



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Udvikling af onlinemetoder til hurtig detektion af PCB

Miljøprojekt nr. 1719, 2015

Titel:

Udvikling af onlinemetoder til hurtig
detektion af PCB

Redaktion:

Helle Svendsen
Morten Køcks
Maj Frederiksen
Teknologisk Institut

Udgiver:

Miljøstyrelsen
Strandgade 29
1401 København K
www.mst.dk

Foto:

Teknologisk Institut

Illustration:

Teknologisk Institut

År:

2015

Kort:

Teknologisk Institut

ISBN nr.

978-87-93352-32-2

Ansvarsfraskrivelse:

Miljøstyrelsen vil, når lejligheden gives, offentliggøre rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, finansieret af Miljøstyrelsens undersøgelsesbevilling. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	4
Konklusion og sammenfatning	5
Summary and Conclusion	7
1. Ordforklaring	9
2. Introduktion	11
2.1 Projektets formål	12
2.2 Projektets udførelse	12
3. Arbejdsopgave 1: Karakterisering af PCB ved hjælp af forskellige analysemetoder	13
3.1 Formål	13
3.2 Litteraturstudie – PCB og klorparaffiner.....	13
3.3 Analyser af rene PCB-forbindelser og klorparaffiner	14
3.3.1 Raman på PCB- og klorparaffinstandarder	14
3.3.2 FTIR på PCB- og klorparaffinstandarder.....	15
3.4 Konklusion	17
4. Arbejdsopgave 2: Laboratorietest af PCB-holdige fugemasser	18
4.1 Formål	18
4.2 Indledende test af spektroskopiske metoder	18
4.3 Indsamling af forseglingsfuger og GC-MS-analyse	20
4.3.1 Kommentar til PCB-bestemmelse med GC-MS.....	21
4.4 Analyse af forseglingsfuger med bærbar FTIR	21
4.5 Udvikling af FTIR-model til forudsigelse af PCB-indhold	22
4.6 Udvikling af FTIR-model til forudsigelse af indholdet af kortkædede klorparaffiner	24
4.7 Analyse af forseglingsfuger med bærbar XRF	24
4.8 Konklusion	25
5. Arbejdsopgave 3: Direkte analyser af vinduer	26
 Bilag 1: GC-MS analyser – indhold af PCB og kortkædede klorparaffiner	27

Forord

Dette er afslutningsrapporten for projektet ”Udvikling af onlinemetoder til hurtig detektion af PCB” under Miljøstyrelsens tilskudsordning ”Miljøteknologisk udviklings- og demonstrationsprogram 2012”. Projektet løb i perioden januar 2013 til maj 2015 og havde det overordnede formål at udvikle en metode, der ved hjælp af online spektroskopiske måleteknologier kunne detektere indhold af PCB i termoruders forseglingsfuger på under et minut.

Projektet er gennemført i et samarbejde mellem Vestforbrænding, Agilent Technologies og Teknologisk Institut. Denne rapport giver et samlet overblik over det arbejde, der er udført i løbet af projektet.

Projektets følgegruppe bestod af:

Helle Vibeke Andersen, Statens Byggeforskningsinstitut, Aarhus Universitet

Niels Trap, Golder Associates

Jonny Christensen, Københavns Kommune

Jørgen G. Hansen, Miljøstyrelsen (formand), afløst af Lene Gravesen, Miljøstyrelsen, februar 2015

Projektets styregruppe bestod af:

Kirsten Bojsen, Vestforbrænding, projektleder, afløst af Inga Larsen, Vestforbrænding, projektleder, februar 2013

Helle Svendsen, Teknologisk Institut (under barsel afløst af Morten Køcks, Teknologisk Institut)

Gunnar Warnke, Agilent Technologies (afløst af Robert Wills, Agilent Technologies, i løbet af projektet)

