Rapport från YMK, nr 13

Inverkan av hög luftfuktighet vid provtagning av petroleumkolväten på kolrör

Karin Kindbom
Yrkesmedicinska kliniken
S:t Sigfridsgatan 85
412 66 Göteborg

Examensarbete på biologlinjens kemiska gren, Göteborgs universitet.
Handledare: Linnéa Lillienberg

Göteborg 1985

ISSN 0282-2199
ISBN 91-7876-010-0

INNEHÅLLSFÖRTECKNING Sid.

SAMMANFATTNING 1

1. INLEDNING 3

2. LÖSNINGSMEDELSPROVTAGNING 5

2.1 Olika typer av mätningar 5

2.2 Hygieniska gränsvärden 6

2.3 Mätmetoder 7

2.3.1 Mätmetoder med separat provtagning och analys 7

2.3.2 Direktvisande metoder 9

3 KOLRÖRSMETODEN 11

3.1 Det standardiserade kolröret 11

3.2 Hur bär man sig åt? 12

3.3 Adsorption och genombrott 12

3.4 Parametrar av betydelse vid provtagning och analys 15

3.4.1 Enskilt ämne - blandning av ämnen 15

3.4.2 Koncentration 15

3.4.3 Flödeshastighet 16

3.4.4 Temperatur 16

3.4.5 Luftfuktighet 17

3.4.6 Förvaring av prover 18

3.4.7 Desorption 19

3.5 Utbyte 21

4 PROVTAGNING OCH ANALYS AV KOLVÄTEBLANDNING I FUKTIG RESPEKTIVE TORR MILJÖ 22

5 MATERIAL OCH METODER 24

5.1 Framställning av standardgasblandning 24

5.2 Provtagningsanläggning 25

5.3 Provtagning 27

5.4 Analys 27

		Sid.
6	FUKTADSORPTION PÅ KOLRÖR	31
6.1	Resultat	31
6.2	Diskussion	33
7	DESORPTION - FÖRSÖK MED TORRT OCH FUKTIGT KOL	34
7.1	Resultat	35
7.2	Diskussion	36
8	ADSORPTIONSKAPACITETENS BEROENDE AV FLÖDESHASTIGHETEN	37
8.1	Resultat	37
8.2	Diskussion	39
9	ADSORPTIONSKAPACITETENS BEROENDE AV LUFTFUKTIGHETEN	40
9.1	Resultat	40
9.2	Diskussion	47
10	ADSORPTIONSKAPACITETENS BEROENDE AV PROVTAGNINGSTID OCH KONCENTRATION	49
10.1	Resultat	50
10.2	Diskussion	51
11	SLUTSATSER	52
	REFERENSER	54-56

SAMMANFATTNING

Adsorption på aktivt kol är en vanlig metod för provtagning av organiska föreningar i luft. I litteraturen varnas det ibland för att provtagning i miljöer med mycket hög luftfuktighet kan ge provtagningsförluster på grund av den höga fuktigheten.
När det gäller provtagning av enskilda föreningar i hög luftfuktighet är kolrörsmetoden relativt väl undersökt. Fuktens inverkan vid provtagning av blandningar av organiska föreningar är däremot inte lika väl studerad.

Syftet med denna undersökning är att utreda provtagnings- och analysförluster vid provtagning av en blandning av relativt opolära kolväten på aktivt kol vid 20 resp 90% relativ fuktighet.
Kolrörens adsorptionskapacitet för sex organiska föreningar i blandning undersöktes vid 20% och 90% relativ fuktighet. Resultaten från "torr" och "fuktig" provtagning jämfördes. Provtagningen gjordes i ett på laboratoriet uppbyggt system där gasblandningens fuktighet och gasens flödeshastighet kunde kontrolleras. Provtagningsgasen framställdes genom att injicera en invägd mängd av en blandning av n-hexan, bensen, n-oktan, toluen, o,- m, p-xylen och propylcyklohexan i en evakuerad gastub. Blandningen späddes till lämplig koncentration med kvävgas.
Efter avslutad provtagning desorberades proverna i koldisulfid och analyserades gaskromatografiskt. Undersökningen delades upp i flera delstudier.Kolrörets adsorptionskapacitet för organiska föreningar undersöktes genom att studera genombrott till kontrollskiktet under olika förhållanden. Adsorptionskapacitetens beroende av flödeshastighet och av luftfuktighet studerades liksom beroendet av provtagningstid och koncentration vid olika fuktighet. Dessutom undersöktes hur stor mängd fukt ett kolrör kan adsorbera samt om desorptionen påverkas av att provtagningen skett i fuktig miljö.
Vid de förhållanden som rått under försöket med totalkoncentrationer på 150 och 500 mg/m^3, flödeshastigheter mellan 50-200 ml/min och den relativa luftfuktigheten 20% och 90% visade sig kolrörsmetoden fungera väl i de

flesta fall. Det var endast n-hexan och bensen, de mest lättflyktiga föreningarna, som återfanns i kontrollskiktet i några större mängder. Detta inträffade framför allt vid hög fuktighet, högt flöde och relativt stor provtagningsvolym. Adsorptionskapaciteten sänks betydligt vid provtagning i 90% relativ fuktighet jämfört med vid 20% men i allmänhet torde tillförlitliga prover kunna samlas vid hög luftfuktighet om provtagningsvolymen begränsas. Även vid låga koncentrationer av organiska föreningar i luften bör stora volymer (mer än c:a 10 l) undvikas eftersom det främst är mängden fukt som passerar kolet som minskar adsorptionskapaciteten. Desorptionseffektiviteten för de relativt opolära föreningar som ingick i försöket påverkades inte nämnvärt av en "fuktig" provtagning, trots att kolröret visade sig kunna adsorbera upp till 50 mg fukt.

Ett stort tack till Linnéa, som ägnat mycket tid och tankemöda åt arbetet, och till Karin Borgekull som skrivit ut alltihop på maskin och stått ut med alla ändringar.

1. INLEDNING

Vid arbetsmiljömätningar av kolvätekoncentrationen i luft råkar man ibland på mycket fuktiga miljöer. På Yrkesmedicinska kliniken har man varit speciellt intresserade av att utreda tankarbetarnas exponering för petroleumkolväten och andra organiska föreningar. Intresset beror framför allt på att flera tankarbetare utretts för eventuell förgiftningsskada på kliniken.

Tankarbetare rengör allt från villatankar, tjockoljetankar och lastbilstankar till stora oljecisterner. Oavsett om det är lastbilstankar, villatankar eller cisterner som rengörs är luften i och ovanför tanken ofta varm och fuktig. Värmen och fukten beror dels på uppvärmning av innehållet i de fall det är trögflytande och dels på rengöringsproceduren där ångning eller spolning med hetvatten kan ingå.
I villatankar, som innehållit eldningsolja samt i cisterner där det funnits olja eller bensin, måste de som rengör tanken, efter avtappning och ibland avluftning gå ner i tanken och skrapa, skyffla och torka för hand.
Lastbilstankar rengörs ofta i speciella tvättanläggningar där rengöringen är mer automatiserad. Vid ångning eller hetvattentvätt av lastbilstankar strömmar ånga ut i lokalen från manluckorna. Samtidigt som det automatiska tvättprogrammet för invändig tvätt pågår förekommer också utvändig lastbilstvätt med avfettningsmedel och spolning med vatten.

Vid provtagning av organiska föreningar i luft används vanligtvis kolrörsmetoden. Kolrörsmetodens lämplighet är väl undersökt vad det gäller provtagningsmiljöer med "normal" luftfuktighet ($\leq$ 50-60%). Metodens tillförlitlighet i fuktig miljö är däremot inte lika klarlagd.

I de undersökningar som finns har endast adsorptionen av ett ämne i taget undersökts. Hur adsorptionen av en blandning av organiska ämnen påverkas av hög luftfuktighet finns mycket sparsamt redovisat.
I provtagningsanvisningar och i övrig litteratur varnas för förluster på grund av genombrott vid provtagning på aktivt kol i hög luftfuktighet.

För att undersöka dessa förluster under olika provtagningsförhållanden byggdes en försöksanläggning upp där en känd kolväteblandning kunde samlas på kolrör vid olika luftfuktighet och flödeshastighet.

Några frågeställningar inför undersökningen var:

- Vilken typ av förluster rör det sig om? Provtagningsförluster? Analysförluster?
- Hur stora är förlusterna under olika provtagningsförhållanden?
- Kan eventuella förluster minskas genom att variera flöde och provtagningstid?
- Hur stor mängd fukt kan fastna (adsorberas) på kolröret?

I examensarbetet ingår förutom den experimentella undersökningen en litteraturgenomgång om provtagning på aktivt kol speciellt vid provtagning i hög luftfuktighet.

Kapitel 2 är en allmän orientering om lösningsmedelsprovtagning. Litteraturgenomgången finns redovisad i kapitel 3, Kolrörsmetoden. I kapitel 4 och framåt beskrivs och redovisas resultaten från undersökningen.

2. LÖSNINGSMEDELSPROVTAGNING

Mätning av lösningsmedelsångor i luft kan göras på flera olika sätt. Vilken metod som väljs är till stor del beroende på vilka frågor undersökningen ska besvara. Syftet med en mätning kan vara att göra en översiktlig bedömning av en arbetsplats och/eller att mer exakt bestämma koncentrationen av en eller flera enskilda komponenter i luften. Allt efter behov används då mer eller mindre avancerad metodik och utrustning.
Även mätutrustningens format och tyngd har betydelse vid val av mätmetod. Vid stationär mätning kan en tung och klumpig utrustning användas, medan det krävs en portabel, bärbar mätutrustning utan nätanslutning om en arbetsprocess ska följas under en viss tid. Vid personburen mätning ställs ytterligare krav på format. Här måste utrustningen vara sådan att den inte hindrar personen i det normala arbetet.

2.1 Olika typer av mätningar

Den vanligaste typen av mätning inom det arbetshygieniska området är exponeringsmätning, men även andra typer av mätningar är ofta nödvändiga.
Rudling och Övrum (1) har gjort följande indelning av mätningar:
Exponeringsmätning syftar till att kvantifiera och bedöma personalens exponering. Provtagningen sker i andningszonen. Oftast krävs personburen utrustning.

Orienterande mätning där syftet är att göra en översiktlig bedömning av arbetsplatsen. En orienterande mätning bör besvara frågorna: Var förekommer ämnet/ämnena och i vilka ungefärliga halter? Behövs exponeringsmätningar och i så fall var?

Areamätning görs för att kartlägga den allmänna nivån eller spridningsmönstret i en lokal eller för att lokalisera spridningskällor. Areamätning kan göras med portabel eller stationär utrustning.

Då mätningar görs med stationär utrustning kan luft sugas från olika provtagningspunkter i en lokal till den centrala mätenheten.

Larmmätning där syftet är att varna om en på förhand inställd nivå överskrids. Larminstrument kan vara personburna eller stationära. De vanligaste larminstrumenten är dels s k explosimetrar som ger larm om halter i närheten av nedre explosionsgränsen uppnås och dels instrument som varnar för ämnen med akut hög toxicitet, t ex svavelväte och cyanväte.

2.2 Hygieniska gränsvärden

På grundval av mätresultaten, främst från exponeringsmätningar, görs bedömningar enligt de hygieniska gränsvärden som publiceras av Arbetarskyddsstyrelsen (2). "Ett hygieniskt gränsvärde anger den högsta halt av en luftförorening, under vilken en för föroreningen exponerad person avses vara skyddad mot ohälsa".
Det finns två typer av gränsvärden, nivågränsvärde och takgränsvärde. De flesta ämnen på gränsvärdeslistan har ett nivågränsvärde angivet, medan en del har ett takgränsvärde. Vissa har båda typerna av gränsvärde.

Nivågränsvärdet anger en högsta tillåten genomsnittskoncentration under en 8-timmars arbetsdag.

Takgränsvärdet är den högsta tillåtna medelkoncentrationen under en 15-minutersperiod eller annan period, som framgår av gränsvärdeslistan,som får förekomma högst en gång per timme. Takgränsvärde anges för ämnen som är snabbverkande eller på annat sätt speciellt farliga. Det kan röra sig om kraftigt slemhinneirriterande ämnen, lungskadande gaser, allergiframkallande ämnen eller föreningar som lätt tas upp genom huden.
Dessutom anges i gränsvärdeslistan korttidsvärden vilka anger ett ungefärligt värde med vilket en uppmätt medelkoncentration under en 15-minutersperiod kan jämföras.

Om flera olika föroreningar med liknande effekter förekommer beräknas en sammanlagd hygienisk effekt.

2.3 Mätmetoder

De mätmetoder som används vid mätning och provtagning i luft kan delas in i två huvudgrupper:

1. Metoder med separat provtagning och analys.
2. Direktvisande metoder.

2.3.1 Metoder med separat provtagning och analys

Provtagning och analys är i de här metoderna separerade på så sätt, att efter provtagning på arbetsplatsen försluts och transporteras provet till laboratorium för analys. Provtagningen sker antingen genom direktuppsamling eller anrikning. Direktuppsamling innebär att en viss volym luft samlas upp i påse, gastät spruta eller evakuerat kärl. Provet samlas för det mesta "momentant" eller under en kortare tid. Det insamlade luftprovet analyseras oftast, när det gäller lösningsmedel, gaskromatografiskt utan något koncentreringssteg.

