Standardmetod för mätning av bensenkoncentrationer

Arbetet inom CEN att skriva en EN-standard (arbetet är mandaterat av EU) för bestämning av besenkoncentrationer har resulterat i en standard i fem delar:

SS-EN 14662: Utomhusluft – Standardmetod för mätning av bensenkoncentrationer.
Del 1: Pumpad provtagning med efterföljande termisk desorption och gaskromografi.
Del 2: Pumpad provtagning med efterföljande lösningsmedelsdesorption och gaskromatografi.
Del 3: Automatisk pumpad provtagning med *in situ* gaskromatografi.
Del 4: Diffusionsprovtagning med efterföljande termisk desorption och gaskromatografi.
Del 5: Diffusionsprovtagning med efterföljande lösningsmedelsdesorption och gaskromatografi

Någon översättning till svenska är inte planerad. Vilken del av standarden som blir referensmetod kommer att anges i EU-direktiv, men de tre första är pumpad provtagning som anges i EG-direktivet.

Alla fem metoderna använder ett adsorbent för att samla bensen från luften. I tre av metoderna pumpas luft (aktiv provtagning) genom adsorbentet och i de två övriga sker provtagningen passivt, där bensenånga genom diffusion förs in i provtagningsröret och fångas upp på adsorbentet.

För både pumpad och diffusiv provtagning finns två metoder framtagna för att extrahera (desorbera) bensen från adsorbentet.

- Den ena metoden, termisk desorption innebär att adsorbentet upphettas i en ström av en inert gas (kväve eller helium) varvid bensen förs vidare till en kylfälla för att koncentrera provet och därefter genom en upphettad zon till analysinstrumentet.

- Den andra metoden bygger på att bensen extraheras ur adsorbentet med ett organiskt lösningsmedel. Analysen utförs på gaskromatograf kopplad till flamjonasionsdetektor (FID), fotojonisationsdetektor (PID) eller masspektrometer.

En av de pumpade metoderna (SS-EN 14662-3) använder en automatisk provtagning med direkt koppling till gaskromatograf, vilket innebär att luft pumpas genom adsorbentet i ca 15 min varefter bensen värms av och förs till kylfällan och sedan vidare till gaskromatografen för analys. Under analysen renas adsorbentet och kylfällan med värme och flöde av inert gas. Om instrumentet är utrustat med fler provtagningsrör kan provtagning och analys utföras kontinuerligt

Sammanfattande tabell.

Metod	**EN 14662-1**	**EN 14662-2**	**EN 14662-3**	**EN 14662-4**	**EN 14662-5**
Provtagning	Pumpad	Pumpad	Pumpad, automatisk	Diffusiv	Diffusiv
Adsorbent	5 – 10 olika	Aktivt kol	5 – 10 olika	5 – 10 olika	Aktivt kol
Desorption	Termisk	Lösningsmedel Koldisulfid	Termisk	Termisk	Lösningsmedel Koldisulfid
Koncentrationsområde (µg/m^3)	0,5 – 50	0,5 – 50	0 – 50	0,5 – 50	0,5 – 50
Rekommernderad provtagningstid	24 timmar	24 timmar	15-60 min/cykel	14 dagar	Dagar – veckor
Rekommenderad provtagningsvolym	6 – 30 liter	1 m^3			
Flödeshastighet (ml/min)	5 – 200	500-1000			
Gräns för mängd bensen i blankprover (ng)	< 2 ng	< 100 ng		< 2 ng	< 2 % av provtagen mängd vid luftkoncentrationen 5 µg/m^3 (=gränsvärdet)
Rel. osäkerhet, % (95 % konfidensnivå)	8,3 (16,6)	6,9 (14)	5,3 (10,6)	9,3 (18,6)	9,3 (18,6)

Adsorbent som används vid termisk desorption är olika grafitiserade kol, (Carbograph, Carbopack), polystyren, (Chromosorb), poly(2,6-difenyl-p-fenylenoxid), (Tenax) och vinylpyrolidon (Porapack). De har relativt låg adsorptionsförmåga och provtagningsvolymerna måste vara måttliga för att inte få genombrott. I metoderna beskrivs adsorbentens egenskaper och rekomendationer ges för flöden och volymer. Aktivt kol används som adsorbent om bensen ska desorberas med lösningsmedel. Aktivt kol har hög adsorptionsförmåga, vilket möjliggör höga flöden och stora provtagningsvolymer. Dock kan det aktiva kolet vara ojämnt i kvaliteten och varje ny batch måste kontrolleras. Aktivt kol har dessutom en högre koncentration av bensen i blankproverna (ca 50 ggr) än övriga adsorbent, vilket kan försvåra mätningar av låga omgivningskoncentrationer.

Pumpad provtagning medger hög tidsupplösning, framförallt metod SS-EN 14662-3 med direkt koppling till gaskromatograf. Provtagningen kräver tillgång till elektricitet och kostnaden för utrustningen är högre, vilket kan begränsa antalet provtagningsplatser. Provtagen mängd bensen kan enkelt relateras till den pumpade luftvolymen.

Diffusiv provtagning är enkel och kostnadseffektiv då den inte kväver någon kringutrustning och medger provtagning på många platser samtidigt. Metoden har låg tidsupplösning och ger ett integrerat värde över längre tid. I metod SS-EN 14662-5 beskrivs två typer av provtagningsrör för diffusionsprovtagning, dels där diffusionen sker axiellt med adsorbentbädden genom öppningen i ena änden på röret och dels där diffusionen sker radiellt genom cylinderytan som består av ett poröst material. Den senare ger högre upptagshastighet pga större diffusionsyta, vilket möjliggör en högre tidsupplösning. Upptagshastigheten beror av omgivningsluftens koncentration av bensen och sjunker med ökande provtagningstider.

Termisk desorption av proverna är arbetsbesparande då det sker automatiskt. Metoden har hög känslighet då det är möjligt att föra in hela provmängden i analysinstrumentet. Känsligheten kan dock begränsas av närvaro av andra störande luftföroreningar. De låga blankvärdena

för adsorbenten ger en låg detektionsgräns. En nackdel är att hela provet går åt vid analysen och inte kan analyseras igen. Dessutom tillkommer kostnaden för instrumentet.

Desorption med lösningsmedel kräver mer arbete men har fördelen att flera analyser kan göras på varje prov. Då adsorbentet, aktivt kol, ger höga blankvärden höjs även detektionsgränsen.

Metoderna ställer krav på t.ex. provtagningseffektivitet och hur stor osäkerheten får vara i bestämningen av och variationen i olika mätparametrar, t ex prov tagningsflöde (pumpad), upptagshastighet (diffusiv), omgivningens temeperatur och tryck, desorptionseffektivitet, kalibreringsstandarder, kalibreringskurvan, drift i analysinstrumentets respons, repeterbarhet, selektivitet, blankvärden mm.

Metodernas sammanlagda relativa mätosäkerheter har beräknats vid gränsvärdet för bensen, 5 $\mu g/m^3$, utgående från maximalt tillåtna osäkerheter i de enskilda parametrarna och resultatet är < 10 % (se tabellen). Vid 95 % konfidensnivå är osäkerheten < 20 %.