Teknologisk Institut

Aarhus, maj 2015

Konklusion og sammenfatning

Projektet har haft det overordnede formål at udvikle en metode, der ved hjælp af online spektroskopiske måleteknologier kan detektere indholdet af polyklorerede bifenylter (PCB) i forseglingsfuger fra termoruder på under et minut. Projektet har været inddelt i tre arbejdsopgaver. Fokus i den første arbejdsopgave har været en kombination af et litteraturstudie omhandlende mulige spektroskopiske analysemetoder til bestemmelse af PCB samt test af nogle af disse metoders evne til at adskille PCB fra bl.a. klorparaffiner. I arbejdsopgave 2 har formålet været at foretage analyser på forseglingsfuger med udvalgte metoder identificeret i arbejdsopgave 1 og udvikle en kemometrisk model baseret på de indsamlede data. For at opnå dette skal der indsamles forseglingsfuger, og indholdet af PCB og kortkædede klorparaffiner i disse skal bestemmes med gaskromatografi/massespektrometri (GC-MS). Formålet med arbejdsopgave 3 har været at medbringe udstyr på genbrugsstationer for at afprøve den udviklede PCB-detektionsteknik direkte på termoruder.

I arbejdsopgave 1 viste litteraturstudiet, at der var begrænset viden omkring spektroskopiske metoder til detektion af PCB og klorparaffiner. Der var dog lidt litteratur omhandlende avanceret Raman-spektroskopi på PCB. Det blev besluttet at fokusere på Raman- og FTIR-spektroskopi, og der blev målt på rene standarder af PCB og klorparaffiner med disse teknikker. Begge teknikker gav anledning til spektre, der kunne adskilles fra hinanden baseret på positionen af toppene i spektrene.

I arbejdsopgave 2 blev forseglingsfuger fra termoruder indsamlet fra genbrugsstationer. Prøverne blev taget fra termoruder, som formodes at indeholde PCB (baseret på datostempler eller mangel på samme). I løbet af projektet blev i alt 162 fugeprøver indsamlet og analyseret med GC-MS for indhold af PCB og kortkædede klorparaffiner. Inden prøverne var indsamlet og analyseret, blev der foretaget Raman- og FTIR-analyse på en række ældre fugeprøver med kendt PCB-indhold. Det viste sig, at der var problemer med baggrundsinterferens (fluorescens) i Raman-målingerne på fugerne. Der var ingen problemer med baggrundsinterferens i FTIR-målingerne, og for prøver med højt indhold af PCB kunne der endda visuelt identificeres absorptionstoppe, der stemte overens med absorptioner fra PCB. Det blev derfor besluttet at fokusere på FTIR-spektroskopi fremadrettet.

Der blev foretaget FTIR-analyse på et bredt udvalg af de indsamlede prøver samt på ældre prøver, ligesom der blev udviklet en model til forudsigelse af PCB-indhold i fugematerialer ud fra FTIR-analyser. Det første hold fugeprøver, der blev indsamlet i projektet, indeholdt overraskende få prøver med PCB (11 ud af 105 prøver) og overraskende lave koncentrationer af PCB (alle under 0,1 %). Ud fra de foreløbige modelresultater blev det besluttet at fokusere på at skaffe flere prøver og forbedre modellen i stedet for at udføre målinger direkte på termoruder på genbrugsstationer. Yderligere 56 fugeprøver blev herefter indsamlet og analyseret og 15 ud af disse prøver indeholdt PCB, igen i forholdsvis lave koncentrationer for de fleste prøvers vedkommende. Ud fra det foreliggende datagrundlag blev præcisionen af den endelige model beregnet til at ligge på et par procentpoint med en detektionsgrænse på ca. 1 %, og det konkluderes, at det ikke er muligt at udforme en model, der kan bestemme PCB-indhold i fuger ned til 50 ppm (*parts per million*), alene ved FTIR-spektroskopi.

Udover FTIR blev røntgen-fluorescens (XRF) også undersøgt som en mulig screeningsmetode i arbejdsopgave 2. Et håndholdt XRF-apparat blev benyttet til at bestemme det samlede klorindhold. Konklusionen på anvendelsen af XRF var, at metoden ikke er velegnet til på korrekt vis at identificere PCB og klorparaffiner, men at der ikke fås nogen falske negative resultater (der måles

konsekvent højere klorindhold med XRF end hvad kan forsvares alene ud fra PCB og KP indhold). Metoden er hurtig, simpel og håndholdt. Grunden til, at den ikke er tilstrækkelig, er, at den registrerer alt klorholdigt materiale (angivet som total-klor-indhold) – dvs. at klor fra fx klorholdige salte og polymerer også registreres uden mulighed for at bestemme den molekulære oprindelse til klorret. Det var tydeligt i analyserne at metoden generelt overestimerer indholdet af klor i forhold til det forventede klorbidrag fra de kortkædede klorparaffiner og PCB.