För att direktuppsamling ska kunna användas vid provtagning krävs att föroreningshalterna i luften är relativt höga eller att en känslig analysmetod används.

Provtagning genom anrikning, dvs koncentrering av föroreningen,är den vanligare metoden. Beroende på typen av luftförorening kan anrikning ske genom bl a absorption eller adsorption.

Absorption används främst för oorganiska gaser som t ex NO_2 och SO_2. Provtagningsluften bubblas genom en tvättflaska med absorptionslösning där gasen binds eller reagerar kemiskt och bildar stabila komplex eller joner. Efterföljande analys är oftast spektrofotometrisk.

Adsorption innebär att gasmolekyler pga attraktionskrafter fås att fastna på en yta. Organiska gaser och ångor anrikas genom adsorption på aktivt kol, kiselgel eller olika porösa polymerer som XAD-2, Porapak,

Chromosorb och Tenax GC. Adsorbentmaterialet är placerat i ett glasrör vid provtagningen. En bra adsorbent består av ett poröst material med många kanaler och stor adsorptionsyta. Aktivt kol kan t ex ha en yta på över 1000 m^2/g. (1)
Aktivt kol är den mest använda adsorbenten. I de rekommenderade standardmetoder för analys av kemiska föroreningar som finns beskrivna i NIOSH manual of analytical methods (3) ingår adsorption på aktivt kol för ett stort antal organiska ämnen.
Den luft som ska provtas kan transporteras till adsorbenten antingen med hjälp av en pump, s k genomströmmande provtagning eller genom diffusion, s k passiv provsamling.
Vid genomströmmande provtagning måste den luftvolym som passerat adsorbenten vara känd för att föroreningens halt i luften ska kunna bestämmas. Kalibrering av den använda pumpen är därför mycket viktig. Vissa pumpar (Sipin) har ett räkneverk som registrerar antal pumpslag. Om luftvolym per pumpslag bestämts kan den totala volymen beräknas. Andra pumpar (DuPont 5000, SKC) suger en viss volym luft per tidsenhet och med kännedom om provtagningstiden kan koncentrationen bestämmas.
Vid passiv provsamling med s k passiva dosimetrar kan halten av en förening beräknas med kännedom om dosimeterns längd och area, provtagningstiden och det sökta ämnets diffusionskoefficient. Denna kan hämtas ur tabellverk eller fastställas experimentellt.
För alla adsorbenter finns en viss maximal adsorptionskapacitet. Om denna överskrids vid provtagningen går en okänd mängd av föroreningen förlorad och beräkningar av luftkoncentrationen är omöjlig. För att provtagning genom anrikning ska fungera bra krävs alltså,att man inte överskrider adsorbentens kapacitet. Detta regleras med provtagningstiden, och då pumpar används, i kombination med flödet.

På grund av den koncentrering av ämnen som sker vid anrikningsprovtagning kan denna metod användas då halten i luften är relativt låg. För många ämnen som är intressanta ur arbetsmiljösynpunkt (låga nivågränsvärden) är anrikning nödvändig för att kunna bestämma halter kring nivågränsvärdet. Provtagning genom anrikning kan dessutom som regel pågå under längre tid än vid direktuppsamling.
De lösningsmedelsångor och gaser som adsorberats på en fast adsorbent analyseras oftas gaskromatografiskt. Vanligtvis desorberas ämnena i något organiskt lösningsmedel och blandningen injiceras sedan i gaskromatografen. Även s k termisk desorption kan förekomma. Vid termisk desorption värms adsorbenten och ämnena förs direkt in på kolonnen. Vilken metod som används beror i första hand på vilken adsorbent som använts vid provtagningen. Vid den gaskromatografiska analysen kan halter av enskilda komponenter bestämmas.

2.3.2 Direktvisande metoder

Med beteckningen direktvisande metoder menas metoder där provtagning och analys utgör en enhet. Det finns en lång rad olika direktvisande mätmetoder, alltifrån enkla analysampuller till komplicerade datoriserade instrument eller mätsystem.

Analysampuller är fyllda med ett bärarmaterial som är belagt med något reagens, känsligt för den förorening man avser att mäta. En bestämd luftvolym sugs genom ampullen och i kontakt med föroreningen sker en reaktion som ger ett färgomslag i reagenset. Den färgade zonens längd eller intensitet är proportionell mot föroreningshalten.
Provtagningstiden vid ampullprovtagning är i regel 0,5 - 10 minuter. Det finns även speciella långtidsampuller där provtagningstiden vanligtvis ligger mellan 1 och 8 timmar.
Mätning med analysampuller är en relativt grov metod, men den kan vara värdefull vid en orienterande mätning.

Det finns ampuller för ett hundratal organiska och oorganiska föreningar.

Inom gruppen direktvisande instrument finns exempel på många olika detektionsprinciper. De främsta när det gäller lösningsmedelsprovtagning och detektion är optiska metoder (t ex IR-absorption), termiska metoder och jonisationsmetoder.
Vid detektionen sker en kemisk/fysikalisk förändring som ger upphov till en signal. Signalen förstärks och kan t ex tas ut på en skrivare, så att halterna i luften kan följas kontinuerligt. Alternativt kan momentanvärden avläsas på instrumentet.
Fördelen med direktvisande instrument som specifikt mäter ett eller flera ämnen samtidigt är att man vid exponeringsmätningar kan följa koncentrationsvariationer under olika arbetsmoment eller arbetsprocesser. En nackdel är att de direktvisande instrumenten i regel inte är bärbara. Det kan därför vara svårt att följa en arbetstagare med rörligt arbete.
De direktvisande instrumenten är genom sitt snabba analyssvar även lämpliga för läcksökning, orienterande hygieniska mätningar och som larminstrument i arbetsmiljön. Larminstrumentet kan t ex kontinuerligt registrera halten av ett ämne i luften och ange när takgränsvärdet överskrids.

[illegible]

L I T T E R A T U R G E N O M G Å N G

3. KOLRÖRSMETODEN

Vid provtagning av organiska luftföroreningar i arbetsmiljön rekommenderar NIOSH (3) kolrörsmetoden i de flesta fall.
Alltsedan White et al,1970 (4) presenterade en praktisk metod för bestämning av organiska föreningar genom uppsamling på aktivt kol med efterföljande gaskromatografisk analys, har det aktiva kolets egenskaper och användningsområden som adsorbent flitigt undersökts.
Kolröret "standardiserades" 1971 och ser fortfarande likadant ut.
Kolrörsmetodens användbarhet har studerats genom olika försök där parametrar med eventuell betydelse för resultatet har varierats. Dessa parametrar innefattar t ex provtagningsflödet, koncentrationen av föroreningen, temperaturen och luftfuktigheten samt i viss mån komplexa blandningar i motsats till enskilda ämnen i provtagningsluften.

Stort arbete har lagts ner på att för olika ämnen studera metodens lämplighet i fråga om utbyte, precision och reproducerbarhet. (5). Om resultaten varit tillfredställande har metoden standardiserats för det aktuella ämnet.

3.1 Det standardiserade kolröret

Det standardiserade kolröret består av ett 7 cm långt glasrör med 6 mm ytterdiameter och 4 mm inner-

diameter med ihopsmälta ändar. I röret finns 150 mg aktivt kol uppdelat på två sektioner, huvudskiktet innehåller 100 mg och kontrollskiktet 50 mg. Mellan dessa skikt och efter kontrollskiktet finns en bit polyuretanskum och före huvudskiktet lite glasull

för att hålla kolet på plats. Kolet är preparerat från kokosnötsskal eller petroleum och är behandlat vid 600°C innan det packas i rören. Beroende på utgångsmaterial och tillverkningsomgång (batch) kan kolets egenskaper och kvalitet variera något.
Kontrollskiktets funktion är att avslöja genombrott från huvudskiktet.

3.2 Hur bär man sig åt?

Vid provtagning bryts kolrörets ändar av och röret ansluts via en plastslang till en i förväg kalibrerad pump. Pumpen suger en bestämd volym luft genom röret och eventuella organiska föroreningar adsorberas på kolets yta. Efter avslutad provtagning försluts röret med plasthattar och transporteras till laboratorium för analys. Där desorberas de organiska föreningarna genom att skaka kolet i ett lösningsmedel. Oftast används ren koldisulfid. Blandningen av koldisulfid och desorberade föreningar analyseras sedan gaskromatografiskt.

3.3 Adsorption och genombrott

Adsorption

Det aktiva kolet har en hög adsorptionskapacitet för de flesta organiska föreningar. För vissa ämnesgrupper med lätt oxiderbara eller hydrolyserbara funktionella grupper som t ex aldehyder, merkaptaner, vissa aminer och halogenerade föreningar är kolet emellertid inte lämpligt som adsorbent. Inskränkningarna beror på små mängder adsorberat syre och oorganiska katalyserande material på kolet.(6).
Bland de föreningar som är väl lämpade för kolrörsprovtagning varierar adsorptionskapaciteten något från ämne till ämne. På ett kolrör kan i allmänhet 5-15 mg av ett enskilt ämne adsorberas utan risk för förluster.(7).
Inom en grupp av organiska ämnen gäller i allmänhet att ju högre kokpunkt en förening har, desto högre affinitet är det mellan föreningen och kolets aktiva yta. (8,9).

Adsorptionsförloppet mellan kolet och de inströmmande organiska föreningarna anses vara mycket snabbt. Normalt adsorberas föroreningarna kvantitativt (till 100%) i början av en provtagning. (10). Så småningom kommer kolets kapacitet i huvudskiktet att överskridas och de organiska ämnena går vidare till kontrollskiktet.

Genombrott

Adsorptionen är kvantitativ i början av provtagningen och ämnet fördelar sig då i kolbädden enl. kurva 1 i fig. 1.

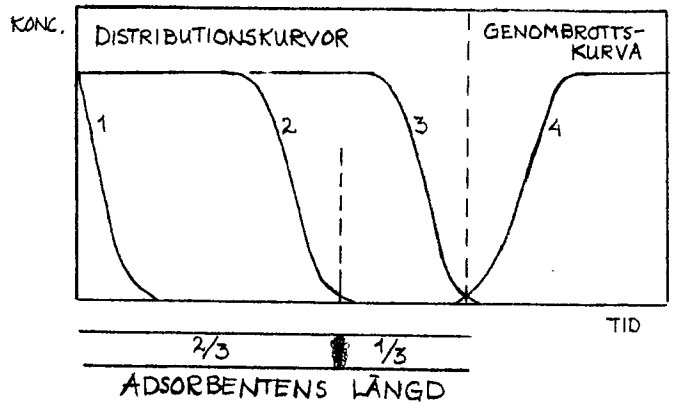


Fig.1
Distributionskurva över ämnet genom adsorbenten och genombrottskurvan för den utströmmande ångan.

Efter Melcher,Langner, Kagel 1978.

Så småningom "mättas" kolet i huvudskiktet, dvs en jämvikt inställer sig mellan den adsorberade mängden och koncentrationen i den inkommande luften. Ämnet börjar nu uppträda i kontrollskiktet (kurva 2). Vid fortsatt provtagning kommer ämnet så småningom att distribueras enligt kurva 3, dvs en viss del förloras i utströmmande luft. Kurva 4 visar ämnets koncentration i den utströmmande luften, vilken slutligen blir samma som i den inkommande. Genombrott kan definieras som koncentrationen av ämnet i utgående luft i procent av ingångskoncentrationen. Alternativt används den procentuella andelen av ett ämne i kontrollskiktet i förhållande till totalmängden på kolröret som definition på genombrott. Den sistnämnda definitionen är mest användbar vid praktiskt analysarbete.

Ett mått på adsorptionskapaciteten kan anges av genombrottsvolym, genombrottstid eller genombrottsmängd. Genombrottsvolymen motsvarar den volym luft som vid en given koncentration och vid specificerade provtagningsparametrar sugits genom röret då genombrott inträffat. Genombrottstid och -mängd är på samma sätt den provtagningstid som krävs för genombrott respektive den mängd som adsorberats på röret innan genombrott sker.
Vid fältprovtagning man man inte avgöra när ämnet börjar uppträda i utflödande luft. Vid analysen används därför kontrollskiktet, vilket analyseras separat, som en kontroll på om något gått förlorat genom röret. I kurva 3 syns att en viss mängd av ämnet förloras med utströmmande luft innan kontrollskiktet blivit "mättat". I litteraturen anges tumregler för hur stor procentandelen av den totalt samlade mängden på ett rör som högst får finnas i kontrollskiktet för att förlusten i utflödet ska kunna anses försumbar. Värden varierar mellan 5% (11), 10% (9) och 20% (10). Om mängden i kontrollskiktet är för stor har en obestämbar mängd förlorats i utflödet. Den beräknade koncentrationen i luften blir då lägre än det sanna värdet. Hur länge adsorptionen är kvantitativ beror bl a på vilken förening det gäller, om föreningen förekommer ensam eller i en blandning, dess koncentration i luften, luftens flödeshastighet genom röret och omgivningens temperatur och luftfuktighet.
Det finns försök att matematiskt beskriva adsorptionskapacitetens och genombrottets beroende av olika parametrar.(12). I vissa kontrollerade experiment har god överensstämmelse nåtts mellan teori och praktik. Vid fältprovtagning måste man dock försöka göra en uppskattning av samtliga faktorers inverkan för att undvika genombrott och därmed svårtolkade eller t.o.m. värdelösa provtagnings- och analysresultat.

