

SLUTRAPPORT

841008-5

#5371

ANKOM

1989 -06- 13

Besv.....

SPÅRGASMÄTNING MED DIFFUSIONSPROVTAGNING -
FÖRSÖKSDOKUMENTATION

Per Levin
Kungl. Tekniska Högskolan
Projektgruppen för energihushållning i byggnader - EHUB

Jan Kristensson
Stockholms Universitet
Institutionen för analytisk kemi

FÖRORD

Syftet med denna rapport är främst att dokumentera utfört arbete och metodutveckling med en passiv spårgasmetod som bygger på diffusionsprovtagning, samt ge exempel på vilka typer av mätningar som kan utföras och vilka resultat som kan erhållas.

Stockholm i maj 1989

Per Levin / Jan Kristensson

INNEHÅLL

1. Sammanfattning
2. Bakgrund
3. Spårgaskällor
4. Provtagare
5. Analyssystem
6. Laboratoriemätningar
7. Fältmätningar
8. Jämförande studie mellan olika system
9. Slutsatser
10. Fortsatt arbete
11. Referenser
12. Bilagor
 1. Instruktioner för handhavande
 2. Beräkningsblankett
 3. Blankett för bestämning av upptagsfaktor
 4. Exempel på frågeformulär om vädringsvanor
 5. Sammanställning av enkätsvar från kv. Kejsaren.
 6. Resultat från provtagaranalys från Schweiz.

1. SAMMANFATTNING

Den totala luftomsättningen kan mätas indirekt med någon form av spårgasmetod, normalt under en tidsperiod av en eller några timmar, varför dessa mätningar har begränsat värde vid beräkningar av ventilationsförlusternas storlek. Det finns få spårgasutrustningar som klarar av att mäta kontinuerligt under en längre tidsperiod. En sådan utrustning är också komplicerad och dyrbar och lämpar sig endast för forskningsprojekt.

Pålitliga och enkla mätmetoder för enbart ofrivillig ventilation finns f.n. inte. I stället används resultat från tryckprovningssmetoden som ett mått på otätheter i byggnadshöljet. Ytterligare forskning behövs för att hitta tillförlitliga samband mellan tryckprovningssresultat och storleken på den ofrivilliga ventilationen.

En förenklad spårgasmetod har tagits fram som bygger på ett koncept från Brookhaven National Laboratory i USA, där mätningar utförts sedan 1982. Konceptet har modifierats och automatiserats vid Institutionen för analytisk kemi vid Stockholms Universitet och EHUB, KTH.

Metoden har en känd konstant spårgasavgivning och provtagning sker med s.k. diffusionsprovtagare. Som spårgaser används f.n. olika perfluorkolväten. Dessa är mycket stabila och detekterbara i mycket låga koncentrationer.

Jämfört med traditionella spårgasmätningar har den nya metoden med diffusionsprovtagning flera fördelar som kortfattat kan sammanställas i följande punkter:

- Lätt att använda. Spårgaskällor och provtagare kan skickas per post för laboratorieanalys. De är dessutom mycket små och lätta att utplacera utan att störa de boende eller pågående verksamhet.
- Mätning sker vid mycket låga koncentrationer.
- Flera spårgaser kan användas och analyseras i samma punkt, vilket är värdefullt vid t.ex. flerbostadshus och kontorsbyggnader. Detta gör att föroreningskällor lättare kan spåras.
- Mätningarna ger ett medelvärde på spårgaskoncentrationen under mätperioden, som kan variera från ett par dygn till ca en månad.

Analysystemets precision kan antas hamna mellan 6-10 %. Till detta ska felkällor från ojämn avgivningshastighet av spårgas och ofullständig omblandning läggas. Det bedöms praktiskt möjligt att en total osäkerhet på ca 10% ska

kunna uppnås, eftersom felen är slumpmässiga och en sammanlagring sker.

Metoden kan, med vissa kompletteringar, även tänkas tillämpas för luftomsättningsmätningar i t.ex. kryprum och luftflödesmätningar i ventilationskanaler.

Ett stor arbete har utförts för att erhålla ett pålitligt analyssystem. Detta har också till största delen uppnåtts för kalibreringsmätningar i kemilaboratoriet. Dock återstår arbete med att uppnå tillförlitlighet vid fältmätningar, där alltför stor andel av provtagarna visar oförklarliga värden. Exempel på resultat och slutsatser från utförda mätningar i lab och i fält visas i rapporten.

Det enda synbart pålitliga systemet idag är det amerikanska. Tre kopior av detta system finns f.n. i USA och under 1988 har system levererats även till Danmark och Finland. Utveckling av motsvarande system med kommersiellt tillgängliga produkter sker i England och i Schweiz. Inget av dessa system fungerar ännu. Intresset för metoden är stort och diskussioner om internationellt samarbete pågår. Ett nordiskt samarbete diskuteras i syfte att bättre kartlägga metodens användningsområden och felkällor.

Efter att analysmetodikens pålitlighet förbättrats bör fortsatt arbete inriktas på att bättre kartlägga metodens felkällor vid fältmätningar, t.ex. bör effekter av källors och provtagares olika placering studeras.

2. BAKGRUND

INLEDNING

För att kunna beräkna energiförluster pga ventilation är det nödvändigt att kunna bedöma såväl den styrda som den ofrivilliga ventilationens storlek.

Den totala luftomsättningen kan mätas indirekt med någon form av spårgasmetod, normalt under en tidsperiod av en eller några timmar, varför dessa mätningar har begränsat värde vid beräkningar av ventilationsförlusternas storlek. Det finns få spårgasutrustningar som klarar av att mäta kontinuerligt under en längre tidsperiod. En sådan utrustning är också komplicerad och dyrbar och lämpar sig endast för forskningsprojekt.

Styrda ventilationsflöden mäts lämpligtvis med någon av Nordiska ventilationsgruppens standardiserade metoder¹.

Pålitliga och enkla mätmetoder för enbart ofrivillig ventilation finns f.n. inte. I stället används resultat från tryckprovningssmetoden som ett mått på otätheter i byggnadshöljet. Ytterligare forskning behövs för att hitta tillförlitliga samband mellan tryckprovningssresultat och storleken på den ofrivilliga ventilationen.

Projektet "Lufttäthet i byggnader - II", som finansieras av BFR, syftar till att ta fram lämpliga mätmetoder för ventilation och lufttäthet i flerbostadshus för att bättre belysa sambandet mellan lufttäthet och luftomsättning vid praktisk drift med olika ventilationssystem och konstruktionstyper.

En förenklad spårgasmetod har tagits fram som bygger på ett koncept från Brookhaven National Laboratory i USA, där mätningar utförts sedan 1982^{2,3}. Konceptet har modifierats och automatiserats vid Institutionen för analytisk kemi vid Stockholms Universitet och EHUB, KTH.

Metoden har en känd konstant spårgasavgivning och provtagning sker med passiva s.k. diffusionsprovtagare. Som spårgaser används f.n. olika perfluorkolväten. Dessa är mycket stabila och detekterbara i mycket låga koncentrationer.

Spårgaskällan består av en ca 3 cm lång glasbehållare med ett permeationsmembran. Den är termostatterad till ca 60 °C för att säkerställa en jämn avgivningshastighet.

Diffusionsprovtagarna är 9 cm långa stålrör med öppningsbara ändförseglingar. De innehåller ett adsorbent som tar upp rumsluft genom diffusion med konstant hastighet. Mängden spårgas i provtagaren är således proportionell mot tiden och spårgaskoncentrationen. Denna är sedan omvänt proportionell mot ventilationens storlek vid stationära förhållanden.

Jämfört med traditionella spårgasmätningar har den nya metoden med diffusionsprovtagning flera fördelar som kortfattat kan sammanställas i följande punkter:

- Lätt att använda. Spårgaskällor och provtagare kan skickas per post för laboratorieanalys. De är dessutom mycket små och lätta att utplacera utan att störa de boende eller pågående verksamhet.
- Mätning sker vid mycket låga koncentrationer.
- Flera spårgaser kan användas och analyseras i samma punkt, vilket är värdefullt vid t.ex. flerbostadshus och kontorsbyggnader. Detta gör att föroreningskällor lättare kan spåras.
- Mätningarna ger ett medelvärde på koncentrationen under mätperioden, som kan variera från ett dygn till ca en månad.

Nackdelarna med metoden är i princip de som även de traditionella spårgasmetoderna har, dvs fullständig omblandning av spårgas i mätvolymen och stationära förhållanden förutsätts.

Analyssystemets precision kan antas hamna mellan 6-10 %. Till detta ska felkällor från ojämn avgivningshastighet av spårgas och ofullständig omblandning läggas. Det bedöms praktiskt möjligt att en total osäkerhet på ca 10% ska kunna uppnås, eftersom felen är slumpmässiga och en sammanlagring sker.

TEORI

Spårgasmetoden följer principen med konstant spårgasavgivning, vilket genom förenkling av kontinuitetsekvationen följer sambandet:

$$Q = F/C$$

där

Q = Flöde av omärkt luft (m^3/h)

F = Spårgasflöde (m^3/h)

C = Spårgaskoncentration ($\text{ppm} \cdot 10^6$)

Detta enkla samband bygger på följande antaganden:

- Fullständig omblandning av spårgas i mätvolymen.
- Jämvikt råder, dvs stationära förhållanden.
- Bakgrundskoncentrationen av spårgas är noll.
- Ingen spårgas förloras genom annat än luftomsättning, t.ex. adsorption i byggnadsmaterial, möbler, kondensation eller annat.

För diffusionsprovtagning gäller dessutom att medelvärdet av luftflöde och spårgaskoncentration erhålles under en mätperiod. Eftersom provtagaren registrerar medelvärdet av koncentrationen erhålls ett litet fel pga att inversen av medelkoncentrationen skiljer sig något från medelvärdet av koncentrationernas inverser. Detta fel är mycket litet och helt försumbart om luftomsättningen är konstant, men felet ökar med större avvikelser från medelvärdet. Avvikelsens storlek bör undersökas ytterligare med beräkningar och mätningar under kontrollerade förhållanden.

Ovanstående faktorer innebär att metoden fungerar bäst när luftomsättningen är konstant och jämvikt råder. Detta ger även en begränsning för hur korta mätperioder som kan användas såvida inte spårgaskällor är utplacerade i förväg så att jämvikt är uppnådd.

Provtagning av lättflyktiga organiska ämnen på fasta adsorbent har länge varit en accepterad analysmetod. Den vanligaste undersökningsformen har varit att en känd luftvolym pumpas genom ett adsorbent.

År 1973 presenterade Palmes och Gunnison⁴ den första dosimetern som baserades på diffusionsprovtagning. Provtagningen innebär att flyktiga provmolekyler passerar in i provtagaren genom en öppning med en given tvärsnittsarea. Molekylerna passerar vidare genom ett statiskt luftlager till adsorbentets yta där adsorptionen sker. I det statiska luftlagret byggs en koncentrationsgradient upp, som fungerar som drivkraft för att provmolekylerna skall passera in till adsorbentet. Teorin för diffusionsprovtagning baseras på Fick's första diffusionslag:

$$N = - DA \frac{dc}{dx}$$

där

N = diffusionshastigheten (ng/min)
 D = diffusionskoefficienten i luft (cm^2/min)
 A = tvärsnittsarea för diffusionen (cm^2)
 c = koncentrationen (ng/cm^3)
 x = avståndet (cm).

Om Ficks lag integreras över koncentrationen och multipliceras med provtagningstiden erhålls ekvationen:

$$M = \frac{DA}{L} (c - c_0) t$$

där

M = upptagen provmängd (ng)
 L = längden på diffusionszonen i provtagaren (cm)
 c = konc. vid provtagarens öppning (ng/cm^3)
 c_0 = koncentrationen vid adsorbentets yta (ng/cm^3)
 t = provtagningstiden (min).

Om följande antaganden görs:

- koncentrationen vid adsorbentets yta är noll ($c_0 = 0$)
- koncentrationen vid provtagarens mynning motsvarar den koncentration man önskar mäta
- diffusionskoefficienten i luft är oberoende av koncentrationen och eventuella matriseffekter
- laminärt molekyelflöde in i provtagaren råder,

kan mängden ämne som adsorberas i adsorbentet under exponeringstiden beräknas från ekvationen:

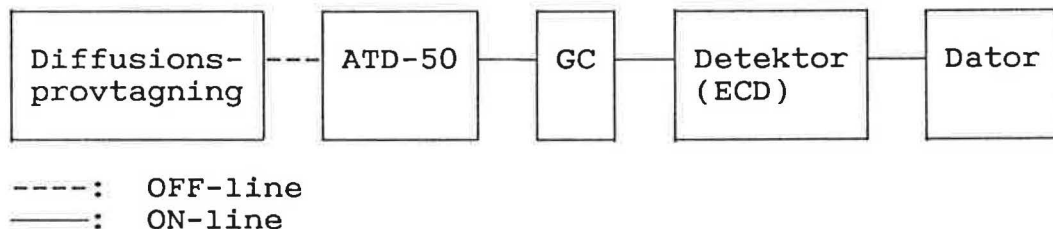
$$M = \frac{DA}{L} c t$$

dvs

upptagen provmängd är proportionell mot tiden och den omgivande koncentrationen. Proportionalitetsfaktorn, DA/L , kallas upptagsfaktor och kan erhållas genom beräkning eller mätning av kända halter för olika ämnen och med känd exponeringstid. Eftersom inga pumpar behövs, blir dosimetrarna mycket enkla och lättskötta och väl anpassade även för t.ex. personburen provtagning inom industriell arbetsmiljö⁵.

Sedan 1973 har utvecklingen av diffusionsprovtagare varit snabb och i dag finns många olika typer, både generella och selektiva. Tekniken med diffusionsprovtagning har dessutom accepterats internationellt, bl.a. av EG efter ett symposium i Luxembourg 1976.** Ett gemensamt protokoll mellan EG (CEC) och NIOSH* för utvärdering av diffusionsprovtagare är under utarbetande⁶.

Mätsystemet i den föreliggande undersökningen består av diffusionsprovtagning av gasformiga ämnen på fasta adsorbent följt av automatisk termisk desorption (ATD-50) och gaskromatografisk separation (GC) med högupplösande kapillärkolonn. Detektion sker med en elektroninfångningsdetektor (ECD). Erhållna kromatogram lagras i en PC-dator för efterföljande kvalitativ och kvantitativ analys. En schematisk bild av systemets uppbyggnad ges i figur 2.1.



Figur 2.1. Schematisk bild av analyssystemets uppbyggnad.

Lämpligt adsorbent för de ämnen som skall provtas packas i ett speciellt provtagningsrör vilket har en väldefinierad diffusionszon i ena änden. Provtagningsröret, dosimetern, kan användas både för diffusionsprovtagning och för pumpad provtagning. Vid den senare ansluts en kalibrerad pump till provtagningsröret och en känd provvolym pumpas genom adsorbentet.

* EG (CEC) = Europeiska Gemenskapen, Committee of the European Communities

** NIOSH = National Institute of Occupational Safety and Health (USA)

3. SPÅRGASKÄLLOR

SPÅRGASER

I princip kan de flesta vanligt förekommande spårgaserna analyseras med denna teknik. För att förkorta väntetider i den gaskromatografiska analysen samt för att kunna analysera olika spårgaser i samma prov, är det lämpligt att spårgaserna liknar varandra samt har kort analysid.

En lämplig familj spårgaser har utprovats av BNL och består av perfluorokolväten. Följande spårgaser har provats inom ramen för detta projekt:

PMCH = Perfluoro-metyl-cyklohexan
 PDCH = Perfluoro-dimetyl-cyklohexan
 PDCB = Perfluoro-dimetyl-cyklobutan

Dessutom har två stycken isomerer av PDCH provats: 1,2-PDCH och 1,3-PDCH. Familjen innehåller ytterligare ett tiotal möjliga spårgaser som inte provats hittills. De som provats är de som har varit lättast att separera. Tabell 3.1 visar några viktiga egenskaper hos spårgaserna.

Tabell 3.1. Några egenskaper hos använda spårgaser.

