,04	3,43	0,0075
	Gennemsnit	104,7	100,7	7,3	7,2	0,087
	% af forventet	105 %	101 %	73 %	72 %	58 %
Højvang	Standardafvigelse	17,2	1,15	0,12	0,53	0,0150
	Gennemsnit	92,3	110,7	10,9	12,6	0,175
	% af forventet	92 %	111 %	109 %	126 %	116 %
Standardgas 2	Forventet konc.	9,1	9,1	0,91	0,91	0,0137
Eurofins	Standardafvigelse	2,28	2,58	0,237	0,254	0,0022
	Gennemsnit	5,93	6,37	0,683	0,723	0,0154
	% af forventet	65 %	70 %	75 %	79 %	112 %
ALS	Standardafvigelse	0,38	0,36	0,097	0,117	0,0005
	Gennemsnit	8,6	8,5	0,56	0,38	0,0087
	% af forventet	95 %	93 %	62 %	42 %	63 %
Højvang	Standardafvigelse	3,23	2,20	0,117	0,115	0,0019
	Gennemsnit	8,0	9,8	1,05	1,23	0,0185
	% af forventet	88 %	108 %	116 %	135 %	135 %
Standardgas 3	Forventet konc.	0,79	0,79	0,079	0,079	0,00119
Eurofins	Standardafvigelse	0,06	0,06	0,002	0,003	0,0001
	Gennemsnit	0,73	0,74	0,080	0,086	0,0013
	% af forventet	92 %	94 %	101 %	108 %	106 %
ALS	Standardafvigelse	0,12	0,15	0,004	0,03	0,0001
	Gennemsnit	0,72	0,75	0,034	0,017	0,00048
	% af forventet	91 %	95 %	43 %	22 %	40 %
Højvang	Standardafvigelse	0,57	0,55	0,035	0,040	0,0004
	Gennemsnit	0,95	0,95	0,081	0,094	0,0015
	% af forventet	120 %	120 %	102 %	118 %	126 %

Eurofins

Overordnet gælder for Eurofins, at de er udfordret på at genfinde de forventede indhold af moderkomponenterne og til dels for cis- og trans-dichlorethylen. Eurofins har generelt lave standardafvigelser der viser, at resultaterne for kulrør 1, 2 og 3 er meget sammenfaldende, hvilket tilsvarende kan ses af Figur 3.5, hvor kurverne er forholdsvis sammenfaldende og forholdsvis vandrette. For Eurofins gælder, at for kulrør 1 ses koncentrationer af VC i kontrollaget, hvorfor koncentrationen er angivet som ">" end en given værdi, der svarer til indholdet i kulrørets analyselaget.



Figur 3.8. Grafen viser de relative afvigelse for de målte koncentrationer i forhold til de forventede koncentrationer. Dette er med standard gas 2 (10 gange fortyndet) ved et pumpeflow på 0,1 l/min i 100 minutter svarende til i alt 10 liter. Yderligere grafer vises i Bilag 3.



Figur 3.9. Grafen viser de relative afvigelse for de målte koncentrationer i forhold til de forventede koncentrationer. Dette er med standard gas 3 (100 gange fortyndet) ved et pumpeflow på 0,1 l/min i 100 minutter svarende til i alt 10 liter. Yderligere grafer vises i Bilag 3.

ALS

For ALS afviger de målte resultater generelt meget fra de forventede koncentrationer af trans-1,2 DCE, cis- 1,2 DCE og VC. ALS kan ikke påvise VC ved et flow på 10 l med en 100 gangs fortynding. ALS afviger næsten ikke ved et flow på 100 l med ufortyndet gas. Ellers afviger ALS ved alle flow og gasfortyndingerne fra de forventede koncentrationer.

Højvang

For Højvang gælder, at de i rimelig grad kan genfinde de forventede koncentrationer ved et flow på 100 l og 50 l, ligegyldigt hvilken gas fortynding der måles på. Men Højvang har store afvigelser ved et flow på 10 l med en gasfortynding på 100, hvor der heller ikke kan påvises VC. Ved den ufortyndede gas og en 10 gangs fortyndet gas er der afvigelse fra den forventede koncentration ved tetra-1,2 DCE.

3.4.4 Ensartethed af pumpningen

Forskellen i analyseresultater, kan enten dels skyldes forskelle i laboratorierne åbning/ekstraktion og analyse af kulrørene eller forskelle under prøvetagningen. Forskelle under prøvetagningen kan enten skyldes, at de enkelte kulrør udsættes for forskellige gaskoncentrationer i prøvetagningsgassen eller, at der opsamles på forskellige luftmængder på grund af forskellig pumpetid eller forskelligt pumpeflow. Den anvendte prøvetagningsopstilling sikrer, at alle kulrør ved en prøvetagning er udsat for den samme prøvetagningsgas. Gassens koncentration

kan variere i løbet af prøvetagningen, men dette vil være ens for alle kulrør. Det er derfor CO-WIs opfattelse, at prøveopstillingen eliminerer denne fejlmulighed.

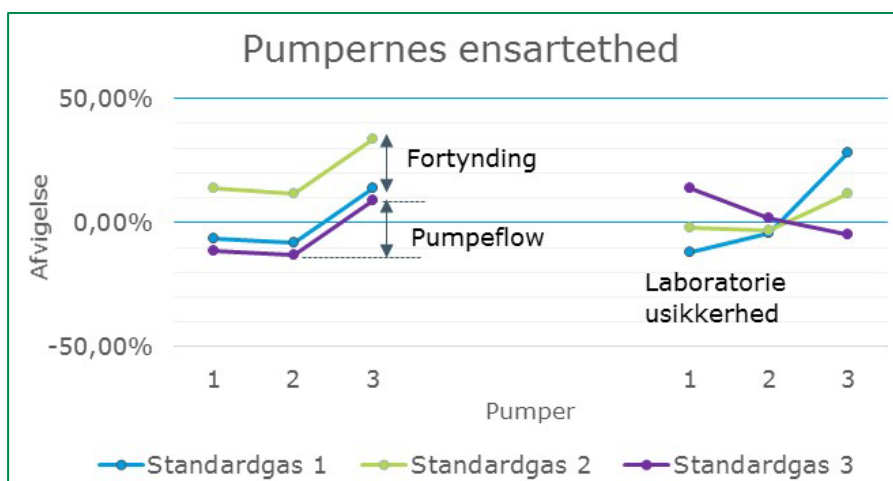
En anden fejlmulighed i forbindelse med prøvetagningen er, hvis en eller flere af pumperne ikke har kørt med det ønskede prøvetagningsflow. I det følgende er resultaterne fra målingerne gennemgået for at belyse om pumperne er medvirkende årsag til de variationer, der ses i resultaterne.

Som det fremgår af Tabel 3.6, så har pumpernes placering været opretholdt under de tre prøvetagninger for hhv. standardgas 1, 2 og 3. Dette betyder, at f.eks. prøven til Eurofins, hvor der er udtaget 50 liter for alle tre standard gasser er udtaget med pumpe 2 Høj.

Tabel 3.6. Tabellen viser hvilke pumper, laboratorier, flow og kulrør der hører sammen. Den anvendte pumpetype har indbygget to af hinanden uafhængige pumper. En til høj ydelse 0,5 og 1,0 l/min, og en til lav ydelse 0,1 l/min.

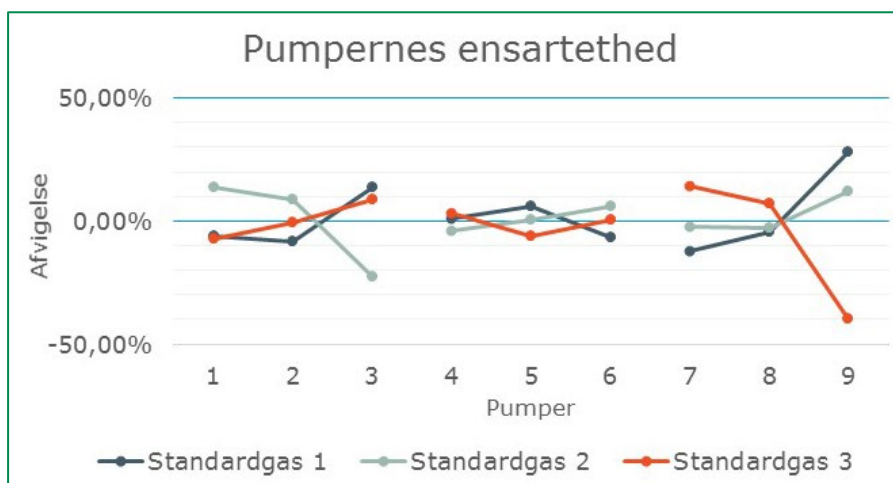
Pumpe	Laboratorium	Flow	Standardgas 1	Standardgas 2	Standardgas 3
1 Høj	Eurofins	100 l	Kulrør 1	Kulrør 1	Kulrør 1
1 Lav	Eurofins	10 l (B-rør)	Kulrør 4	Kulrør 4	Kulrør 4
2 Høj	Eurofins	50 l	Kulrør 2	Kulrør 2	Kulrør 2
2 Lav	Eurofins	10 l	Kulrør 3	Kulrør 3	Kulrør 3
3 Høj	ALS	100 l	Kulrør 1	Kulrør 1	Kulrør 1
3 Lav	ALS	10 l (B-rør)	Kulrør 4	Kulrør 4	Kulrør 4
4 Høj	ALS	50 l	Kulrør 2	Kulrør 2	Kulrør 2
4 Lav	ALS	10 l	Kulrør 3	Kulrør 3	Kulrør 3
5 Høj	Højvang	100 l	Kulrør 1	Kulrør 1	Kulrør 1
5 Lav	Højvang	10 l (B-rør)	Kulrør 4	Kulrør 4	Kulrør 4
6 Høj	Højvang	50 l	Kulrør 2	Kulrør 2	Kulrør 2
6 Lav	Højvang	10 l	Kulrør 3	Kulrør 3	Kulrør 3

Ved at afbilde afvigelsen (den målte koncentration divideret med den forventede koncentration) kan man få en indikation på, om variationerne i de målte resultater skyldes fejl ved fortynding af standardgasserne, fejl i pumpeydelse eller laboratoriefejl. I Figur 3.10 er givet eksempler på de mønstre data ideelt set vil give i forhold til de forskellige fejlkilder (bemærk, at værdierne i Figur 3.10 er fiktive). Hvis kurverne er ens, men parallelforskydet i y-aksens retning, så er det en indikation på, at forskellen skyldes fejl ved fortyndingen. Det bør kontrolleres, at forskellen kan ses for alle analyserede parametre (stoffer). Hvis værdierne for et enkelt målepunkt er forskydet (i Figur 3.10 er det illustreret med pumpe 3) skyldes dette, at pumpen kører med en anden ydelse end den forventede. Hvis der ikke er system i afvigelserne må dette tolkes som, at usikkerheden hovedsageligt skyldes forhold på laboratoriet.



Figur 3.10. Eksempel på, hvorledes data kan tolkes afhængig de konstaterede forskelle i dannede mønstre af data. Bemærk, at data i figuren er fiktive og ikke fra de udførte forsøg.

I Figur 3.11 er resultaterne afbildet efter samme principper som i Figur 3.10. Som det ses, er der ikke nogen entydig parallelforskydning mellem kurverne, og der er tilsyneladende heller ikke nogle pumper der entydigt giver højere eller lavere koncentrationer end for de øvrige pumper. COWI kan naturligvis ikke garantere, at pumperne ikke har kørt forskelligt, men graferne viser ingen indikation på, at pumperne ikke skulle have kørt ensartet. Det kan derfor ikke udelukkes, at afvigelsen ligger i laboratoriernes prøvehåndtering, der medfører de forskellige afvigelser.



Figur 3.11. Graferne viser de enkelte pumper på x-aksen og den procentmæssige afvigelse på y-aksen. Grafernes forløb afhænger af, hvilken standardgas den enkelte pumpe har været udsat for. Se de beregnede pumpe-afvigelser i Bilag 3.

3.5 Konklusion

For Dräger-rørene ses tegn på stripning af VC ved prøvetagning med et høj luftflow (100 liter ved 1,0 l/min) i form af, at stoffet kan måles i kontrollaget. Samme tendens ses ikke for SKC- og Orbo-rør. Dette kan hænge sammen med, at der sandsynligvis er en højere lufthastighed i

Dräger-rørene⁴ end i SKC- og Orbo-rør og at kulmængden i analyselaget i kulrørene er mindre i Dräger-rørene⁵.

Undersøgelsen viser desuden at:

- 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.
- Usikkerhederne på målingerne bevirker muligvis, at de trends der ønskes undersøgt bliver vanskelige at identificere.

For at undersøge om usikkerhederne skyldes prøvetagning ved prøveudtagningen eller laboratoriernes håndtering, blev der udført supplerende målinger. Målingerne omfattede, at der blev udtaget tre prøver til hvert laboratorium. Prøverne blev udtaget som kulrørtype 1 rør (A+B- rør) med standardgas 1. De supplerende målinger er behandlet i kapitel 4.