3.4 Parametrar av betydelse vid provtagning och analys

Provtagning

1. Enskilt ämne - blandning av ämnen
2. Koncentration
3. Flödeshastighet
4. Temperatur
5. Luftfuktighet

Analys

6. Förvaring av prover
7. Desorption

3.4.1 Enskilt ämne - blandning av ämnen

Provtagning

Vid provtagning av enskilda ämnen har som väntat mer svårflyktiga föreningar inom samma ämnesgrupp högre affinitet till kolet än mer lättflyktiga.

Då provtagningsluften innehåller en blandning av organiska ämnen kommer det eller de ämnen som starkast hålls kvar på kolet att successivt ersätta mindre, hårt bundna ämnen längs kolbädden. Man har t ex funnit att polära föreningar i en provtagningsblandning återfinns i högre grad i kontrollskiktet, medan opolära föreningar i hög koncentration adsorberats i huvudskiktet och där ersatt de polära föreningarna. Detta fenomen kallas medadsorption.(9).

De ämnen som kolet har minst affinitet för, får på så sätt reducerad genombrottsvolym jämfört med det enskilda ämnet i samma koncentration.

3.4.2 Koncentration

Genombrott sker, som väntat, snabbare vid högre koncentrationer i provtagningsluften.

För aktivt kol som adsorbentmaterial stämmer den empiriska ekvationen

$t_b = aC^b$ (Freundlich isoterm) där t_b = genombrottstid

a och b = konstanter C = koncentration

relativt väl för genombrottstidens beroende av koncentrationen.(13).

Om ekvationen skrivs om enligt $\log t_b = \log a + b \log C$.

kan logaritmen för genombrottstiden (log t_b) avsättas mot logaritmen för koncentrationen (logC) och resultatet blir en rät linje enligt fig 2, med lutningen b och interceptet log a.

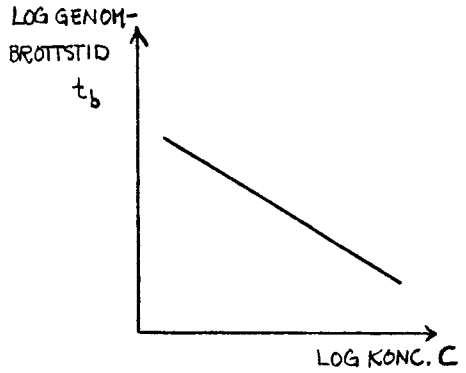


fig.2

Sambandet kan genom extrapolering användas till att beräkna genombrottstiden vid en viss koncentration av ämnet. Övriga parametrar måste vara specificerade och linjens lutning skiljer sig något för olika ämnen. Nelson och Harder (14) har funnit en "medellutning" för nio organiska föreningar där b = -0.67 ± 0,17.

3.4.3 Flödeshastighet

Genombrottstiden minskar naturligtvis med ökad flödeshastighet vid en viss koncentration,eftersom en större mängd organiska molekyler når kolet snabbare.(14). Flödeshastigheten påverkar dessutom genombrottsvolymen på så sätt,att volymen luft med en viss koncentration som kan samlas innan genombrott sker, blir mindre vid högre flöden. (9). Effektiviteten, dvs kolets förmåga att adsorbera en större mängd, ökar vid lägre flöden. Ett lågt flöde kan alltså ha den positiva effekten att öka genombrottsvolymen p g a att föreningarna då har längre tid på sig att få jämvikt över hela kolets yta.(10).

3.4.4 Temperatur

En hög temperatur vid provtagningen ger ett snabbare genombrott än motsvarande provtagning vid lägre temperatur. Genombrottstiden har beräknats minska med 1-10% om temperaturen höjs 10°C.(13). Hur stor

effekten blir är beroende av vilken förening det gäller.

3.4.5 Luftfuktighet

Eftersom kol är ett opolärt material och eventuellt adsorberade vattenmolekyler därför lätt skulle ersättas av mer opolära organiska föreningar, ansågs luftfuktigheten tidigare inte ha någon betydelse för adsorption och genombrott vid provtagning.(4) Genom ökade erfarenheter från fältprovtagning och senare laboratorieförsök har detta antagande modifierats. (8,9,10,11,13,14,15,16,17,18).
I de flesta fall finner man att genombrottstiden minskar om den relativa luftfuktigheten ökar. Graden av påverkan beror, förutom på hur hög fuktigheten är, dessutom på vilken typ av ämne som adsorberas, dess koncentration i luften och på provtagningstiden.
Vid en relativ luftfuktighet under 25% (17) eller 50% (14) har inga eller insignifikanta effekter observerats. Den mest dramatiska minskningen av genombrottstiden har registrerats då fuktigheten ökas från 50% till 80% . (14). Om dessutom kondenserat vatten finns i kolröret blir analysresultaten både för låga p g a stort genombrott, och ej reproducerbara. Genombrottsvolymen för toluen har i experiment visats minska med upp till 50% då kondenserat vatten fanns i kolröret. (10). Testkoncentrationen var 750 mg/m^3 och beräknad mängd på varje kolrör 7,2 mg.
Enligt NIOSH rekommendationer kan c:a 9 mg toluen adsorberas utan förluster.
Vid låga koncentrationer minskar genombrottstiden mer då fuktigheten ökar, än vad den gör vid högre koncentrationer.(9,14).
I fig. 3 visas ett typfall där linjens ursprungliga lutning (20%) förändras i 80% relativ luftfuktighet.
Se fig.3 nästa sida.

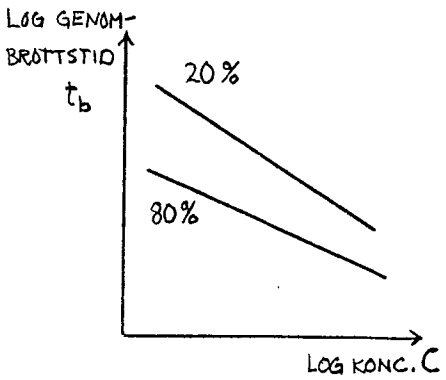


fig.3

Den mest markanta minskningen av genombrottstiden har registrerats för polära ämnen (11) samt för lättflyktiga ämnen, speciellt de som är vattenlösliga.(8).
Vid provtagning i hög luftfuktighet blir förhållandet adsorberande vattenmolekyler till organiska molekyler högt, trots att kolet inte bör adsorbera vattenmolekyler särskilt starkt. Denna stora övervikt av vattenmolekyler för med sig att adsorptionsjämvikten mellan kol och organiskt ämne störs.(9). Ju kortare provtagningstid som väljs desto mindre mängd vattenmolekyler passerar kolbädden. Med en kort provtagningstid minskar risken för genombrott.

3.4.6 Förvaring av prover

Analys

En förutsättning för ett riktigt analysresultat är att jämvikten mellan de adsorberade ämnena på kolröret ej förändras under förvaringen innan desorption och analys.
Om röret förvaras för länge innan analysen sker kan de adsorberade molekylerna diffundera till kontrollskiktet och ge så kallat falskt genombrott. Vid tolkning av analysresultaten går det inte att avgöra om genombrottet uppstod vid provtagningen eller om det uppstått senare. Falskt genombrott sker snabbast eller endast för de mest lättflyktiga ämnena och fördröjs avsevärt om kolrören läggs i kylskåp eller frysbox under förvaringstiden.(10). Försök har gjorts med toluen och iso-

propanol.(19). Hållbarheten undersöktes genom att analysera parallellprover olika lång tid efter provtagningen. Proverna med toluen (c:a 7,3 mg/rör) var oförändrade efter 37 dagars förvaring i rumstemperatur. 11% av isopropanolen ursprungligen (c:a 9,4 mg/rör) hade förlorats efter tre dagar och efter tio dagar fanns mindre än 1% kvar.
I allmänhet kan ett prov förvaras i 1-2 veckor i kylskåp utan att förändras nämnvärt.
Vissa föreningar (t ex 2-butanon) kan dock brytas ner vid för lång förvaring och därmed blir analysresultatet för lågt. (10).

3.4.7 Desorption

Den mest svårbemästrade parametern i analysproceduren är desorptionseffektiviteten.
Inför analysen förs kolet över i små behållare, huvudskikt och kontrollskikt var för sig och 1 ml koldisulfid tillsätts till respektive behållare. Koldisulfiden adsorberas hårt till kolets aktiva ytor och "tränger ut" de tidigare adsorberade föreningarna i lösning, dvs de desorberas. Desorptionen sker under omskakning i 30 minuter. Lösningen förs över i en ny behållare och analyseras genom injektion i gaskromatograf.
Desorptionen är för de flesta ämnen inte fullständig,utan en viss del sitter kvar på kolet. Desorptionseffektiviteten måste därför bestämmas experimentellt för en riktig bedömning av analysresultatet.
Eftersom man hela tiden har olika jämviktsförhållanden mellan de adsorberade ämnena,det aktiva kolet och koldisulfiden varierar desorptionseffektiviteten för en förening beroende på om den förekommer ensam eller i en blandning och på vilken typ av ämnen som i så fall finns i blandningen.

Den adsorberade totalmängden har också betydelse på så sätt att desorptionseffektiviteten för ett ämne oftast minskar med minskad adsorberad mängd (9, 20).Detta beror troligtvis på att en bestämd mängd av ämnet binds irreversibelt till kolet samt att återstående mängd fördelar sig i ett jämviktsförhållande mellan kol och lösningsmedel. (10).

Förändringen av desorptionseffektiviteten för ämnen i blandningar är mest märkbar då två eller fler polära ämnen finns närvarande samtidigt. De polära ämnena har en ömsesidig positiv effekt på varandras desorptionsgrad.(15,21)Detta kan tillskrivas starka interaktiva krafter mellan polära molekyler i den relativt opolära koldisulfiden (dielektricitetskonstant 2,64); vilket leder till ökade desorptionseffektiviteter för dessa ämnen. (20).

Hög luftfuktighet vid provtagningen kan störa desorptionen om mycket vatten finns samlat på kolet. Adsorberat vatten kan förhindra god kontakt mellan övriga adsorberade föreningar och koldisulfiden och på så vis hindra en effektiv desorption.(9).

För att experimentellt bestämma desorptionsfaktorer rekommenderar NIOSH injektion av en bestämd mängd av föreningen direkt på kolet och systemet tillåts jämvikta sig 24 timmar. Därefter desorberas och analyseras provet på samma sätt som fältproverna och desorptionseffektiviteten beräknas som analyserad mängd i procent av den tillförda.

Modifieringar av denna metod och alternativa metoder för bestämning av desorptionsfaktorer finns redovisade i litteraturen. För de flesta skiljer sig inte resultaten signifikant, men vissa avvikelser har noterats. (22,23,24).

I den s k fasjämviktsmetoden (23) späds ämnet i 1 ml koldisulfid och därefter sätts 100 mg kol till blandningen istället för att föreningen injiceras på kolet. Med fasjämviktsmetoden får man i allmänhet något högre desorptionseffektivitet jämfört med injiceringsmetoden. Jämvikterna mellan

kol och den förening undersökningen avser blir alltså något olika beroende på metod. En utförligare diskussion om bestämning av desorptionsfaktorer finns i referenser 9 och 23.
Oavsett vilken metod som används för bestämning av desorptionseffektiviteten bör man vi praktiskt arbete ta hänsyn till i vilken blandning ämnet samlats på kolet och i vilken mängd.
Är kraven stora på hög noggrannhet kan en kvalitativ analys av blandningen vara nödvändig för att kunna bestämma desorptionsfaktorer under så liknande förhållanden som möjligt. (21).
Då desorptionseffektiviteten är beroende av den adsorberade mängden bör desorptionsförsök göras för samma koncentrationsintervall som fältproverna uppvisar. Olika typer av aktivt kol kan ha något olika egenskaper vad gäller adsorption och desorption. Desorptionsförsök bör därför göras med kol av samma typ och tillverkningsomgång som använts vid provtagningen.

3.5 Utbyte

För att erhålla ett tillförlitligt resultat krävs alltså att provtagningen genom val av provtagningstid och flöde inte överbelastat röret, men också att den efterföljande analysen på laboratorium ger rättvisande värden.
Förutom förluster vid provtagningen i form av genombrott kan fel uppstå t ex om kolkorn förloras då kolet förs över i ny behållare, volymsfel vid tillsättande av koldisulfiden och om analysutrustningen är dåligt kalibrerad.
Utbyte definieras som den bråkdel som återfinns i analysen av den totala samlade mängden, när inget genombrott skett och är ett samlat mått på förluster "under vägen".
Utbyte kan vara ett praktiskt mått t ex vid interkalibreringskontroll eller då kolrörsmetoden ska standardiseras för någon förening. I båda fallen är mängden (på röret) känd, vilket är en förutsättning för att beräkna utbytet.