Beteck- ning	Kem. formel	Mol. vikt	Densitet g/ml	Kokpunkt °C	Diff.koeff i luft D_v cm ² /s
PMCH	C ₇ F ₁₄	350	1.79	76	0.0505
PDCH	C ₈ F ₁₆	400	1.85	102	0.0472
PDCB	C ₆ F ₁₂	300	1.67	45	0.0538

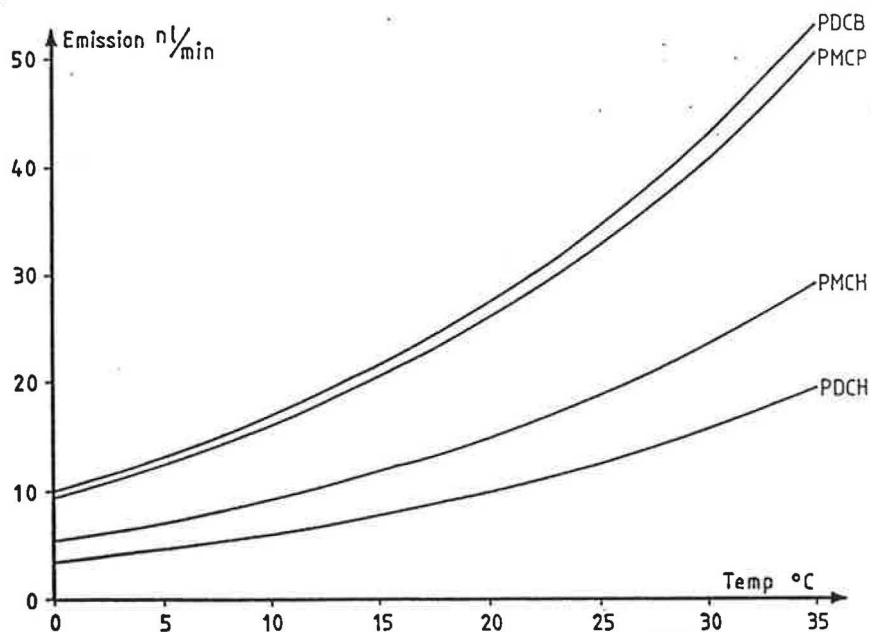
Den låga kokpunkten hos PDCB har visat sig försvåra kalibreringen och gasen har därför övergivits.

Gaserna, vilka således är i flytande fas i rumstemperatur, innesluts först i små teflonrör med ändförslutningar av glaskulor. Längden på röret bestämde då avgivningens storlek. Skillnaderna blev dock för stora mellan olika behållare varför små glasflaskor nu i stället används. Ett tunt silikongummi-membran skyddat av ett teflonmembran används i den väl definierade öppningen. Detta har medfört avgivningshastigheter av samma storleksordning för alla flaskorna. De olika gaserna diffunderar dock olika fort genom membranet.

KALIBRERING OCH TERMOSTATERING

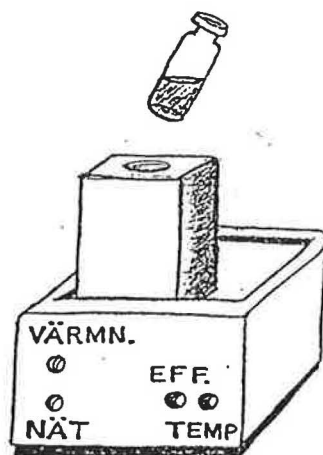
Spårgaskällorna kalibreras genom individuell vägning. Noggrannheten är här av största betydelse. Vägningen sker med fyra decimaler på grammet.

Avgivningshastigheten varierar med temperaturen och typ av spårgas. Temperaturen måste därför kontrolleras eller mätas. Felen kan bli avsevärda om detta ej utförs. Figur 3.1 visar temperaturberoendet hos några av BNL's olika spårgaskällor, vilket är ca 4% per grad för de vanligaste spårgaserna.



Figur 3.1. Temperaturberoende av spårgasavgivning för BNL's spårgaskällor.

För att komma ifrån temperaturberoendet, åtminstone i utprovningsskedet, tillverkades termostater till glasflaskorna, vilka inställdes på 60 ± 0.8 °C. Den höga temperaturen visade sig ge en stabilare och större diffusion samt att den temperaturen knappast överskrids i bostäder. En viss skorstenseffekt kan även förväntas vilket förbättrar omblandningen. Effekten på termostaterna är dock blygsam, endast ca 15 W. Termostat och spårgasbehållare visas i figur 3.2. Avgivningshastigheterna för de olika spårgaskällorna med termostater varierar mellan ca 115 till 200 ng/min. Målsättningen var att placera ut spårgaskällor så att rumskoncentrationen skulle vara ca 0.1 ppb.

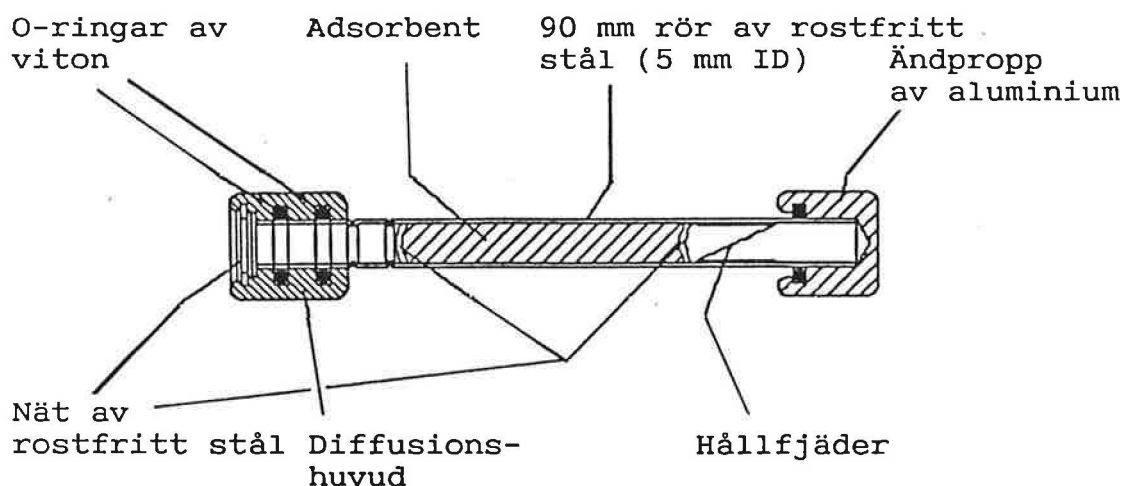


Figur 3.2. Spårgaskälla och termostat.

4. PROVTAGARE

PROVTAGARRÖR

Provtagarrören är av rostfritt stål och anpassade till ATD-maskinen, se figur 4.1. De vanliga ändpropparna med o-ringstättningar visade sig ha för stort läckage varför de utbyttes mot ändproppar med teflontätning vilka skruvas fast. Dessa är dock något svåra att sätta på och det har visat sig att de kan lossna vid transport om de inte är ordentligt fastsatta.



Figur 4.1. Diffusionsprovtagare, dosimeter till ATD-50. Ändpropparna har utbytts mot skruvproppar med teflontätning.

ADSORBENT

Det är mycket viktigt att använda rätt adsorbent för den typ av ämne som ska analyseras. De första proven utfördes med den typ av adsorbent, Ambersorb, som använts vid BNL. Detta visade sig kräva temperaturer upp till 400 °C, vilket inte ATD'n var anpassad för. Främst provades därför olika polymera adsorbent, varav två typer, Porapak och Fluorisil visade sig fungera i laboratorieanalysen.

Efter provtagning konditioneras adsorbetet i ca 200 °C och provtagarna kan sedan återanvändas. Rören kan relativt lätt packas om med nytt adsorbent.

5. ANALYSSYSTEM

TERMISK DESORPTION

Målsättningen var att utföra analysen automatiskt med en kommersiellt tillgänglig utrustning och ett så enkelt och snabbt analysystem som möjligt. ATD-50 är ett helautomatiskt system för termisk desorption av upp till 50 prover. Provet värms av från provtagningsröret och koncentreras i en kylfälla. Därefter upphettas kylfällan mycket snabbt (1000 °C/min) och provet överförs till en separationskolonn som ett smalt band. Genom att desorptionen sker vid en relativt låg temperatur, användes även provtagarna som en förkolonn för att eliminera injektion av högkokande ämnen på separationskolonnen. I tabell 5.1 anges inställda parametrar och använda adsorbent för ATD-50 systemet.

Tabell 5.1. ATD-50 parametrar.

Primary adsorbent:	Porapak QS 60/80 mesh
Membrane:	No
Desorption temp.:	100-150 °C
Desorption time:	3 min
Trap packing:	Porapak QS 60/80 mesh
Trap temp. low:	-30 °C
Trap temp. high:	200 °C
Heated line temp.:	150 °C

GASKROMATOGRAFI

Från kylfällan i ATD-50 överförs provet direkt till den gaskromatografiska separationskolonnen. Separationen utfördes i en s.k. PLOT-kolonn (Porous Layer Open Tubular Column). Detektion av de perflourerade ämnena utfördes med en elektroninfångningsdetektor, ECD. Parametrar för den gaskromatografiska separationen ges i tabell 5.2.

Tabell 5.2. Gaskromatografiparametrar

Kolonn:	PLOT Al ₂ O ₃ /KCl 30m * 0.32mm Chrompack
Bärgas:	N ₂ , 1.4 ² ml/min (10 psi), Split 15 ml/min
Detektor:	ECD, Make-up gas 60 ml/min
Temperaturer:	Injektor: 150 °C
	Kolonn: 140 °C, 3 min- 5 °C/min-200 °C
	min, 5 min
	Detektor: 350 °C

KONTROLL AV GENOMBROTT HOS PROVTAGARE

Vid diffusionsprovtagning är det viktigt att provtagarna (adsorbenten) har stor kapacitet. Annars ökar risken för backdiffusion, vilket medför att C₀ är skilt från noll (se kapitel 2). För att bedöma kapaciteten för olika adsorbent utfördes genombrottsstudier. Dessa undersökningar genomfördes dels med pumpad provtagning på traditionellt sätt med flera provtagare i serie, dels injicerades lösningar av perfluor föreningar i metanol i en gasström, som flödade genom två provtagare i serie. Dessa undersökningar användes för att ge en relativ styrka på adsorptionen för olika adsorbent. Vid diffusionsprovtagningen har man inget luftflöde genom adsorbenten utan endast ett molekylflöde in till adsorbenten.

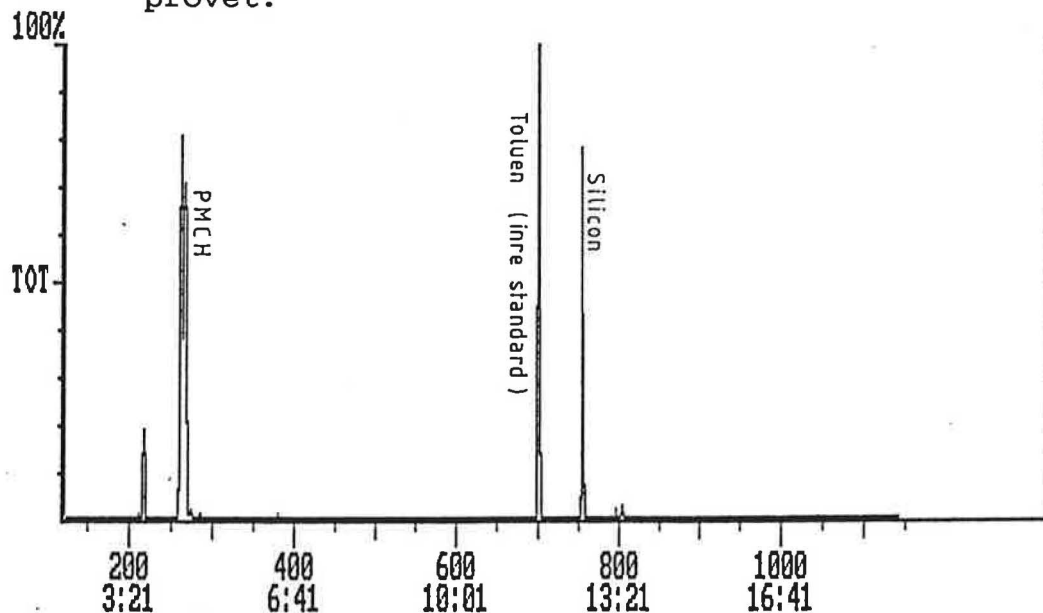
Aktivt kol eller modifierade polymerer, t.ex. Ambersorb, är starka adsorbent. Vid termisk desorption kräver dessa mycket höga temperaturer. BNL har använt Ambersorb och en desorptionstemperatur på 400 °C. ATD-50 systemet har en maximal desorptionstemperatur på 250 °C, vilket medför att fullständig desorption av perfluorospårämnen (PFT) från Ambersorb inte sker. Därför har olika svagare adsorbenter provats. De adsorbenter som provats är Chromosorb 102, Porapak N och Fluorisil. Samtliga dessa är betydligt svagare än Ambersorb. Detta medför i sin tur att teoretiska upptagsfaktorer ej har kunnat användas (C₀ skilt från 0). Vid diffusionsprovtagning erhålls reproducerbara värden för upptagsfaktorerna vid laboratorietester. Jämförelse med pumpad provtagning är svår, eftersom genombrottsvolymerna varierar mellan olika adsorbent. Vid fältnätningar påverkar även andra störande ämnen upptaget av PFT.

KONTROLL MED MASSPEKTROMETRI

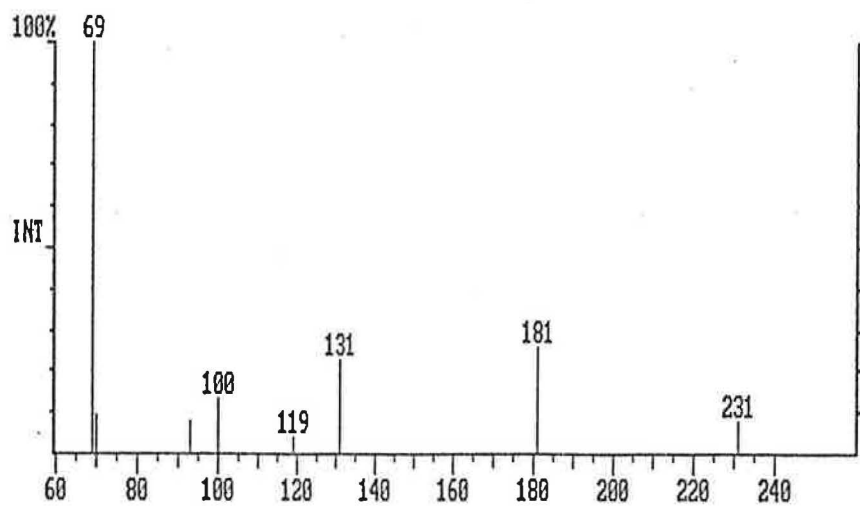
Vid provtagningen adsorberas även andra förekommande ämnen än perfluorföreningarna. Dessa kan ge störande toppar vid analysen. För att verifiera vilka toppar i kromatogrammet som motsvarar perfluorföreningarna samt att se vilka ämnen som stör analysen, utfördes analyser med en masselektiv detektor (ITD, Ion Trap Detektor). Denna detektor är mer selektiv men mindre känslig än ECD för perfluorföreningarna, varför den endast användes för verifierande studier.

För att erhålla högsta analyskänslighet för PFT bör de detekteras med en elektroninfångningsdetektor, ECD. Med ECD erhålles detektionsgränser på ca 0.05 pg (picogram = 10^{-15} g). Eftersom ett flertal störande ämnen förekommer vid provtagning i fält har även kontroll med masspektrometrisk analys utförts. I figur 5.1a,b och c visas resultat av en kontrollanalys av PMCH med masselektiv detektor (ITD). Figur 5.1a visar erhållet kromatogram, figur 5.1b visar masspektrum för PMCH och figur 5.1c visar en bibliotekssökning i NIST-biblioteket (National Institute for Standards and Testing, USA), vilket innehåller ca 47000 ämnen.