⁴ Som det fremgår af kapitel 2.1 er Dräger-rør tyndere (indre diameter 5,5 mm) end SKC- og Orbo-rørene (indre diameter 6 mm). Ved et givet luftflow, vil det alt andet lige, give en højere lufthastighed i Dräger-rør.

⁵ I Dräger-rør er der 300 mg aktiv kul i analyselaget mod 400 mg i SKC- og Orbo-rør.

4. Laboratorieforsøg 2 – variationer på prøvetagning og analyser

Formål med forsøg 2

I første del af projektet blev det konstateret, at der er stor forskel på analyseresultaterne laboratorierne imellem, men også stor standardafvigelse i analyserne fra de enkelte laboratorier. Laboratorieforsøg 2 er derfor målrettet mod at undersøge i hvor høj grad dette skyldes forskelle i prøvetagningsflow og opsamlet mængde. Desuden ønskes det belyst, om der er en tidsvariation på laboratoriernes resultater.

Krav til laboratorietest

Den praktiske del af projektet er derfor udformet med henblik på at opnå så stor ensartethed og reproducerbarhed i prøvetagningen som muligt. Prøvetagningen er derfor udført som laboratorieforsøg, og prøvetagningen til hvert laboratorium er udført efter følgende retningslinjer:

1. Alle prøver udtages fra den samme prøvetagningsbeholder med en homogen luftblanding: Prøverne udtages samtidigt og over den samme tidsperiode, således at små tidslige variationer i gassammensætningen i prøvetagningsbeholderen er den samme for alle kulrørsprøver.
2. Luften til prøvetagningsbeholderne kommer fra en standardgas med en kendt forureningskoncentration.
3. Luften udtages trykløst, dvs. at der hverken må være over- eller undertryk, der hvor luften suges fra (prøvetagningsbeholderen).
4. Inden for samme forsøgsrække anvendes kun kulrør fra samme batch.
5. Til prøvetagningen anvendes poreluftpumper med den nyeste pumpeteknologi i form af Ripo's 2. generationspumper.

Forsøgsopstilling

Til forsøg 2 er anvendt samme princip som for forsøgsopstillingen ved forsøg 1. Kulrør 1, 2 og 3 repræsenterer en trippelbestemmelse af prøvetagningen ved fastholdelse af flow på 1 l/min. For at imødekomme retningslinjerne for prøvetagningen er der udformet en forsøgsopstilling som vist i Figur 4.1.

Ad1. For at sikre, at alle kulrørsprøver kan udtages samtidigt fra samme prøvetagningsbeholder, indeholder forsøgsopstillingen en manifold, hvor op til 9 kulrør kan monteres. Kulrørene monteres ved hjælp af klemfittings, så det sikres, at luften under prøvetagningen ikke kommer i kontakt med plast- og gummimateriale.

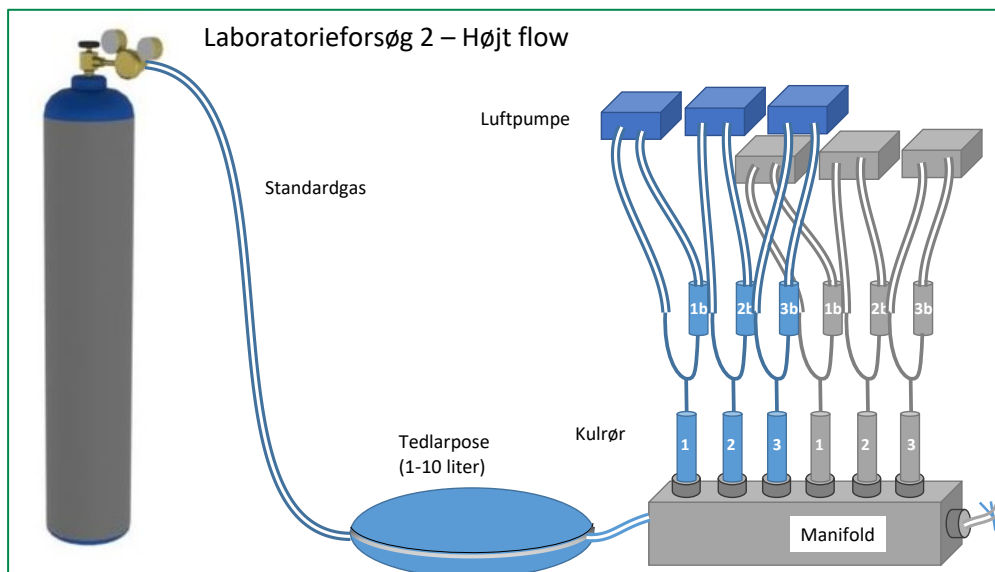
Ad2. Luften til prøvetagningsbeholderne kommer fra en trykflaske med standardgas 1 indeholdende:

- PCE (tetrachlorethylen) 100 mg/m³,
- TCE (trichlorethylen) 100 mg/m³,
- cis-DCE (cis-1,2 dichlorethylen) 10 mg/m³,

- trans-DCE (trans-1,2 dichlorethylen) 10 mg/m³
- VC (vinylchlorid), i teknisk ren kvælstof. 0,15 mg/m³

Ad3. For at sikre, at prøvetagningsbeholderen er trykløs, anvendes en 10 liter stor Tedlar-pose (teflonpose) som prøvetagningsbeholder. Posen fyldes ca. 75 % med standardgas fra trykflasken, hvorefter forsøget startes. Formålet med Tedlar-posen er at virke som buffer, da det er vanskeligt at justere flowet fra trykflasken, så det præcist matcher luftflowet fra pumperne.

For at undgå afsmitning er der anvendt et 6 mm kobberør som slange fra trykflasken til prøvetagningsbeholderen. Fra prøvetagningsbeholderen til manifolden er der anvendt en kort 8 mm teflonslange.



Figur 4.1. Til forsøg 2 er brugt samme princip som for forsøgsopstillingen ved forsøg 1. Kulrør 1, 2, og 3 repræsenterer en trippelbestemmelse af prøvetagningen ved fastholdelse af flow på 1 l/min. Manifolden er afkortet til kun seks tilkoblingsmuligheder. Til hver tilkobling sættes et A-rør og et B-rør. Flowet gennem B-røret er 0,1 l/min, mens flowet gennem A-røret er 1 l/min. For at simplificere opstillingen er der anvendt en pumpe til hvert sæt A- og B-rør.

I forsøg 2 anvendes kun hvad der svarer til kulrør 1 i forsøg 1, dvs. et A-rør og et B-rør i serie, hvor flowet gennem A-røret er 1 l/min og flowet gennem B-røret er 0,1 l/min. Der suges i 100 minutter.

Der blev udtaget 3 gange to rør (A- og B-rør) til hvert laboratorium.

4.1 Udførelsen af laboratorieforsøg

Laboratorieforsøget er gennemført i COWIs laboratorium, d. 12 september 2017.

Indledningsvist blev der foretaget prøvetagning med standardgassen og en prøveopstilling som vist i Figur 4.1 og Foto 4.1. Der er foretaget prøvetagning af to omgange med manifolden med 6 udgange.

Det ideelle for forsøget havde været at udføre forsøget med 9 pumper, således at alle kulrør kunne udtages samtidigt, men COWI havde kun fem pumper til rådighed for forsøget. Det blev derfor besluttet at udføre forsøget af to omgange, først med fem pumper/kulrørsprøver og dernæst med fire.

Første prøvetagning omfattede:

- Prøvetagning med pumpe 1-3, hvor der blev udtaget 3 stk. A-rør og 3 stk. B-rør til Eurofins.
- Prøvetagning med pumpe 4 og 5, hvor der blev udtaget 2 stk. A-rør og 2 stk. B-rør til ALS.
- Den sjette udgang på manifolden var lukket af.

Anden prøvetagning omfattede:

- Prøvetagning med pumpe 1-3, hvor der blev udtaget 3 stk. A-rør og 3 stk. B-rør til Højvang.
- Prøvetagning med pumpe 4, hvor der blev udtaget 1 stk. A-rør og 1 stk. B-rør til ALS.
- De resterende udgange på manifolden var lukket af som vist i Foto 4.1.



Foto 4.1. Opstillingen af kulrørene til anden prøvetagning d. 12. september 2017. Der er til højre opstillet et kulrør direkte tilkoblet manifolden og et B-rør til ALS. Til venstre er der tre kulrør direkte tilkoblet manifolden og tre B-rør til Højvang.

Som ved første forsøg er prøverne til ALS udtaget på SKC-rør, prøverne til Eurofins er udtaget på Dräger type B-rør, og til Højvang er prøverne udtaget på Orbo-rør.

Ud over de 6 kulrørstilslutninger har manifolden en syvende udgang modsat luftindtaget. Denne udgang anvendes til at sikre, at manifolden er fyldt med standardgas. Inden pumperne til kulrørene blev startet, var en pumpe forbundet til det sjette luftudtag. Pumpens luftudtag var trukket uden for bygningen, så der ikke kunne ske krydskontaminering af udstyr og kulrør. Pumpen blev sat til at køre et kort øjeblik, så luften i manifolden blev udskiftet. Herefter blev det syvende luftudtag lukket til og pumperne til kulrørene startet. Inden opstart af pumperne, var de indstillet til det ønskede pumpeflow og den ønskede prøvemængde.

På Foto 4.2 er vist forsøgsopstillingen for anden prøvetagning d. 12. september 2017, hvor kulrørene er forbundet til de respektive pumper med slanger. De fire pumper, der er placeret på bordet, kan hver tilkobles to kulrør, et med lav ydelse og et med høj ydelse. På manifoldens højre side står pumpen til forpumpning. Den venstre side af manifoldens er tilkoblet Tedlar-posen, som er koblet til gassen (i den lyserøde gasflaske).



Foto 4.2. Forsøgsopstilling for standardgassen. Til venstre ses trykflasken med standardgassen og under bordet en 10 liter Tedlar-pose som buffer for trykfri prøveopsamling. På bordet står de nyeste Ripo-pumper (2. generation) til prøvetagningen på kulrør. Til højre under bordet ses pumpen som er forbundet til luftudtagning 7. Luftafkastet er ført uden for bygningen.

4.2 Resultater

De modtagne resultater fra Eurofins, ALS og Højvang er samlet i tabellen i Bilag 5. Resultaterne er modtaget som $\mu\text{g}/\text{rør}$. I Tabel 4.1 er værdierne omregnet til mg/m^3 ud fra den luftmængde der er ledt gennem rørene, og for hvert laboratorium er der udregnet gennemsnitskoncentrationerne for standardgassen.

A-rørene

Som det fremgår i Tabel 4.1 er der forskel på, hvilke koncentrationer laboratorierne opsamler på A-rørene. Der er en tendens til, at variationerne laboratorierne imellem følger stofgrupperne henholdsvis moderprodukterne (PCE og TCE) og nedbrydningsprodukterne (c-1,2 DCE, t-1,2 DCE og VC).

B-rørene

Det er kun Højvang, der har påvist indhold på B-rørene. De påviste indhold er forholdsvis lave, men der er påvist indhold på alle tre rør.

Tabel 4.1. Beregnede koncentrationer sammenholdt med det forventede indhold i standardgassen.

Standardgas 1			PCE mg/m ³	TCE mg/m ³	c-DCE mg/m ³	t-DCE mg/m ³	VC mg/m ³
Forventet koncentration		Pumpe	100	100	10	10	0,15
Eurofins	Gennemsnit		57,7	63,7	7,6	7,8	>0,13
	Standardafv.		4,0	2,7	0,27	0,24	
100 l	Kulrør 1	Pumpe 1	64	68	8	8,2	>0,12
100 l	Kulrør 2	Pumpe 2	56	62	7,4	7,6	>0,13
100 l	Kulrør 3	Pumpe 3	53	61	7,3	7,6	>0,13
ALS	Gennemsnit		95,7	95,7	6,2	6,2	0,091
	Standardafv.		2,7	3,5	0,23	1,38	0,002
100 l	Kulrør 1	Pumpe 4	100	99	6,4	8,2	0,089
100 l	Kulrør 2	Pumpe 5	93	90	6,3	6,1	0,094
100 l	Kulrør 3	Pumpe 4	94	98	5,8	4,3	0,091
Højvang	Gennemsnit		100,7	100,0	10,0	11,3	0,15
	Standardafv.		11,9	7,7	0,04	0,41	0,004
100 l	Kulrør 1	Pumpe 1	90	90	10	11	0,15
100 l	Kulrør 2	Pumpe 2	92	100	10	12	0,14
100 l	Kulrør 3	Pumpe 3	120	110	9,9	11	0,15
Eurofins							
Gennemsnit							
100 l	B-rør 1	Pumpe 1	<0,0010	<0,0010	<0,00040	<0,00040	<0,00040
100 l	B-rør 2	Pumpe 2	<0,0010	<0,0010	<0,00040	<0,00040	<0,00040
100 l	B-rør 3	Pumpe 3	<0,0010	<0,0010	<0,00040	<0,00040	<0,00040
ALS							
Gennemsnit							
100 l	B-rør 1	Pumpe 4	<0,0010	<0,0010	<0,00010	<0,00010	<0,00040
100 l	B-rør 2	Pumpe 5	<0,0010	<0,0010	<0,00010	<0,00010	<0,00040
100 l	B-rør 3	Pumpe 4	<0,0010	<0,0010	<0,00010	<0,00010	<0,00040
Højvang							
Gennemsnit			0,09	0,10			0,0041
100 l	B-rør 1	Pumpe 1	0,23	0,27	0,029	0,035	0,0039
100 l	B-rør 2	Pumpe 2	0,031	0,033	0,0038	0,0041	0,0025
100 l	B-rør 3	Pumpe 3	0,0096	0,0088	<0,0020	<0,0020	0,0060