L A B O R A T I V U N D E R S Ö K N I N G

4. PROVTAGNING OCH ANALYS AV KOLVÄTEBLANDNING I FUKTIG RESPEKTIVE TORR MILJÖ.

För att kartlägga luftfuktighetens inverkan vid provtagning och analys av kolrörsprover har denna undersökning utförts i laboratorium under kontrollerade betingelser. En försöksanläggning har byggts upp där flöden och luftfuktighet kan kontrolleras.
En känd gasblandning av organiska föreningar har vid två olika luftfuktigheter (20% och 90%) samlats på kolrör i försöksanläggningen. Resultaten från "torra" och "fuktiga" prover har jämförts.

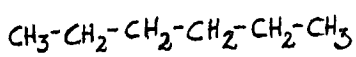
Undersökningen har delats upp i tre delstudier.

1. Fuktadsorption på kolrör en gravimetrisk studie.
2. Desorption - försök med torrt och fuktigt kol.
3. Provtagning av kolväteblandning.
   a) adsorptionskapacitetens beroende av flödeshastigheten,
   b) adsorptionskapacitetens beroende av luftfuktigheten,
   c) adsorptionskapacitetens beroende av provtagningstid och koncentration.

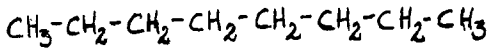
Försöket har planerats så, att flöden, provtagningstider, koncentrationer och komponenter i gasblandningen är valda med tanke på undersökningsresultatens praktiska tillämpbarhet vid fältprovtagning.
Flöden motsvarar de av Arbetarskyddsstyrelsen rekommenderade. Vissa av provtagningsvolymerna i undersökningen är större än de normalt förekommande vid provtagning på arbetsplatser. Dessa försök har ingått för att tendenser i materialet skulle bli tydliga.
I undersökningen studeras provtagning av en blandning av sex ämnen som är vanligt förekommande i petroleumprodukter.

De totalkoncentrationer av kolväteblandningen som använts i försöket är valda med utgångspunkt från tidigare uppmätta halter i arbetsmiljöer där denna typ av föroreningar förekommer.
I petroleumprodukter förekommer alifatiska, aromatiska och cykliska kolväten med olika kokpunktsintervall. De alifatiska kolväten som valts är n-hexan och n-oktan, av aromatiska kolväten valdes bensen, toluen, xylen (o,m,p) och etylbensen och av cykliska ämnen propylcyklohexan.

ALKANER

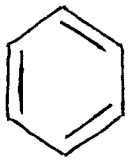


n-HEXAN

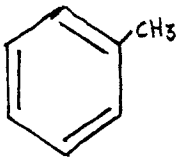


n-OKTAN

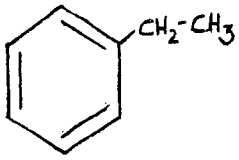
AROMATER



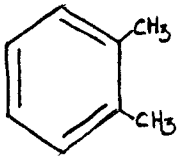
BENSEN



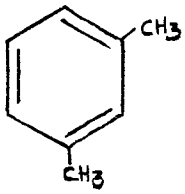
TOLUEN



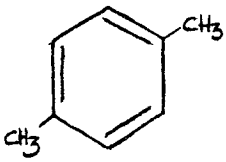
ETYLBENSEN



ORTO-XYLEN

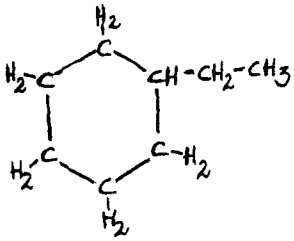


META-XYLEN



PARA-XYLEN

CYKLOALKAN



PROPYLCYKLO-HEXAN

5. MATERIAL OCH METODER

5.1 Framställning av standardgasblandning

En standardblandning av 6 olika kolväteföreningar tillreddes genom invägning i proportioner som framgår av tabell 1, nedan.

Tabell 1.

Förening	Densitet (g/ml)	Kokpunkt (°C)	NGV (mg/m^3)	Vikts-förhåll.	Konc. i gasbland. (mg/m^3)	Konc. i gasbland. (mg/m^3)
n-hexan	0.660	68.95	180	1.01	105	32
bensen	0.87865	80.1	16	0.37	39	11
toluen	0.8669	110.6	300	0.71	74	22
n-oktan	0.7025	125.66	1400	1.00	105	32
o-,m-,p-xylen + etylbensen	0.864	c:a 140	350	0.70	73	22
propyl-cyklohexan	0.7936	156,7	1000	0.99	104	31
					500	150

De viktsförhållanden som valts mellan ämnena i blandningen beror delvis på de respektive nivågränsvärdena (NGV). Föreningar med högt NGV förekommer i större poportioner än de med lägre NGV. Blandningen innehåller dock större andel n-hexan och bensen än vad gränsvärdena motiverar. N-hexan och bensen är ur toxikologisk synpunkt intressanta. Nivågränsvärdet för n-hexan har nyligen sänkts från 350 mg/m^3 till 180 mg/m^3 och bensen har redan ett mycket lågt nivågränsvärde (16 mg/m^3).
Det har i försöket bedömts som speciellt intressant att studera hur dessa båda föreningar påverkas vid provtagning i fuktig miljö.
De totalkoncentrationer av kolväteblandningen som använts i försöken är 500 mg/m^3 och 150 mg/m^3.

Av standardblandningen injicerades en bestämd mängd i en 20 l evakuerad gastub. Mängden bestämdes genom vägning av sprutan före och efter injiceringen. Blandningen späddes med kvävgas som fylldes på till lämpligt övertryck.
Exakta gaskoncentrationen kunde inte beräknas utifrån injicerad mängd, tubens volym och gasens tryck, då reduceringsventilen på gastuben inte medger tillräckligt noggrann tryckbestämning.
Målsättningen var att i försöket använda två gaskoncentrationer, 500 och 150 mg kolväte/m^3. De erhållna totalkoncentrationerna kontrollerades genom injektion med gastät spruta i gaskromatografen. Avvikelsen från de beräknade halterna bestämdes till 500 $\pm$ 25 respektive 150 $\pm$ 20 mg kolväte/m^3.

5.2 Provtagningsanläggning

Provtagning på kolrör utfördes i ett system där gasflödet genom systemet och befuktningen av gasblandningen kunde varieras (fig 4).

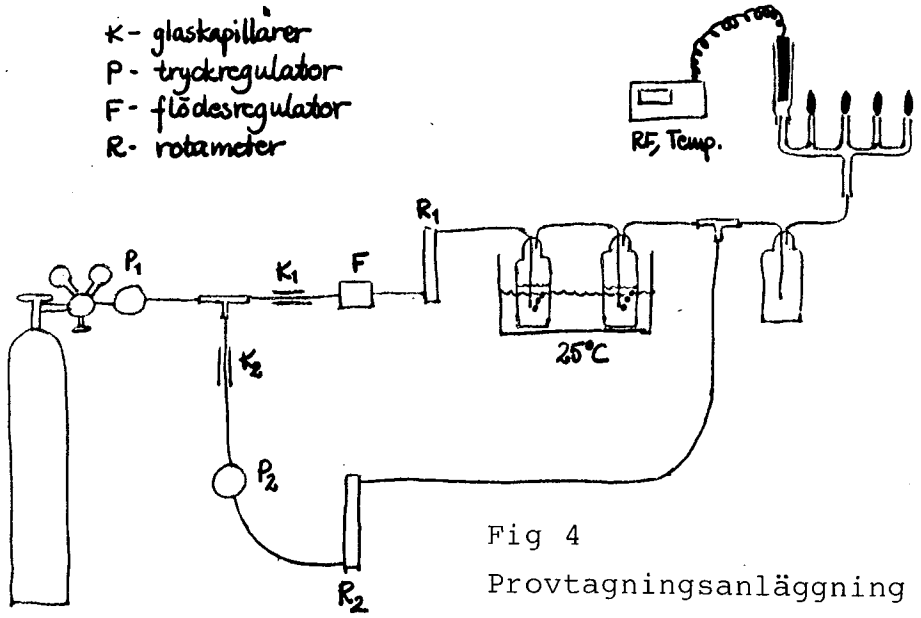


Fig 4
Provtagningsanläggning

Gasströmmen från tuben delas upp i två ledningar, en där gasen fuktas och en där gasen passerar oförändrad. Gasen från de båda ledningarna blandas i en 250 ml tvättflaska innan den når kolrören. Befuktningen sker då gasen bubblas genom två 250 ml tvättflaskor med 150 ml destillerat vatten i varje. Flaskorna är placerade i ett vattenbad vid 25°C.

Grovinställningen av flödesförhållandet mellan gasledningarna görs med utbytbara glaskapillärer (K_1 och K_2). För 90% relativ fuktighet valdes K_1 40 mm lång och K_2 80 mm och vid 20% var K_1 106 mm och K_2 31 mm lång (innerdiameter c:a 0,5 mm).

Finjusteringen av de båda ledningarnas flöde sker med flödes- och tryckregulatorer (F resp P_2) och de resulterande gasflödena kontrolleras med rotametrar (R_1 och R_2).

Det totala flödet justeras huvudsakligen med tryckregulator P_1.

Befuktningssystemet avslutas med ett femarmat, vertikalt placerat glasrör (fig 5). I slutet på varje arm är en 20 mm lång glaskapillär fastsmält för att ge ett stabilt flöde. Fyra kolrör ansluts parallellt och den femte armen utnyttjas för kontinuerlig mätning av relativ fuktighet och temperatur.

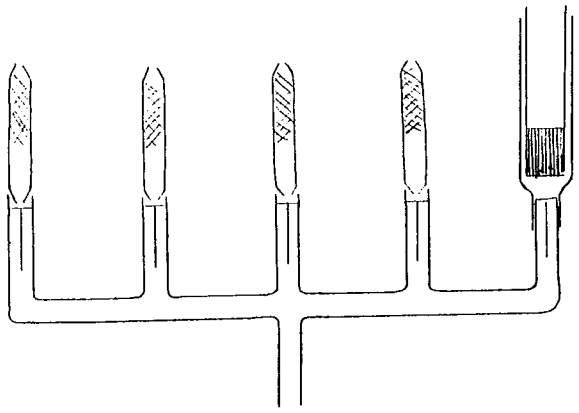


Fig 5

Proben till den kombinerade temperatur- och fuktighetsmätaren (Vaisala HMI 33, Finland) är placerad i en skyddande glaskapsel för att undvika störningar från omgivande luft och luftströmmar.

Genom befuktningssystemets utformning undviks kondensering av vattenånga i kolrören.

5.3 Provtagning

Provtagningarna utfördes vid 20% eller 90% relativ fuktighet. Fuktigheten varierade högst 20 ± 2% resp. 90 ± 2%. Fuktighetsmätarens noggrannhet anges till ± 2% vid 0-80% relativ fuktighet och ± 3% vid 80-100%.

Tre olika flöden har använts under försöket, 50, 100 eller 200 ml/min. Provtagningstider har varit från 15 minuter till 4 timmar. Inför varje provtagning jämviktades systemet vid bestämd fuktighet och rätt flöde i minst 30 minuter innan de fyra förvägda kolrören (SKC lot 120) anslöts.

Provtagningarna har gjorts i rumstemperatur (21-24°).

Flödet genom varje rör kontrollerades med såpbubbelmätare vid flera tillfällen under provtagningens gång. Provtagningsflödet har varit stabilt förutom vid provtagning i 90% fuktighet vid högt flöde(200 ml/min) och lång provtagningstid. Under dessa förhållanden registrerades för vissa rör en flödesminskning på högst 3 ml/min efter 3 timmars provtagning.

5.4 Analys

Provberedning

Efter avslutad provtagning vägdes kolrören och kolet från huvudskikt och kontrollskikt separerades och placerades i väl förslutna 2 ml glasflaskor med skruvlock (fig 6). Flaskorna förvarades högst tre dygn i kylskåp innan analys skedde.

Fig 6.
2 ml glasflaska

Huvudskikt resp kontrollskikt desorberades med 1 ml koldisulfid som sattes till kolet i flaskorna med automatpipett. Flaskorna skakades sedan i 30 minuter i SKC skakapparat.
Vätskan, bestående av koldisulfid och desorberade föreningar, överfördes till en ny glasflaska och analyserades gaskromatografiskt. Analys utfördes samma dag som kolet desorberats. Om analys sker senare finns, trots väl försluten behållare, risk för avdunstning.

Gaskromatografi

Analys av koldisulfidblandningen gjordes på Carlo Erba 4130 gaskromatograf med split-injektor och flamjonisationsdetektor (FID). Separering av ämnena skedde på kvartskapillärkolonn DB-1, 60 m x 0.252 mm ID (J&W Scientific Inc). DB-1 är en opolär kolonn med 1 µm stationärfas av metylpolysiloxan.

Kromatografidata

Bärgas	He
Flöde	2 ml/min
Split	1:50
Injektortemp.	250°C
Kolonntemp.	110°C isotermt
Detektortemp.	250°C
Injicerad mängd	0,6 µl

För registrering av kromatogram och för resultatberäkning användes LDC Milton Roy integrator (CI-10) och printer/plotter (Sekonics).

Varje prov analyserades genom trippelinjektioner.

Identifiering

Identifiering av topparna i kromatogrammen skedde genom jämförelse med de retentionstider som tidigare bestämts för de enskilda ämnena (fig 7).