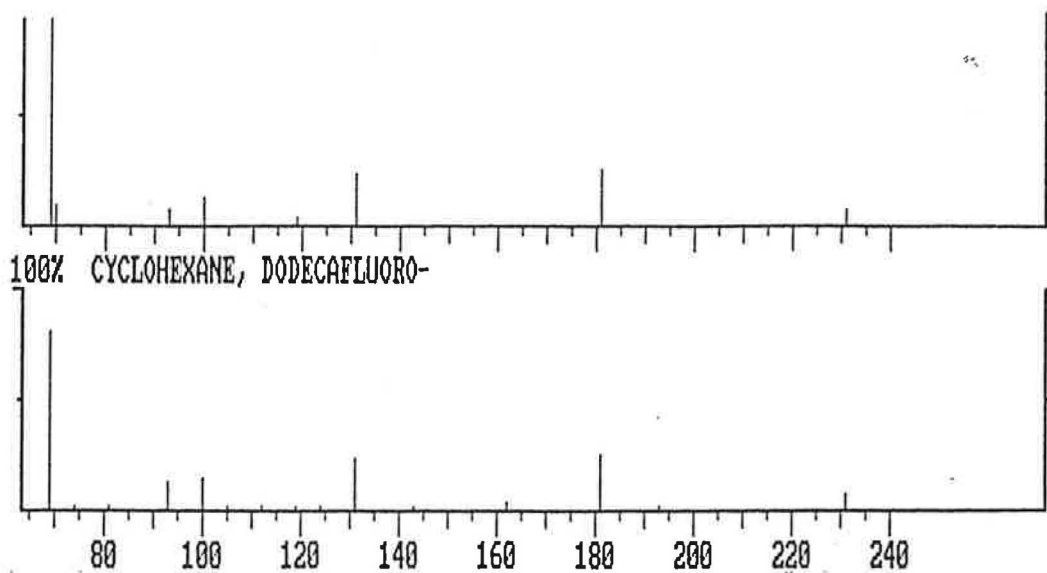
I figur 5.2 visas ett exempel på en analys av ett fältprov. Vissa identifierade ämnen har skrivits ut. Siliconerna kommer från analysystemet och inte från provet.



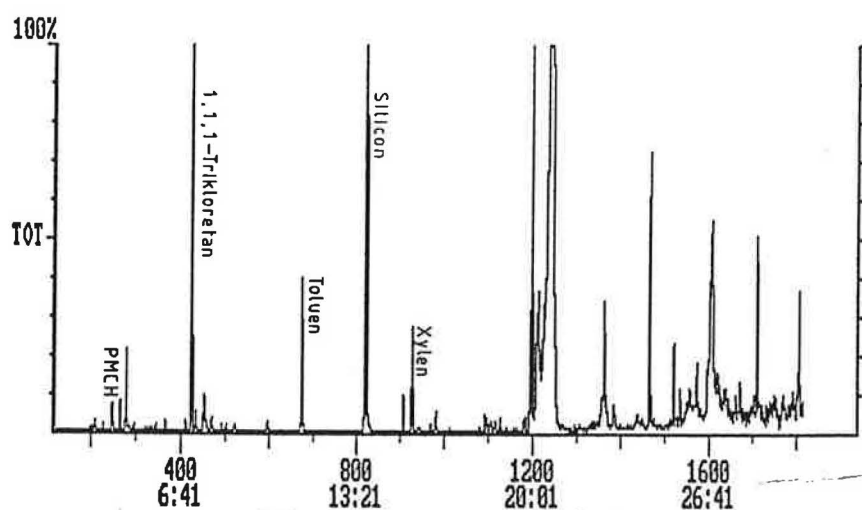
Figur 5.1a. Kromatogram av standardlösning av PMCH och Toluen.



Figur 5.1b. Masspektrum av PMCH.



Figur 5.1c. Biblioteksverifikation av PMCH



Figur 5.2. Exempel på kromatogram från fältprov.

6. LABORATORIEMÄTNINGAR

INLEDANDE KALIBRERING AV ANALYSUTRUSTNING

Kalibrering måste utföras vid varje körning genom att ett prov med en känd mängd spårgas analyseras. Kalibreringen behövs för att relatera areorna under topparna i kromatogrammet till en verklig mängd spårgas. Denna teknik används även för att prova ut olika inställningar på analysutrustningen.

Flera olika sätt har använts för att åstadkomma prov med en känd spårgasmängd. Dels har provtagare exponerats i en luftström innehållande en känd spårgaskoncentration, dels har en känd mängd "spårvätska" lösts i metanol och sedan injicerats direkt i adsorbentet. Den förra tekniken har fungerat med något större säkerhet.

Efter tillfredsställande resultat från denna mätning kan försök vidtas i olika mätboxar för att bestämma upptagsfaktorer och noggrannheter.

MÄTBOX VID SU

För att enkelt kunna prova ut effekterna av olika konfigurationer och inställningar på analysutrustningen byggdes flera boxar av plastfilm på kemilaboratoriet. Den box som användes för de i denna rapport redovisade mätningarna hade måtten $h/b/d = 55/128/88$ cm och volymen 580 liter. Boxen sattes under övertryck med hjälp av tillförsel av renad tryckluft. Tilluftflödet kunde varieras med en kran och mättes med ett gasur. En omblandningsfläkt användes för att säkerställa fullständig omblandning av luften i boxen.

BESTÄMNING AV UPPTAGSAFAKTORER

Upptagsfaktorerna (se kapitel 2) är systemberoende och varierar med typ av provtagare, adsorbent, spårgas m.m. Upptagsfaktorn kan antingen bestämmas med jämförelse med pumpade prov, jämförelser med på annat sätt kända gaskoncentrationer eller genom beräkning. Idealt ska upptagsfaktorn vara konstant och oberoende av spårgaskoncentration och exponeringstid. Detta har dock inte visat sig vara fallet⁷ och medför, i vårt fall, en kortaste mätperiod av ca 4 dygn. Spårgaskoncentrationen får ej heller vara för låg.

Förfaringssätt för bestämning av upptagsfaktorer vid jämförelse med pumpade prov framgår av bilaga 3.

Ur ekvationerna för diffusionsprovtagning (se kapitel 2) kan teoretiska värden för upptagsfaktorer beräknas. Dessa redovisas i tabell 6.1 för BNL-rör och ATD-rör för olika spårgaser. För beräkningen måste provtagarens dimensioner samt diffusionskoefficienter i luft vara kända. FÖR ATD-rören är invändiga radien 0.25 cm och diffusionszonens längd 1.5 cm. Motsvarande värden för BNL-rören är 0.20 cm resp. 2.54 cm.

Tabell 6.1 Beräknade upptagsfaktorer för ATD-rör och BNL-rör.

Ämne	Diffusions- koefficient cm^2/s	Upptagsfaktorer			
		ATD-50		BNL	
		ml/min	ng/ppm/min	ml/min	ng/ppm/min
PMCH	0.0505	0.40	5.7	0.15	2.1
PDCH	0.0472	0.37	6.1	0.14	2.0
PDCB	0.0538	0.42	5.2	0.16	2.3

Det bör observeras att dessa upptagsfaktorer är teoretiska och att avvikelser från dessa ofta förekommer. Därför bör upptagsfaktorer även bestämmas vid mätning på kända koncentrationer och genom parallella fältmätningar med pumpad provtagning. Detta bör utföras enligt ett speciellt framtaget protokoll för utvärdering av provtagarna⁸. BNL använder enbart teoretiska upptagsfaktorer.

MÄTNINGAR I BOX MED FLÄKTSTYRT LUFTFLÖDE

För att kunna kalibrera hela mätmetoden, dvs att bestämma upptagsfaktorer för olika spårgaser och adsorbent utnyttjades mätningar i en box vid Institutionen för installationsteknik vid KTH. Denna box har kontrollerade till- och frånluftsflöden samt fullständig omblandning. Boxen har volymen 1.4 m^3 ($h/b/d = 83/140/120 \text{ cm}$). Frånluftskanalen mynnar utomhus.

Tre mätserier om fyra till fem dygn utfördes mellan oktober 86 till januari 87. Endast den första mätserien samt en av tre provade spårgaser gav resultat. Dessa visas i tabell 6.2 nedan. Resultatbortfallet berodde i detta fall på ett läckage i analysutrustningens kylfälla.

Tabell 6.2. Resultat från kalibreringsmätningar i box (provtagningstid 7183 min). Det styrda balanserade luftflödet var $4.8 \text{ m}^3/\text{h}$. Boxtemperatur $21 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Spårgasflöde $8.82 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{h}$. Upptagsfaktorn beräknades till 1.02 utgående från uppmätta luft- och spårgasflöden så att medelvärdet av provtagarna överensstämde med den beräknade spårgaskoncentrationen.

Provtagare bet.	Mängd ng
X12	1.2
X13	1.3
X14	1.7
X15	1.1
X9	1.3
Medelvärde:	$1.3 \pm 0.2 \text{ (15\%)}$

Resultaten från denna mätning var positiva och visar att det är möjligt att vid fullständig omblandning och konstant luftomsättning uppnå en noggrannhet på 15%. Det är dock en bit kvar till det uppställda målet 6-10%.

MÄTNINGAR I LABORATORIELÄGENHET

Mätningar i provlägenheten vid States institut för byggnadsforskning utfördes under november-december 1986. Tre olika mätserier utfördes:

1. Konstant luftomsättning med omblandningsfläktar påslagna. Tillluftsöppningar i tak i vardagsrum.
2. Konstant luftomsättning med omblandningsfläktar avslagna. Tillluftsöppningar i tak i vardagsrum och sovrum.
3. Varabel luftomsättning med omblandningsfläktar på. Tillluftsöppningar i tak i vardagsrum och sovrum.

Fläktstyrd frånluft från badrum och kök. Flödesmätningens noggrannhet var 3 %. Spårgaskällan (PMCH) var placerad i vardagsrummet. En annan spårgaskälla (PDCB) var placerad i sovrummet, men inga resultat erhöles. Provtagning skedde mitt i rummen. I vardagsrummet togs prov i ytterligare en punkt.

Erhållna upptagsfaktorer med standardavvikelser framgår av tabell 6.3. Orimliga värden är borttagna.

Tabell 6.3. Erhållna upptagsfaktorer m.m. för mätningar i försökslägenhet vid SIB (PMCH).

Bet.	Exp.tid min	Spårgas- konc.ppb	Upptagsfaktorer ng/ppm/min ml/min		Std. avv. %	N
SIB1	5640	.0089	2.46	0.17	26	10
SIB2	5965	.0089	1.50	0.10	15	7
SIB3	7306	.0082	3.92	0.27	13	6

Upptagsfaktorn skiljer sig mycket mellan försöken. Den stora skillnaden i försök 3 kan ev. förklaras med avvikelser från stationära förhållanden vid den varierande luftomsättningen. I alla försöken och speciellt det 2:a, erhöles många orimliga och oförklarliga värden. Höga värden kan i några fall förklaras med lösa ändproppar. Kan det vid för låga värden vara så att integratören missar toppar eller att retentionstider varierar? Toppar verkar finnas.

De med diffusionsprovtagning uppmätta spårgaskoncentrationerna verkar inte relaterade till luftflödets storlek. Detta kan bero på skillnader i kalibreringen. Huruvida det i labhallen lagrade freonet påverkade mätningarna är okänt.

Tabell 6.4 visar uppmätta relativa spårgaskoncentrationer, vilket ger en indikation på koncentrationsvariationer mellan olika rum. Ingen skillnad kan uttydas mellan om blandningsfläktar varit igång eller avstängda.

Tabell 6.4. Rumsvis uppmätta relativa spårgaskoncentrationer för försök vid SIB. Jämförande kontinuerliga spårgasmätningar med lustgas visas under varje värde. Spårgasutsläpp i vardagsrum. Den relativa koncentrationen för diffusionsprovtagning är relaterad till uppmätt medelkoncentration för lägenheten. De jämförande mätningarna är relaterad till koncentrationen i avluften.

Försök	v-rum	sovrum	hall	kök	bad
SIB1	1.24 ²	0.73	0.89	1.13 ¹	0.97
	1.12	1.00	1.06	1.00	1.02
SIB2	1.12 ¹	1.06	1.00 ¹	0.75 ¹	0.87 ¹
	1.05	1.17	1.04	1.06	0.98
SIB3	0.85 ²	1.06	1.08	- ³	- ²
	1.18 ⁴	0.78	1.03	1.00	1.02

1. Värde med 0-area uteslutet.

2. Värde med lös ändpropp uteslutet.

3. Värde med rör öppnat i fel ände samt lös ändpropp uteslutet.

4. Tidsvägt medelvärde av tre olika luftflöden.

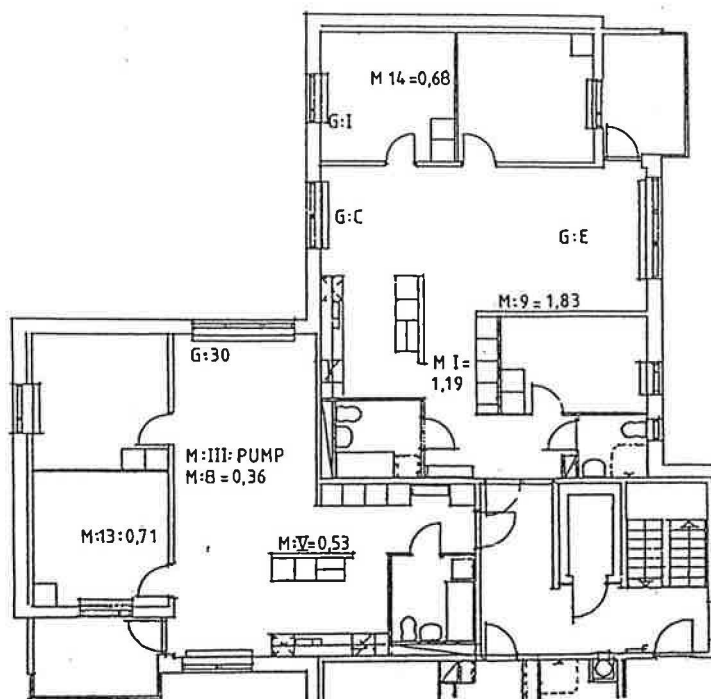
7. FÄLTMÄTNINGAR

MÄTNINGAR INOM STOCKHOLMSPROJEKTET

Spårgasmätningar har utförts främst i obebodda mätlägenheter i tre av husen i Stockholmsprojektet samt i samtliga lägenheter i ett hus. Några resultat redovisas nedan. Projektets målsättning var från början att luftomsättningen i alla lägenheter i Stockholmsprojektet skulle mätas, men detta bedömdes efter inledande resultat ej meningsfullt förrän metoden blivit mer pålitlig.

Kv. Sjuksköterskan

Spårgasmätning med två spårgaser utfördes i två angränsande lägenheter i kv. Sjuksköterskan, varav den ena var obebodd (mätlägenhet) och den andra bebodd. Resultatet för den obebodda lägenheten var 0.5 oms/h och för den bebodda 1.2 oms/h, se figur 7.1. De höga värden som mättes i den bebodda lägenheten kan förklaras genom att ett fönster mot balkongen alltid stod öppet. Ingen överläckning av spårgas mellan lägenheterna kunde iakttagas i diffusionsproven.



Figur 7.1 Resultat av mätningar i två intilliggande lägenheter i kv Sjuksköterskan. Två spårgaser användes.

Kv. Kejsaren

Även alla lägenheter i kv. Kejsaren har mätts samtidigt. Här användes samma spårgas för lägenheterna samt en annan spårgas för trapphuset. Resultaten från Kejsaren visas i tabell 7.1. Eftersom kalibreringen inte visade tillfredsställande resultat, redovisas här endast relativa mått för jämförelse mellan de olika mätpunkterna. En spårgaskälla placerad nära cirkulationsluftintaget användes per lägenhet. Omblandningen bedöms vara god pga att luftvärmesystemet cirkulerar luften till alla rum.

Som framgår av tabellen finns stora variationer i den relativa luftomsättningen. Det är troligt att mycket av detta beror på mätfel. Det verkar dock som om de övre planen har en större luftomsättning än de nedre. Enkätsvaren visar även på stor variation i vädringsvanor, se bilaga 5. T.ex. skiljer vädringsmängden mellan lägenheterna nr 1 och 10 nästan en faktor 20.

Tabell 7.1. Resultat från spårgasmätning med diffusionsprovtagning i lägenheter i kv. Kejsaren, 860602-16 med PMCH. Den relativa luftomsättningen är utförd så att provtagarna kan jämföras med varandra. Hänsyn är tagen till olika avgivningshastighet hos spårgaskällorna.