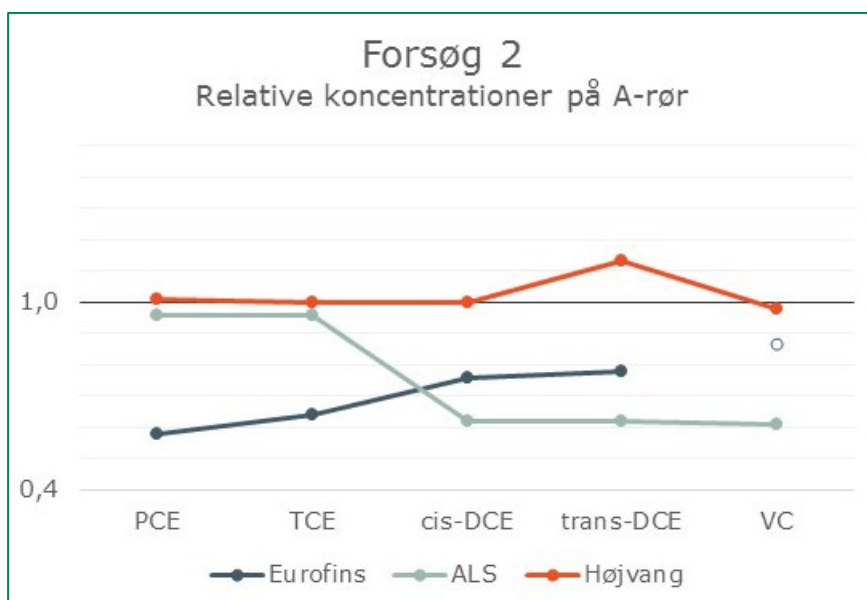
4.3 Vurderinger

Det var oprindeligt arbejdsgruppens forestilling, at der ville være en lille variation i resultaterne, og at det dermed var muligt ud fra analyseresultaterne at vise om:

- Laboratorierne kan genfinde de koncentrationer vi forventer, laboratorierne imellem. Er der stoffer, hvor laboratorierne ikke måler rigtigt?
- Der er en tidlig variation i resultaterne fra laboratorierne?

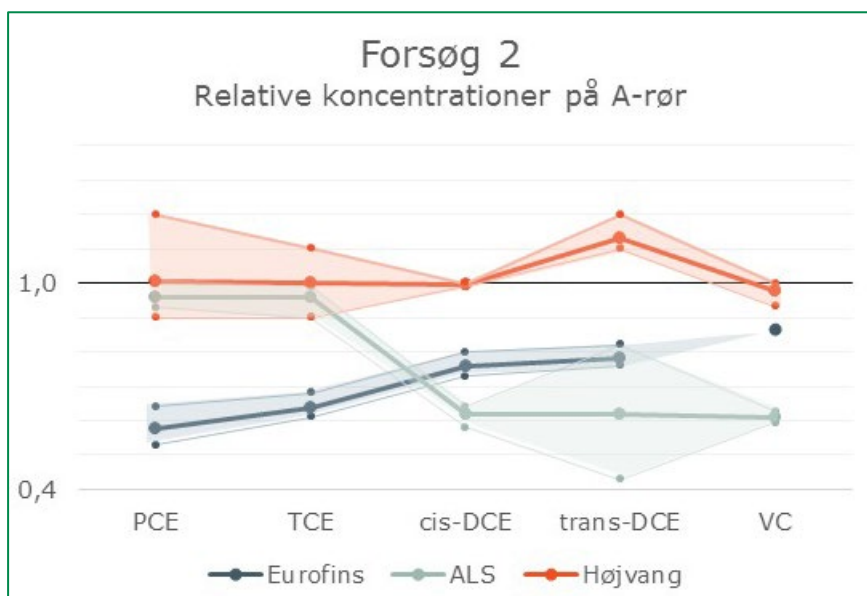
4.3.1 Kan man genfinde forventede koncentrationer?

Resultatet af gennemsnitskoncentrationerne er afbilledet i Figur 4.2, hvor værdierne er normaliseret i forhold til den forventede koncentration i standardgassen. Værdien 1 angiver således, at den målte værdi svarer til den forventede koncentration i standardgassen. Hvis den målte værdi ligger 10 % højere end den forventede værdi svarer dette til 1,1 i figuren.



Figur 4.2. Grafen viser de relative gennemsnit for de tre A-rør (1-3) for henholdsvis ALS, Eurofins og Højvang. Gennemsnittene er normaliserede i forhold til de forventede koncentrationer for de enkelte stoffer.

I Figur 4.3 er der udover gennemsnitskoncentrationerne tilsvarende angivet den højeste og den laveste koncentration for hvert af laboratorierne, for herved at vise laboratoriernes variation.



Figur 4.3. Figuren viser de samme forhold som **Figur 4.2** dog medtager figuren minimum- og maksimumværdien for hvert laboratorium til illustration af variationen for hver enkelt analyse.

Højvang

For Højvang ses, at gennemsnitsværdier stort set svarer til de forventede koncentrationer i standardgassen. For moderprodukterne (PCE og TCE) har Højvang lidt stor variation i resultaterne, næsten 30 % for PCE og 20 % for TCE, mens variationerne for nedbrydningsprodukterne (c-1,2 DCE, t-1,2 DCE og VC) er under 10 %.

ALS

For ALS ses, at gennemsnitsværdier for moderprodukterne stort set svarer til de forventede koncentrationer i standardgassen, mens gennemsnitskoncentrationerne for nedbrydningsprodukterne ligger væsentligt under – ca. 60 % – af de forventede koncentrationer. ALS har generelt en lille variation i resultaterne på under 10 % dog undtaget analysen for t-1,2 DCE, hvor variationen er på mere end 35 %.

Eurofins

For Eurofins ses, at gennemsnitsværdier for moderprodukterne ligger væsentligt under ca. 60 % til 65 % af de forventede koncentrationer. For nedbrydningsprodukterne er gennemsnitskoncentrationerne også under de forventede koncentrationer, ca. 20 % til 25 %. Som ved forsøg 1, kan vinylchlorid ikke kvantificeres idet der er konstateret vinylchlorid i kontrollaget. Koncentrationen er angivet til at være større end ca. 87 % af den forventede værdi, det vil sige at forskellen sandsynligvis er mindre end 13 %. Eurofins har generelt en lille variation i resultaterne på under 10 %.

4.3.2 Koncentrationer på B-rør

Hvis der sker stripning af et stof fra A-rørets analyselag, vil stoffet blive fanget og påvist på rørets kontrollag. Kun hvis der sker en signifikant stripning eller overeksponering af røret, vil der tilsvarende ske stripning fra kontrollaget, hvorved stoffet vil kunne påvises på B-røret. Hvis der ikke sker stripning fra kontrollaget, vil stoffet ikke kunne påvises på B-røret.

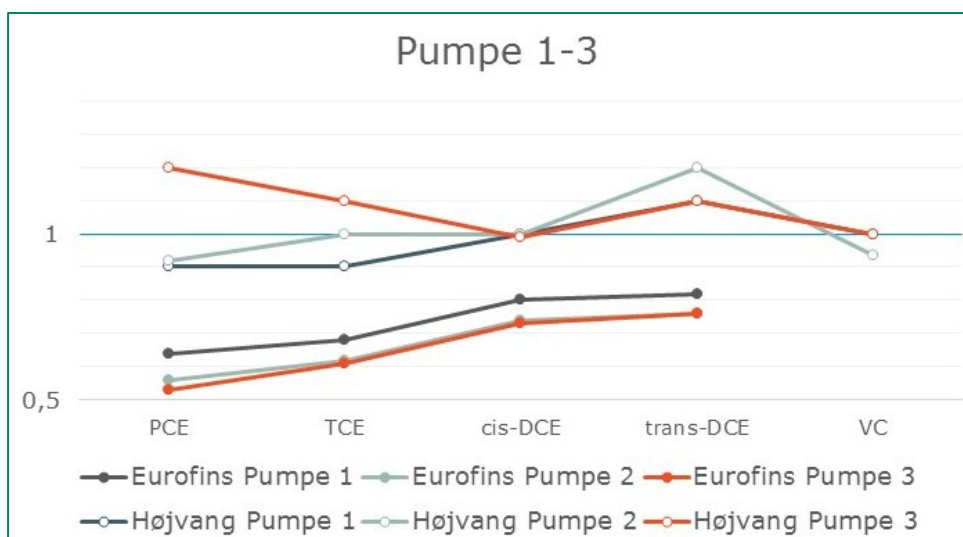
For Dräger-rørene er der som nævnt påvist VC på kontrollaget, men ingen af de andre stoffer er påvist. For SKC- og Orbo-rørene er der ikke påvist stoffer i kontrollaget. På B-rørene var det derfor kun forventet, at der eventuelt kunne påvises indhold af klorerede kulbrinter på analyserne fra Eurofins.

Som det fremgår af Tabel 4.1, kan der ikke påvises indhold på B-rørene, hverken på prøverne til Eurofins eller ALS.

For Højvang er der påvist indhold af alle fem klorerede kulbrinter, men i meget små koncentrationer jf. Tabel 4.1. B-rørene indeholder mindre end 0,3 ‰ af indholdet på A-rørene. Der er således tale om så små mængder, at såfremt de repræsenterer stripning/desorption fra A-røret, så kan det ikke ses på analyseværdierne af A-rørene. Der kan også være tale om baggrunds-koncentrationer der er bundet til rørene. Da der ikke er udtaget blindprøver kan dette ikke afvises.

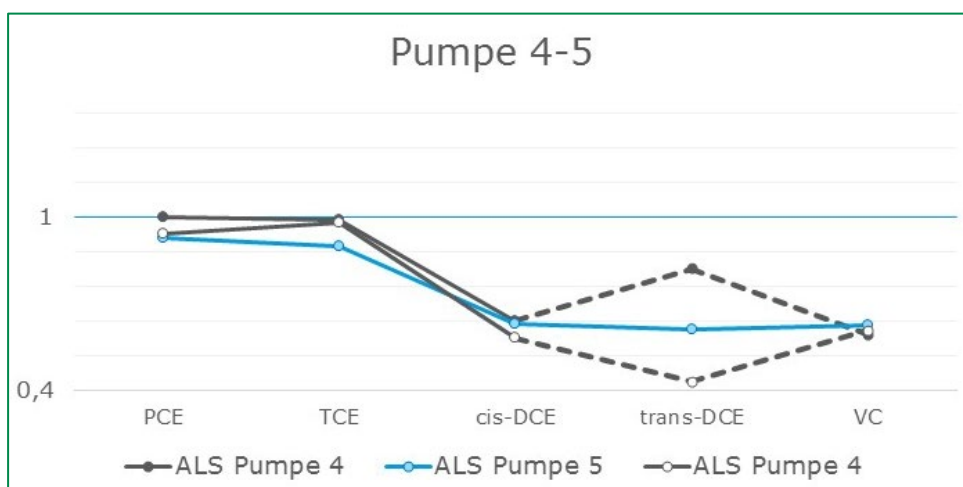
4.3.3 Påvirker prøvetagningen resultatet?

I Figur 4.4 er vist de relative koncentrationer som funktion af den pumpe prøverne er udtaget med. Hvis variationerne skyldes prøvetagningen, vil dette ses som en forskydning af kurverne i y-aksens retning. Af Figur 4.4 ses for prøverne analyseret på Eurofins, at forskellen på analyseresultaterne for de forskellige stoffer er forskudt med den samme faktor. Det ses, at analyseresultaterne for kulrøret der er prøvetaget med pumpe 1, er ca. 10 % højere end resultaterne fra kulrørene der er prøvetaget med de to andre pumper, hvilket kan indikere en forskel i pumpeydelsen. Det samme billede ses ikke for de kulrør, der er analyseret af Højvang. Prøverne fra Højvang er ikke parallelforskuet, og prøverne fra kulrøret der er prøvetaget med pumpe 1, har generelt det laveste indhold. Prøverne fra Højvang viser således ingen tegn på forskel i pumpeydelse.



Figur 4.4. Relative koncentrationer afbildet i forhold til den pumpe der er anvendt ved prøvetagningen.

Hvis der ses bort fra analyseresultatet af trans-1,2 DCE, som ALS tilsyneladende har udfordringer med at kvantificere, så kan det ses, at kurverne for tre målinger stort set er parallelforskydte. Det kan dog ses, at der er lige så stor forskel på resultaterne for de to kulrør der er udtaget med pumpe 4, og det kulrør der er udtaget med pumpe 5. Der er således ingen signifikant forskel på resultaterne af kulrørene udtaget med pumpe 5 frem for pumpe 4 som illustreret i Figur 4.5.