Det blev besluttet, at arbejdsplan 3 ikke skulle gennemføres i indeværende projekt, idet det ikke er realistisk at kunne detektere PCB/klorparaffiner i koncentrationer, som er tilstrækkelig lave (ned til 50 ppm for PCB og 1 % for klorparaffiner), direkte på termoruder med den udviklede teknologi. I stedet blev arbejdsplan 2 udvidet, så der blev fremskaffet og analyseret flere fuger for PCB/klorparaffiner dels for at udvide datasættet med flere PCB-holdige prøver, dels for at validere og dokumentere den udviklede metode på bedste vis. Der blev derfor ikke foretaget analyser direkte på termoruder. Dog blev de spektroskopiske analyser på fugeprøverne i arbejdsplan 2 også foretaget med mobilt og/eller håndholdt udstyr, som i princippet uden problemer kunne være taget med ud på genbrugsstationer.

Det konkluderes overordnet, at den udviklede model baseret på FTIR-data ikke er i stand til at detektere PCB i tilpas lave koncentrationer til at frikende materialer fra at være farligt affald. Metoden kan dog være relevant i andre sammenhænge, hvor et groft estimat af PCB-indholdet kan give stor værdi, og vil kunne benyttes til at frasortere højkoncentrerede prøver. Dette kunne fx være i forbindelse med PCB-bestemmelse ved den traditionelle GC-MS-metode, hvor laboratorier ofte bliver nødt til at analysere prøver flere gange ved forskellige fortyndinger, og/eller hvor man kontaminerer og i nogle tilfælde ødelægger udstyr pga. prøver med uventet højt PCB-indhold. Det skal dog samtidig understreges, at der er en god sandsynlighed for at opnå en bedre detektionsgrænse end opnået i dette projekt, alene ved at have et bedre prøvegrundlag at modellere ud fra. Det var overraskende for alle parter, hvor lave koncentrationer der blev observeret i forseglingsprøverne, og de lave koncentrationer var bestemt ikke det bedste udgangspunkt for modellen. Endelig skal det bemærkes, at en model til at forudsige PCB aldrig kan blive bedre end de laboratoriereferenceanalyser, som ligger til grund for den udviklede model. Der kan i denne forbindelse rejses nogen tvivl om præcisionen af den GC-MS-metode, der i dag benyttes som standard i laboratorier, idet der blot screenes for 7 af de mest gængse PCB-congener og ikke for samtlige 209. Ideelt set burde der udvikles en model, hvor indholdet af samtlige 209 PCB-congener i kalibrerings- og valideringsprøverne er blevet analyseret med GC-MS. Dette har dog ikke været muligt inden for rammerne af dette projekt.

Summary and Conclusion

The main objective of the project was to develop a method that by means of online spectroscopic measuring technologies can detect the content of polychlorinated biphenyls (PCB) in sealing joints from double-glazed windows in less than one minute. The project has been divided into three work packages. In the first work package, focus has been on a combination of a literature study concerning possible spectroscopic analysis methods to determine PCB and on testing the ability of the methods to separate PCB from i.a. chlorinated paraffins (CP). In work package 2, the objective was to analyse the sealing joints with selected methods identified in work package 1 and to develop a chemometric model based on the collected data. Therefore, sealing joints had to be collected and their content of PCB and short-chained chlorinated paraffins had to be determined by gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS). The objective of work package 3 was to bring the equipment to the recovery centres so the developed PCB detection technology could be tested directly on the windows.

In work package 1, the literature study showed that there was limited knowledge on spectroscopic methods for detection of PCB and chlorinated paraffins. However, there was some literature on advanced Raman spectroscopy on PCB. It was decided to focus on Raman and FTIR spectroscopy and pure standards of PCB and chlorinated paraffins were measured with these technologies. Both technologies gave rise to spectra that could be separated from each other according to the position of the spectra peaks.