Lgh nr	Vol. m ³	Spårgasflöde ng/min	Provt. nr	Mängd i prov ng	Relativ luftomsättning
1	204	142.1	6	29.4	0.65
			16d	45.9	0.42
			18d	45.9	0.42
2	239	165.7	(19 ¹)	120	0.16)
			(26 ¹)	48.3	0.39)
3 ⁷	239	116.2	14	5.9	2.28
			17	4.7	2.86
4	239	180.8	(13 ¹)	272	0.0092)
			(27 ¹)	226	0.0092)
5	239	157.1	22 ²	19.4	0.93
			20	10.0	1.80
6	239	167.9	15 ³	3.5	5.51
			23 ³	11.8	1.64
7	239	170.0	11	4.7	4.16
			12	5.9	3.32
8 ⁷	239	176.5	4	4.1	4.97
			5	5.9	3.44
9	239	172.2	(2 ⁴)	24.72	0.80)
			3	4.7	4.20
10	239	165.7	7	4.7	4.03
			8d	5.9	3.21
			10d	18.8	1.01
Butik516	211.0 ⁵		28	107.2	0.11
			29	74.2	0.16
			30	8.2	1.49
Trapp213	(PDCB)		21	8.2	
			24	15.3	
			25	10.0	
Hiss	-		1 ⁶	-	
Gar	-		9	5.9	

Anm.

1. Provtagare nedtagna av hyresgäst ca 1.5 tim. i förväg (Lagd i plastpåse tillsammans med spårgaskälla.).
2. En provtagare och källan flyttade pga reparationsarbete.
3. Filterbyte mitt i mätperioden (Även i andra lgh?). Hyresgäst upplevde bättre ventilation efter byte.
4. Provtagaren trillat ned på golvet under kylskåp.
5. Spårgasflaskan ramlade ut på butiksgolvet vid uppsättningen, vilket kan ha påverkat avgivningshastigheten.
6. Provtagaren stulen.
7. Lägenheten var obebodd under mätperioden.
- d. Dubbelprov

Tabell 7.2. Relativa koncentrationer av trapphusluft (PDCB). Spårgasflödet var 161.4 ng/min från trapphuset i källarplanet. Provtagningspunkten närmast källan har använts som referens, 100 %.

Lgh nr	Plan	Provt. nr	Mängd PDCB ng	Relativ konc. %
1	3	6	44.2	29
		16d	56.5	37
		18d	49.1	32
2	3	19 ¹	(266.5	172)
		26 ¹	(54.0	35)
3 ⁷	4	14	39.3	25
		17	34.4	22
4	4	13 ¹	(54.0	35)
		27 ¹	(98.2	63)
5	5	22 ²	93.3	60
		20	35.6	23
6	5	15 ³	39.3	25
		23 ³	61.4	40
7	6	11	36.8	24
		12	41.8	27
8 ⁷	6	4	46.7	30
		5	52.8	34
9	7	2 ⁴	(171.9	111)
		3	20.9	14
10	7	7	35.6	23
		8d	41.8	27
		10d	34.4	22
Butik2		28	66.3	42
		29	61.4	40
		30	12.3	8
Trapphus:				
*Kä	2	21	154.7	100
P3	3	24	159.6	103
Vind8		25	119.1	77
Hiss		1 ⁶	-	-
Garage2		9	41.8	27

Se anmärkningar i föregående tabell.

Resultaten visar att koncentrationen av trapphusluft är av samma storleksordning för lägenheterna, även de obebodda. Lägre koncentrationer på den översta våningen kan bero på att dörrarna till glasbalkongerna var avlyfta, vilket bör medföra en ökad luftomsättning. Enkät svar om vädringsvanor redovisas i bilaga 5.

Kv. Konsolen

Mätningar har även utförts i en obebodd lägenhet i kv. Konsolen. Mätningen jämfördes med kontinuerlig spårgasmätning. Relativt gott resultat erhöles, se tabell 7.3.

Tabell 7.3. Resultat från jämförande mätning med kontinuerlig spårgasmetod i kv. Konsolen. Exponeringstiden var 12945 min. Upptagsfaktorn bestämdes till 1.89 från skillnaden i medelvärden mellan de två olika metoderna.

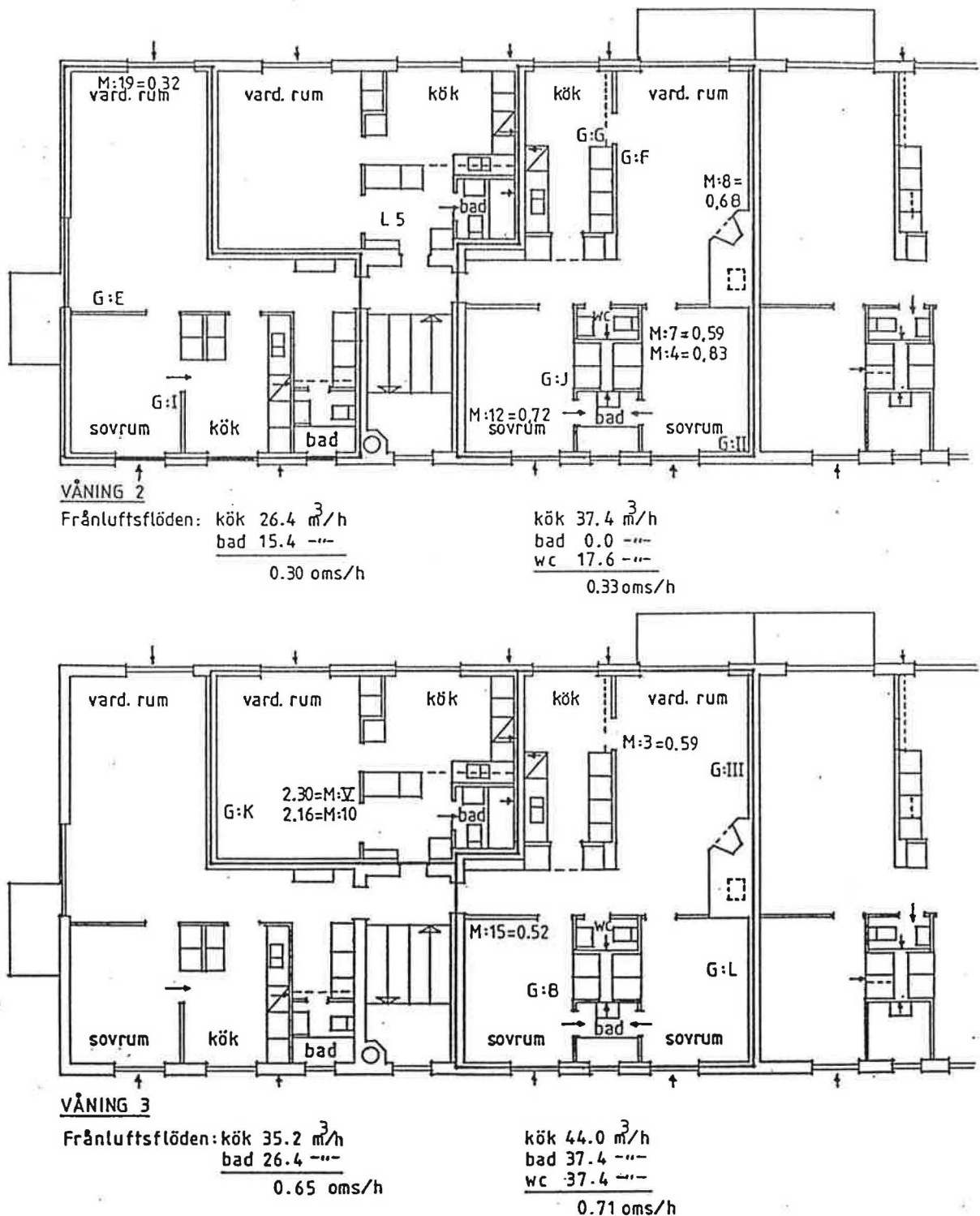
ProvtagarePlacering bet.	Mängd ng	Beräknat luftflöde m ³ /h
x25	v-rum	0.50
x28	v-rum	0.48
x24	sov12	0.73
1	sov8	0.55
IV	bad	0.45
Medelvärde:		64

ÖVRIGA FÄLTFÖRSÖK

Under våren 1985 gjordes inledande fältförsök i några flerbostadshus ingående i Högskoleprojektet. Husen är trevåningshus försedda med mekanisk frånluftsventilation och byggda 1954-1956. Kalibrering av upptagsfaktorn utfördes här med jämförelse med pumpade provtagare.

Mätningarna utfördes under normala driftsförhållanden i bebodda lägenheter och visar således även inverkan av de boende. Detta syns speciellt tydligt i figur 7.2, där en luftomsättning större än två oms/h uppmättes i en lägenhet. I detta speciella fall ligger förklaringen i en onormalt hög vädringsgrad pga hobbyverksamhet. Även i en lägenhet med öppen spis erhöles väsentligt högre luftomsättning med diffusionsprovtagning än med flödesmätning på frånluftsdon. Överensstämmelsen med flödesmätningen var i övrigt ganska bra.

Mätresultaten kan även innehålla visst luftläckage mellan lägenheter även om mätningarna utfördes samtidigt i intilliggande lägenheter för att minska skillnaderna i spårgaskoncentration mellan dessa. Resultat från en lägenhet kunde inte erhållas pga att hyresgästen "städade bort" utplacerade provtagare.



Figur 7.2. Resultat från luftomsättningsmätningar under tre dygn i fyra lägenheter i ett trevånings flerbostadshus. Resultaten redovisas i oms/h i resp. mätpunkt (G=spårgaskälla, M=Provtagare). Uppmätta frånluftsflöden redovisas som jämförelse.

Ett flertal mätningar har även utförts i villor i Täby, Åkerberga och Norrtälje med varierande resultat.

PROVTAGNING I UTLANDET

Provtagare har sänts per post till University of Alberta, Edmonton i Canada för utplacering i två av deras sex provhus (Byggnadsvolym 220 m^3 i bottenvåning och källare. Lufttäthet bättre än kraven i SBN 80.). Ventilationen mäts kontinuerligt med spårgas i dessa hus med mycket god noggrannhet (ca 3%). Detta är således en mycket god referens. Mätperioden var hela april månad 1986 och medelvärdet på luftomsättningen var 0.044 oms/h resp. 0.347 oms/h under denna period. Resultaten från tagna dubbelprov visade en spridning på som mest 13%. Däremot innehöll proven för mycket störande ämnen, varför inga luftflöden kunde tas fram.

I anslutning till ett samarbetsprojekt med Kina togs även prov i ett bostadshus i Bejing. Inga resultat erhöles från detta pga läckage i kylfällan samt att många ändproppar lossnat från provtagningsrören under transporten.

8. JÄMFÖRANDE STUDIE MELLAN OLIKA SYSTEM

Indikationer finns på att adsorbentet i provtagarna är för svagt för fältmätningar trots att laboratoriemätningar visat positiva resultat. Detta har varit svårare än väntat att kalibrera för. Ett problem är att de starkare adsorbenten vanligen är kolbaserade och kräver högre desorptionstemperaturer än vad som kan åstadkommas med det använda analyssystemet.

Ett nytt analyssystem för termisk desorption kom ut på marknaden under 1988, vilket medför att det i USA fungerande adsorbentet (Ambersorb) kan användas. Via den svenska generalagenten gavs möjlighet att sända prov till Schweiz för analys.

För att göra en slutlig bedömning av om möjligheten finns att få en tillräcklig noggrannhet för ventilationsmätningar med nuvarande system för diffusionsprovtagning, genomfördes ett försöksprogram under 1988. Två spårgaser användes, PMCH och 1-3PDCH.

Programmet utfördes som en jämförande studie i lab och fält mellan följande koncept:

- Analyssystem vid SU
- Nytt analyssystem med amerikanskt adsorbent
- Amerikanska systemet (BNL).

Labmätningar utfördes i den lilla boxen (580 l) med ett konstant tilluftsflöde av $0.75 \text{ m}^3/\text{h}$ och fullständig omblandning av luften. Tilluftsflödet uppmättes vid tre tillfällen under mätperioden. Fukt och temperatur i boxen registrerades kontinuerligt med hjälp av en termohygrograf. Eftersom lufttillförseln bestod av torkad tryckluft var den relativa fuktigheten mycket låg, $< 3\%$. Temperaturen i boxen var $28-30^\circ\text{C}$.

Fältmätningarna utfördes i en tomt kontorsrum, där luftomsättningen mättes med kontinuerlig spårgasmätning som referens (N_2O - konstant koncentration). Luftomsättningens variation med tiden visas i figur 8.1. Temperaturen i kontoret var för de båda mätningarna 24.5 resp. 24.0°C i genomsnitt och den relativa fuktigheten 14 resp. 12% .

EG's provprotokoll för diffusionsprovtagare följdes, vilket innebar att minst sex provtagarrör användes för varje koncept och mätning. Två mätserier utfördes i fält och en mätserie i laboratoriet.

Ingen spårgas återfanns i de prov som skickades till Schweiz. Resultaten är dock svårtolkade och vissa

toppar finns på redovisade kromatogram. Utdrag ur provningsresultaten redovisas därför i bilaga 6. De använda provtagarna blev liggande i Schweiz ca sex månader innan analysen utfördes vilket kan ha påverkat analysen.

Resultat erhöles dock för båda spårgaserna från BNL samt för PMCH från SU. Dessa redovisas i tabell 8.1 och 8.2 nedan. Med kännedom om tilluftsflödets och avgivningshastighetens storlek beräknades spårgaskoncentrationen av PMCH i boxen till 0.97 ppb.

Tabell 8.1. Resultat från jämförande prov med PMCH i mätbox (provtagningstid 3960 min). Provtagare med ID-nummer >1000 tillhör BNL. Provtagarna redovisas gruppvis efter placering i mätboxen (G=Golv, H=Hängande). Grupperna var sammanhållna av gummisnoddar.

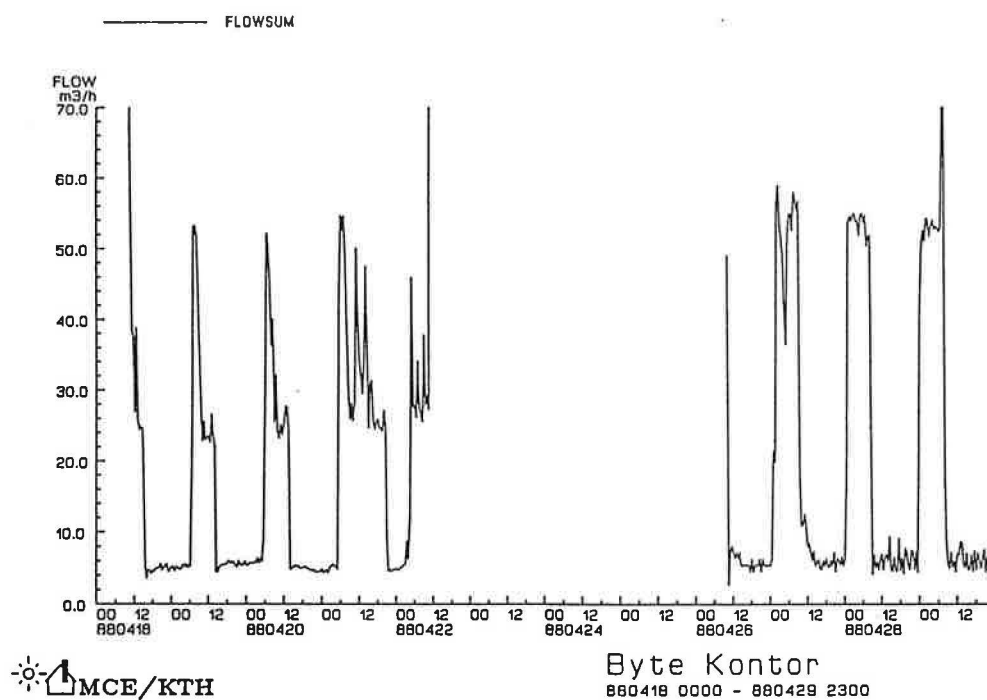
Nr	Plac.	Upptagen PMCH	mängd, pl		Luftflöde, m ³ /h	
			PMCH	PDCH	PMCH	PDCH
X5	G	54.3				
9390			484	47.6	0.89	2.31
6983			446	34.5	0.97	3.18
9703			551	64.0	0.78	1.72
X26	H	46.3				
5463			550	57.6	0.78	1.91
11386			518	56.2	0.83	1.95
3404			585	65.5	0.74	1.68
PQS101	H	59.1				
4257			527	58.7	0.82	1.87
9283			543	58.8	0.79	1.87
Niels	H	0				
6583			507	45.7	0.85	2.40
8158			402	30.2	1.07	3.64
Medel-						
värden:		53.2	510	51.9	0.85	2.25
Antal		3	10	10		
Std.avv,%		-	11	23		

Av resultaten framgår att spårgasmängden i ATD-rören endast är ca 1/10 av den i BNL-rören, vilket visar skillnaden mellan adsorbenten. Resultat från PMCH för BNL visar relativt god överensstämmelse med det uppmätta luftflödet. För PDCH erhålls däremot en stor avvikelse från uppmätt luftflöde samt en stor spridning mellan provtagare.