Figur 4.5. Relative koncentrationer afbildet i forhold til den pumpe der er anvendt ved prøvetagningen.

Sammenfattende kan det konkluderes, at der ikke kan ses en signifikant forskel på resultaterne i forhold til hvilken pumpe, der er anvendt til prøvetagningen.

4.3.4 Tidspåvirkning

For at undersøge om der er en tidslig variation i resultaterne fra laboratorierne, er der foretaget en sammenligning af resultaterne fra de første forsøg for kulrøret med standardgas 1, med de tre kulrør fra det andet forsøg, som har kørt med samme ufortyndede gas. Tidslige variation kan for eksempel skyldes, at apparaternes følsomhed kan variere fra dag til dag, eller at der er små variationer i prøvehåndteringen.

I Figur 4.6 er illustreret forskellene på resultaterne af målingerne for forsøg 2 og for den del af forsøg 1, hvor standardgas 1 har været anvendt. Som beskrevet, har hvert laboratorium i forsøg 2 analyseret tre kulrør udtaget med 1,0 liter/min og et samlet volumen på 100 liter. Fra forsøg 1 er der analyseret tre kulrør (kulrør 1, kulrør 2 og kulrør 3). Kulrør 1 blev udtaget ved 1,0 liter/min og et volumen på 100 liter, kulrør 2 blev udtaget ved 0,5 liter/min og et volumen på 50 liter og kulrør 3 blev udtaget ved 0,1 liter/min og et volumen på 10 liter.

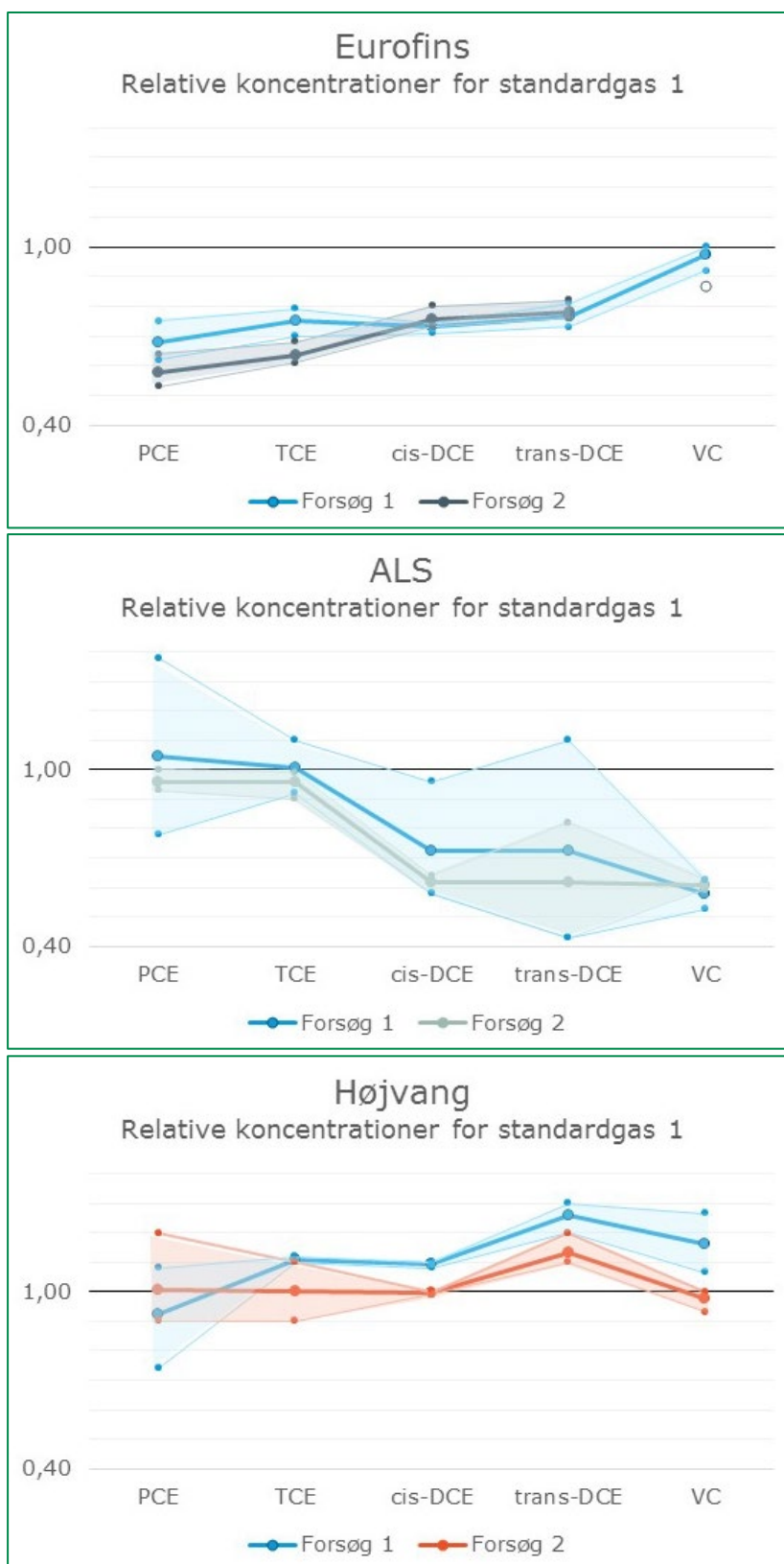
Som det fremgår af Figur 4.6, er der for alle tre laboratorier generelt en forskel på de beregnede gennemsnitskoncentrationer på 10 % mellem forsøg 1 og forsøg 2. Prøveantallet og variationen på analyserne er dog for lille til at det kan vurderes, om der reelt er tale om en forskel, eller om der er tale om statistisk tilfældighed.

Både for Eurofins og Højvang ses der stort set samme gennemsnitsværdier og varians, hvilket viser, at der kun er lille eller ingen forskel på forsøg 2, hvor alle tre prøver er udtaget ved et flow på 1 l/min, og forsøg 1, hvor prøverne udtages ved forskelligt flow. For Højvang ses en svag tendens til parallelforskydning, som kunne indikere en tidslig variation.

4.4 Konklusion

På baggrund af forsøg 2 kan følgende sammenfattes:

- På prøverne fra Eurofins er der angivet gennembrud til kontrollaget, ved et prøvetagningsflow på 1 l/min. VC har ikke kunnet genfindes på B-røret, hvorfor det vurderes, at alt VC bliver fanget i kontrollaget. Prøverne fra ALS og Højvang viser ikke tegn på, at vinylchlorid strippes fra prøven i nævneværdig grad ved et flow på 1 l/min. De forsøg Højvang refererer til viser den samme tendens jf. Tabel 2.2.
- Der er stor forskel på, hvilke koncentrationer de tre laboratorier finder, specielt ligger Eurofins lavt for PCE og TCE men også for nedbrydningsprodukterne. Højvang ligger tættest på de forventede koncentrationer.
- ALS har meget svært ved at kvantificere trans-1,2 DCE med ekstrem høj spredning på analyseværdierne til følge.
- Eurofins har en meget lille spredning på resultaterne, mens de to øvrige laboratorier har stor spredning på specielt PCE og TCE og mindre spredning på nedbrydningsprodukterne. Det er COWIs vurdering, at spredningen skyldes laboratoriernes håndtering og analyse af prøverne og ikke prøvetagningsproceduren.



Figur 4.6. Sammenstilling af målinger udført med standardgas 1 ved forsøg 1 med kulrør type 1 (100 L), 2 (50 L) og 3 (10 L) med forsøg 2, hvor alle tre kulrør er type 1 (100 L).

Fase 3

Supplerende målinger

5. Laboratorieforsøg 3 – forsøg med forskellig luftfugtighed

Resultaterne af de første to forsøg er forelagt de tre laboratorier, med henblik på at få deres vurdering af forsøgene. Laboratorierne havde kun få indsigelser/kommentarer til rapporten. Kommentarerne kan sammenfattes til følgende:

- Det er vigtigt at sikre og dokumentere reproducerbarheden og homogeniteten af prøvetagningen.
- Konklusionerne om at vinylchlorid kan udtages ved med højt flow (1,0 l/min) stemmer ikke overens med standarder og guidelines for prøvetagning på kulrør.
- Desuden påpeger Eurofins, at det kan være et problem, at standardgassen er tør og dermed ikke svarer til f.eks. poreluft som ofte har et højt vandindhold

Formål med forsøg 3

Forsøgene i fase 2 er gennemført med syntetisk luft fra trykflasker, hvor luften er meget tør (relativt vandindhold $<1\%$). Som det fremgår af Figur 2.3 viser litteraturen, at kullenes adsorptionskapacitet falder ved stigende vandindhold i luften. I Figur 2.3 ses at gennembrudstiden falder til mindre end 1/3 når den relative fugtighed på stiger fra 0% til 50%. Over 50% har ændringerne i vandindholdet kun en lille betydning. Det relative vandindhold i poreluft under prøvetagningen afhænger af temperaturen ved kulrøret men forventes at være $>80\%$.

Formålet med forsøg 3 er derfor at gentage forsøget, men denne gang hvor standardgassen har en høj fugtighed for derved eventuelt at kunne skabe et mere realistisk forsøgsopsætning.

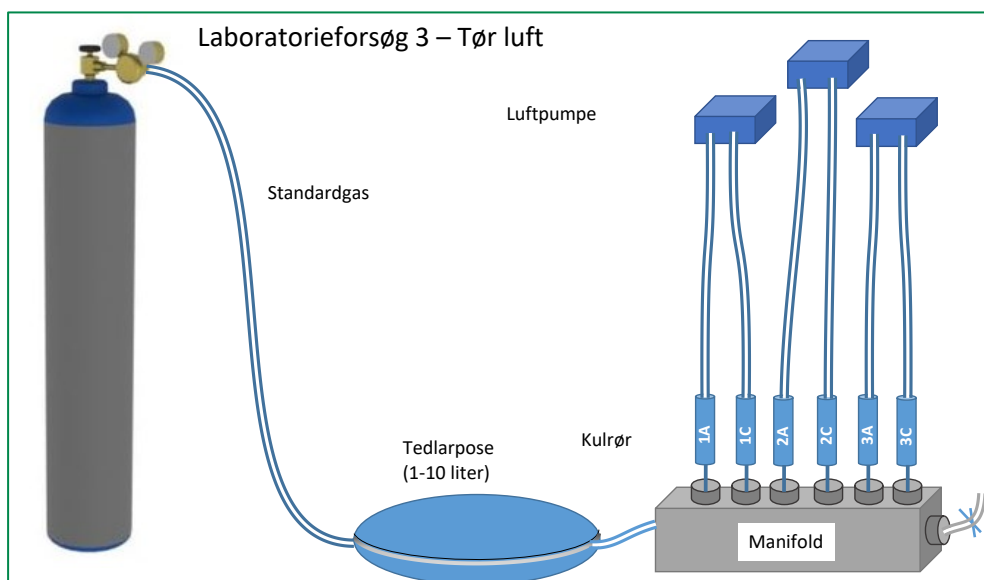
Krav til laboratorietest

Den praktiske del af projektet er derfor udformet med henblik på at bibeholde den høje grad af ensartethed og reproducerbarhed i prøvetagningen som muligt. Prøvetagningen er derfor udført som laboratorieforsøg, hvor hovedprincipperne i prøvetagningen fra forsøg 1 og 2 er bibeholdt. Det er valgt kun at fremsende prøver til et laboratorium, for herved at minimere antallet af prøver som skal håndteres. Prøvetagningen er udført efter følgende retningslinjer:

1. Alle prøver udtages fra den samme prøvetagningsbeholder, med en homogen luftblanding: Prøverne udtages samtidigt og over den samme tidsperiode, således at små tidslige variationer i gassammensætningen i prøvetagningsbeholderen er den samme for alle kulrørprøver.
2. Luften til prøvetagningsbeholderne kommer fra samme standardgas som i fase 2 (ved forsøg 1 og 2) med kendte forureningskoncentrationer.
3. Luften udtages trykløst, dvs. at der hverken må være over- eller undertryk der hvor luften suges fra (prøvetagningsbeholderen).
4. Inden for samme forsøgsrække anvendes kun kulrør fra samme batch.
5. Til prøvetagningen anvendes poreluftpumper med den nyeste pumpe-teknologi i form af Ripo's 2. generationspumper.

Forsøgsopstilling

Indledningsvist er der udført en prøvetagning med tør standardgas med en forsøgsopstilling i lighed med den der er udført i fase 2 se Figur 5.1. Prøvetagningen er gennemført med en manifold, hvor der kan monteres 6 kulrør ved hjælp af klemfittings så det sikres, at luften ikke kommer i kontakt med plast- og gummimateriale. Der er udtaget tre kulrør (1A-3A) med 100 liter luft med et flow på 1,0 l/min og tre kulrør (1C-3C) med 10 liter luft med et flow på 0,1 l/min. Forsøgsopstillingen er illustreret i Figur 7.1. Der anvendes samme standardgas som i fase 2. Formålet med prøvetagningen med den tørre gas er at sikre, at den tørre standardgas og den fugtige standardgas er sammenlignelige, idet der kan være sket en tidsmæssig ændring af standardgassen siden fase 2 blev udført.



