

Ventilationsmätning med gaskromatografisk analys av svavelhexafluorid

Ventilationsmätningar med spårmetoden är väl utvecklad teknik. I Sverige och övriga Europa är IR-analys av N_2O den mest använda spårgasmetoden. I USA och Kanada är gaskromatografisk analys av SF_6 den vanligaste spårgastechniken. [1].

Gaskromatografisk analys av gaser och ångor är en etablerad metod för att bestämma låga koncentrationer i luftprover. Gaskromatografiska eller mycket närbesläktade metoder används bl a för att

- bestämma lösningsmedelsångor i yttre och inre miljö. Vid dessa mätningar bestämmer man koncentrationer ner till åtminstone 0,1 gånger gränsvärdet. Ofta kan man bestämma mycket lägre koncentrationer.
- bestämma vissa permanentgaser i luftprover. Exempelvis kan man i meteorologiska sammanhang studera hur halterna av SO_2 varierar med olika vindriktningar.

Instrument och mätteknik

Ett gaskromatograf-system består i princip av:

- bärgassystem med flödesreglering
- injektionssystem (helst gasprovtagningsventil, upphettad)
- separationskolonn (för att erhålla lämplig separation)
- detektor med förstärkare och registreringsutrustning.

Ventilationsmätningar kan i princip utföras med vilken gaskromatograf (GC) som helst. Vid fältmätningar kan det vara lämpligt med portabel GC, eftersom man då slipper uppvärmnings- och stabiliseringstider.

För ventilationsmätningar med svavelhexafluorid (SF_6) som spårgas bör gaskromatografen vara utrustad med en gasprovtagningsventil som injektor och med en elektroninfångningsdetektor (ECD).

De försök som här har gjorts har utförts med en AID portabel gaskromatograf, med 1 ml gasprovtagningsventil dock ej upphettad. Separationskolonnen har varit en 2 m x 1,8 mm glaskolonn packad med Poropak Q 80/100 mesh. Detektorn har varit en ECD av typen "parallel-plate" med 200 mC ^{63}Ni -folie och pulsad cellspänning (+ 2k V puls med längden 35 μ sek). Kolonntemperaturen var 160 °C.

I en rapport från Princeton University av *Harrje et al* [2], redogörs för mätningar av SF_6 med GC. Här har man använt två olika helautomatiska system. Vilken eller vilka kromatografier och kromatografiska parametrar som man har använt är inte specificerade. Det enda man får veta är att man

Ventilationsmätning med gaskromatografisk analys av svavelhexafluorid

Ventilationsmätningar med spårmetoden är väl utvecklad teknik. I Sverige och övriga Europa är IR-analys av N_2O den mest använda spårgasmetoden. I USA och Kanada är gaskromatografisk analys av SF_6 den vanligaste spårgas-tekniken. [1].

Gaskromatografisk analys av gaser och ångor är en etablerad metod för att bestämma låga koncentrationer i luftprover. Gaskromatografiska eller mycket närbesläktade metoder används bl a för att

- bestämma lösningsmedelsångor i yttre och inre miljö. Vid dessa mätningar bestämmer man koncentrationer ner till åtminstone 0,1 gånger gränsvärdet. Ofta kan man bestämma mycket lägre koncentrationer.
- bestämma vissa permanentgaser i luftprover. Exempelvis kan man i meteorologiska sammanhang studera hur halterna av SO_2 varierar med olika vindriktningar.

Instrument och mätteknik

Ett gaskromatograf-system består i princip av:



- bärgassystem med flödesreglering
- injektionssystem (helst gasprovtagningsventil, upphettad)
- separationskolonn (för att erhålla lämplig separation)
- detektor med förstärkare och registreringsutrustning.

Ventilationsmätningar kan i princip utföras med vilken gaskromatograf (GC) som helst. Vid fältmätningar kan det vara lämpligt med portabel GC, eftersom man då slipper uppvärmnings- och stabiliseringstider.

För ventilationsmätningar med svavelhexafluorid (SF_6) som spårgas bör gaskromatografen vara utrustad med en gasprovtagningsventil som injektor och med en elektroninfångningsdetektor (ECD).