Tabell 8.2. Resultat från jämförande prov med PMCH i kontorsrum. Provtagningsstid för försök 1 var 6005 min och för försök 2 = 4290 min. Provtagare med ID-nummer >1000 tillhör BNL.

Nr	Plac.	Upptagen mängd, pl			Luftflöde, m ³ /h	
		PMCH	PMCH	PDCH	PMCH	PDCH
Försök 1:						
s1	s-bord	3.0				
s2	-"	0				
s3	-"	4.1				
s4	-"	0				
s5	-"	0				
6437	-"		27.0	7.5	24.2	22.2
881	-"		28.6	8.7	22.9	19.1
2781	-"		29.0	8.7	22.5	19.1
s6	bokhylla	4.3				
s7	-"	5.4				
s8	-"	3.4				
s9	-"	4.1				
s10	-"	0				
s11	-"	4.1				
5057	-"		27.4	7.8	23.9	21.3
10498	-"		28.4	8.0	23.0	20.8
1065	-"		27.4	8.1	23.9	20.6
Medelvärde		4.1	28.0	8.1	23.4	20.5
Antal		7	6	6		
Std.avv., %		17	3	5		
Försök 2:						
s11	s-bord	4.5				
s12	-"	0				
s13	-"	4.1				
s14	-"	4.3				
6860	-"		24.2	5.9	19.3	20.2
4288	-"		23.1	5.8	20.2	20.5
11036	-"		23.9	6.1	19.5	19.5
s15	bokhylla	4.1				
s16	-"	0				
s17	-"	3.6				
s18	-"	5.4				
5634	-"		25.2	6.5	18.5	18.3
2824	-"		26.8	7.0	17.4	17.0
5909	-"		24.3	6.1	19.2	19.5
Medelvärde		4.3	24.6	6.2	19.0	19.2
Antal		6	6	6		
Std.avv., %		13	5	7		

Vid dessa mätningar erhöles god överensstämmelse mellan de två olika spårgaserna. Även spridningen mellan provtagarna var mindre än vid laboratorieprovet.



Figur 8.1 Resultat av kontinuerlig spårgasmätning i tomt kontorsrum. Variationerna i luftflödet beror på tidsstyrning av ventilationen.

9. SLUTSATSER

Spårgasmätning med diffusionsprovtagning är ett mycket lovande koncept för enkla luftomsättningsmätningar under längre tidsperioder där flera spårgaser kan användas.

En del bra resultat har erhållits, men för tillämpning i större skala har metoden f.n. ej tillräcklig noggrannhet⁹⁻¹². Oförklarliga bortfall och slumpmässiga fel är faktorer som speciellt bör studeras. Ett byte till ett starkare adsorbent är nödvändigt för att komma till rätta med noggrannheten.

En del intressanta slutsatser kan dras från hittills utförda fältmätningar, som t.ex. spridning av trapphusluft i Kejsaren. Det främsta syftet med denna rapport är dock att visa vilka typer av resultat som är möjliga att uppnå med denna metod.

Det enda pålitliga systemet idag är det amerikanska. Tre kopior av detta system finns f.n. i USA och under 1988 har system levererats även till Danmark och Finland. Vid jämförande mätningar med detta system erhöles god överensstämmelse med uppmätta luftflöden (<13%) för en spårgas (PMCH). För PDCH erhöles gott resultat vid mätning i kontorsrum, medan både stor avvikelse och stor spridning erhöles vid mätning i laboratorieboxen.

Utveckling analyssystem för diffusionsprovtagning med kommersiellt tillgängliga produkter och komponenter sker i England¹³ och i Schweiz Inget av dessa system fungerar ännu. Intresset för metoden är stort och diskussioner om internationellt samarbete pågår. Ett nordiskt samarbete har diskuterats inom NVG (Nordiska ventilationsgruppen) i syfte att bättre kartlägga metodens användningsområden och felkällor. En arbetsgrupp är föreslagen för detta ändamål.

10. FORTSATT ARBETE

Fortsatt arbete erfordras för att åstadkomma ett pålitligt analyssystem och för att bättre analysera metodens felkällor vid fältmätningar.

Det kemiska analysarbetet bör, förutom att förbättra pålitligheten, inriktas mot att bättre bestämma upptagsfaktorer och vad som påverkar dessa samt att utöka antalet spårgaser. Det bör även fastställas inom vilka koncentrationsintervall som analys kan ske, vilket ger en vägledning om erforderligt antal spårgaskällor. Ev. variationer pga fukt, temperatur och ev. atmosfärstryck bör studeras.

Omräkning från provtagen mängd spårgas till koncentrationer och luftflöden samt felanalys bör automatiseras och kopplas till den kemiska analysen.

Metodens mättekniska felkällor bör studeras bättre. Vad betyder t.ex. varierande luftflöde och icke stationära förhållanden för mätnoggrannheten? Inverkan av provtagarnas placering i rummet och olika lufthastigheter vid provtagarens öppning bör kontrolleras.

Utveckling av metodens användningsområden till t.ex. luftkanaler och kryprum betyder ytterligare studier av felkällor.

11. REFERENSER

1. Nordiska Ventilationsgruppen NVG, 1982, Metoder för mätning av luftflöden i ventilationsinstallationer. Statens råd för byggnadsforskning, T32:1982, Stockholm 1982.
2. Dietz, R., Cote, E., 1982, "Air Infiltration Measurements in a Home Using a Convenient Perfluorocarbon Tracer Technique". Environment International, Vol. 8, pp. 419-433, Pergamon Press Ltd., USA, 1982.
3. Dietz, R., et.al., 1986, "Detailed Description and Performance of a Passive Perfluorocarbon Tracer System for Building Ventilation and Air Exchange Measurements". Measured Air Leakage of Buildings. ASTM STP 904, Trechsel and Lagus eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1986, pp. 203-264.
4. Palmes, Gunnison, 1973, Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants, Am. Ind. Hyg. Association Journal, 32, p. 78-81.
5. Kristensson, J., 1987, Diffusive Sampling and Gas Chromatographic Analysis of Volatile Compounds. Doctoral thesis, Department of Analytical Chemistry, University of Stockholm, 1987.
6. Brown et al, 1984, A Diffusive Sampler Evaluation Protocol. Am. Ind. Hyg. Association Journal, 45, p. 67-75.
7. Emmer, Å., 1985, Diffusionsprovtagning. Examensarbete vid Institutionen för analytisk kemi, Stockholms universitet, Stockholm 1985.

8. Brown, R., Saunders, K., Fields, B., Kristensson, J., Harvey, R., Crable, J., Bartley, D., 1988, A Proposal for a Harmonized Approach to Diffusive Sampler Evaluation. (accepterad för publicering i Journal of Occupational Hygiene).
9. Levin, P., 1985, Ventilationsmätning med diffusionsprovtagning, Opubl. delrapport till BFR.
10. Kristensson, J., Emmer, Å., Levin, P., 1986, "Ventilation Measurements by Diffusive Sampling Technique". Proceedings of an international symposium: Diffusive Sampling. An Alternative Approach to Workplace Air Monitoring. Luxembourg 22-26 sept. 1986, pp. 102-105. Royal Soc. of Chemistry, London.
11. Levin, P., 1986, Stockholmsprojektet. Lufttäthet och ventilation. Mätmetoder och inledande resultat. VVS och energi nr 10 1986, Stockholm 1986.
12. Levin, P., 1987, Tracer Gas Measurements in Apartment Buildings, Nordiskt Symposium i Byggnadsfysik i Lund 24-26 augusti 1987.
13. Prior, J., Martin, C., Littler, J., 1985, Automation, Extension and Use of the PCL Multi-Tracer Gas Technique for Measuring Interzonal Air Flows in Buildings. Research in Building Group, Polytechnic of Central London. Report RIB/1985/718/.

12. BILAGOR

- Bilaga 1. Instruktioner för handhavande
- Bilaga 2. Beräkningsblankett
- Bilaga 3. Blankett för bestämning av upptagsfaktor
- Bilaga 4. Exempel på frågeformulär om vädringsvanor
- Bilaga 5. Sammanställning av enkätsvar från kv. Kejsaren.
- Bilaga 6. Resultat från provtagaranalys från Schweiz.

INSTRUKTIONER FÖR HANDHAVANDE

I denna bilaga ges instruktioner för utförande av spårgasmätning med diffusionsprovtagning.

TRANSPORT

Provtagare och spårgaskällor transporteras separat så långt ifrån varandra som möjligt. Helst förvaras de i separata byggnader och transporteras i olika utrymmen. Detta för att undvika överläckning från spårgaskällortill provtagarrör.

Skruvtätningen i provttagarrörens ändproppar måste vara helt åtdragna.

Spårgaskällorna transporteras i sina termostater. Som transportsäkring sätts en bit tejp över flaskan. Avgivningshastigheten bestäms med hjälp av vägning. Under inga förhållanden får därför flaskorna vidröras med fingrarna, då detta påverkar mätningen.

Termostaterna håller 60 grader. Om osäkerhet om nätspänning råder bör temperaturen mätas. Termostaterna bör vara inkopplade så lång tid som möjligt. Tiden när termostaterna ej är inkopplade bör noteras.

FÖRBEREDELSE FÖR MÄTNING

För att undvika mätfel pga koncentrationsuppbyggnad av spårgas till jämnvikt, bör spårgaskällorna placeras ut i förväg. Tiden för detta kan räknas ut om en trolig luftomsättning antas.

Källorna placeras ut jämnt fördelade så att de kommer nära tänkta tillluftsinsläpp. Källorna bör ej stå nära frånluftdon för att undvika kortslutningseffekter. Ett trapphus kan även ha motsvarande effekt.

Nummer på spårgaskällor, typ av spårgas (om flera), placering (helst på planritning) och tid antecknas noga. Även om innerdörrar varit öppna eller stängda bö antecknas.

MÄTSTART

Provtagarna utplaceras i önskade mätpunkter. Förslagsvis i mitten av varje rum om möjligt.

Nummer, placering (helst på planritning) och tider antecknas.

Mätningen startar när ändproppen närmast fästet för klammern tas bort eller byts ut mot en gallerförsedd propp.

MÄTNING

Lokalen ska vara under de betingelser som man är intresserad att mäta under. Vid bebodda förhållanden bör tillses att provtagare och spårgaskällor får stå ifred och ev. att luftomsättningen ej tillåts variera för kraftigt.

Mätperioder kan variera från ca två dygn till en månad. Risk för överbelastning av provtagarna råder emellertid vid låga luftomsättningar och långa mättider. En tidsperiod mellan fyra dygn till en vecka har hittills visat sig fungera bra.

AVSLUTNING

Provtagarrören proppas med skruvhattarna. Noga!!!!

Tiden antecknas. Mätperiodens längd i minuter beräknas.

Mätvolymen bestäms och noteras.

Det är även bra om inre och yttre förhållanden registreras; temperaturer, fuktighet mm.

Anvisningarna för transport följs. Givare och mottagare lämnas till labbet för analys så fort som möjligt. Observera att spårgaskällor och provtagare ska transporteras i separata försändelser!

BESTÄMNING AV UPPTAGSFAKTOR

OBJEKT:..... Mottagare nr (pump):.....
 Datum:..... Mottagare nr (diff):.....
 Mätperiod:.....=.....min ⑦
 Mätvolym:.....m³
 Medeltemperatur:.....°C Termostattemperatur på givare:.....°C
 Pump:..... Typ:..... Flöde:.....l/min ±.....
 Pumpad volym:.....l ①

	Spärgas	
	PMCH	PDCB PDCB
Analyserad mängd, pumpat prov ② :		 ng
Koncentration ③ = ② / ① :		 ng/l
Molmassa/Molvolym ④ :		 ng/ml
Koncentration ⑤ = ③ * 10 ⁻³ / ④ :		 ppm
Analyserad mängd, diffunderat parallellprov ⑥ :		 ng
Upptagsfaktor: ⑤ ⑥ ⑦		 ng ppm min

SPÅRGASMÄTNING I KEJSAREN 860602-860616

Frågor om vädringsvanor under mätperioden

1. Lägenhet nr: _____ Hyresgäst: _____

2. Har lägenheten inglasad balkong? Ja _____ Nej _____

3. Har balkongdörren varit öppen under mätperioden för annat än in- och utpassage? Ja _____ Nej _____

Om ja, hur lång tid per dag? (Ange så noggrant som möjligt.)

Vardagar: _____ min/dag

Helgdagar: _____ min/dag

4. Vädras genom fönster? Ja _____ Nej _____

Om ja, vilka fönster och hur länge? (Ange så noggrant som möjligt.)

Vardagar _____ Helger _____

Sovrum 1 _____ min/dag

Sovrum 2 _____ min/dag

Sovrum 3 _____ min/dag

Sovrum 4 _____ min/dag

Vardagsrum _____ min/dag

5. Vädras genom ytterdörren? Ja _____ Nej _____

Om ja, hur lång tid per dag? (Ange så noga som möjligt.)

Vardagar: _____ min/dag

Helgdagar: _____ min/dag

6. Vädras genom korsdrag? Ja _____ Nej _____

Om ja, ange tid och mellan vilka öppningar så noga som möjligt.

Öppningar _____ Vardagar _____ Helger _____

min/dag

min/dag

min/dag

7. Hur många personer har bott i lägenheten?

Antal dagtid vardagar: _____

Antal kvällstid/natttid vardagar: _____

Antal dagtid helger: _____

Antal kvällstid/natttid helger: _____

8. Har lägenheten varit tom under mätperioden?

Ja _____ Nej _____

Om ja, ange när (dagar): _____

Tack för hjälpen !

SAMMANSTÄLLNING AV ENKÄTSVAR OM VÄDRINGSVANOR FRÅN KV.
KEJSAREN

Lgh nr	Vädring, min per dygn blk.dörr fönster	Antal pers.	Lgh tom dagar	Ekvival. vädring
1	60 ad 180 s1 ad 60 s3 ad	3+stor hund d+ö	-	42
3	obebodd under mätperioden		14	0
4	0 10 s1 ad	0 d	3	1
		5 ö		
6	0 60 s1 h	2 d	3	1
		3 ö		
7	15 ad 9 s2 ¹	2-3 d	-	5
		3-4 ö		
8	obebodd under mätperioden		14	0
9	avlyfta oftast s1	2 d+ö	-	420
	dörrar ofta s2			
10	avlyfta 1440	4 d	1	792
	dörrar s1-s4 ad	6 ö		

1 = Omräknat från 2 ggr 60 min under mätperioden.

ad = alla dagar

h = helger

d = dagtid vardagar

ö = övrig tid

s# = sovrum nr

Jämförelsetalet "ekvivalent vädring" är den sammanlagda tiden för fönsteröppning i timmar/vecka enligt enkätsvaren (gäller under mätperioden, vilken var två veckor). Öppning av balkongdörr har räknats dubbelt när den inte vetter mot en inglasad balkong. Betydande skillnader i vädringsvanor kan konstateras.

ANALYSIS OF PERFLUOROMETHYLCYCLOHEXANE (PMCH) AND
1,3-PERFLUORODIMETHYLCYCLOHEXANE (PDCH) IN ROOM AIR
USING THE THERMAL DESORPTION AUTOSAMPLER 5000 (TDAS 5000)

=====

The Determination of PMCH and PDCH is showed using packed glas-tubes for sampling and High Temperature Desorption for Analysis using the TDAS 5000.

1) SAMPLING

Since PMCH and PDCH are very volatile Amborsorb XF-348 was used as packing material because of its high retention power.

2) DESORPTION AND CRYOFOCUSSING

The Desorption requires high temperature because of the high retention power of Amborsorb XF-348.
For Desorption the Temperature was set to 350°C. However, the Maximum Desorption Temperature of the TDAS 5000 is 500°C.
(To prevent damage of the seals, Temperature was not > 350°C)
During Desorption the Cold-Trap was held at -130°C (liquid Nitrogen). The Interface consists of a 0.53 mm deactivated Fused-Silica Column (Megabore).

Graph 1 shows the Maximum Desorption Time for PDCH.
(Analytical Conditions see page 3).

No sample loss has been determined up to 150s. At 180s a loss of about 25% occurred. To be at the safe side a Desorption Time of 120s was chosen.

However, this breakthrough from the Cold-trap is circumvented either by packing the Cold-trap (More retention power) or by installing a Cold Split/Splitless Injector (Extended Trap Volume).