Figur 5.1. Forsøgsopstilling til forsøg 3 med tør standardgas. På A-rørene er udtaget 100 liter luft med et flow på 1,0 l/min, mens der på C-rørene er udtaget 10 liter luft med et flow på 0,1 l/min.

Prøvetagningen med den fugtige standardgas er foretaget ved at lede gassen gennem et forlag, hvor gassen bobles gennem en flaske med vand.

For at sikre en god kontakt mellem luft og vand blev der indledningsvist udført forsøg, hvor tør luft blev ledt gennem forlaget med et luftflow på ca. 6,5 l/min ved anvendelse af forskellige forsøgsopstillinger. Forsøgene viste at den højeste luftfugtighed blev opnået ved anvendelse af akvariesten til at fordele luften. Ved forsøget blev der opnået en luftfugtighed i luften på mere end 85 %. Ved de efterfølgende prøvetagninger med fugtig standardgas blev det derfor valgt at anvende akvariesten i gennemboblingsflasken.

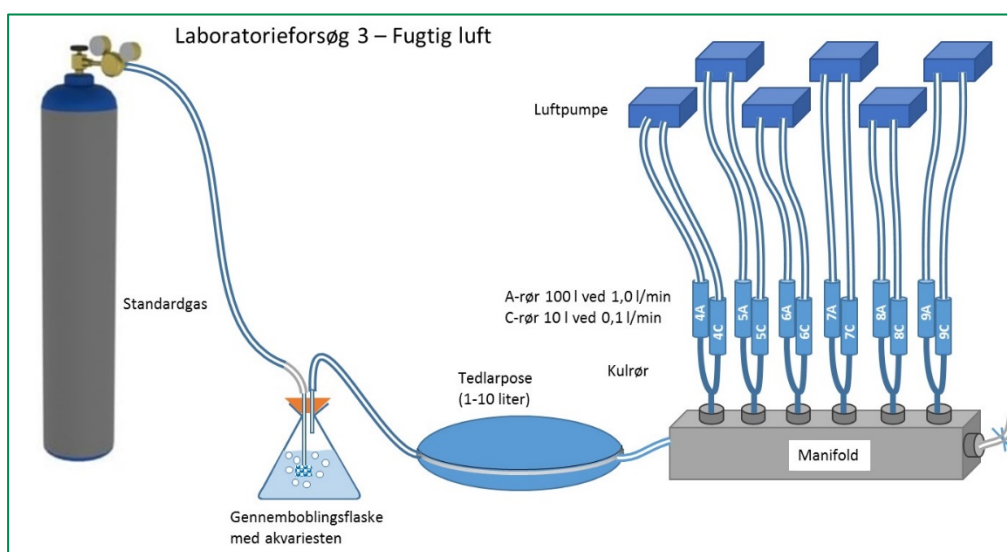
Prøvetagningen med fugtig luft, er udført med en forsøgsopstilling som vist i Figur 5.2, med anvendelse af manifold og y-rør, så der kan udtages 12 kulrør samtidig. Som ved forsøget med den tørre standardgas, anvendes klemfittings så det sikres, at luften ikke kommer i kontakt med plast- og gummimateriale. Kulrørene udtages som 6 stk. A-rør (4A-9A), hvor der udtages 100 liter luft med et luftflow på 1,0 l/min. og 6 stk. C-rør (4C-9C), hvor der udtages 10 liter luft med et luftflow på 0,1 l/min.

Der anvendes samme standardgas som ved prøvetagningen med den tørre luft. Standardgas 1 kommer fra en trykflaske og har følgende sammensætning i teknisk ren kvælstof:

- PCE (tetrachlorethylen) 100 mg/m³
- TCE (trichlorethylen) 100 mg/m³
- cis-DCE (cis-1,2 dichlorethylen) 10 mg/m³
- trans-DCE (trans-1,2 dichlorethylen) 10 mg/m³
- VC (vinylchlorid) 0,15 mg/m³

Som vist i Figur 5.2 bobles gassen fra trykflasken gennem et forlag, så gassens vandindhold kan øges, herefter ledes gassen til en 10 liter stor Tedlar-pose (teflonpose) der virker som prøvetagningsbeholder. Formålet med Tedlar-posen er at virke som buffer, da det er vanskeligt at justere flowet fra tryk-flasken, så det præcist matcher luftflowet fra pumperne.

Når standardgassen bobles gennem forlaget, vil en del af stofferne i standardgassen opløses i vandet, hvorved indholdet i standardgassen reduceres. For at undgå dette, indledes forsøget ved, at der ledes gas igennem forlaget i ca. 30 minutter, idet der samtidigt suges fra den 7. udgang på manifolden. Efter 30 minutter lukkes den 7. udgang på manifolden og pumperne til de 12 kulrør startes, hvorefter de kører i 100 minutter.



Figur 5.2. Forsøgsopstilling til forsøg 3 med fugtig standardgas. Der er anvendt samme manifold som til forsøg 2 med seks tilkoblingsmuligheder. Til hver tilkobling sættes et A- og et C rør. Flowet gennem C-røret er 0,1 l/min, mens flowet gennem A-røret er 1 l/min. For at simplificere opstillingen er der anvendt en pumpe til hvert sæt af A og C-rør.

5.1 Udførelse af laboratorieforsøg

Laboratorieforsøget er gennemført i COWIs laboratorium d. 6. februar 2018.

Indledningsvist blev der foretaget prøvetagning med tør standardgas, dvs. uden gennembobling i forlag, idet der blev anvendt en prøveopstilling som vist i Figur 5.1.

Første prøvetagning omfattede:

- Gennemskyldning af Tedlar-pose og manifold ved at tilslutte en pumpe til den 7. udgang på manifolden. Pumpens luftudtag var trukket uden for bygningen, så der ikke kunne ske krydskontaminering af udstyr og kulrør. Pumpen blev sat til at køre i 10 minutter. Herefter blev den 7. luftudtag lukket til og prøvetagningen på kulrørene kunne startes.
- Prøvetagning med pumpe 1-3, hvor der blev udtaget 3 stk. A-rør (1A-3A) ved 1,0 l/min. og 3 stk. C-rør (1C-3C) ved 0,1 l/min. Der blev pumpet i 100 minutter. Prøverne blev udtaget på

Dräger type B-rør og sendt til Eurofins. Inden opstart af pumperne, var de indstillet til det ønskede pumpeflow og den ønskede prøvemængde.

Herefter blev der foretaget prøvetagning med fugtig standardgas, dvs. at gassen gennembobles gennem et forlag, idet der blev anvendt en prøveopstilling som vist i Figur 5.2.

Anden prøvetagning omfattede:

- Gennemskyldning af forlag, Tedlar-pose og manifold ved at der blev suget fra den 7. udgang på manifolden. Pumpens luftafkast var med en slange trukket uden for bygningen, så der ikke kunne ske krydskontaminering af udstyr og kulrør. Pumpen blev sat til at køre i 30 minutter. Herefter blev det 7. luftudtag lukket til og prøvetagningen på kulrørene kunne startes.
- Prøvetagning med pumpe 1-3, hvor der blev udtaget 6 stk. A-rør (4A-9A) ved 1,0 l/min. og 6 stk. C-rør (4C-9C) ved 0,1 l/min. Der blev pumpet i 100 minutter. Prøverne blev udtaget på Dräger type B-rør og sendt til Eurofins. Inden opstart af pumperne var de indstillet til det ønskede pumpeflow og den ønskede prøvemængde.

5.2 Resultater

Resultaterne er modtaget som µg/rør. I Tabel 5.1 er værdierne omregnet til mg/m³ ud fra den luftmængde der er ledt gennem rørene. Der er udregnet gennemsnitskoncentrationer for henholdsvis den tørre gas og den fugtige gas fordelt på A- og C-rør.

1,0 l/min (100 liter)

Som det fremgår af Tabel 5.1, så ses der for rørene med den høje flowhastighed og den tørre luft, at der for en enkelt prøve ses indhold af VC i kulrørets kontrollag, i lighed med hvad der er fundet ved forsøg 1 og 2. For prøverne af den fugtige gas, ses der indhold af alle tre nedbrydningsprodukter (DCE'erne og VC) i kulrørenes kontrollag. Desuden ses det, at indholdet af VC i analyselaget er væsentligt lavere end for prøverne med den tørre luft.

0,1 l/min (10 liter)

For prøverne med den lave flowhastighed er der ikke målt indhold af klorerede kulbrinter i kulrørenes kontrollag, hverken for den tørre eller den fugtige standardgas.

Tabel 5.1. Beregnede koncentrationer sammenholdt med det forventede indhold i standardgassen.

Standardgas 1			PCE mg/m ³	TCE mg/m ³	c-DCE mg/m ³	t-DCE mg/m ³	VC mg/m ³
Forventet koncentration		Pumpe	100	100	10	10	0,15
Tør gas	<i>Gennemsnit</i>		76,0	79,7	7,9	8,4	0,160
100 l	Kulrør 1A	Pumpe 1H	76,0	78,0	8,1	8,6	0,160
100 l	Kulrør 2A	Pumpe 2H	75,0	78,8	7,5	7,7	0,160
100 l	Kulrør 3A	Pumpe 3H	77,0	83,0	8,1	8,9	>0,150
Fugtig gas	<i>Gennemsnit</i>		88,2	90,0	>8,0	>8,1	>0,055
100 l	Kulrør 4A	Pumpe 1H	86,0	88,0	>7,8	>8,0	>0,060
100 l	Kulrør 5A	Pumpe 2H	84,0	83,0	>8,0	>8,2	>0,068
100 l	Kulrør 6A	Pumpe 3H	89,0	93,0	<7,9	>8,2	>0,059
100 l	Kulrør 7A	Pumpe 4H	85,0	83,0	>8,0	>8,2	>0,050
100 l	Kulrør 8A	Pumpe 5H	96,0	100,0	>8,1	>8,2	>0,050
100 l	Kulrør 9A	Pumpe 6H	89,0	93,0	>7,9	>8,0	>0,042
Tør gas	<i>Gennemsnit</i>		85,0	84,0	9,0	9,8	0,127
10 l	Kulrør 1C	Pumpe 1L	91,0	86,0	10,0	11,0	0,140
10 l	Kulrør 2C	Pumpe 2L	85,0	86,0	8,6	9,4	0,130
10 l	Kulrør 3C	Pumpe 3L	79,0	80,0	8,5	8,9	0,110
Fugtig gas	<i>Gennemsnit</i>		86,7	85,0	9,1	9,5	0,130
10 l	Kulrør 4C	Pumpe 1L	81,0	77,0	9,3	10,0	0,140
10 l	Kulrør 5C	Pumpe 2L	83,0	79,0	9,4	10,0	0,120
10 l	Kulrør 6C	Pumpe 3L	93,0	90,0	9,0	9,3	0,130
10 l	Kulrør 7C	Pumpe 4L	87,0	88,0	9,5	10,0	0,140
10 l	Kulrør 8C	Pumpe 5L	89,0	91,0	9,4	9,5	0,140
10 l	Kulrør 9C	Pumpe 6L	87,0	85,0	8,0	8,2	0,110

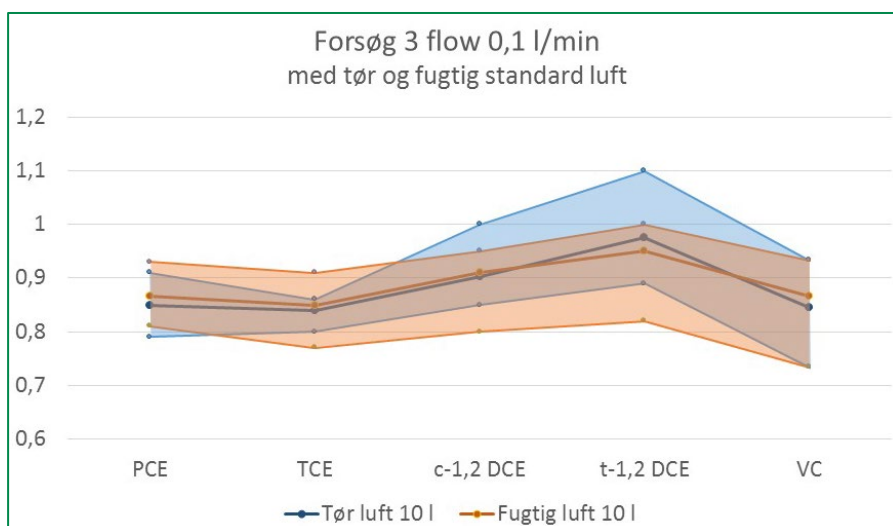
5.3 Vurderinger

Luftfugtighed

Det har ikke været muligt at måle fugtigheden i standardgassen, da fugtigheden først kan måles efter at luften har passeret gennem kulrørene. Ud fra de indledende forsøg må det forventes, at den relative luftfugtighed i fugtig standardgas er mellem 85 og 90 %.

0,1 l/min (10 liter)

For prøverne med den lave flowhastighed, er der stort sammenfald mellem de prøver der er udtaget med den tørre standardgas, og dem der er udtaget med den fugtige standardgas. Dette er illustreret i Figur 5.3.