De försök som här har gjorts har utförts med en AID portabel gaskromatograf, med 1 ml gasprovtagningsventil, dock ej upphettad. Separationskolonnen har varit en 2 m x 1,8 mm glaskolonn packad med Porapak Q 80/100 mesh. Detektorn har varit en ECD av typen "parallell-plate" med 200 mC H^3 -folie och pulsad cellspänning (+ 28 V pul- med längden 35 μ sek). Kolonn-temperaturen var 100 °C.

I en rapport från Princeton University av *Harrje et al.* [2], redogörs för mätningar av SF_6 med GC. Här har man använt två olika helautomatiska system. Vilken eller vilka kromatografer och kromatografiska parametrar som man har använt är inte specificerade. Det enda man får veta är att man

har använt en aluminiumoxidkolonn och en FID.

Ventilationsmätningarna med SF₆-GC kan utföras enligt metoden med avtagande koncentration, stigande koncentration eller konstant koncentration. Den metod som har provats här är avtagande koncentration.

Det kvantitativa resultatet för koncentrationen erhålls genom att topphöjden och/eller toppytan är proportionell mot koncentrationen. Absoluta värden fås genom att erhållna resultat jämförs med resultat från analys av standardprover med känd koncentration. Vid ventilationsmätningarna är man endast intresserad av relativa koncentrationsbestämningar, vilket medför att kalibreringar inte är nödvändiga. Man måste dock se till att spårgasens koncentration ligger inom detektorns linjära område.

För att förbättra noggrannheten i den kvantitativa analysen kan man mäta topphöjder och/eller toppytor relativt ett känt ämne (inre standard), som har tillsatts provet med konstant koncentration. Ventilationsmätningarna utförs under en relativt kort tidsperiod. Under denna period kan man anse att luftfuktigheten är konstant om man inte får kraftiga väderleksförändringar. Med det ovan beskrivna systemet erhåller man en mycket väldefinierad topp för vatten, varför vatten kan användas som inre standard utan att det behöver tillsättas. Storleken och utseendet på vattentoppen kan även fungera som funktionskontroll för analysystemet.

Egenskaper hos SF₆

När det gäller att välja lämplig spårgas för ventilationsmätningar har ett antal karakteristiska specificerats för en ideal spårgas [1]. Dessa är:

- Gasens koncentration skall vara mätbar med god noggrannhet även i stark utspädning.
- Gaser som förekommer i vanlig luft skall inte påverka analysen av spårgasen.
- Gasen skall vara billig och lättillgänglig.
- Adsorption och absorption av gasen till väggar och inredning skall vara obetydlig.
- Spårgasen skall ha god kemisk stabilitet och inte reagera kemiskt med luften och inredningen.
- Gasen får inte vara hälsovadlig att inandas i de koncentrationer som används vid försöken.

Gasen får inte vara brandfarlig och explosiv.

Gasens och luftens densitet bör i det närmaste vara lika.

Gasen bör normalt inte förekomma i vanlig luft.

Det bör inte förekomma någon "naturlig" produktion av spårgasen i provutrymmen under mätningen.

SF₆ kan man, med GC-metoden, mäta ner till koncentrationer under 0.1 ppb (vilket motsvarar 0.1 µl/m³). Ett lämpligt koncentrationsområde att arbeta inom är 1-20 ppb. Mätnoggrannheten i detta område kan uppskattas till ± 1%. Dessutom ger detektorn linjära utslag i detta område.

Andra gaser som kan förekomma samtidigt i proverna separeras i separationskolonnen och dessa ämnen bör alltså inte störa analysen av SF₆. För att kontrollera om eventuella störningar förekommer skall man vid varje ventilationsmätning göra ett lämpligt antal blankanalyser. För att minska risken ytterligare för störningar kan analysystemet utrustas med så kallad "back-flush".

SF₆ finns att köpa både i ren form och utspädd till önskade koncentrationer från AGA. Gaskostnaden för en ventilationsmätning i ett typiskt småhus har beräknats till ca 6:50 (ingen hänsyn har tagits till eventuella mängdrabatter). SF₆ är en mycket inert gas som nästan inte reagerar med några andra ämnen. Dessutom är SF₆ opolärt och har mycket liten adsorptionsbenägenhet. SF₆ är ej explosiv eller brännbar.

SF₆ förekommer normalt inte i vanlig luft. Någon naturlig produktion av SF₆ förekommer ej. SF₆ har ingen akuttoxisk effekt [3]. Försök har gjorts där människor har inandats en blandning av 7% SF₆ och 22% O₂, utan att akuttoxiska effekter har registrerats. Inget gränsvärde finns i Sverige, men i USA och Tyskland är gränsvärdet 1000 ppm.