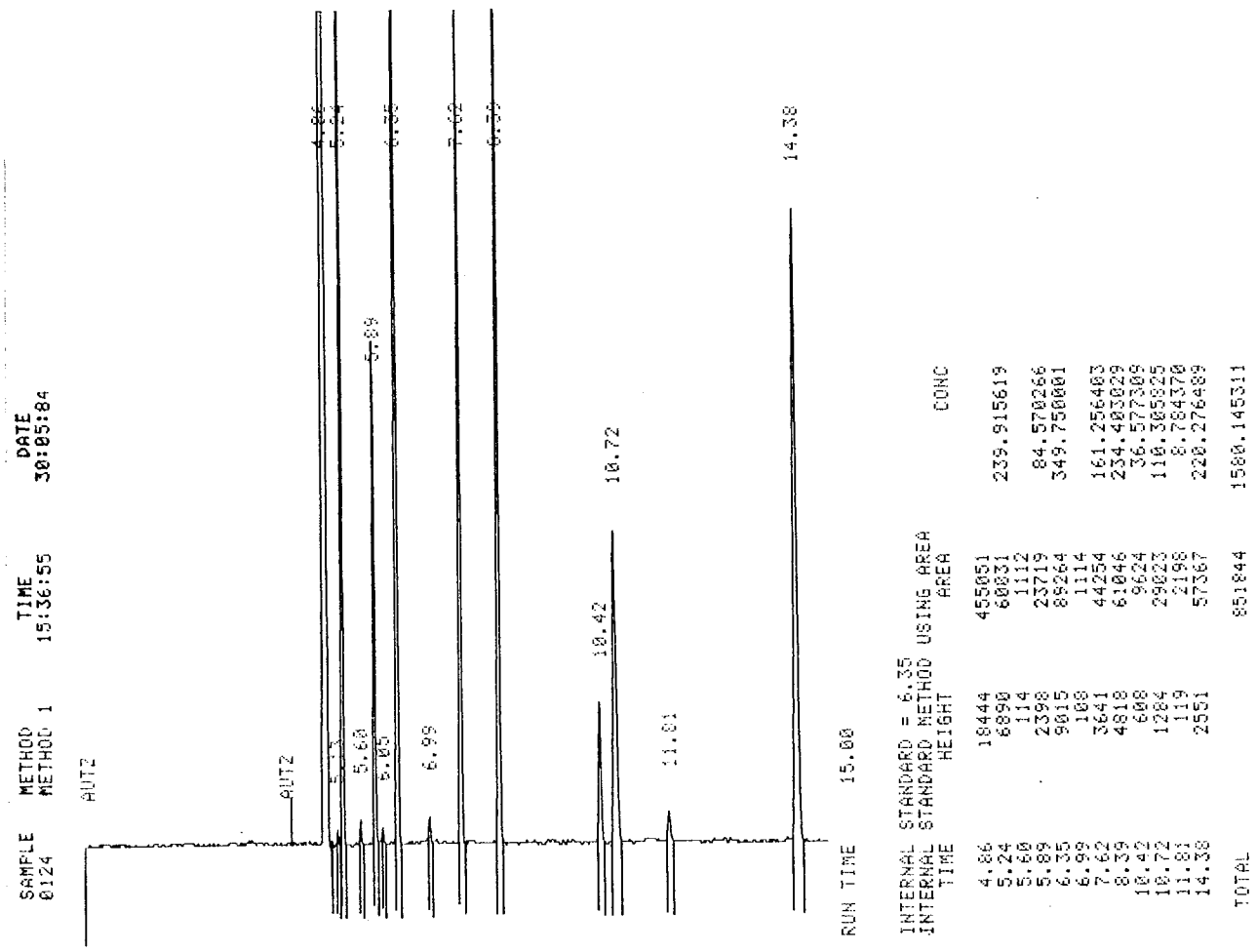


Fig. 7 KROMATOGRAM

Retentionstid (min)	Förening
4.86	koldisulfid
5.24	n-hexan
5.89	bensen
6.35	n-heptan, intern standard
7.62	toluen
8.39	n-oktan
10.42	etylbensen
10.72	m,p-xylen
11.81	o-xylen
14.38	propylcyklohexan

Relativa responsfaktorer bestämdes för respektive ämne genom upprepade injektioner av den standardblandning som användes till provtagningsgasen. Blandningen späddes så, att halterna av de ingående ämnena var i samma storleksordning som i efterföljande analyser. Tre olika koncentrationer användes vid responsfaktorbestämningen.

Kvantifiering av ämnena i proverna skedde med hjälp av internstandard. Som internstandard användes n-heptan, vilken sattes till koldisulfiden som användes vid desorption av proverna. Användning av internstandard eliminerar kvantifieringsfel som kan uppkomma då injicerad mängd inte är exakt lika varje gång.

Varje analysdag blandades en förenklad standard av n-hexan och n-oktan för kontroll av systemets eventuella variation. Det visade sig att internstandard-koldisulfidblandningen inte var konstant. Koldisulfiden avdunstade i högre grad än n-heptan, varför heptankoncentrationen efterhand blev högre. Analysresultaten kompenserades med utgångspunkt från n-hexan-n-oktanstandarden.

6. FUKTADSORPTION PÅ KOLRÖR

För att få en uppfattning om i vilken utsträckning det aktiva kolet adsorberar vattenånga togs prov på fyra parallella kolrör från ren kvävgas befuktad till 90% relativ fuktighet. Försöket gjordes vid två olika flödeshastigheter, 50 och 175 ml/min. Under försökets gång vägdes rören var 15:e minut. Motsvarande försök utfördes även vid 20% relativ fuktighet. Förutom kunskap om fuktadsorptionen på kolrör vid dessa två fuktigheter erhålls på detta sätt även skillnader i vattenadsorption beroende på flödeshastigheten.
Vid provtagning av kolväteblandningen gjordes också vägningsförsök. Rören vägdes omedelbart före och efter provtagning. Viktökningen jämfördes med de i den gaskromatografiska analysen erhållna kolvätemängderna. Skillnaden representerar mängden adsorberad vattenånga.
På detta sätt kan kolets fuktadsorption i närvaro och i frånvaro av organiska föreningar i provtagningsluften jämföras.

6.1 Resultat

Resultat av fuktadsorptionsförsöken framgår av fig 8. Kurvorna visar resultatet av de upprepade vägningsförsöken. Varje punkt på kurvorna representerar medelvärdet av fyra rör och spridningen är i mg. Fuktupptaget når en mättnadsnivå på 50-55 mg fukt per kolrör. Vid det lägre flödet adsorberas en något större mängd vatten än vid det högre. Mättnaden inträder dessutom tidigare vid lågt flöde, vilket sker vid c:a 11 l provtagen gas mot 15 l vid det höga flödet. Det fanns aldrig någon kondenserad vattenånga i rören.
Samma försök gjordes med kvävgas med 20% relativ fuktighet. Vid denna fuktighet kunde inget fuktupptag registreras.

I fig 9 redovisas viktökningen vid 90 resp 20% relativ fuktighet för de kolrör som adsorberade lösningsmedelsblandningen med hög koncentration (500 mg/m^3)

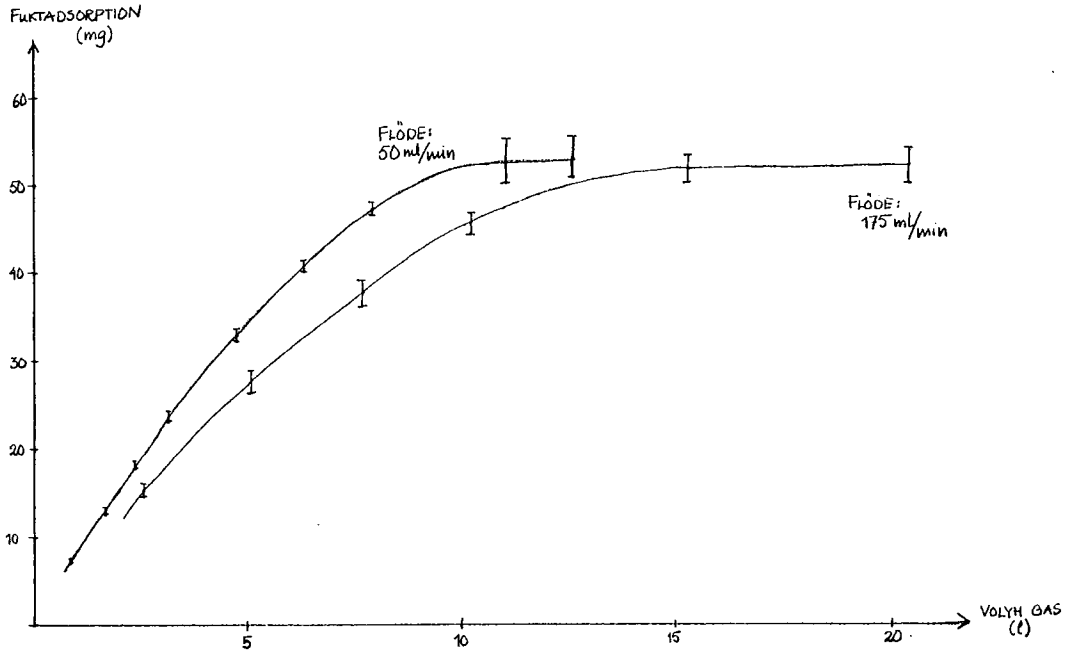


Fig.8 Gravimetrisk bestämning av fukt-adsorption på kolrör vid 90% rel. fuktighet.

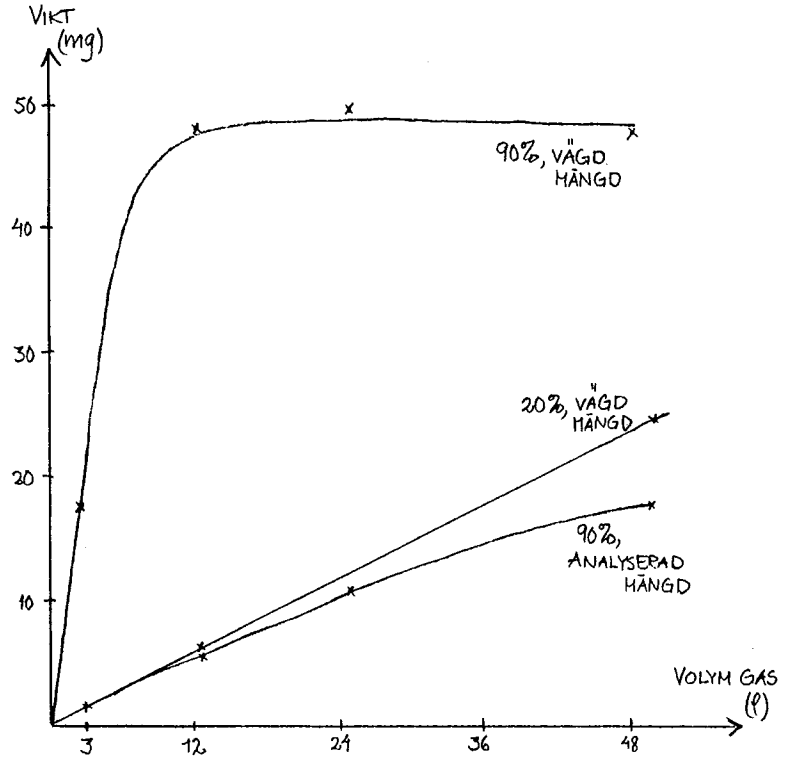


Fig. 9 Kolrörens viktökning vid provtagning av kolväteblandningen. Analyserad mängd kolväte vid 90% rel. fuktighet inlagd för jämförelse.

vid ett provtagningsflöde av 200 ml/min. Varje punkt utgör ett medelvärde från fyra parallella rör.
Viktökningen vid provtagning i 20% relativ fuktighet är direkt proportionell mot volymen gas. Motsvarande kurva vid 90% relativ fuktighet visar samma tendens som i fig 8, dvs en viktökning som så småningom avtar och mättnad uppstår. Mättnadsplatån när organiska ämnen finns med i gasen är c:a 48 mg per kolrör. Från det att platån börjar vid c:a 15 l tills dess slut vid 48 l ökas mängden analyserade organiska föreningar från c:a 7 till 17 mg och mängden adsorberad fukt minskar motsvarande. Mängden adsorberade kolväten tycks öka linjärt till c:a 12 mg och 24 l gas för att därefter avta.

6.2 Diskussion

Resultaten visar att ett kolrör kan adsorbera ansenliga mängder fukt. I det här försöket adsorberades maximalt c:a 50 mg/kolrör medan Burnett (17) anger 12,4 mg som maxupptag vid 95% relativ fuktighet.

Vid provtagning av organiska föreningar i fuktig miljö konkurrerar dessa med luftens vattenmolekyler om de aktiva ytorna på kolet. I fig 9 består en mättnadsplatå trots en ökad mängd organiska föreningar på kolet. Detta kan tolkas som att det finns en begränsad aktiv yta tillgänglig i kolröret där inkommande molekyler tävlar om plats.