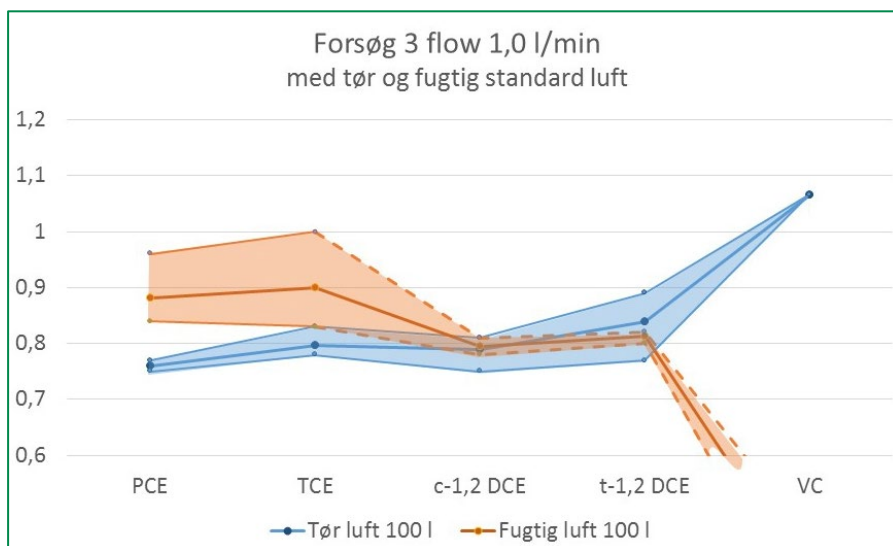


Figur 5.3. Relative koncentrationer afbildet for henholdsvis den tørre (blå) standardgas og den fugtigt (orange) standardluft, for kulrør udtaget med lavt flow (10 liter ved 0,1 l/min). Figuren afbilder minimum, maksimum og gennemsnit for hvert stof.

1,0 l/min (100 liter)

For prøverne med den høje flowhastighed er der større forskelle på resultatet mellem de prøver der er udtaget med den tørre standardgas, og dem der er udtaget med den fugtige standardgas. Dette er illustreret i Figur 5.4.

For PCE og TCE ses det, at der måles højere koncentrationer i prøverne fra den fugtige standardgas. Hvis der sammenlignes med de målte koncentrationer ved den lave flowhastighed, så er det koncentrationerne i prøverne fra den fugtige standardgas, der ligger tættest på koncentrationerne fra den lave hastighed.



Figur 5.4. Relative koncentrationer afbildet for henholdsvis den tørre (blå) standardgas og den fugtigt (orange) standardluft, for kulrør udtaget med lavt flow (100 liter ved 1,0 l/min). Figuren afbilder minimum, maksimum og gennemsnit for hvert stof.

1,2 DCE'erne kan påvises i kontrollaget for alle kulrørprøver fra den fugtige gas. Hvor stor en andel der er strippet fra analyselaget til kontrollaget vides ikke, idet koncentrationerne fra prøverne fra den fugtige standardgas er på niveau med koncentrationen i prøverne fra den tørre standardgas.

VC kan påvises i kontrollaget for alle kulrørprøver fra den fugtige gas, og en enkelt fra den tørre gas. Koncentrationerne fra prøverne fra den tørre standardgas er på niveau med de koncentrationer der måles ved den lave flowhastighed, mens koncentrationen i prøverne fra den fugtige standardgas er på mellem halvdelen og en tredjedel af koncentrationen i den tørre prøve. Det er således en væsentlig del af VC der strippes fra kulrøret.

5.4 Konklusion

Forsøg 3 viser, at:

- Luftfugtigheden har ingen betydning for de målte koncentrationer for kulrørene med det lave flow (0,1 l/min) og den lille opsamlingsmængde (10 l). Der er ikke signifikant forskel på de koncentrationer der måles for den tørre og den fugtige standardgas.
- Luftfugtigheden i luften har stor betydning for de målte koncentrationer ved det høje luftflow (1,0 l/min) og store opsamlingsmængde (100 l). For prøverne udtaget af den fugtige standardgas, bliver kulrørets adsorptionsevne presset, og der ses gennemslag på kontrollaget af nedbrydningsprodukterne (c-1,2 DCE, t-1,2 DCE og VC), ligesom koncentrationen af VC er signifikant lavere end for den tørre standardgas, sandsynligvis fordi VC også strippes fra kontrollaget.
- Resultatet af målingerne stemmer overens med, at jo højere polaritet stofferne har, jo større påvirkning har luftfugtigheden på stoffernes adsorption til kullene. Ved høj luftfugtighed har VC den mindste adsorption, DCE har den næst dårligste adsorption og PCE har den bedste adsorption.

6. Konklusioner og anbefalinger

Ved nærværende undersøgelse er der foretaget undersøgelse af tre typer af kulrør; Dräger-rør, SKC-rør og Supelco/Orbo-rør, som foretrækkes af henholdsvis laboratorierne Eurofins, ALS og Højvang til prøvetagning af klorerede kulbrinter og deres nedbrydningsstoffer. Fysisk er rørene en smule forskellige, og der er også forskel på den opsamlingsmængde og det opsamlingsflow som de tre laboratorier anbefaler. Samlet vurderes det, at alle tre laboratoriers nuværende praksis overholder NIOSH-standarden, dog vurderes Højvangs anbefalede luftflow at være en faktor 4,4 højere og luftmængde at være en faktor 5,4 højere end NIOSH-standards anbefalinger for VC, når der tages højde for kulrørenes udformning.

6.1 Samlet konklusion

Indledningsvist skal det bemærkes, at undersøgelser er udført som laboratorieforsøg for at sikre et så standardiseret, ensartet og reproducerbart miljø som muligt. Modsat betyder det, at forsøgsopsætningen ikke nødvendigvis afspejler de forhold ægte poreluftprøver udtages ved f.eks. hvad angår modtryk, temperaturer og luftfugtighed.

Tør syntetisk luft

Forsøg udført på tør syntetisk luft har vist, at for Dräger-rørene som Eurofins anvender ses der en tydelig effekt af et højt prøvetagningsflow (1,0 l/min.), idet der for alle Dräger-rør i forsøg 1 og 2 påvises VC på rørenes kontrollag (10-20%). Forsøg 1 viser, at effekten er uafhængigt af forureningskoncentrationen i den luft, der ledes gennem rørene, hvorfor det vurderes at stripping af VC fra analyselaget hovedsageligt sker som følge af det høje lufthastighed og en større luftmængde end anbefalet i NIOSH-standarden. I forhold til udformningen af Dräger-rørene er lufthastigheden ved det høje prøvetagningsflow ca. 13 gange højere og luftmængden ca. 10 gange større end anbefalet i forhold til kulmængden i analysezonen. Analyserne på B-rør har ikke vist gennembrud fra A-rørene. Det vil sige, at der ikke er gennembrud fra A-rørenes kontrollag.

For SKC- og Supelco/Orbo-rørene som henholdsvis ALS og Højvang anvender, har forsøgene med tør syntetisk luft vist, at der ikke ses signifikant forskel på analyseresultaterne ved at prøveudtagningen er foretaget ved et langsomt prøvetagningsflow (0,1 l/min.) eller ved et hurtigt prøvetagningsflow (1,0 l/min.). I ingen af de udførte forsøg, er der set gennemslag til kontrollaget, og der er heller ikke observeret gennembrud på B-rørene. At der ikke ses stripping fra analyselaget i disse to typer kulrør skyldes sandsynligvis kulrørenes større diameter, og en større kulmængde i analyselaget end hos Dräger-rørene. Ved det høje prøvetagningsflow er lufthastigheden i SKC- og Supelco/Orbo-rørene ca. 9 gange højere end anbefalet i NIOSH-standarden, mens luftmængden er ca. 7,5 gange større end anbefalet i forhold til kulmængden i analysezonen.

Det er således arbejdsgruppens vurdering, at forureningsniveauet ikke har væsentlig betydning for adsorption/desorption af de klorerede kulbrinter inden for standardgassernes koncentrationsspænd. Det kan dog ikke afvises, at afstripping vil forekomme, hvis forsøget var foretaget ved et højere forureningsniveau, eller hvis der havde forekommet andre stoffer der kunne påvirke kulrørenes adsorption af de klorerede kulbrinter, f.eks. vanddamp eller høje koncentrationer af kulbrinter.

Fugtig luft

Forsøg 3 viser, at kulrørenes evne til at tilbageholde de klorerede kulbrinter falder, når luftfugtigheden stiger i den luft der ledes gennem kulrørene. Jo mere polære stofferne er jo større effekt ses. Effekten er størst for VC og mindre for DCE, mens der ikke ses nogen effekt for TCE og PCE. Forsøg 3 er gennemført med Dräger-rør og viser tydelig stripning af VC ved den høje prøvetagningshastighed (1,0 l/min.), men ingen stripning ved den lave prøvetagningshastighed (0,1 l/min.).

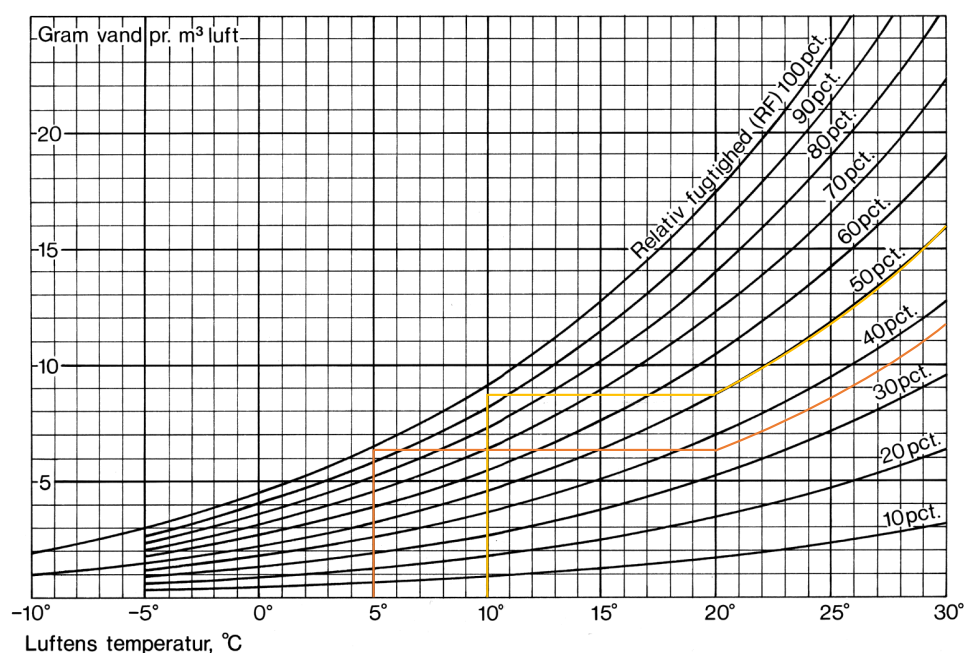
Forsøgene med den fugtige luft viser, at resultaterne af forsøgene i fase 2, der er udført med tør standardgas, ikke ukritisk kan overføres til de prøvetagningsforhold der gælder i den virkelige verden hvor luftprøver (poreluft, indeluft og udeluft) vil have en høj luftfugtighed.

Både laboratorieforsøg 3 og de forsøg der er refereret til i litteraturen (jf. kapitel 2.2) er udført ved stuetemperatur, hvilket er en god reference i forhold til indeluftmålinger, men mindre god i forhold til udeluft og poreluft. I Danmark vil poreluft ofte have en temperatur på mellem 5 og 10°C, og en relativ luftfugtighed på mellem 90% og 100%. Som det fremgår af Figur 6.1 svarer dette til et vandindhold i luften på mellem ca. 6 og 9 g/m³ eller en relativ fugtighed på mellem 37% og 50% ved 20°C, hvilket er væsentligt lavere end den luftfugtighed som laboratorieforsøg 3 er kørt ved på ca. 85% eller et vandindhold på ca. 15 g/m³.

Resultaterne fra laboratorieforsøg 3 kan derfor heller ikke ukritisk overføres til prøvetagning af poreluftprøver.

Forsøgene er udelukkende gennemført med Dräger-rør. Det vides derfor ikke, i hvilket omfang der vil ses stripning fra SKC- og Supelco/Orbo-rørene, hvis disse bliver udsat for samme luftfugtighed og luftflow.

Sammenfattende vurderes det, at det i mange tilfælde vil være muligt at kvantificere nedbrydningsprodukterne (DCE og VC) også for kulrør hvor prøven er udtaget med 100 liter luft ved højt flow (1,0 eller 0,5 l/min), men at der er risiko for gennembrud på kulrørene når prøven udtages ved dette flow. Den robuste løsning er derfor at efterkomme NIOSH standarden, og at udtage prøverne med ca. 10 l luft og et flow på 0.1 l/min.