Mätresultat

De mätningar som har utförts, är till största delen kalibreringsmätningar. Resultaten från dessa har jämförts med de resultat, som Harrie et al. [2] har redovisat. Dessutom har en försöksmätning gjorts i samarbete med Byggeforskningen (Carl-Axel Boman) och Olle Moberg AB.

Om resultaten från de amerikanska mätningarna är direkt överförbara till svenska förhållanden, med en helt annan upphettningsteknik av bostäder,

kan endast avgöras genom försöksmätningar.

Kalibreringsmätningarna utfördes genom analys av upprepade utspädningar, med ovan specificerade analysutrustning och mätparametrar. Spädningarna utfördes genom att koncentrerad SF₆ tillfördes en "gastat" 30 ml glasspruta. I sprutan gjordes upprepade spädningar genom att man tryckte ut gasen så att en viss volym återstod. Därefter fylldes sprutan med "SF₆-fri" luft till lämplig volym. Spädningarna upprepades tills önskade koncentrationer erhöles. Noggrannheten i dessa spädningar är alltså inte särskilt stor, särskilt när man kommer ner till mycket låga koncentrationer. Noggrannheten har uppskattats till storleksordningen ± 10%.

Exempel på kromatogram som jag erhöles vid kalibreringskörningar visas i Figur 1. Topphöjden för SF₆ ger mycket liten variation vid dubbelprover. Variationerna för vattentoppen beror antagligen på att gasprovtagningsslingan inte var uppvärmd. Mellan varje ändring av SF₆-koncentrationen sköljdes gasprovtagningsslingan med torkad tryckluft. Vid första injektionen av en ny koncentration fick man då en viss kondensering av vatten. Resultaten från kalibreringsmätningarna visas i Figur 2, där topphöjden är avsatt mot SF₆-koncentrationen. Kalibreringskurvan följer ett logaritmiskt förlopp och den överensstämmer bra, särskilt för låga koncentrationer, med motsvarande kurva från Harrie et al. [2].

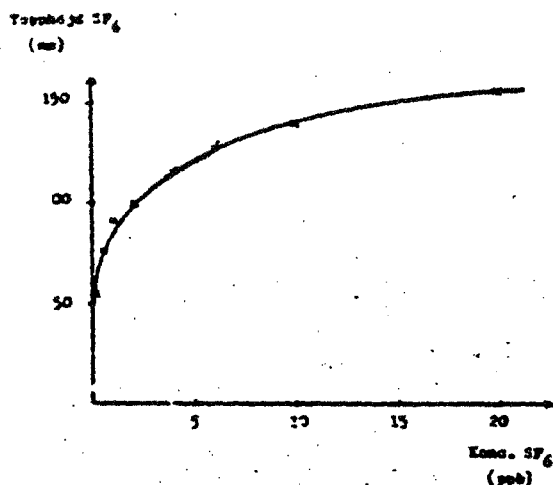
Ur Figur 2 framgår att man erhåller en rät linje om koncentrationen ligger i området 1-20 ppb. Vid koncentrationer större än ca 250 ppb överlastas detektorn och mätresultaten blir felaktiga.

Ur Figur 1 framgår att vattentoppen skall vara konstant under en ventilationsmätning, om inte luftfuktigheten varierar drastiskt. Om man med en hygrometer kontrollerar att luftfuktigheten inte har varierat under mätningen, kan man använda vattentoppen som inre standard och därmed öka mätnoggrannheten. Den relativa topphöjden, dvs topphöjden för SF₆ dividerat med topphöjden för vatten, avsåts mot koncentrationen SF₆ i en liknande kurva som i Figur 2.

De kromatogram och kalibreringskurvor som erhållits, överensstämmer mycket bra med motsvarande amerikanska mätresultat.

Vid försöksmätningarna som utfördes användes koncentrerad SF₆ som

Figur 2 Kalibreringskurva för SF₆.



spärgas. SF₆ spreds ut med en gastät spruta. Spridningen blev på detta vis mycket ojämn, vilket medförde att det tog lång tid innan en homogen gasblandning erhöles. För att snabbare erhålla en homogen gasblandning bör man utgå från utspädd SF₆. Lämplig utgångskoncentration för SF₆ måste bestämmas med ytterligare försöksmätningar, men man kan beräkna att den bör vara 10-100 ppm. Ur erhållna mätresultat vid försöksmätningen kunde luftväxlingen beräknas till 0,3 omsättningar per timme.