7. DESORPTION - FÖRSÖK MED TORRT OCH FUKTIGT KOL

Ett antal desorptionsförsök utfördes genom att injicera en vägd mängd standardblandning på 100 mg torrt eller förfuktat kol. Det fuktiga kolet preparerades genom att låta befuktad kvävgas passera kolrören i provtagningsanläggningen. Att kolrören tagit upp maximal mängd vattenånga kontrollerades genom vägning.

Den injicerade standardblandningen bestod av samma ämnen, i samma mängdförhållande som i gasblandningen för provtagning i försöksanläggningen. Sammansättningen framgår av tabell 2.
I det fuktiga respektive torra kolet injicerades dubbelprover av dels 4 mg, dels 12 mg standardblandning (tabell 2). Tolv mg bedömdes med säker marginal ligga under maximala adsorptionskapaciteten hos huvudskiktet i ett "fuktigt" kolrör. I provtagningsserien vid 90% luftfuktighet erhölls högst 17 mg totalt på huvudskiktet (fig 9). Den mindre mängden, 4 mg, bedömdes som en möjlig mängd på arbetsmiljöprover.

Proverna förvarades väl förslutna i rumstemperatur i 24 timmar för att tillåta jämviktning mellan kol och organiska ämnen. Därefter desorberades och analyserades de på samma sätt som övriga prover.

Tabell 2. Standardblandning för bestämning av desorptions-effektivitet.

Förening	Mängdförhållande		Injicerad mängd(mg)		Injicerad mängd(mg)	
n-hexan	1,01		2,62		0,87	
bensen	0,37		0,95		0,32	
toluen	0,71		1,85		0,62	
n-oktan	1,0		2,59		0,86	
etylbensen	0,16	0,69	0,42	1,80	0,14	0,60
m,p-xylen	0,49		1,27		0,42	
o-xylen	0,04		0,10		0,03	
propylcyklohexan	0,99		2,57		0,86	
total mängd			12,4		4,1	

7.1 Resultat

Resultatet av desorptionsförsöken redovisas i tabell 3. Siffrorna är ett medelvärde av två prov och representerar det procentuella utbytet av respektive förening.

Tabell 3. Procentuellt utbyte vid desorptionsförsök.

Förening	Injiceringar på torrt resp fuktigt kol. n=2			
	12 mg torrt	4 mg torrt	12 mg fuktigt	4 mg fuktigt
n-hexan	101,1	101,7	100,5	99,7
bensen	98,3	99,3	96,3	94,6
toluen	98,7	98,7	96,9	95,8
n-oktan	101,9	101,9	101,7	100,3
etylbensen	100,1	100,5	98,9	97,7
m,p-xylen	98,9	99,3	97,4	96,8
o-xylen	96,5	95,2	94,5	93,9
propylcyklohexan	101,7	102,0	101,7	100,4

Desorption i torra prover vid 4 respektive 12 mg injicerad mängd ger höga desorptionsutbyten för alla ingående ämnen.
I de fuktiga proverna är desorptionsutbytena överlag också höga (>95%) men genomgående något lägre än i de torra proverna. Statistiska beräkningar (t-test) ger att desorptionsutbytena med 95% signifikans skiljer sig mellan fuktiga och torra prover. Vid desorption av prover med fuktigt kol syntes vatten som isolerade droppar i koldisulfiden. Dessa droppar tycktes med fördel fästa på glaskärlets väggar och på kolkornen. Vid de halter som undersökts tycks dock fukten ha en ganska liten effekt på desorptionen.

7.2 Diskussion

De erhållna desorptionsfaktorerna ligger inom ramen för de i litteraturen redovisade, med någon tonvikt på att ligga högre. Detta kan bero på att utbytet bestämts i en blandning till skillnad från de flesta publicerade desorptionsfaktorer som bestämts för ett ensamt ämne. När en blandning desorberas påverkas de ingående jämnvikterna av varandra och eventuellt blir det en förhållandevis mindre mängd av varje enskilt ämne som hålls kvar på kolet då flera liknande ämnen finns närvarande vid desorptionen.
Den svaga tendensen till lägre utbyte vid mindre injicerad mängd (se framför allt fuktiga prover) hade antagligen varit tydligare om ännu mindre mängder injicerats. Utbytet vid desorption beror dels av den adsorberade mängden på så sätt, att utbytet generellt minskar vid mindre mängd samt att störningen från fukten ökar då förhållandet vattenmolekyler till organiska molekyler ökar (9).
De något låga utbytena för orto-xylen beror troligtvis på dess låga halt i blandningen (0,03-0,10 mg).

8. ADSORPTIONSKAPACITETENS BEROENDE AV FLÖDESHASTIGHETEN

I en försöksserie studerades adsorptionskapacitetens beroende av flödet vid 90 respektive 20% relativ fuktighet.

Flödet och provtagningstiden varierades medan totala mängden organiska ämnen som passerade respektive rör hölls konstant. Skillnaderna i genombrott till kontrollskikten kan därför direkt jämföras. Adsorptionskapacitetens beroende av flödet undersöktes vid 3 olika flöden och en total provtagningsmängd på 6 mg kolväte/kolrör.

Tabell 4. Uppläggning av försöksserien.

Totalkolvätekonc. mg/m^3	Relativ fuktighet %	Provtagn. tid min.	Flöde ml/min	Volym gas lit.	Teoretisk mängd kolväte/rör,mg	Antal rör
500	90	240	50	12	6,0	4
"	"	120	100	"	"	"
"	"	60	200	"	"	"
"	20	240	50	"	"	"
"	"	60	200	"	"	"

8.1 Resultat

Av de ämnen som ingick i kolväteblandningen gick endast n-hexan över i kontrollskiktet i mätbara mängder och endast vid 90% relativ fuktighet. (Tabell 5).

Resultaten redovisas i fig 10 där mängden n-hexan i kontrollskiktet är avsatt mot flödeshastigheten. Punkterna är medelvärden av fyra parallella rör och standardavvikelsen är markerad i figuren. Resultaten visar klart att adsorptionskapaciteten minskar då flödeshastigheten ökar, trots att den individuella spridningen vid olika flöden är stor. Vid provtagningarna i 20% relativ fuktighet erhölls inga genombrott.

Tabell 5. Genombrott av n-hexan till kontrollskiktet.

Rel fuktig-het	Flöde ml/min	µg n-hexan i resp. kontroll-skikt				$\bar{x}$	SD	% n-hexan i kontr. skikt	Totalmängd n-hexan/ rör(mg)
90	50	15	6	26	7	13,5	9,4	1	1,2
	100	17	19	22	32	22,5	7,0	2	1,2
	200	41	39	55	39	43,5	7,8	4	1,2
20	50	-	-	-	-	-	-	-	1,2
	200	-	-	-	-	-	-	-	1,2

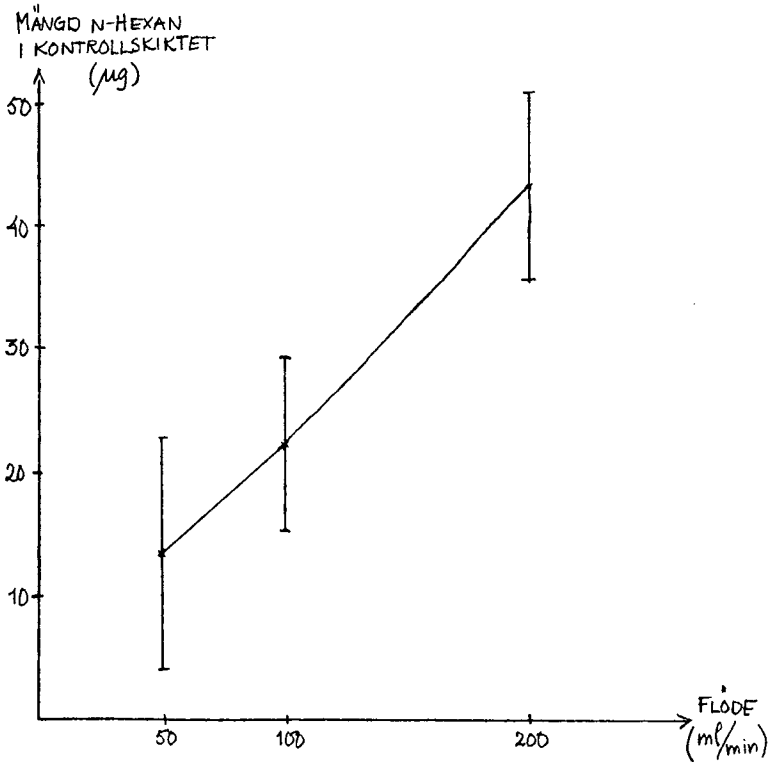


Fig.10 Mängd n-hexan i kontroll-skiktet vid olika provtagnings-flöden. Samma totalmängd kol-väte på alla rör.

8.2 Diskussion

En minskning av adsorptionskapaciteten kan också ses som en minskning av effektiviteten i adsorptionen. Vid högre flöde har de organiska föreningarna en kortare tid på sig att adsorberas av det aktiva kolet. Denna minskade effektivitet i adsorptionen syns även då fuktadsorptionen på kol undersöktes (se fig. 8).

Vid 20% relativ luftfuktighet erhölls inga genombrott vilket inte heller borde förväntas vid totalmängder på 6 mg. Även vid 90% relativ fuktighet adsorberades ämnena effektivt på kolet med undantag av n-hexan. Vid så låg mängd som 1,2 mg n-hexan och 200 ml/min flöde hamnar 4% i kontrollskiktet. Vid flödet 50 ml/min finns 1% n-hexan i kontrollskiktet.

Det faktum att effektiviteten minskar vid högre flöde är förväntat, men att det tycks finnas en skillnad mellan dessa förhållandevis låga flöden är ändå anmärkningsvärt.

9. ADSORPTIONSKAPACITETENS BEROENDE AV LUFTFUKTIGHETEN

Adsorptionskapacitetens beroende av luftfuktighet undersöktes i en försöksserie enligt tabell 6.

Tabell 6. Uppläggning av försöksserien

Kolväte-konc. (mg/m^3)	Flöde (ml/min)	Prov-tagn. tid (min)	Volym samlad gas(l)	Teoretisk mängd kol-väte/rör mg	Relativ fuktighet (%)	Antal rör
500	200	15	3	1,5	90/20	4/4
"	"	60	12	6,0	90/20	4/4
"	"	120	24	12,0	90	4
"	"	240	48	24,0	90/20	4/4

Provtagningstiden och den relativa fuktigheten varierades medan kolvätekoncentrationen och flödet hölls konstanta. Då undersökningen av adsorptionskapacitetens beroende av flödet visade att genombrott till kontrollskiktet ökar med ökat flöde valdes 200 ml/min som standardflöde i efterföljande försök. Detta flöde, som är det högsta man normalt använder vid kolrörsprovtagning, ger de mest kritiska provtagningsförhållandena.

I parvisa provtagningar samlades lika stor volym gas vid 90% respektive 20% relativ fuktighet. På detta sätt kan kolrörens adsorptionskapacitet vid "fuktig" och "torr" provtagning direkt jämföras. Dels studerades kapaciteten för kolväteblandningen som helhet, dels för de enskilda ämnena vid olika totalmängder kolväten på rören.

9.1 Resultat

Totalmängd

De analyserade totalmängderna kolväte på rören i den jämförande provtagningen vid 90% och 20% relativ fuktighet finns angivna i tabell 7.

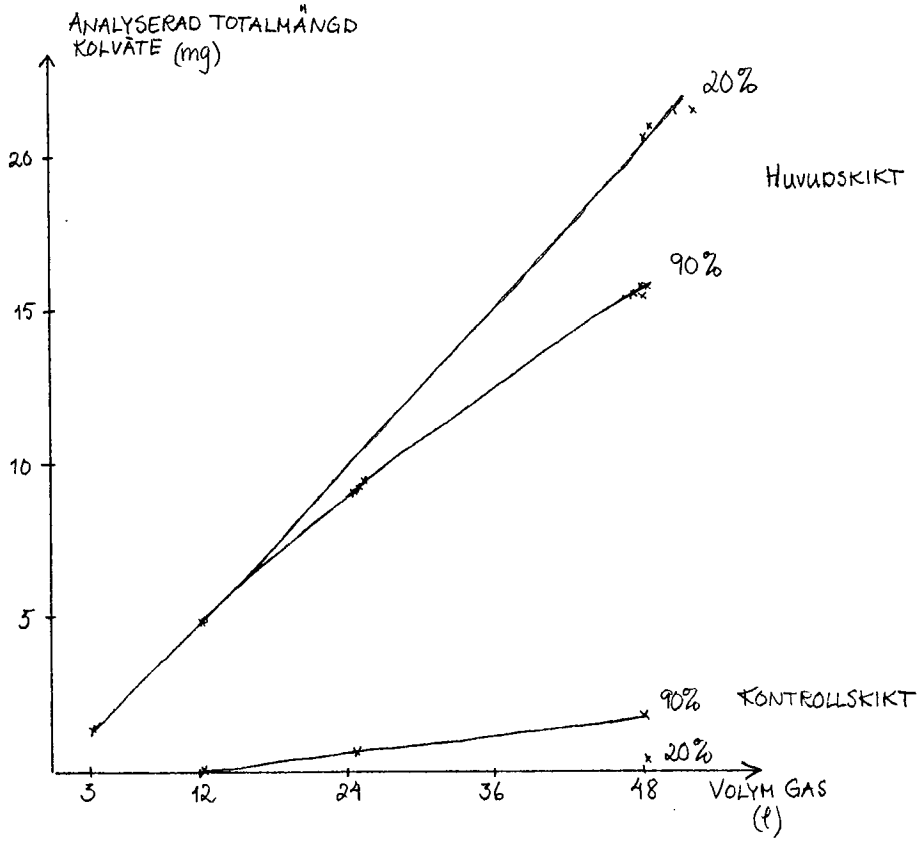


Fig.11 Analyserad totalmängd kolväte vid 20% och 90% rel. fuktighet med samma kolvätekoncentration och provtagningsflöde.