Figur 6.1. Udviklingen i relativ fugtighed i forhold til temperatur Ref. /J. Thaisem/

Prøvetagnings- og analyseusikkerhed

De udførte undersøgelser er gennemført med en forsøgsopsætning hvor der har været fokus på at gøre forsøgene så reproducerbare som muligt, og hvor usikkerheder omkring prøvetagning er forsøgt minimeret mest muligt, bl.a. ved at prøverne så vidt muligt er udtaget samtidigt og af samme standardgas. Alligevel ses store variationer i de målte koncentrationer i kulrørene, specielt laboratorierne imellem. Arbejdsgruppen vurderer, at dette skyldes analyseusikkerheder, mens laboratorierne forklarer variationerne med mulige fejl under prøvetagningen. Arbejdsgruppens vurdering understøttes bl.a. af at variationen for de enkelte stoffer ikke er ens, hvor et laboratorium finder højere koncentrationer af PCE end et andet laboratorium, finder de f.eks. lavere koncentrationen af trans-DCE. Samtidigt er der forholdsvis store standardafvigelser for det enkelte laboratorium.

De store usikkerheder på koncentrationsbestemmelserne har vanskeliggjort vurderingerne af resultaterne, idet eventuelle trends i resultaterne bliver udviskede af usikkerheder på analyseresultatet.

Eurofins har en klart lavere standardafvigelse end ALS og Højvang, jf. Figur 4.6, men måler samtidigt også væsentligt lavere koncentrationer end de to andre laboratorier, undtagen for VC.

Det skal dog fremhæves, at undersøgelserne er udført på baggrund af et begrænset antal prøvetagninger, hvilket giver en mindre statistisk usikkerhed i forhold til sammenligninger laboratorierne imellem.

6.2 Anbefalinger

Ændret prøvetagningsstrategi

De udførte forsøg giver ikke (statistisk) grundlag for at foreslå en anden prøveopsamlingsstrategi end den der anvendes af laboratorierne i dag.

Specielt for Drägerrørene har det vist sig kritisk at øge prøvetagnings flow og luftmængde. Laboratorieforsøg 1 har vist at dette er uafhængigt af forureningskoncentrationen i luften, og at det derfor ikke skyldes at adsorptionskapaciteten på rørene opbruges, men at der er tale om en stripping af vinylchlorid, som følge af høj luftflow, og stor luftmængde. For SKC og Orborør ses dette problem ikke. Såfremt man ønsker et større prøvetagningsflow bør det derfor overvejes at anvende et af disse prøvetagningsrør.

Ægte dobbelt-bestemmelser

De udførte forsøg viser, at der enten i forbindelse med prøvetagningen eller analysearbejdet kan forekomme fejl, som giver anledning til væsentlig andre analyseresultater, end den koncentration der reelt forekommer. Sådanne fejl kan give anledning til fejltolkninger af forureningssituationen. En mulig metode til at afdække sådanne fejl er, at udføre målingerne som dobbeltbestemmelser, dvs. ved at gentage prøvetagningen.

Forsøgene udført i forbindelse med nærværende projekt indikerer, at prøverne udtaget med højt prøvetagningsflow (A-rørene) sandsynligvis også kan anvendes til bestemmelse af klorede nedbrydningsprodukter specielt DCE, men i visse tilfælde også VC. Hos Eurofins og ALS anvendes A-rørene i dag til bestemmelse af moderprodukterne og C-rørene til bestemmelse af nedbrydningsprodukterne, mens Højvang anvender A-rør til begge formål, men med et halveret prøvetagningsflow (0,5 l/min) og en dobbelt så lang opsamlings tid.

COWI anbefaler, at hvis både A- og C-rør analyseres ved GC/MS, så skal der afrapporteres den fulde analysepakke (moderprodukter og nedbrydningsprodukter) for både A- og C-rør. I hovedparten af de undersøgelser der udføres, vil denne praksis kunne give egentlige dobbelt-

bestemmelser. I nogle tilfælde vil den ene prøve dog kunne udgå, enten fordi røret er overeksponeret – hvilket typisk vil være et problem for nedbrydningsprodukterne i forhold til A-røret, eller fordi detektionsgrænserne bliver for høje, hvilket typisk vil være et problem i forhold til C-røret.

På grund af det modtryk der er i kulrørene, specielt Dräger-rørene anbefales det, at det kun under særlige forhold, at der anvendes to kulrør i serie (A og B-rør).

Reduceret prøvetagningstid

I f.eks. en screeningssituation, kan det være ønskeligt at kunne reducere prøvetagningstiden idet prøvetagningstiden for en poreluftprøve for klorerede kulbrinter og nedbrydningsprodukter er mellem 100 og 300 minutter jævnfør kapitel 2.1.

I forbindelse med screeningsundersøgelser, eller andre undersøgelser hvor højere detektionsgrænse for klorerede kulbrinter kan accepteres, anbefales det at ændre prøvetagningsstrategi, så der udtages 10 l luft med et flow på 0,5 l/min. Dette vil kunne reducere prøvetagningstiden til 20 min. Den reelle tidsbesparelse er dog ikke helt så stor, idet en del af ventetiden normalt anvendes til at klargøre de efterfølgende målepunkter.

Forsøgene udført i forbindelse med nærværende projekt indikerer, at prøver udtaget med højt prøvetagningsflow (1,0 eller 0,5 l/min) sandsynligvis også kan anvendes til bestemmelse af klorerede nedbrydningsprodukter, kunne en strategi i en screeningssituation være, at udtage en 10 liters prøve ved højt prøvetagningsflow. Dette kræver dog, at der kan accepteres en højere detektionsgrænse for de klorerede kulbrinter (PCE, TCE, 1,1,1 TCA osv.), idet en ændring af prøvetagningsmængden fra 100 liter til 10 liter øger detektionsgrænsen med en faktor 10. En prøvetagningsmængde på 10 liter vil typisk give detektionsgrænser på niveau med af-dampningskriterierne for klorerede kulbrinter som PCE og TCE, mens det i forhold til den nuværende praksis ikke ændrer på detektionsgrænsen for nedbrydningsprodukterne, da de p.t. udtages ved en opsamling på 10 liter.

Anbefalinger til yderligere undersøgelser og afklaring

VBM-laboratoriet har uafhængigt af nærværende projekt udført egne test for prøvetagning af vinylchlorid med kulrør ved forskellige flow og koncentrationer. Resultaterne fra VBM-laboratoriets tests modstrider ikke resultaterne i nærværende projekt. Fremadrettet anbefales det at resultaterne fra projektet sammenholdes med resultaterne i nærværende projekt med henblik på en yderligere afklaring omkring prøvetagning af poreluft- og indeluftprøver:

1. Hvilke adsorptionsrør er mest velegnede, hvis man både ønsker at analysere for klorerede kulbrinter og klorerede nedbrydningsprodukter?
2. Hvilke adsorptionsrør er mest velegnede, hvis man både ønsker at reducere i prøvetagnings tid og evt. prøvetagningsmængde for prøver der skal analyseres for klorerede kulbrinter, og klorerede nedbrydningsprodukter?
3. Er der andre prøvetagningsmetoder, der kan anvendes til reduktion af prøvetagningstiden, hvis man ønsker at analysere for klorerede kulbrinter og klorerede nedbrydningsprodukter?
4. Undersøgelserne er udført på baggrund af et begrænset antal prøvetagninger. Undersøgelserne bør derfor suppleres for at få et statistisk velunderbygget grundlag.
5. Undersøgelsen bør suppleres med reelle poreluftmålinger for at undersøge hvorvidt vandindholdet i poreluftprøverne giver problemer med gennembrud på rørene ved højt prøvetagningsflow, og hvilke adsorptionsrør der er mest optimale at anvende.

Bilag 1. Resultater fra laboratorie forsøg 1

Prøvetager	Prøve ID	Chloroform	1,1,1-Trichlorethan TCA	Tetrachlormethan	Trichlorethylen TCE	Tetrachlorethylen PCE	Vinylchlorid VC	1,1-Dichlorethylen 1,1DCE	trans-1,2-dichlorethylen t-DCE	cis-1,2-dichlorethylen c-DCE	1,2-Dichlorethan	1,1-Dichlorethan
		µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør
Forventet					10000	10000	15		1000	1000		
Euro-fins	PL111	0,25	<0,01	0,12	7600	6700	> 15	0,26	730	710	0,25	0,043
	PL121	<0,01	0,57	0,23	11000	9800	7,9	1,1	11000	960	0,26	<0,01
ALS Høj-vang	PL131	0,28	0,06	0,22	11000	9500	16	0,28	1200	1100	-	0,049
Forventet												
Euro-fins	PL112	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,001	<0,004
	PL122	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,021	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
ALS Høj-vang	PL132	<0,01	<0,01	<0,01	0,072	0,059	0,052	<0,02	<0,02	<0,02	-	<0,02
Forventet					5000	5000	7,5		500	500		
Euro-fins	PL113	0,12	0,023	0,052	3500	3100	6,9	0,13	380	370	0,13	0,021
	PL123	0,13	0,029	0,1	5000	6900	4,4	0,32	320	320	0,11	<0,01
ALS Høj-vang	PL133	0,13	0,029	0,11	5600	5400	8,7	0,14	640	540	-	0,024
Forventet					1000	1000	1,5		100	100		
Euro-fins	PL114	0,019	<0,01	0,011	790	750	1,5	0,027	81	74	0,027	0,0045
	PL124	0,036	<0,01	0,26	920	780	0,94	<0,01	43	58	0,038	<0,01
ALS Høj-vang	PL134	0,027	<0,01	0,02	1100	740	1,9	0,024	130	110	-	<0,02
Forventet					1000	1000	1,5		100	100		

Prøvetager	Prøve ID	Chloroform	1,1,1-Trichlorethan TCA	Tetrachlormethan	Trichlorethylen TCE	Tetrachlorethylen PCE	Vinylchlorid VC	1,1-Dichlorethylen 1,1DCE	trans-1,2-dichlorethylen t-DCE	cis-1,2-dichlorethylen c-DCE	1,2-Dichlorethan	1,1-Dichlorethan
Euro- fins ALS Høj- vang	PL211	0,051	0,011	0,018	810	730	>1,7	0,028	86	82	0,031	0,0051
	PL221	<0,01	0,018	0,046	890	890	0,82	0,041	51	67	0,03	<0,01
	PL231	0,056	0,018	0,031	1100	1000	1,9	<0,02	130	110	-	<0,02
Forventet												
Euro- fins ALS Høj- vang	PL212	0,024	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,001	<0,004
	PL222	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,004	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	PL232	<0,01	<0,01	<0,01	0,013	<0,01	<0,01	<0,02	<0,02	<0,02	-	<0,02
Forventet					500	500	0,75		50	50		
Euro- fins ALS Høj- vang	PL213	0,024	<0,01	<0,01	380	360	0,73	0,012	44	41	0,015	<0,004
	PL223	<0,01	<0,01	<0,01	410	440	0,43	0,013	18	27	<0,01	3,9
	PL233	0,027	<0,01	0,016	560	490	0,82	<0,02	65	57	-	<0,02
Forventet					100	100	0,15		10	10		
Euro- fins ALS Høj- vang	PL214	<0,01	<0,01	<0,01	34	33	0,14	<0,004	4,3	4,1	<0,001	<0,004
	PL224	0,022	<0,01	<0,01	84	82	0,092	<0,01	2,8	4,8	<0,01	<0,01
	PL234	<0,01	<0,01	<0,01	73	43	0,2	<0,02	11	9,2	-	<0,02
Forventet					100	100	0,15		10	10		
Euro- fins ALS Høj- vang	PL311	<0,01	<0,01	<0,01	68	66	>0,14	<0,004	8,2	7,8	<0,002	<0,004
	PL321	<0,01	<0,01	<0,01	93	85	0,049	<0,01	2	3,8	0,036	<0,01
	PL331	<0,01	<0,01	<0,01	98	98	0,16	<0,02	9,7	8,4	-	<0,02
Forventet												

Prøvetager	Prøve ID	Chloroform	1,1,1-Trichlorethan TCA	Tetrachlormethan	Trichlorethylen TCE	Tetrachlorethylen PCE	Vinylchlorid VC	1,1-Dichlorethylen 1,1DCE	trans-1,2-dichlorethylen t-DCE	cis-1,2-dichlorethylen c-DCE	1,2-Dichlorethan	1,1-Dichlorethan
Euro- fins ALS Høj- vang	PL312	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,001	<0,004
	PL322	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,004	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
	PL332	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,02	<0,02	<0,02	-	<0,02
Forventet					50	50	0,075		5	5		
Euro- fins ALS Høj- vang	PL313	<0,01	<0,01	<0,01	39	39	0,066	<0,004	4,4	4,1	0,0011	<0,004
	PL323	<0,01	<0,01	<0,01	33	31	0,023	<0,01	0,92	1,7	<0,01	<0,01
	PL333	<0,01	<0,01	<0,01	46	46	0,07	<0,02	4,5	3,9	-	<0,02
Forventet					10	10	0,015		1	1		
Euro- fins ALS Høj- vang	PL314	<0,01	<0,01	<0,01	7,7	7,6	0,012	<0,004	0,87	0,8	<0,001	<0,004
	PL324	<0,01	<0,01	<0,01	6,7	6,9	<0,004	<0,01	0,14	0,31	<0,01	<0,01
	PL334	<0,01	<0,01	<0,01	1,8	1,5	<0,01	<0,02	0,37	0,31	-	<0,02