Praktiska problem

De problem, som man kan råka ut för, är dels problem specifika för den gaskromatografiska analysmetoden, dels generella problem som man har vid ventilationsmätningar med spärgasmeter.

Vid ventilationsmätningar i fastighe-

ter kan det förekomma ett flertal olika ämnen, som kan ge störningar vid analys. Separationskolonner gör att dessa ämnen separeras från SF₆, men de störande ämnena kan fastna i kolonnen och kontaminera denna. Därför bör GC-systemet utrustas med så kallat "backflush-system". Detta innebär att man mellan mätningarna låter bärgasen gå baklänges genom kolonnen. På detta vis "sköljer" man ren kolonnen mellan proverna. Dessutom bör man med jämna mellanrum (t ex över natten, om man inte mäter då) höja temperaturen på kolonnen till ca 225°C för att "blöda" ut kolonnen.

Det är mycket viktigt att man börjar med att göra blankprover. Med dessa kontrollerar man att det inte finns några störande ämnen i luften innan mätningarna inleds. Man måste också vara mycket försiktig med läckage från SF₆-systemet, särskilt om man använder koncentrerad SF₆.

Naturligtvis påverkas även denna

grammet tar t ex upp: bättre samarbetsformer mellan konstruktör, inköpare och leverantör, marknadsföring av underleveranser, inköparens ansvar mot leverantören samt mikrodator-tekniken och svensk industris konkurrenskraft.

Spillved och torv blir metanol

Nämnden för energiproduktionsforskning (NE) skall på uppdrag av rege-

mätmetod, liksom övriga spärgasmeter, av yttre klimatologiska betingelser, såsom vindhastighet, temperaturvariationer och tryckvariationer. Amerikanska mätningar [2] under en vecka visade att kalibreringen ändrades mindre än 5 %.

Uvecklingsmöjligheter

Med GC-tekniken kan man till ett analysinstrument ansluta många mätpunkter. Med hjälp av en sekvensstyrning kan dessa olika mätpunkter kopplas in automatiskt. Dessa system finns utvecklade och i drift på flera olika ställen. Med hjälp av ett sådant sekvensprovtagningssystem, som samtidigt styr gasprovtagningssystemet och ett enkelt automatiskt registreringssystem (digital kassetbandspelare) kan man, med idag befintlig utrustning, få ett system som har en mycket stor datainsamlings- och databearbetningskapacitet.

Den gaskromatografiska analystekniken kan naturligtvis anpassas till många andra spärgaser, t ex för analys av N₂O. Med andra spärgaser uppnår man dock inte den extremt höga känslighet som man erhåller med SF₆. Detta innebär att man måste arbeta med högre koncentration av spärgas än vad som behövs om man väljer SF₆.

Litteratur

- [1] Kronvall J: *Mätningar och mätmetoder för lufttätthet*. Statens råd för byggnadsforskning.
- [2] Harrie D T, Hunt C M, Treado S J, Malik N J: *Automated instrumentation for air infiltration measurements in buildings*. Report No 13. The Center for Environmental Studies, Princeton University.
- [3] Verschuere K: *Handbook of environmental data on organic chemicals*. Van Nostrand Reinhold Company.

Underleverantör 79

Omkring 140 företag finns representerade på denna specialmessa för underleverantörer. Elmia Underleverantör 79, i Jönköping den 13 - 16 november. Messan skiljer sig från vanliga produktmässor därigenom att utställarna främst visar sitt tekniska kunnande, sin maskinella utrustning, sin produktionskapacitet och sin leveransförmåga. I samband med mässan anordnas konferenser om centrala frågor i sammanhanget. Pro-

ringen utarbeta förslag till en demonstrationsanläggning för framställning av metanol med spillved och torv som råvara. Arbetet görs i samverkan med Svensk Metanolutveckling AB.

Metanol kan bli ett komplement till bensin. Det gäller såväl import som produktion inom Sverige med utnyttjande av landets egna råvaruresurser.

NE kommer att samråda med den sk oljeersättningsdelegationen och förslaget skall redovisas senast i december i år.