Graph 2 shows the number of Desorptions necessary for 100% response of the Compounds.(Analytical conditions see page 3).

4 Desorptions were necessary to fully elute the compounds from Amborsorb XF-348.

This Multi Desorption Cycle can be easily programmed with the Control Panel for the TDAS 5000 to get fully unattended analysis.

3) Analysis

The analysis was done on a Mega Gas Chromatograph 5160 equipped with TDAS 5000 (Thermal Desorption Autosampler) and MFA 515 (Multi Function Actuator) for Cold Trapping.
The Connection between TDAS and Gas Chromatograph consists of a heated Interface line (separate temperature adjustment).

4) Quantification

Quantification was done using External Standard Method. Known amounts of 1,3-Perfluorodimethylcyclohexane were injected into a clean glass tube packed with Ambersorb. Good linearity was found for amounts between 100 and 1000 pg. (See table 1)

TABLE 1: LINEARITY OF PDCH DESORBED FROM AMBERSORB
=====

AMOUNT	AREA 1,3-PDCH
100 pg	43913
500 pg	175870
1000 pg	421838

5) RESULTS

5.1.) MINIMUM DETECTION LIMIT

To determine Minimum Detection Limit 50 pg of PMCH and 1,3-PDCH were injected onto a clean Ambersorb XF-348 tube and desorbed.

Graph 5 shows the Minimum Detection Limit for PMCH and 1,3-PDCH. As can be established from the chromatogram, the Minimum Detection Limit is 10 pg and less per compound ! (Further Details on Parameters see page 3).

5.2) BLANK

To check contamination inside the system (Valve, Interface, Cold-Trap) a Blank Desorption was runned after a Multicycle Desorption. Graph 4 clearly shows that the system is free of any contamination. (Details on Parameters see page 3).

5.3) SAMPLES

Several samples were analyzed. (See included chromatograms). No PMCH and 1,3-PDCH could be detected. Due to long storage of the samples a loss is probable.

Analytical Conditions for the Experiments

=====

Experimental for GRAPH 1

500 pg of 1,3- Perfluorodimethylcyclohexane were injected directly into an empty glass tube. Desorption Time was set to 30s, 60s, 90s, 120s, 150s and 180s. All other parameters were the same as described on page 4 and 5.

The graph shows the Peak Area of PDCH at different Desorption Times.

Experimental for GRAPH 2

1000 pg of PMCH and 1,3-PDCH were injected onto a glass tube packed with Amborsorb XF-348. Desorption Time was set constant to 120s. All other parameters were the same as described on page 4 and 5. Desorption was repeated 5 times. After the 4th Desorption no PMCH or PDCH was detectable anymore.

The Graph shows the percentage amount of each compound per individual desorption.

Experimental for GRAPH 3

Graph 3 shows a chromatogram of PMCH and 1,3-PDCH desorbed from Amborsorb. Actually it is the first Desorption from experiment 2. Clearly visible is the higher content of PMCH in the first desorption cycle. This is due to the lower specific retention power of PMCH on Amborsorb XF-348 compared with 1,3-PDCH.

Experimental for GRAPH 4

Graph 4 shows a chromatogram of a Blank run just after the last desorption of experiment 2 (1000 pg of each compound loaded on Amborsorb). It clearly shows that the system is contamination free !

Experimental for GRAPH 5

50 pg of PMCH and 1,3-PDCH were injected on a clean tube filled with Amborsorb XF-348 and desorbed.

Graph 4 shows the chromatogram recorded with Integrator Attenuation of 8 instead of 16. All other parameters were the same as described on page 4 and 5.

From the chromatogram it can be easily established that the Minimum Detection Limit is 10 pg per compound or even less.

HRGC 5160 PARAMETERS

COLUMN: Al₂O₃ / KCl 50m * 0.32mm (Chrompack)

CARRIER GAS: Helium; 3ml/min (110 kPa)
Split: 10ml/min (Read on Rotameter)

Detector: ECD; Make Up Gas: Nitrogen (60ml/min)

Temperatures: Injector: 250 C
Column: 100 C ; 5 C / min to 200 C (5 min)
Detector: 300 C

Attenuation: *128 (Electrometer)
* 16 (Integrator)

TDAS 5000 AND MFA 515 PARAMETERS

TDAS 5000:

DESORPTION TEMPERATURE: 350°C

VALVE TEMPERATURE: 250°C

INTERFACE TEMPERATURE: 250°C

PURGE TIME: 30 s

PREHEAT TIME: 70 s

DESORPTION TIME: 120 s

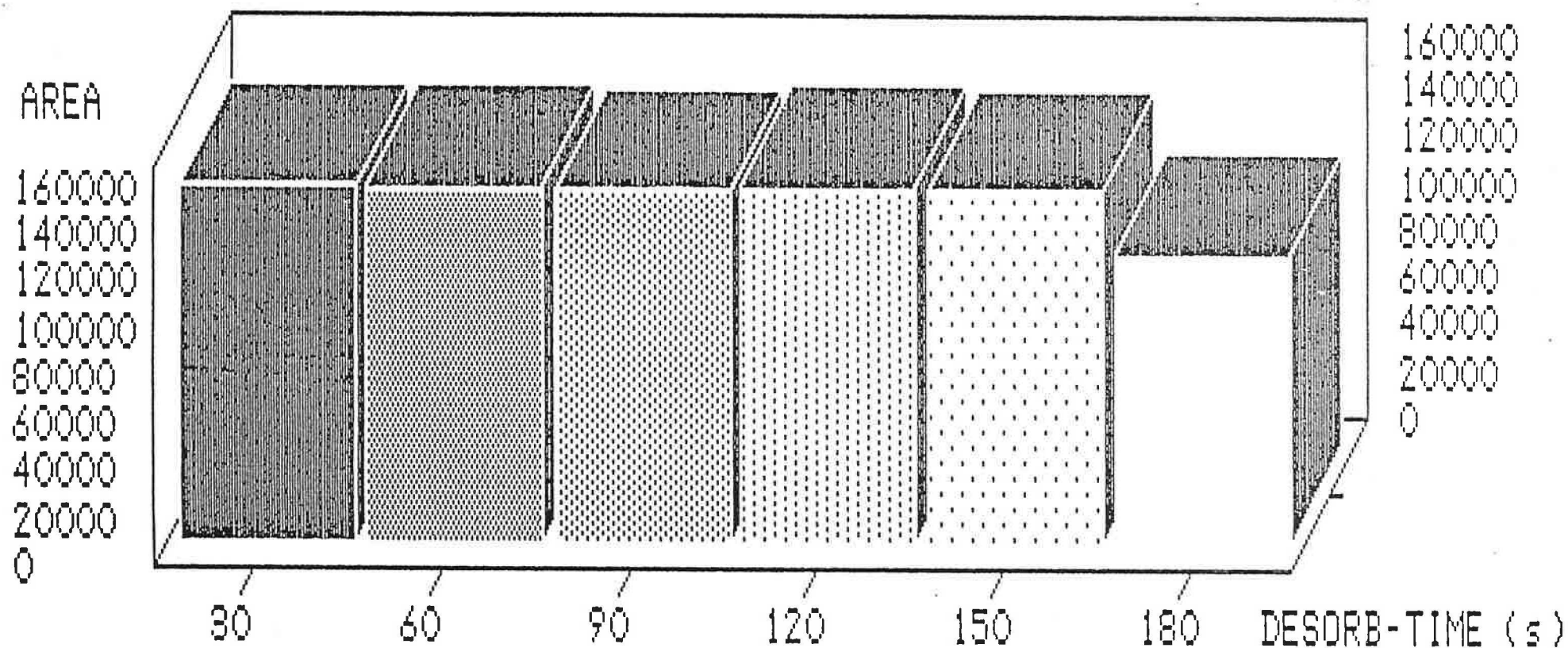
MFA 515:

TRAP TEMPERATURE LOW: -130°C

TRAP TEMPERATURE HIGH: 250°C

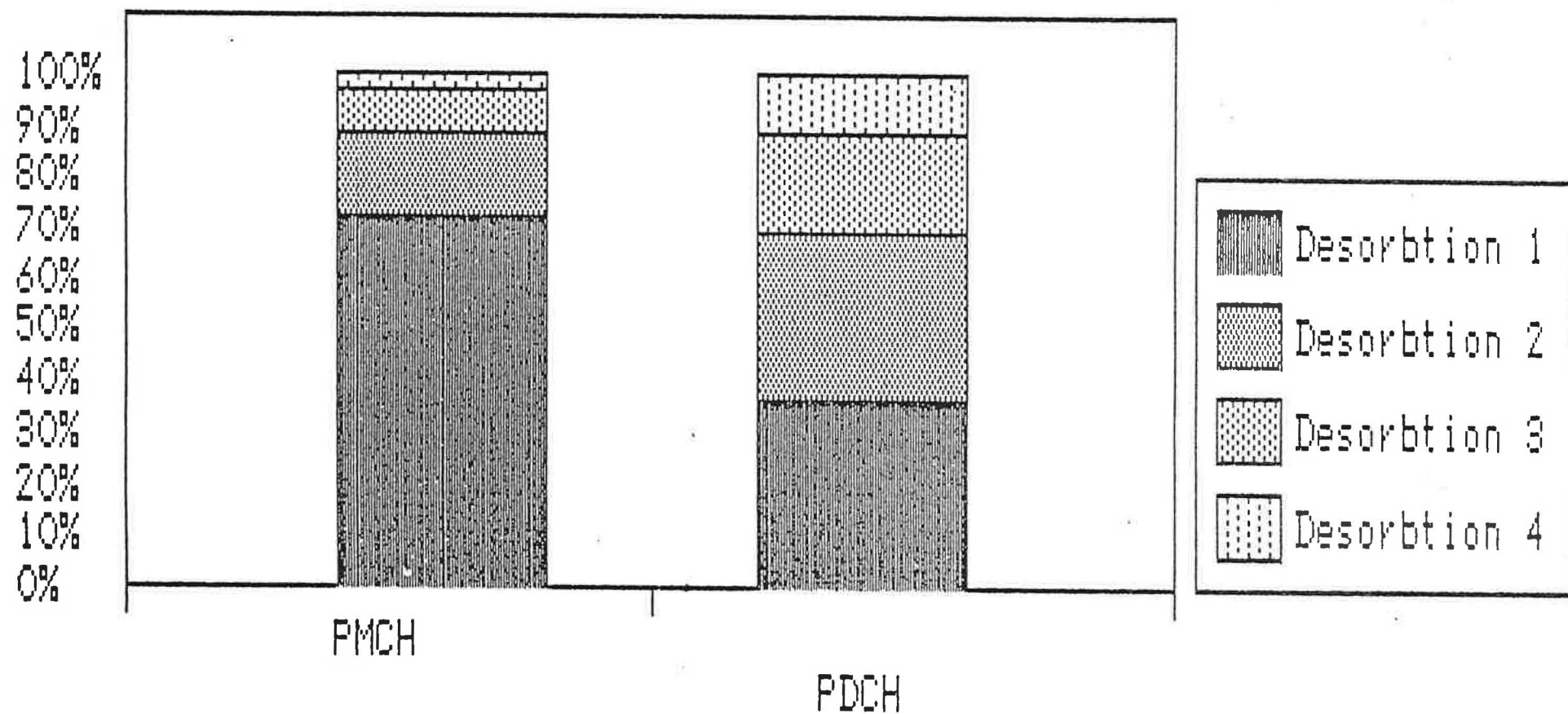
SPLITLESS TIME: 30 s

MAXIMUM DESORPTION TIME FOR PDCH

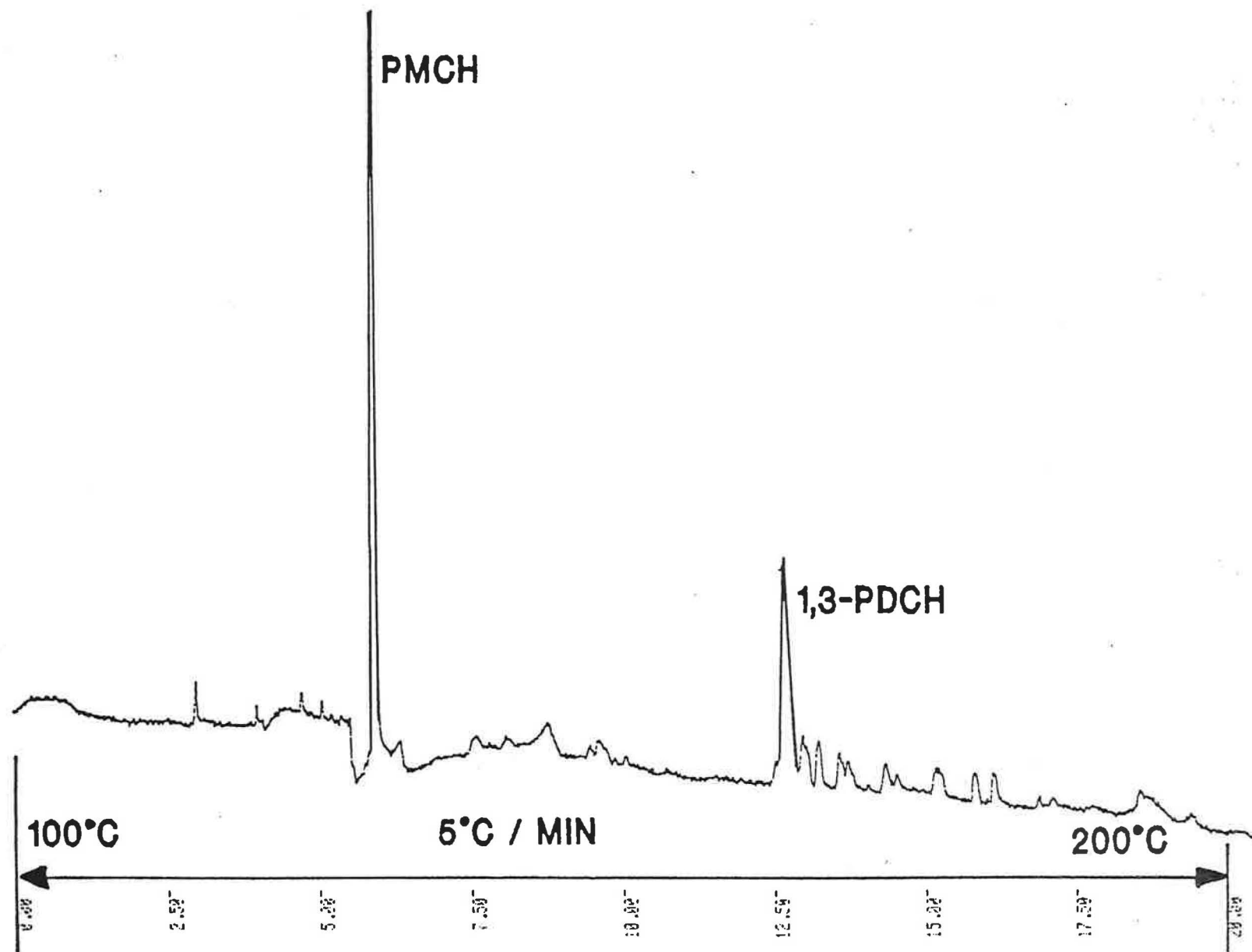


NUMBER OF DESORPTIONS NECESSARY FOR PMCH / PDCH:

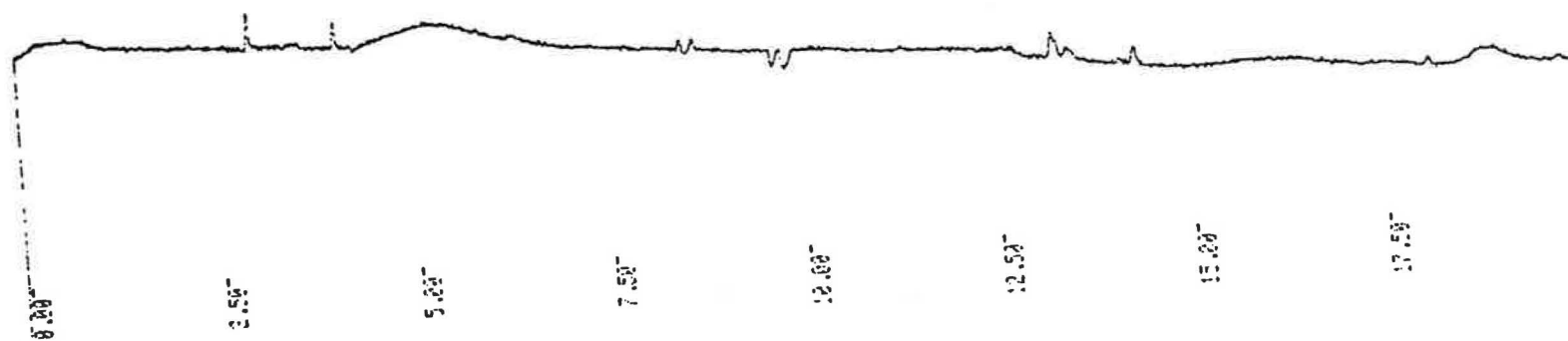
=====



DESORPTION OF PMCH AND PDCH FROM AMBERSORB



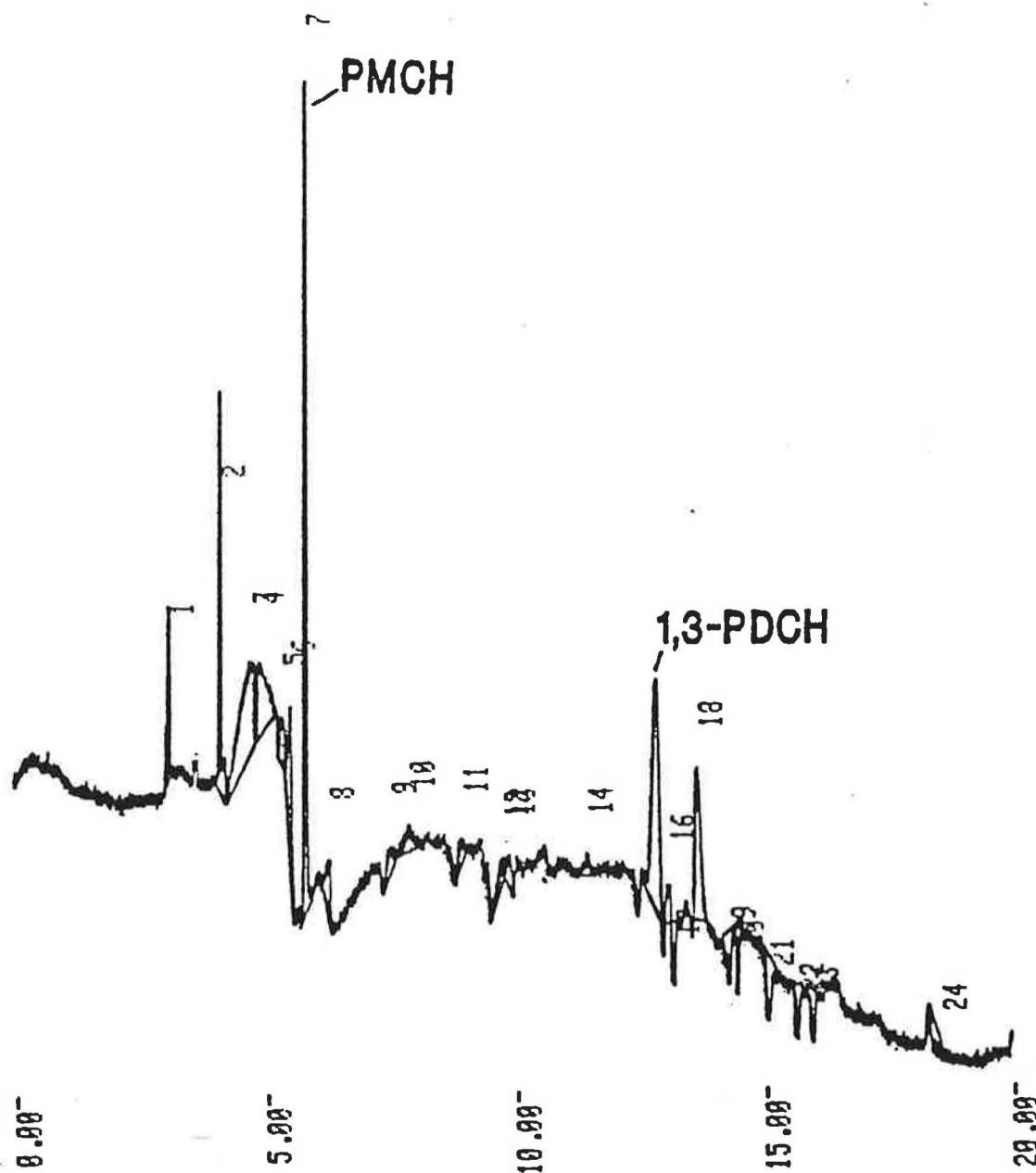
BLANK DESORPTION



Graph 5

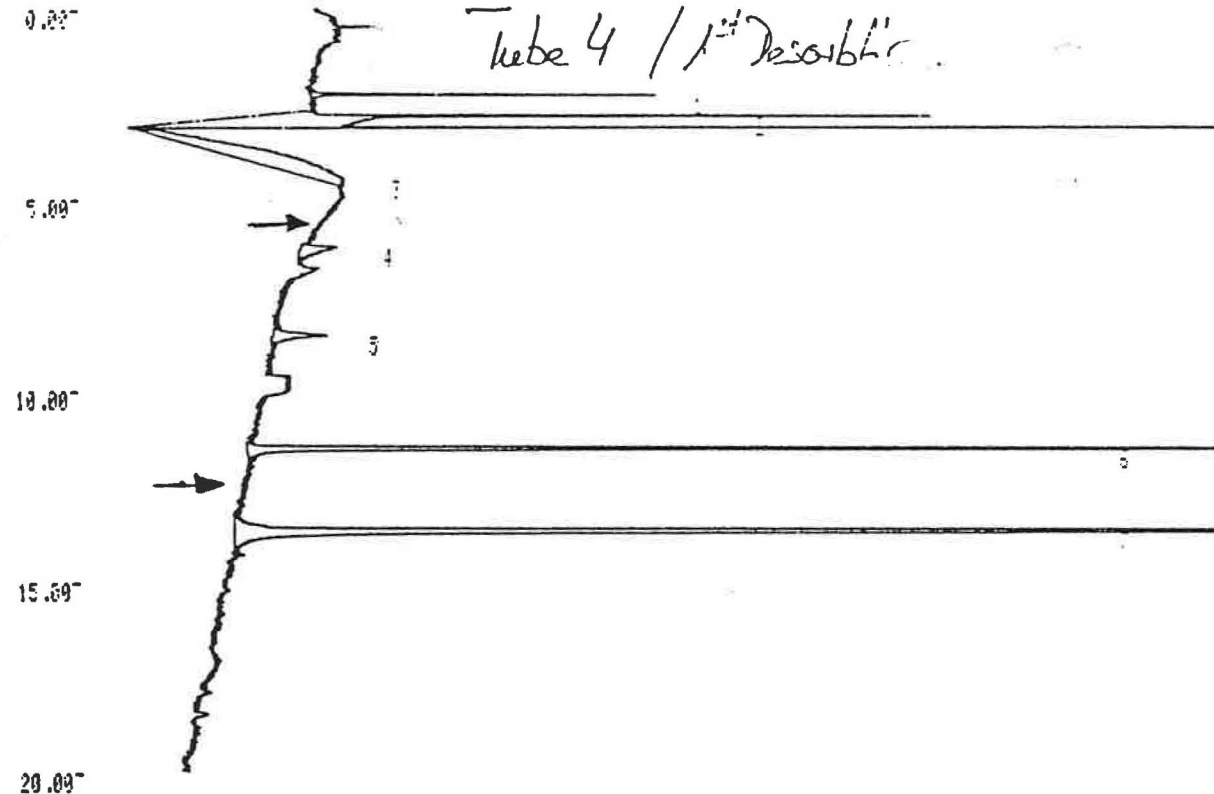
MINIMUM DETECTION LIMIT FOR PDCH AND 1,3-PMCH

50 pg of PMCH and PDCH desorbed from Ambersorb.

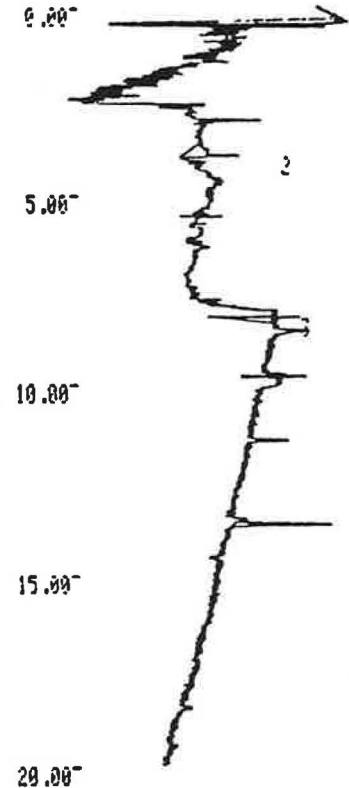


ANALYSIS OF PMCH AND 1,3-PDCH CHROMATOGRAMS

CHROMATOGRAM NAME	EXPLANATION
Tube 4 / 1st Desorbtlon	No PMCH or 1,3-PDCH detectable. Arrows show expected retention time.
Tube 4 / 2nd Desorbtlon	Tube nearly clean.
Tube 4 / 3rd Desorbtlon	Tube is clean. No more peaks detected.
Tube 4 / 4th Desorbtlon	Confirmation of Result from 3rd Desorbtlon.
Tube 5 / 1st Desorbtlon	No PMCH or 1,3-PDCH detectable.
Tube 5 / 2nd Desorbtlon	Tube is nearly clean. Only small peaks detected.
Tube 7 / 1st Desorbtlon +Addition of 1,3-PDCH	Clearly visible different retention times for 1,3-PDCH and Unknown Peak.
Tube 8 / 1st Desorbtlon	No PMCH or 1,3-PDCH detectable.
Tube 8 / 2nd Desorbtlon	Tube is nearly clean.
Sample R1 / 1st Desorbtlon	No PMCH or 1,3 PDCH detectable. Same peak pattern as Standard tubes.
Addition of PMCH and 1,3-PDCH to sample R1 (after cleaning)	Typical peak pattern of PMCH and 1,3-PDCH.2



CAL. METHOD		00					
		3F	24	28			
		.100000m+03	.100000m+01	.100000m+01			
NO.	NAME	RT	4	OR	4	TK	0.040
1		2.263		8565		1.6194	
2		2.965		64853		13.9345	
3		4.478		35547		11.0394	
4		5.295		5913		2.0728	
5		5.600		7124		1.5312	
6		11.514		69018		14.9367	
7		13.697		254755		54.6674	
TOTAL				455277		100.2000	



Tube 4 / 2nd Desorbloc

CAL. METHOD 00

SE SP PB
 .100000e+03 .100000e+01 .100000e+01

NO.	NAME	RT	A	SR	4	PK	CONC
1		0.400	11094				41.1057
2		3.954	5159				12.1156
3		8.277	5649				20.9313
4		13.694	5087				19.8470
TOTAL			26990				100.0000

Tube 4 / 3rd Description

0.00

5.00

10.00

15.00

20.00

NO DATA



Tube 41/4th Description

0.00

5.00

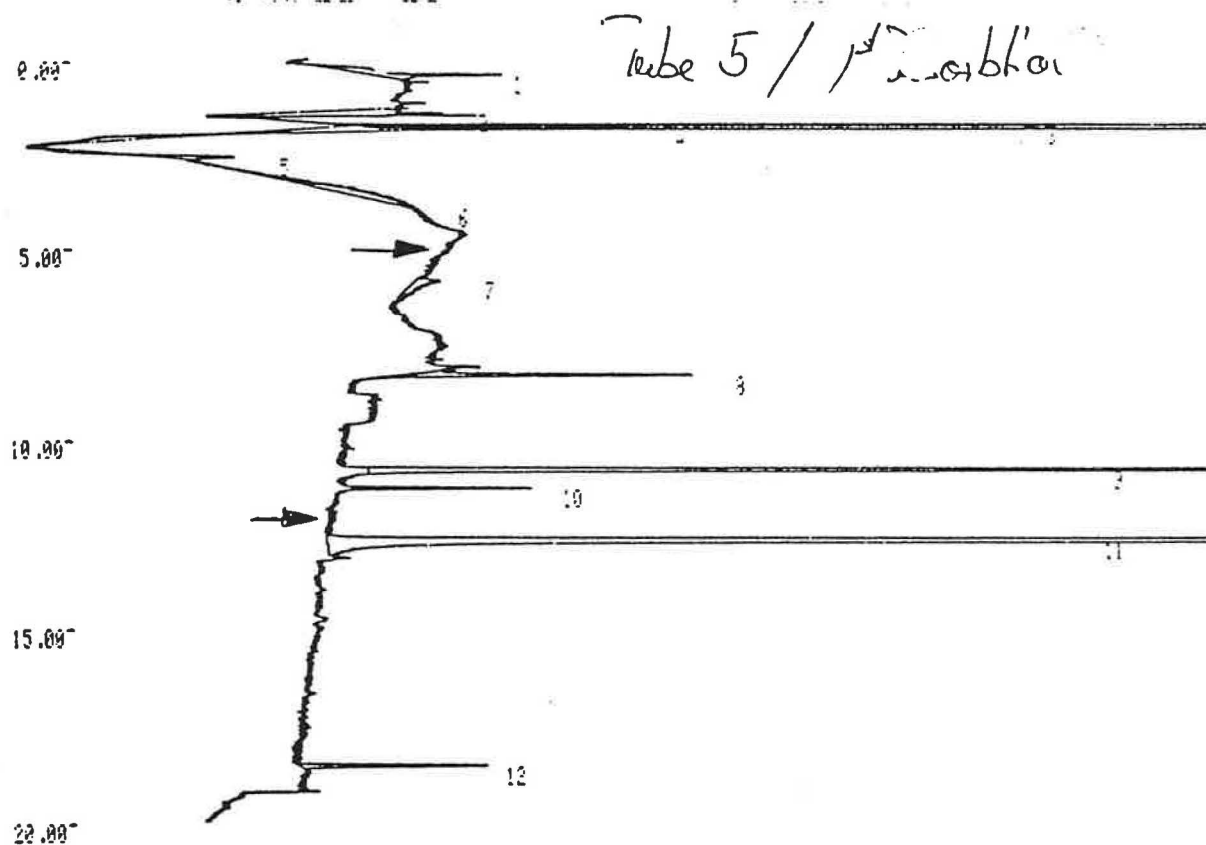
10.00

15.00

20.00

NO DATA





CAL. METHOD 00

BF 24 28
 .100000m+03 .100000m+01 .100000m+01

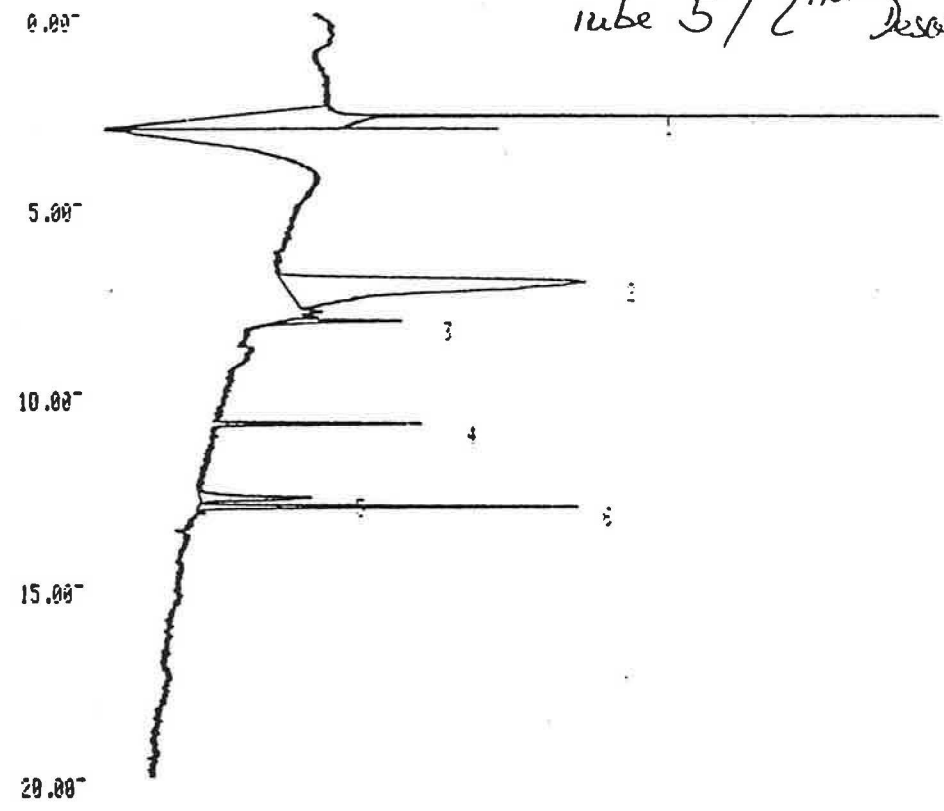
NO.	NAME	RT	A OR R	AK	CONC
1		0.410	13550		1.7010
2		1.439	15493		1.8370
3		1.738	16044		1.9522
4		1.839	50376		5.5068
5		2.569	5699		2.6230
6		3.969	20571		2.2487
7		5.918	5379		2.5830
8		8.364	12970		1.4134
9		10.814	151947		16.6100
10		11.364	6795		2.7420
11		12.677	503177		55.0300
12		18.567	2322		1.0844