Bilag 2. De relative afvigelser ud fra de forventede koncentrationer

Eurofins		TCE mg/m ³	PCE mg/m ³	VC mg/m ³	t-DCE mg/m ³	c-DCE mg/m ³
Standardgas 1	Gennemsnit	75,000	68,000	0,144	7,667	7,300
	100 l	1%	-1%	-	-5%	-3%
	50 l	-7%	-9%	-4%	-1%	1%
	10 l	5%	10%	4%	6%	1%
Standardgas 2 10 x fortyndet	Gennemsnit	6,367	5,933	0,014	0,723	0,683
	100 l	27%	23%	-	19%	20%
	50 l	19%	21%	2%	22%	20%
	10 l	-47%	-44%	-2%	-41%	-40%
Standardgas 3 100 x fortyndet	Gennemsnit	0,743	0,733	0,001	0,086	0,080
	100 l	-9%	-10%	-	-4%	-3%
	50 l	5%	6%	5%	3%	2%
	10 l	4%	4%	-5%	2%	0%

ALS		TCE mg/m ³	PCE mg/m ³	VC mg/m ³	t-DCE mg/m ³	c-DCE mg/m ³
Standardgas 1	Gennemsnit	100,667	104,667	0,087	7,233	7,267
	100 l	9%	-6%	-9%	52%	32%
	50 l	-1%	32%	1%	-12%	-12%
	10 l	-9%	-25%	8%	-41%	-20%
Standardgas 2 10 x fortyndet	Gennemsnit	8,5	8,633	0,009	0,383	0,563
	100 l	5%	3%	-5%	33%	19%
	50 l	-4%	2%	-1%	-6%	-4%
	10 l	-1%	-5%	6%	-27%	-15%
Standardgas 3 100 x fortyndet	Gennemsnit	0,753	0,720	0,0005	0,017	0,034
	100 l	23%	18%	3%	15%	11%
	50 l	-12%	-14%	-3%	5%	-1%
	10 l	-11%	-4%	-	-20%	-10%

Højvang		TCE mg/m ³	PCE mg/m ³	VC mg/m ³	t-DCE mg/m ³	c-DCE mg/m ³
Standardgas 1	Gennemsnit	110,667	92,333	0,175	12,600	10,933
	100 l	-1%	3%	-8%	-5%	1%
	50 l	1%	17%	0%	2%	-1%
	10 l	-1%	-20%	9%	3%	1%
Standardgas 2 10 x fortyndet	Gennemsnit	9,833	8,033	0,018	1,233	1,053
	100 l	12%	24%	3%	5%	4%
	50 l	14%	22%	-11%	5%	8%
	10 l	-26%	-46%	8%	-11%	-13%
Standardgas 3 100 x fortyndet	Gennemsnit	0,693	0,683	0,002	0,075	0,064
	100 l	41%	43%	7%	30%	31%
	50 l	33%	35%	-7%	21%	21%
	10 l	-74%	-78%	-	-50%	-52%

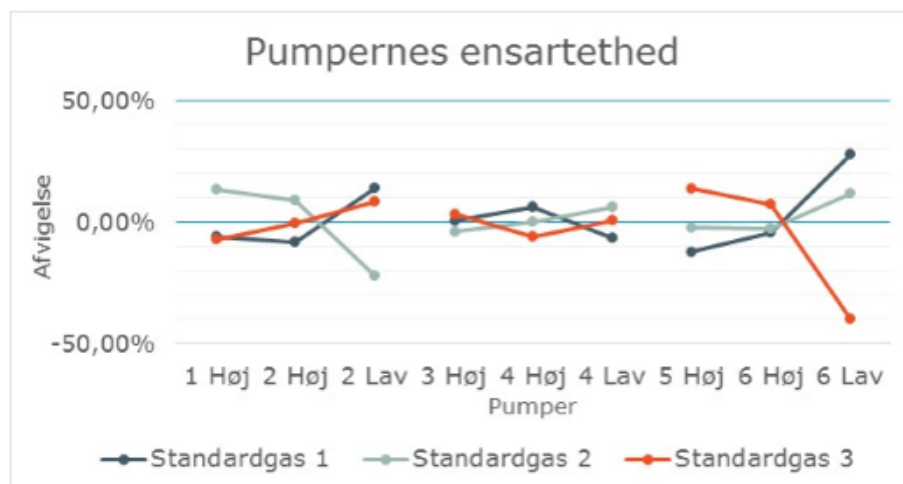
Bilag 3. Afbildning af resultaternes relative afvigelser for forsøg 1



Bilag 4. Afbildning af pumpeafvigelse

Pumper	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Gennemsnit	93,11%	91,56%	80,59%	97,81%	85,63%	78,07%	135,28%	131,79%	95,94%
Standardgas 1	-6,13%	-8,26%	13,91%	0,81%	6,03%	-6,50%	-12,04%	-4,39%	27,99%
Standardgas 2	13,48%	8,83%	-22,45%	-4,15%	0,21%	6,10%	-2,03%	-2,88%	11,81%
Standardgas 3	-7,34%	-0,57%	8,54%	3,34%	-6,24%	0,39%	14,06%	7,27%	-39,80%

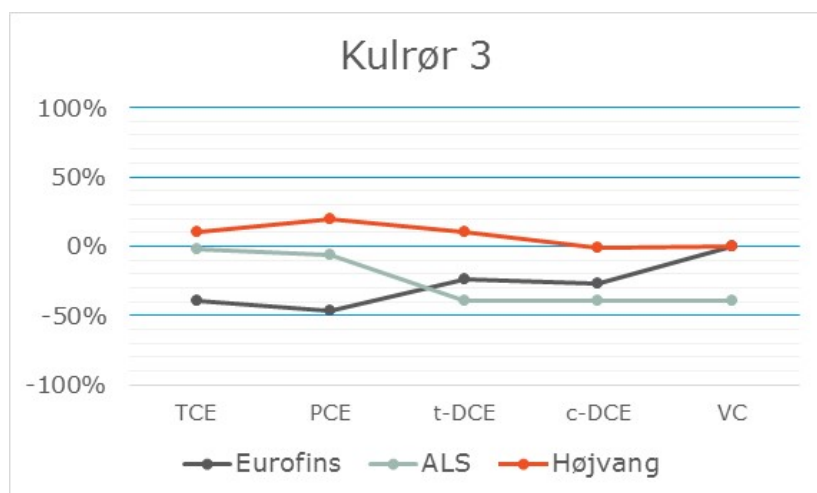
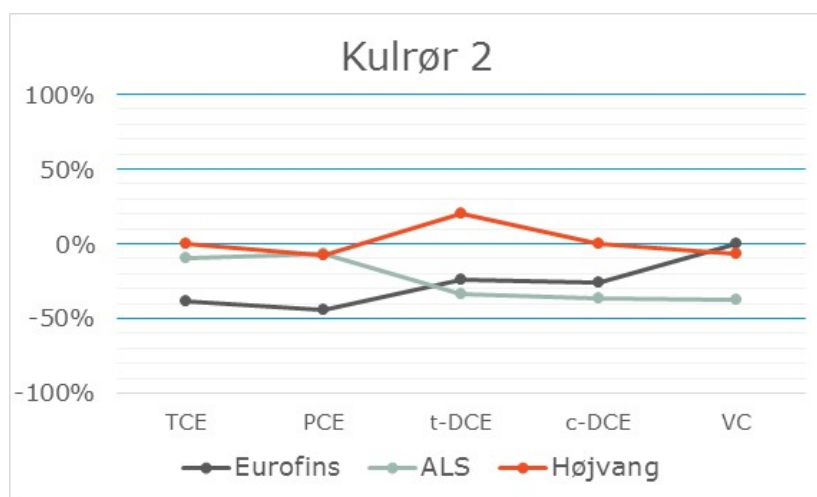
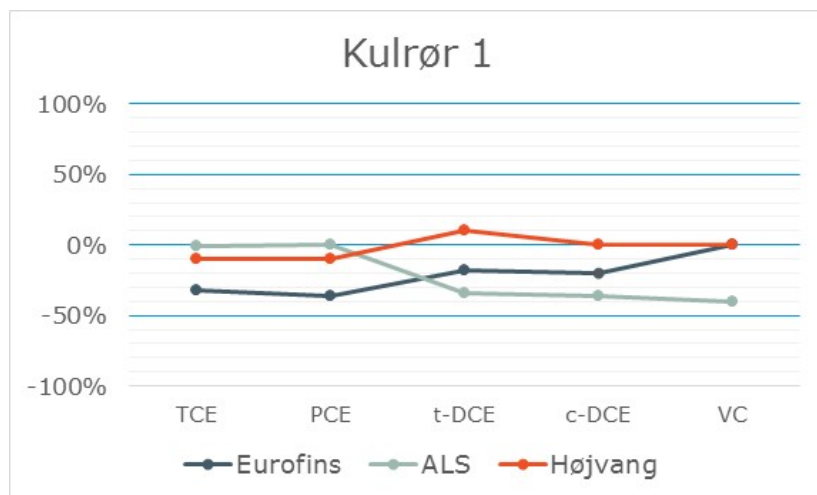
Pumpe	Firma	Flow	Kulrør
1	Eurofins	100 L	1
2	Eurofins	50 L	2
3	Eurofins	10 L	3
4	ALS	100 L	1
5	ALS	50 L	2
6	ALS	10 L	3
7	Højvang	100 L	1
8	Højvang	50 L	2
9	Højvang	10 L	3



Bilag 5. Resultater fra laboratorie forsøg 2

Prøvetager	Prøve ID	Chloroform	1,1,1-Trichlorethan TCA	Tetrachlormethan	Trichlorethylene TCE	Tetrachlorethylene PCE	Vinylchlorid VC	1,1-Dichlorethylene 1,1DCE	trans-1,2-dichlorethylene t-DCE	cis-1,2-dichlorethylene c-DCE	1,2-Dichlorethan	1,1-Dichlorethan	Chlorethan
		µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør	µg/rør
Forventet					10000	10000	15		1000	1000			
Euro-fins	PL11	0,26	0,037	0,13	6800	6400	> 12	0,3	820	800	0,25	0,043	<0,03
ALS	PL11	0,20	<0,01	0,17	9900	10000	8,9	0,63	660	640	0,17	140	-
Høj-vang	PL11	0,23	0,054	0,21	9000	9000	15	0,26	1100	1000	-	0,046	-
Euro-fins	PL12	0,27	0,037	0,13	6200	5600	> 13	0,31	760	740	0,25	0,045	<0,03
ALS	PL12	0,21	<0,01	0,17	9000	9300	9,4	0,66	660	630	0,15	140	-
Høj-vang	PL12	0,21	0,047	0,19	10000	9200	14	0,24	1200	1000	-	0,041	-
Euro-fins	PL13	0,25	0,034	0,12	6100	5300	> 13	0,29	760	730	0,24	0,042	<0,03
ALS	PL13	0,18	0,044	0,16	9800	9400	9,1	0,64	610	610	0,16	130	-
Høj-vang	PL13	0,22	0,05	0,20	11000	12000	15	0,25	1100	990	-	0,042	-
Forventet													
Euro-fins	PL21	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,001	<0,004	<0,03
ALS	PL21	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,004	<0,010	<0,010	<0,010	<0,01	<0,010	-
Høj-vang	PL21	<0,01	<0,01	<0,01	2,7	2,3	0,039	<0,020	0,35	0,29	-	<0,020	-
Euro-fins	PL22	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,001	<0,004	<0,03
ALS	PL22	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,004	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	-
Høj-vang	PL22	<0,01	<0,01	<0,01	0,33	0,31	0,025	<0,020	0,041	0,038	-	<0,020	-
Euro-fins	PL23	<0,01	<0,01	-	<0,01	<0,01	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004	<0,001	<0,004	<0,03
ALS	PL23	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,004	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	-
Høj-vang	PL23	<0,01	<0,01	<0,01	0,088	0,096	0,060	<0,020	<0,020	<0,020	-	<0,020	-

Bilag 6. Afbildning af resultaternes relative afvigelser for forsøg 2



Prøvetagning på kulrør

Dette teknologiudviklingsprojekt er gennemført af COWI A/S i samarbejde med Region Hovedstaden. Projektet behandler forskelligheden i proceduren for anvendte kulrørstyper og afledte analyseresultater heraf.

Der er gennemført et skrivebordsstudie og en række laboratorieforsøg der viser store forskelle i analyseresultater de anvendte laboratorier imellem. Det er stofafhængigt, hvilke laboratorier der måler de højeste koncentrationer, og hvilke der måler de laveste koncentrationer. Standardafvigelserne er overraskende høje for alle laboratorierne.

De gennemførte forsøg giver ikke (statistisk) grundlag for at foreslå en anden prøveopsamlingsstrategi end den der anvendes af laboratorierne i dag, men der ses fortsat muligheder for statistisk afklaring omkring prøvetagning af poreluft- og indeluftprøver med henblik på at bestemme, hvilke adsorptionsrør der er mest velegnede, hvis det både ønskes at analysere for klorerede kulbrinter og klorerede nedbrydningsprodukter, herunder hvis der ønskes reduceret prøvetagningstid og evt. prøvetagningsmængde.



Miljøstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

www.mst.dk