In work package 2, sealing joints from windows were collected from recycling centres. Samples were taken from the windows as they are suspected of containing PCB (based on date stamps or lack of the same). In the course of the project, a total of 162 sealing joints were collected and analysed by GC-MS for content of PCB and short-chained chlorinated paraffins. Before the samples were collected and analysed, Raman and FTIR analyses were carried out on a number of older sealing joints with a known content of PCB. It appeared that there were problems with background interference (fluorescence) in the Raman measurements of the sealings. There were no problems with background interference in the FTIR measurements, and samples with a high content of PCB actually had absorption peaks that were in agreement with the absorption from PCB. Therefore, it was decided to focus on FTIR spectroscopy in the rest of the project.

FTIR analyses were carried out on a wide range of the collected samples as well as older samples, and a model was developed that could predict the PCB content in sealing joints on the basis of the FTIR analyses. The first batch of sealing joints that was collected contained surprisingly few samples with PCB (11 out of 105 samples) and they had surprisingly low concentrations of PCB (all below 0.1%). The preliminary model results lead to the decision to focus on finding more samples and on improving the model instead of carrying out measurements directly on the windows at the recycling centres. Therefore, an additional 56 sealing joints were collected and analysed, and 15 of the samples contained PCB; again the concentrations were rather low for most of the samples. In the light of the current data basis, the accuracy of the final model was calculated to be a couple of percentage point and the detection limit was app. 1%. It was concluded that it is impossible to make a model that can determine the PCB content in sealings down to 50 ppm (*parts per million*) merely by FTIR spectroscopy.

In addition to FTIR, X-ray fluorescence (XRF) was also investigated as a possible screening method in work package 2. A handheld XRF device was used to determine the total chlorinated content. The

conclusion regarding the use of XRF was that the method is unsuited for correct identification of PCB and chlorinated paraffins, but no false negative results were obtained (a higher chlorine content was consistently measured with XRF than what the PCB and CP contents should give rise to). The method is quick, simple and handheld. The method is not sufficient as it registers all chlorous material (stated as total chlorine content) – meaning that chlorine from, e.g., chlorous salts and polymers also are registered and it is not possible to distinguish between the molecular origins of the chlorine. In the analyses it was obvious that the method in general overestimates the content of chlorine compared to the expected chlorine contribution from the short-chained chlorinated paraffins and PCB.

It was jointly decided not to carry out work package 3 of this project as it is not realistic that PCB/chlorinated paraffins can be detected in concentrations that are low enough (down to 50 ppm for PCB and 1% for chlorinated paraffins) directly on the windows with the technology that has been developed. Instead, work package 2 was expanded, and more windows were procured and more sealing joints were analysed for PCB/chlorinated paraffins to extend the data set with more PCB-containing samples and to validate and document the developed method in the best possible way. Therefore, no analyses were carried out directly on the windows. However, the spectroscopic analyses on the sealing samples in work package 2 were also carried out with mobile or/and handheld equipment that in principle easily could have been used at the recycling centres.

In general, it was concluded that the developed model based on FTIR data could not detect PCB in concentrations that were low enough to acquit materials of being dangerous waste. However, the method might be relevant in other connections where a rough estimate of the PCB content is important to know and can be used to sort out high concentrated samples. That could e.g. be in connection with PCB determination by the traditional GC-MS method where laboratories often have to analyse samples several times at different dilutions and/or contamination takes place and in some cases the equipment is ruined due to samples with an unexpectedly high PCB content. However, at the same time it should be stressed that a better detection limit probably could be obtained merely by having a better foundation from which a model can be made. For all parties the low concentrations that were observed in the sealing samples were very surprising and that was certainly not the best starting point for the model. Finally, it should be noted that a model to predict PCB never becomes better than the laboratory reference analyses that form the basis of the developed model. In that connection doubts can be raised about the precision of the GC-MS method that is used today as standard in laboratories as screening only takes place for 7 of the most common PCB congeners and not all 209. Ideally, a model should be made where the content of all 209 PCB congeners in the calibration and validation samples have been analysed by GC-MS. However, that was not possible within the framework of this project.