Tabell 7. Fördelning av totalmängd kolväten mellan huvudskikt och kontrollskikt.

Volym gas (l)	3		12		24	48	
Relativ fuktighet(%)	90	20	90	20	90	90	20
Total ads. mängd(mg) $\bar{x}$ av 4 rör	1,3	1,3	4,9	4,9	10,0	17,7	21,7
varav mg i huvudskikt	1,3	1,3	4,85	4,9	9,3	15,8	21,3
varav mg i kontr.skikt	-	-	0,05	-	0,7	1,9	0,4
% i kontr-skikt	-	-	1	-	8	12	2

Resultatet visas grafiskt i fig. 11 där analyserad mängd avsatts mot volym gas som passerat rören. De två övre kurvorna visar mängden i huvudskiktet vid 20% respektive 90% relativ fuktighet. Den undre kurvan är mängden som brutit igenom till kontrollskiktet vid provtagning i 90% relativ fuktighet.
Vid 20% relativ fuktighet ökar mängden kolväten i huvudskiktet linjärt med volymen gas, medan motsvarande 90%-kurva är klart avtagande vid ökad volym gas och ligger under 20%-kurvan

Enskilda ämnen

Förutom att studera luftfuktighetens inverkan på adsorptionskapacitet och genombrott av kolväteblandningen som helhet undersöktes även påverkan på de enskilda föreningarna.
Av de sex ämnen som ingick i blandningen var det endast n-hexan och bensen som återfanns i kontrollskiktet i några större mängder. Toluen och n-oktan bröt igenom vid de mest extrema provtagningsvolymerna, (48 l samlad gas och 90% relativ fuktighet), men i mycket små mängder. (Tabell 8a).

Tabell 8. Fördelning av enskilda ämnen mellan huvudskikt (H) och kontrollskikt (K)

	Relativ fuktig-het (%)	Volym (l) med. v. 4 rör	mg n-hexan		mg bensen		mg toluen		mg n-oktan		mg xylen	mg propylcyklohexan
			Totalt	% i K	Totalt	% i K	Totalt	% i K	Totalt	K	Totalt	Totalt
8 a	90	12,3	1,03	4	0,35	-	0,68	-	1,0	-	0,6	0,9
		18,9	1,58	17	0,54	3	1.05	-	1,3	-	0,9	1,3
		25,1	1,73	32	0,71	13	1,38	-	2,0	-	1,3	1,9
		48,1	2,17	52	1,20	48	2,65	1	3,8	spår	2,5	3,6
8 b	Enskilda rör											
	20	48,3	4,14	1	1,41	6	2,78	-	4,0	-	2,7	3,9
		48,9	4,18	1	1,44	5	2,84	-	4,1	-	2,7	3,9
		51,0	4,36	3	1,48	11	2,91	-	4,2	-	2,8	4,0
		52,2	4,47	9	1,55	26	3,01	-	4,3	-	2,9	4,1

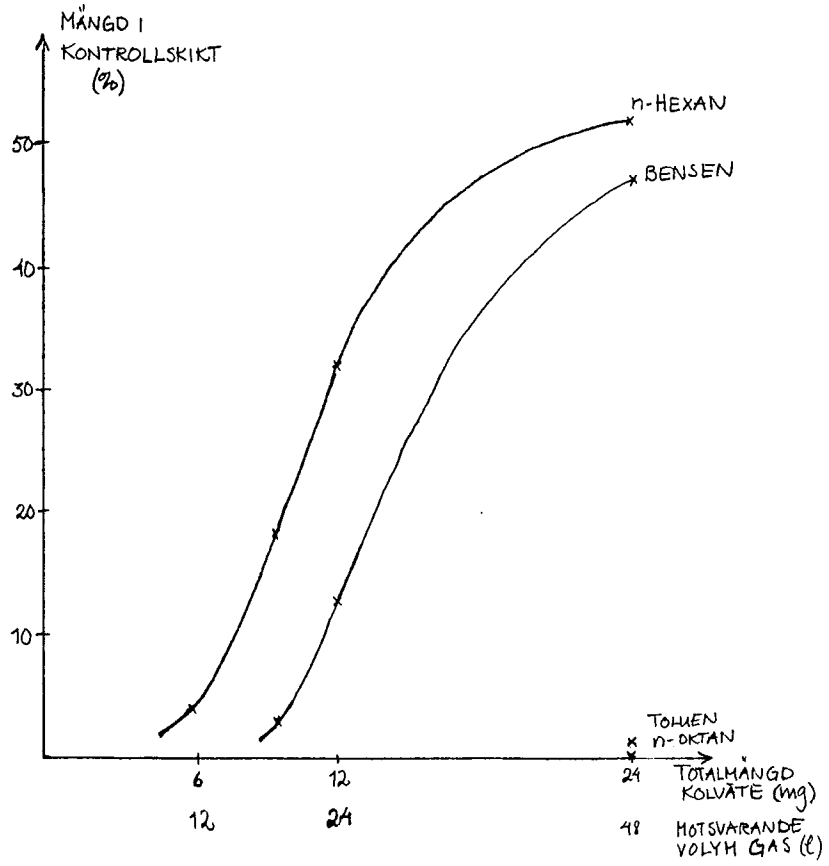


Fig.12 Genombrottskurvor för n-hexan och bensen vid 90% rel. fuktighet, kolvätekoncentration 500 mg/m^3.

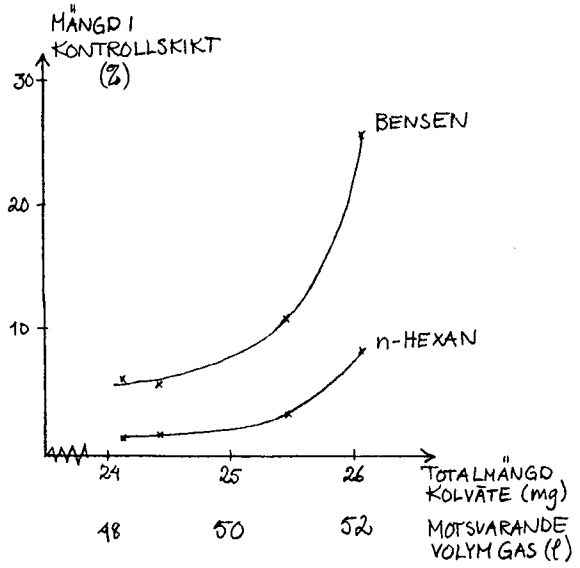


Fig. 13 Genombrottskurvor för n-hexan och bensen vid 20% rel. fuktighet, kolvätekoncentration 500 mg/m^3

Figur 12 visar det procentuella genombrottet för n-hexan och bensen i proverna tagna vid 90% relativ fuktighet. Hexan bryter igenom tidigare än bensen. Vid 5 mg totalmängd kolväte eller 10 l gas börjar hexan gå över i kontrollskiktet, medan c:a 10 mg kolväte eller 20 l gas kan provtas innan bensen bryter igenom.
Båda föreningarna når mängder av nära eller över 50% i kontrollskiktet då provtagningsvolymen är 48 l (vid en totalmängd kolväte av 24 mg).
Provtagningen vid 20% relativ fuktighet (fig. 13) gav genombrott till kontrollskiktet av bensen och hexan först då mer än 40 l gas eller 20 mg kolväte samlats. Här bryter bensen igenom tidigare än n-hexan till skillnad mot vid 90% relativ fuktighet där n-hexan bryter igenom tidigast. I denna provtagning skilde sig de samlade volymerna relativt mycket mellan de fyra rören på grund av något olika flöden och den långa provtagningstiden (4 tim). Resultatet från varje rör presenteras därför separat i figur 13 och i tabell 8b.
Antalet prov är få varför ej för stora slutsatser kan dras. Det tycks ändå som om c:a 50 l gas under dessa provtagningsförhållanden skulle vara en kritisk gräns för provtagning av bensen. För n-hexan skulle något större provvolym kunna tas.
Skillnaden i kolrörets adsorptionskapacitet vid "fuktig" och "torr" provtagning kan åskådliggöras i tabell 9 där mängden n-hexan, bensen, toluen och oktan i huvudskikt resp kontrollskikt vid 48 l provtagning redovisas. Xylen och propylcyklohexan adsorberas fullständigt upp till minst 3 mg vardera i huvudskiktet.

Tabell 9. Mängden i mg av enskilda föreningar i huvudskikt (H) resp kontrollskikt(K) vid 48 l provtagning.

Relativ fuktighet	mg n-hexan		mg bensen		mg toluen		mg oktan	
	H	K	H	K	H	K	H	K
90	1,04	1,13	0,63	0,57	2,62	0,03	3,84	<0,01
20	4,13	0,16	1,29	0,18	2,77	-	4,01	-

Vid 20% relativ fuktighet adsorberas 4 ggr så mycket n-hexan och dubbelt så mycket bensen i huvudskiktet som vid provtagning i 90% relativ fuktighet.
En jämförelse mellan adsorptionskapaciteten vid 90% och 20% relativ fuktighet kan också göras genom att se på den samlade gasvolymen vid 1% genombrott av respektive förening till kontrollskiktet. Utifrån de erhållna resultaten kan inga exakta volymer anges men uppskattningar av värdena ger en fingervisning. Genom att studera fig 12 och 13 samt göra en överslagsberäkning från analysresultaten har tabell 10 tagits fram.

Tabell 10. Genombrottsvolymer och motsvarande mängd av resp. kolväte vid 1% genombrott till kontrollskiktet.

Relativ fuktighet	n-hexan		bensen		toluen		n-oktan	
	l	mg	l	mg	l	mg	l	mg
90%	10	1	20	1	48	4	>48	>5
20%	48	5	40	2	>>48	>>4	>>48	>>5

Tabellen visar att adsorptionskapaciteten är lägre vid hög luftfuktighet samt att minskningen av kapaciteten är olika stor för n-hexan och bensen vid 90 resp 20% relativ fuktighet. Resultaten tyder på att vid dessa koncentrationer och provtagningsförhållanden kan minst 1 mg av n-hexan resp bensen eller 10 l gas samlas vid 90% relativ fuktighet utan förluster. Totalmängden kolväte på röret är c:a 5 mg.
Vid 20% relativ fuktighet är motsvarande värden 5 resp 2 mg eller 40 l gas och en totalmängd på 20 mg.

9.2 Diskussion

Vid 20% relativ fuktighet kan 20 mg av en kolväteblandning kvantitativt adsorberas vid en provtagningsvolym på 48 l. Vid mängder understigande 6 mg organiska ämnen på kolet tycks 90% relativ fuktighet vid dessa provtagningsförhållanden inte ha någon större inverkan på adsorptionskapaciteten medan för över 6 mg ger hög luftfuktighet (90%) minskad kapacitet, (fig 11).

Vid 48 l provtagning (tabell 7) syns på de redovisade totalmängderna att 4 mg (18%) organiska föreningar gått förlorade vid 90% jämfört med vid 20% relativ fuktighet. Det är huvudsakligen n-hexan och bensen som förlorats. Den totala mängden kolväten i kontrollskiktet var c:a 12%. Teoretiskt kan inte mer än 33% av ett ämne återfinnas i kontrollskiktet, då det innehåller 1/3 av kolmängden i röret. Detta gäller när ett enskilt ämne provtas och då fullständig mättnad på kolet uppnåtts.

De höga procentuella genombrotten över 50% i kontrollskiktet av hexan och bensen vid 48 l provtagning i 90% relativ fuktighet kan tillskrivas medadsorption, dvs föreningar som adsorberas starkare till kolet konkurrerar ut mindre hårt bundna föreningar (se kapitel 3. Kolrörsmetoden).

I dessa prover är den analyserade mängden n-hexan i huvudskiktet 1.04 $\pm$ 0.11 mg och i kontrollskiktet 1.13 $\pm$ 0.07 mg. För bensen gäller vid 48 l provtagning 0.63 $\pm$ 0.05 mg i huvudskiktet och 0.57 $\pm$ 0.03 mg i kontrollskiktet. Dessa kan jämföras med NIOSH (3) rekommenderade maxupptag per kolrör där n-hexan ej bör överstiga 11 mg. För bensen anges c:a 0.5 mg.

Den låga adsorptionskapaciteten för n-hexan vid 20% relativ fuktighet, c:a 4 mg mot NIOSH 11 mg kan troligtvis förklaras med medadsorption.