TOTAL

514794

100.0000

Tube 5/2nd Description



CAL. METHOD		30			
		SF	FA	PR	
		.100000m+03	.100000m+03	.100000m+03	
NO.	NAME	RT	AREA	PERCENT	CONC
1		2.720	76324	32.2130	
2		7.150	109286	46.1120	
3		9.180	7459	3.1472	
4		10.862	9015	3.6041	
5		12.755	12686	5.0572	
6		12.960	22193	8.9662	
TOTAL			236996	100.0000	

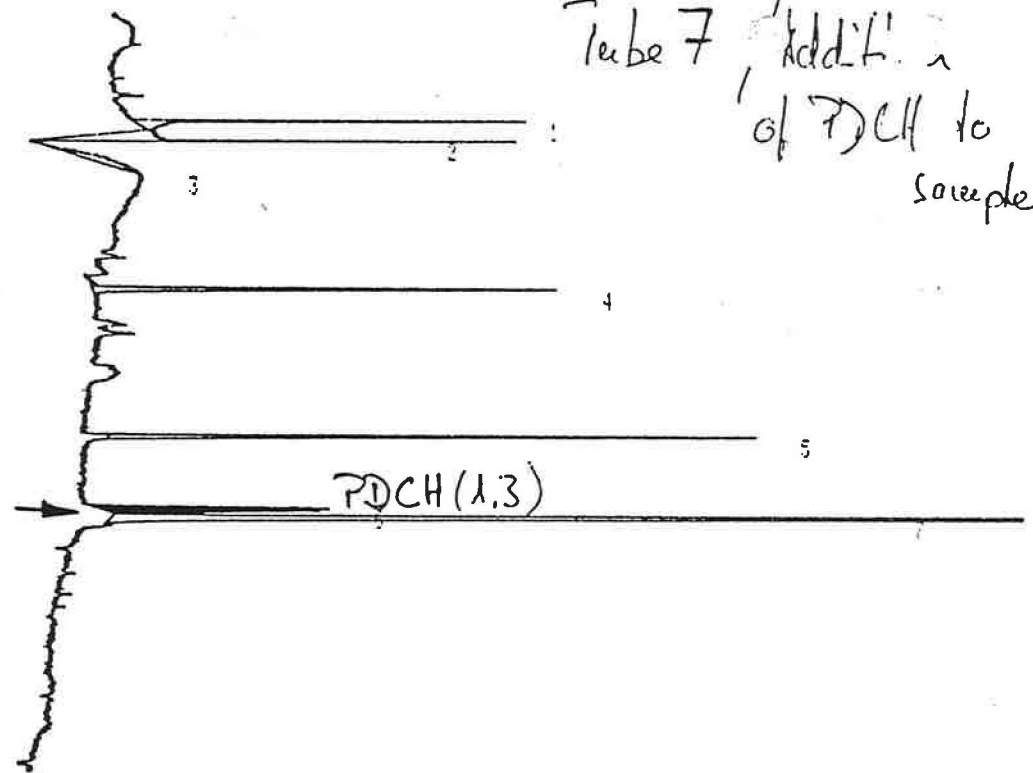
0.00

5.00

10.00

15.00

20.00



CAL. METHOD 00

SF

PA

05

.100000m+03

.100000m+01

.100000m+01

NO.	NAME	RT	A	CP	PK	CONC
1		2.234	13249			1.3619
2		3.414	13589			5.1186
3		4.322	10542			3.4791
4		7.734	88574			9.4254
5		11.132	74244			11.2717
6		13.103	26387			4.3592
7		13.133	172321			56.7136

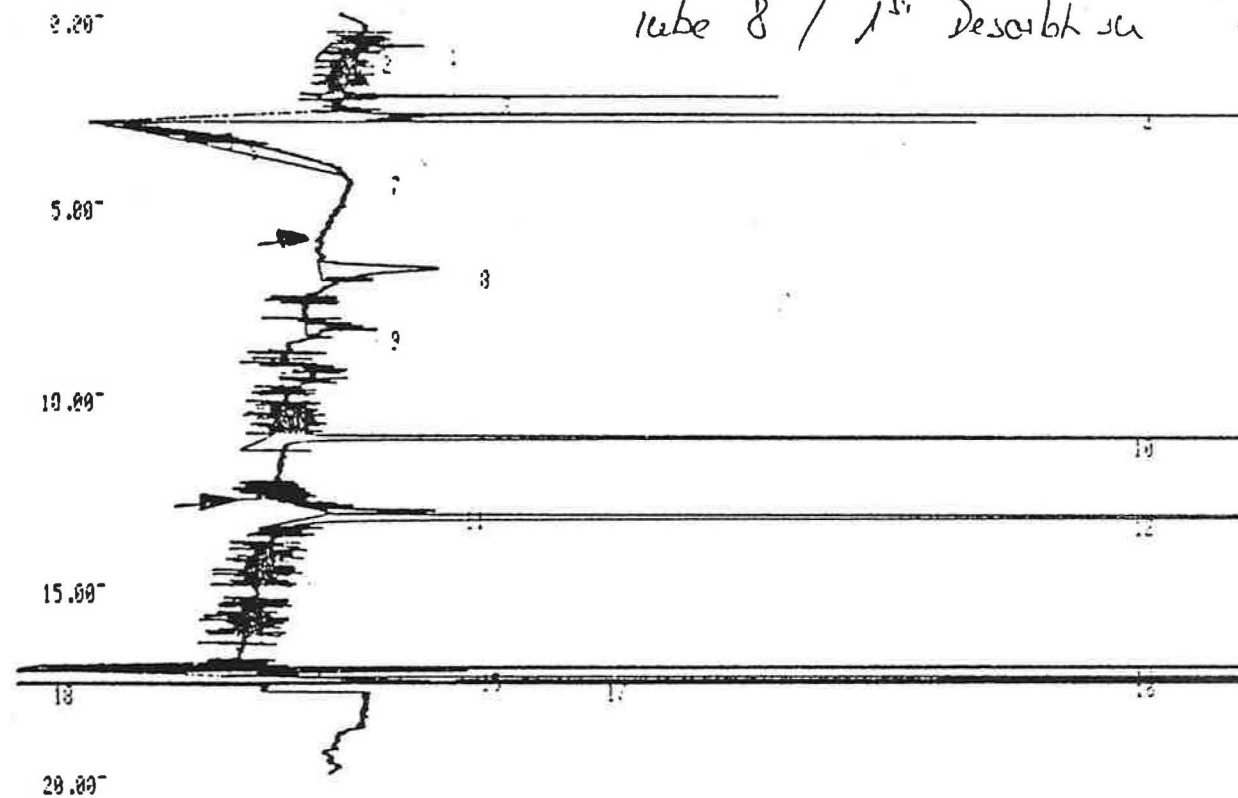
PDCH 2.234

TOTAL

393899

100.0000

Tube 8 / 1st Description



CAL. METHOD 00
 SF PA PB
 .100000m+03 .100000m+01 .100000m+01

NO.	NAME	RT	A CR T	SK	COND
1		0.877	6323		0.4132
2		1.092	6172		0.4618
3		2.210	19899		0.7293
4		2.692	62510		0.1099
5		3.164	6704		0.4401
6		3.433	13577		0.7000
7		4.357	31249		0.6513
8		6.002	25573		0.5797
9		6.376	7126		0.4573
10		11.207	32773		0.4339
11		12.127	11913		0.7865
12		13.305	273107		0.6277
13		17.164	6813		0.3360
14		17.226	74357		0.3923
15		17.433	20114		0.3113

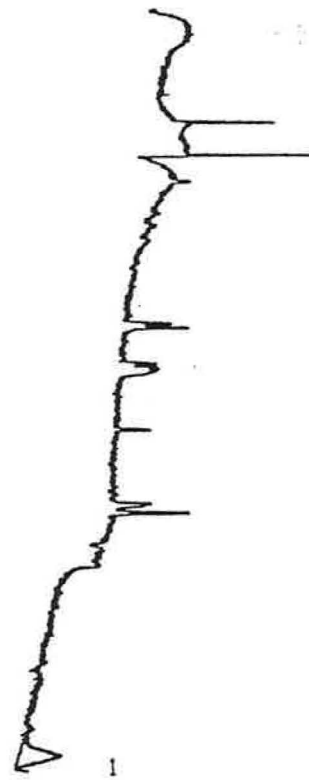
0.00

5.00

10.00

15.00

20.00



Tube 8 / 2nd Description

CAL. METHOD

00

3F

2A

2B

.100000m+03

.100000m+01

.100000m+01

NO.

NAME

RT

A OF A

MK

CONC

1

12.587

12053

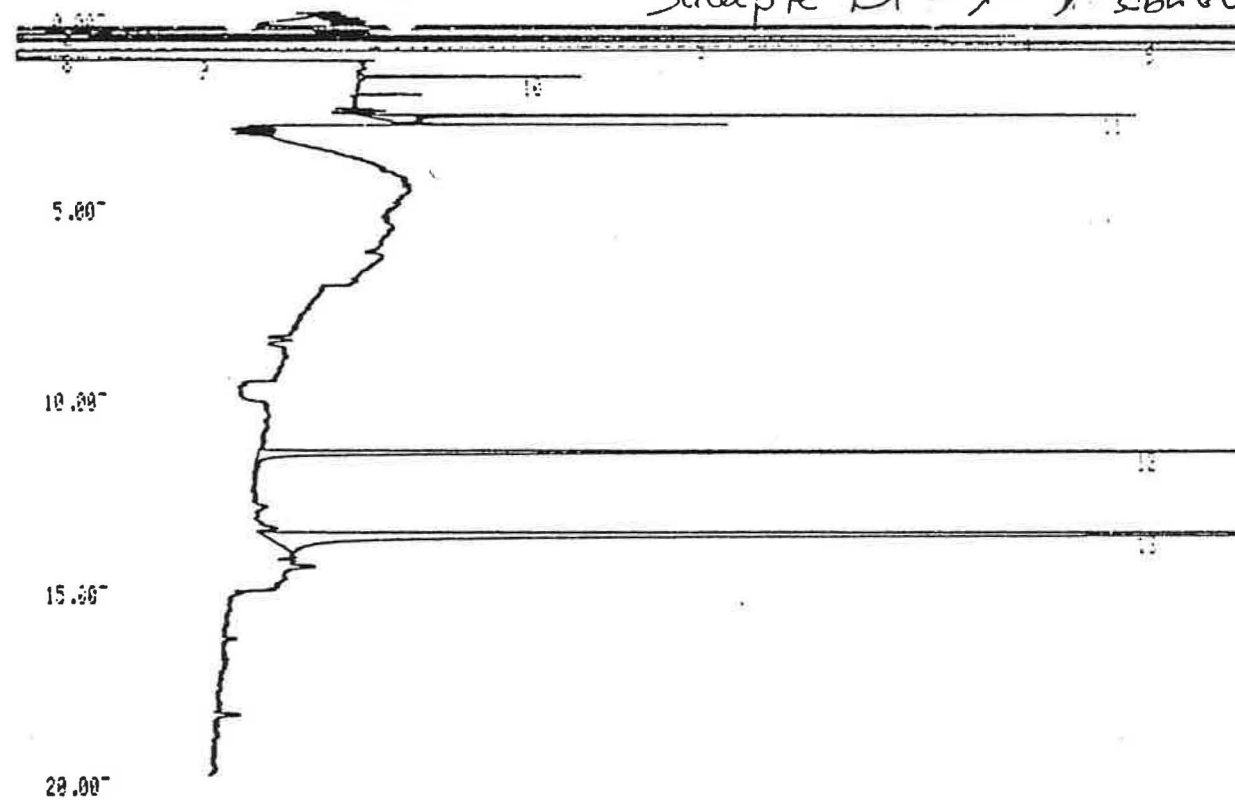
100.0000

TOTAL

12053

100.0000

Sample 21 1st sublon



CAL. METHOD 20
SF 94 92
.100000m+03 .100000m+01 .100100m+01

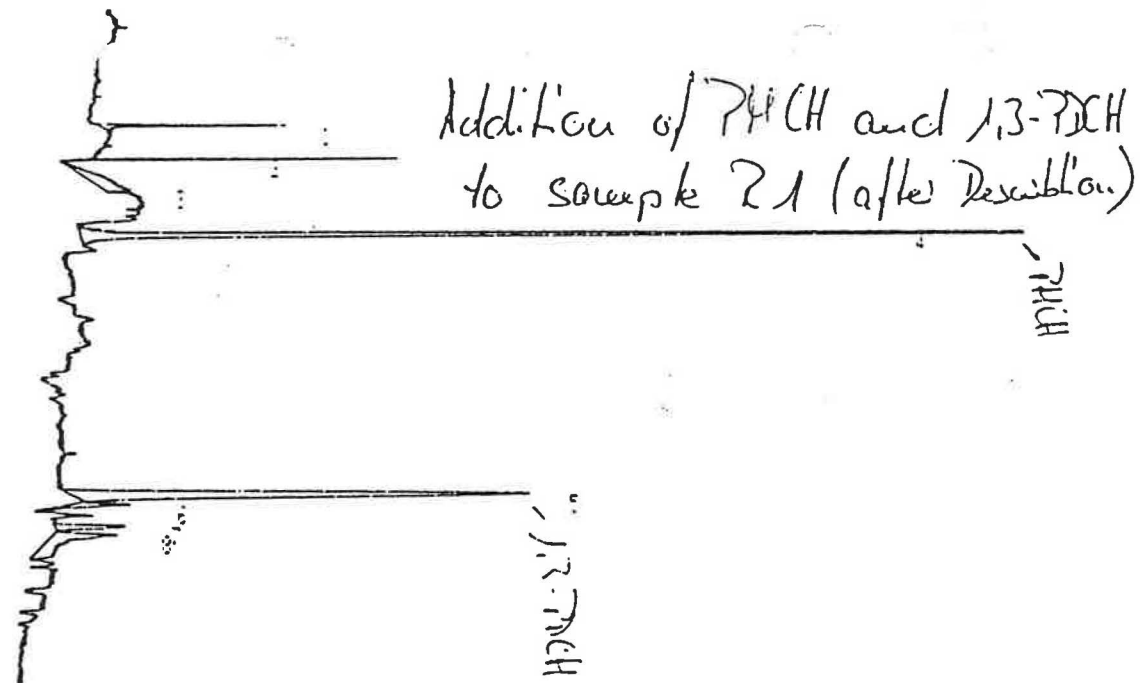
NO.	NAME	RT	9 12 4	PK	COMP
1		0.285	9627		0.2846
2		0.414	592062		17.5061
3		0.570	33065		0.6820
4		0.674	83621		2.5319
5		0.769	47705		1.6106
6		0.902	1213726		36.0335
7		0.966	1055245		31.2851
8		1.115	13271		0.3924
9		1.305	14292		0.4226
10		1.760	5416		0.1601
11		2.734	24160		0.7144
12		11.630	73155		2.1338
13		13.717	220225		6.5141

TOTAL

2701674

100 0.000

0.00
5.00
10.00
15.00
20.00



CAL. METHOD SF
SF 2H 23
.100000m+03 .100000m+01 .100000m+01

NO.	NAME	RT	P	OP	PK	CONC
1		3.054		0.767		0.5267
2		3.929		0.964		0.0007
3		4.747		0.514		0.0701
4		5.949		0.001		0.0006
5		10.707		0.113		0.1844
6		12.500		0.177		0.2127
7		13.504		0.401		0.0000
8		13.784		0.001		0.0077
TOTAL				21.748		100.0000