1. Ordforklaring

Ord	Forklaring
All Reflective Objective (ARO)	<p>Metode til optagelse af infrarøde spektre af især væsker eller meget tynde prøver. Prøven ligger i et tyndt lag på en glasslide med en belægning, der reflekterer infrarødt lys.</p> <p>Der er ikke kontakt mellem prøven og objektivet.</p>
Attenuated Total Reflection (ATR)	<p>Metode til optagelse af infrarøde spektre af især større, faste prøver. En diamant presses ned i prøven for at opnå et spektrum.</p>
Infrarød spektroskopi	<p>Måler, hvor meget lys en given prøve absorberer i det infrarøde område som funktion af bølgetal (cm^{-1}) eller bølgelængde. For at opnå dette belyses prøven med en lyskilde, der udsender lys med alle de bølgelængder, der skal måles ved. Der måles normalt i det midt-infrarøde område (ca. 4000 til 500 cm^{-1}, svarende til bølgelængder på 2,5 μm til 20 μm).</p> <p>I dette område absorberer mange molekyler lys ved specifikke frekvenser, der svarer til specifikke vibrationelle modes. Absorptionerne kan korreleres med kemiske grupper/bindinger i molekylet ud fra deres spektrale placering og styrke.</p>
FTIR-spektroskopi	<p>Fourier-transformeret infrarød spektroskopi, en afart af infrarød spektroskopi. Data for alle bølgetal eller bølgelængder indsamles simultant – det er således ikke nødvendigt at skanne over alle bølgelængderne, og det er derfor en meget hurtig teknik (få sekunder).</p>

Ord	Forklaring
Raman-spektroskopi	En prøve belyses med en monokromatisk lyskilde (dvs. meget smalt bølgelængde-interval) i form af en laser. Det lys, der har ændret energi i forhold til energien af det indkomne laserlys, detekteres. Skiftet i energi skyldes Stokes- og anti-Stokes-skift og giver som ved infrarød spektroskopi information om de vibrationelle tilstande i molekylet/stoffet og derved om specifikke kemiske bindinger.
Spektroskopiske analysemetoder	Metoder, hvorved spektre (dvs. intensitetsfordelingen af et signal som funktion af energi eller lignende) måles og analyseres. Inkluderer blandt andet infrarød spektroskopi og Raman-spektroskopi.
Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)	Raman-teknik, der udnytter, at et Raman-signal fra molekyler kan forstærkes op til mange gange ved at placere molekylerne på en ru metaloverflade eller ved nanostrukturering. Det kræver dog dette ekstra og tidskrævende led i analyseprocessen.

2. Introduktion

I perioden 1950 til 1977 blev polyklorede bifenyler (PCB) benyttet i byggematerialer, som fx blødgørere i fugemasser, maling og termoruder. Anvendelsen af PCB i byggevarer blev på grund af stoffernes miljø- og sundhedsskadelige natur forbudt 1. januar 1977. PCB i lukket anvendelse i kondensatorer og transformatorer blev forbudt 1. november 1986. Stofferne er hormonforstyrrende, potentielt kræftfremkaldende, bioakkumulerende og svært nedbrydelige i naturen. Det er derfor nødvendigt at undgå videre udledning af PCB i miljøet, og materialer med PCB-indhold over 50 mg_{total}/kg skal klassificeres som farligt affald og skal destrueres ifølge Stokholmkonventionen.

Inden et nedrivnings- eller renoveringsarbejde påbegyndes, skal bygherren ifølge bekendtgørelse om affald foretage en screening af hele bygningen eller de dele af bygningen, der vil blive berørt af renoverings- eller nedrivningsarbejdet. Hvis den indledende screening viser, at der er risiko for, at bygningen – herunder termoruder - kan indeholde PCB, skal bygherren foretage en kortlægning af de dele af bygningen, som kan indeholde PCB. Formålet med kortlægningen er at identificere PCB i bygningen, så PCB-forurenede affald kan blive sorteret fra andet affald efter gældende regler og herefter håndteret korrekt.