Luftfuktighetens effekt på genombrottsvolymen framgår tydligt i tabell 10 där 1% genombrott av hexan till kontrollskiktet sker c:a 38 l tidigare vid 90% relativ fuktighet jämfört med vid 20%. Mot-

svarande siffra för bensen är c:a 20 l.
Vid de undersökta koncentrationerna och provtagningsförhållandena tycks 10 l gas kunna samlas utan risk för förluster. I normala fall vid fältprovtagning samlas högst 10-12 l luft.
I undersökningen har inga polära organiska föreningar ingått. Troligtvis påverkas de annorlunda vid fuktig provtagning än vad de undersökta opolära föreningarna gör.

10. ADSORPTIONSKAPACITETENS BEROENDE AV PROVTAGNINGSTID OCH KONCENTRATION

Adsorptionskapacitetens koncentrationsberoende studerades genom att jämföra genombrott till kontrollskikten på kolrör tagna vid två olika kolvätekoncentrationer, 500 mg/m^3 och 150 mg/m^3 (tabell 11).

Tabell 11. Uppläggning av försöksserien

Flöde (ml/min)	Relativ fuktighet(%)	Koncentration (mg/m^3)	Provtagningstid (min)	Volym samlad gas (l)	Teoretisk mängd kolväte(mg)	Antal rör
200	90	500	15	3	1,5	4
"	90	500	60	12	6,0	"
"	90	500	120	24	12,0	"
"	90	500	240	48	24,0	"
"	90	150	45	9	1,35	"
"	90	150	180	36	5,4	"
"	90	150	245	49	7,35	"
"	20	500	15	3	1,5	"
"	20	500	60	12	6,0	"
"	20	500	240	48	24,0	"
"	20	150	45	9	1,35	"
"	20	150	180	36	5,4	"

Försöken gjordes både vid 90% och 20% relativ fuktighet. Genom att jämföra det procentuella genombrottet med den totalmängd kolväte som samlats i respektive försök fås en jämförelse mellan adsorptionskapaciteterna vid hög och låg koncentration.

Bland de rör där samma totalmängd kolväten passerat kolet är provtagningstiderna för rören vid den låga koncentrationen betydligt längre än för dem som tagits vid den höga koncentrationen. De prov som samlats vid 150mg kolväte/m^3 och 90% relativ fuktighet har alltså utsatts för betydligt mer fukt än motsvarande prover vid 500 mg/m^3.

10.1 Resultat

I tabell 12, nedan, redovisas resultaten från f
vid 150 mg/m^3 och 500 mg/m^3. Det är endast n-he
och bensen som återfunnits i kontrollskiktet i
bara mängder.

I provtagningsserien med lägre kolvätekoncentra
(150 mg/m^3) erhölls genombrott av hexan och ben
till kontrollskiktet enbart vid 90% luftfuktigh
Vid 20% luftfuktighet adsorberades kolvätebland
fullständigt i huvudskiktet och inga genombrott
rerades vid provtagning t o m 36 l gasblandning
(5,4 mg kolväten). Vid den högre kolvätekonce
tionen och 20% luftfuktighet erhölls genombrott
dast vid 48 l provtagningsvolym (c:a 24 mg kolvä

Tabell 12. Fördelning av n-hexan och bensen mellan huv
skikt och kontrollskikt vid provtagning i o
koncentration och luftfuktighet

Relativ fuktighet (%)	Koncentration(mg/m^3)	Provtagningstid (min)	Volym samlad gas(l)	Totalmängd kolväte/rör(mg)	Mängd n-hexan i H(mg)	% n-haxan i K
90	500	15	3	1,3	0,3	-
90	500	60	12	4,9	1,0	4
90	500	120	24	10,0	1,2	32
90	500	240	48	17,7	1,0	52
90	150	45	9	1,1	0,2	-
90	150	180	36	4,0	0,6	26
90	150	245	49	6,6	0,9	34
20	500	15	3	1,3	0,3	-
20	500	60	12	4,9	1,0	-
20	500	240	48	21,7	4,1	4
20	150	45	9	1,1	0,2	-
20	150	180	3	4,4	1,0	-

Vid 90% rel. fuktighet och en given totalmängd kolväte
passerat kolröret återfinns en större andel i kontrolls
vid provtagning i 150 mg/m^3 jmf med i 500 mg/m^3. Vid te
provtagen totalmängd är för n-hexan mängden i kontrolls
26 resp 4% av adsorberad mängd n-hexan. Vid samma provt
tid dvs när samma mängd fukt passerat rören är förhålla
motsatta. Fyra timmars provtagningstid gav för n-hexan

koncentration 500 mg kolväte/m^3 52% i kontroll-skiktet mot 34% vid 150 mg/m^3.

10.2 Diskussion

Vid provtagning i låg luftfuktighet vid ett definierat flöde förväntas lika stor adsorptionskapacitet oberoende av luftkoncentration. Resultaten från försöksserien motsäger ej detta. Vid 90% relativ fuktighet visar det sig att adsorptionskapaciteten är lägre vid låg koncentration dvs genombrott sker vid mindre samlad mängd kolväten. Provtagning vid låg koncentration innebär att en större volym luft måste passera genom kolröret innan lika stor mängd kolväten som vid högre koncentration nått adsorbenten. Vid hög luftfuktighet träffas då det aktiva kolet av betydligt mer vattenmolekyler. Dessa konkurrerar med de organiska föreningarna och kan troligtvis genom sin massiva övervikt ersätta dessa eller hindra dem att adsorberas.

Om samma mängd fukt passerat rören fås snabbare genombrott vid högre koncentration.

Adsorptionskapaciteten vid 90% relativ fuktighet är således mindre vid lägre koncentration och beror sannolikt på att en större mängd fukt passerat röret vid samma provtagningsmängd kolväten.

11. SLUTSATSER

- De genomförda försöken visar att aktivt kol är ett mycket bra adsorptionsmedium för olika kolväten, även vid mycket hög luftfuktighet. Av de ämnen som studerats är det endast de mest flyktiga ämnena n-hexan och bensen som gett förluster framför allt då stora provtagningsvolymer använts.
  Vid de flöden och provtagningstider som normalt används vid provtagning på aktivt kol (20-200 ml/min vid 15-120 min) är sannolikt förlusterna negligerbara. Dock bör man undvika provtagningstider över 60 min vid provtagningsflöden på 200 ml/min. Misstänker man höga halter bör lägre flöden än 200 ml/min användas eller max provtagningstider på 30 min. Även vid låga koncentrationsnivåer bör man undvika allt för stora provtagningsvolymer (mindre än 10 l) eftersom det framför allt är mängden fukt som passerar kolet som minskar adsorptionskapaciteten.

- De i undersökningen använda kolrören adsorberade maximalt 50 mg fukt vid 90% relativ fuktighet på provtagningsgasen. Fuktmättnaden inträdde mellan 11 och 15 l provtagen volym beroende på flödeshastigheten.

- Ett lågt provtagningsflöde minskar risken för genombrott och eventuella förluster. Vid lika stor provtagningsmängd fås lägre genombrott vid låga flöden. Samtidigt bör en lång provtagningstid undvikas om provtagningen sker i fuktig miljö. Vid provtagning till samma volym luft ger dock längre tid och lågt flöde mindre risk för genombrott än kort tid och högt flöde. I dessa sammanhang anses 50 ml/min vara lågt och 200 ml/min vara högt flöde.

- I dessa försök påverkades adsorptionskapaciteten endast för de mest lättflyktiga föreningarna i blandningen, n-hexan och bensen. För dessa två inträffade genombrott till kontrollskiktet betydligt tidigare vid provtagning i 90% jämfört med i 20% relativ fuktighet. En procent genombrott av n-hexan till kontrollskiktet inträffade vid 10 l provtagningsvolym i 90% luftfuktighet mot 48 l i 20% luftfuktighet. De samlade mängderna n-hexan var 1 resp 5 mg. Motsvarande siffror för bensen var 20 l (1 mg) resp 40 l (2 mg). Övriga föreningar adsorberades kvantitativt.
- Vid hög fuktighet är adsorptionskapaciteten lägre vid låg koncentration, vilket sannolikt beror på att en större mängd fukt passerat röret vid lika stor provtagen mängd kolväten. Vill man ha en lång provtagningstid bör man således välja ett lågt flöde.
- Med de provtagningsförhållanden som rått vid den här undersökningen kan 10 l av kolväteblandningen samlas utan risk för förluster. (C.a 50 min provtagning vid flödet 200 ml/min eller 4 tim och flödet 50 ml/min vid en total kolvätekoncentration på 500 mg/m^3).
- En högre koncentration än den som använts vid försöken medför större risk för genombrott. För att undvika förluster om man är osäker på koncentrationsnivån är i de flesta fall 5-6 l provtagen volym en rimlig övre gräns.
- De förluster som skulle kunna ske vid analyssteget är vid desorptionen. Desorptionseffektiviteten för föreningarna i blandningen var i de flesta fall 95% eller bättre. Om kolet adsorberat mycket fukt tycks desorptionseffektiviteten kunna bli något lägre (93%) för dessa kolväten.

REFERENSER

1. Rudling, J. och Övrum, P.:
"Provtagningsmetoder för gaser och ångor",
Arbetarskyddsstyrelsens utbildningsrapport 1982:3

2. Hygieniska gränsvärden.
Arbetarskyddsstyrelsens författningssamling AFS 1984:5

3. NIOSH: Manual of Analytical Methods

4. White, L.D., Taylor, D.G., Mauer, P.A. och
Kupel, R.E.:
"A convenient optimized method for the analysis
of selected solvent vapors in the industrial
atmosphere".
A. Ind.Hyg. Assoc. J. 31(1970), 225-232

5. Larkin, R.L., Crable, J.V., Catlett, L.R. och
Seymour, M.J.:
"Collaborative testing of a gaschromatographic char-
coal tube method for seven organic solvents".
Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 38 (1977),543-553.

6. Posner, J.C.:
"Desorption of organic analytes from activated
charcoal. II Dealing with the problems."
Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 42 (1981), 647-652.

7. NIOSH Plansch:
"Charcoal Tube Users Guide"
2nd edition

8. Nelson, G.O. och Harder, C.A.:
"Respirator cartridge efficiency studies: V.
Effect of solvent vapor".
Am.Ind.Hyg. Assoc. J. 35 (1974), 391-410.

9. Melcher, R.G., Langner, R.R. och Kagel, R.D.:
"Criteria for the evaluation of methods for the
collection of organic pollutants in air using
solid sorbents".
Am.Ind.Hyg.Assoc.J., 39 (1978), 349-361.

10. Saalwaechter, A.T., McCammon Jr, C.S., Roper, C.P.
och Carlberg, K.S.:
"Performance testing of the NIOSH charcoal tube
technique for the determination of air concentra-
tions of organic vapors".
Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 38 (1977), 476-486.

11. Andersson, K., Levin, J.O., Lindahl, R. och Nilsson, C.A.:
"Influence of air humidity on sampling efficiency of some solid adsorbents used for sampling organics from work-room air".
Chemosphere 13 (1984), 437-444.

12. Grubner, O. och Burgers, W.A.:
"Simplified description of adsorption breakthrough curves in air cleaning and sampling devices".
Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 40 (1979), 169-179.

13. Nelson, G.O., Correia, A.N. och Harder, C.A.:
"Respirator cartridge efficiency studies: VII. Effect of relative humidity and temperature"
Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 37 (1976), 280-288.

14. Nelson, G.O. och Harder, C.A.:
"Respirator cartridge efficiency studies: VI. Effect of concentration.
Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 37 (1976), 205-216.

15. Mueller, F.X. och Miller, J.A.:
"Determination of airborne organic vapor mixtures using charcoal tubes".
Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 40 (1979), 380-386.

16. Otson, R., Williams, D.T. och Bothwell, P.D.:
"Charcoal tube technique for simultaneous determination of selected organics in air".
Am.Ind.Hyg.Assoc. J. 44 (1983), 489-494.

17. Burnett, R.D.:
"Evaluation of charcoal sampling tubes".
Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 37 (1976),37-45

18. Howard, A.G. och Prizzie, R.:
"Sampling of chlorinated and brominated haloforms from humid atmospheres."
Ann.Occup.Hyg. 24 (1981),167-173

19. Sadenwasser, J.L.
"Solvent vapor analysis using activated charcoal tubes."
Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 31 (1970),533-534.

20. Posner, J.C. och Okenfuss, J.R.:
"Desorption of organic analytes from activated carbon. I: Factors affecting the process".
Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 42 (1981),643-646.

21. Fracchia, M., Pierce, L., Graul, R. och Stanley, R.
"Desorption of organic solvents from charcoal collection tubes."
Am.Hyg.Ind.Assoc. J. 38 (1977), 144-146

22. Krajewski, J., Gromiec, J och Dobecki,M.:
"Comparison of methods for determination of desorption efficiensies."
Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 41 (1980), 531-534

23. Dommer, R.A. och Melcher, R.G.:
"Phase equilibrium method for determination of desorption efficiencies."
Am.Ind.Hyg.Assoc.J. 39 (1978), 240-246.

24. Pozzoli, L., Cottica, D. och Ghittori, S.:
"Use of the double elution technique to estimate desorption efficiencies."
Am.Ind.Hyg. Assoc.J. 43 (1982), 292-296.