Uanset disse regler blev en del termoruder i perioden for projektets gennemførelse frasorteret på genbrugsstationer i Vestforbrændings opland pga. mistanke om indhold af PCB. Termoruder er en af de grupper af byggeaffald, som indeholder de højeste mængder af PCB, da der ofte er anvendt fugemasser med høje PCB- koncentrationer i netop termoruder. Det estimeres, at termoruder tegner sig for ca. 20 % af den tilbageværende mængde PCB i Danmark.¹ Manglende effektive teknologier til onlineidentificering af affald indeholdende miljøskadelige stoffer som fx PCB gør det svært at mindske dette ressourcetab. Mange termoruder bliver således ifølge Vestforbrænding og flere genbrugsstationer frasorteret på baggrund af en mistanke om indhold af miljøskadelige stoffer og ikke på baggrund af analyser, der viser indhold af miljøskadelige stoffer. Dette medfører unødvendig frasortering af materialer, og derved mindskes andelen af materialer, der nyttiggøres. Ydermere er bortskaffelsen af farligt affald forbundet med store omkostninger, da håndteringen af potentielt miljøskadeligt affald kræver særlige forholdsregler. PCB-forurenede affald skal klassificeres, opbevares og transporteres som farligt affald, og som oftest vil det blive destrueret ved højtemperaturforbrænding. Af denne grund sender Vestforbrænding affald med mistanke om over 50 ppm PCB til afbrænding hos NORD, hvor prisen i 2013 var ca. 3.700 kr./ton, mens de selv kan afbrænde ikke-farligt affald for 420 kr./ton.

Det er i dag muligt kvantitativt at bestemme PCB via GC-MS i laboratorieanalyser. Denne metode er dog både tidskrævende og relativt dyr og således ikke praktisk anvendelig til lynhurtig screening for PCB i mange tusinde termoruder eller store mængder andet byggeaffald. For at kunne garantere PCB-frie termoruder til videre brug, frasorteres manuelt alle termoruder produceret i perioden fra 1950 til 1977, i hvilken PCB blev benyttet som fugemasse i Danmark. Det reelle antal termoruder indeholdende PCB fra denne periode anslås ifølge et norsk studie² til at være 50 %. Et dansk studie fra 2013 har vist, at over 34 % af de termoruder, som potentielt kunne stamme fra perioden 1950-1980, indeholdt 50 ppm eller mere PCB i den anvendte forseglingslim (i denne rapport kaldet forseglingsfuge).¹ Dvs. mange termoruder, som principielt ikke er miljøskadeligt/farligt affald

¹ Samlet rapport fra projektet "Kortlægning af PCB i materialer og indeluft", december 2013

² Data fra et norsk studie viser, at ca. 50 % af de mistænkte termoruder i Norge indeholdt PCB <http://ing.dk/artikel/117725-norge-indsamler-alle-termoruder-med-pcb>.

(forudsat at de heller ikke indeholder andre farlige stoffer såsom kortkædede klorparaffiner), fejlsorteres udelukkende på baggrund af deres datering. Den manuelle sortering er derfor ikke effektiv og forringer muligheden for videre anvendelse af termoruder. Der er således behov for udvikling af en hurtig og effektiv screeningsmetode til sortering af termoruder direkte på et givent modtageanlæg, hvor alle indgående termoruder testes for forekomst af PCB online - dvs. at testmetoden ikke kræver udtagelse af prøve, og at svaret på analysen foreligger med det samme. Dette kan føre til en højere andel af genbrugte termoruder og rammer. Hermed formindskes ressourcetabet, ligesom der forventes en potentiel økonomisk besparelse i relation til håndteringen af affaldet og genanvendelsen af ressourcer.

2.1 Projektets formål

Projektet har til formål at udvikle en metode, som på under 1 min kan detektere indhold af PCB i forseglingsfuger fra termoruder på baggrund af avancerede online-måleteknologier. Ved online-måleteknologier forstås teknologier, hvor der kan måles direkte på emnerne, uden at der skal udtages en prøve til analyse, og at analysesvaret foreligger i løbet af meget kort tid (sekunder). For at udvikle en hurtig og robust metode er det nødvendigt at anvende ikke-destruktive metoder, da det ikke i praksis er muligt at udtage og analysere prøver i det tempo, der er nødvendigt, for at det økonomisk kan betale sig for genbrugspladserne. Derfor må materialet undersøges med spektroskopiske teknikker, som både er hurtige og stabile.

2.2 Projektets udførelse

Projektet løb fra 1. januar 2013 til 13. marts 2015. Projektet blev forlænget med knap tre måneder i forhold til den oprindelige tidsplan. Der viste sig behov for at indsamle og analysere flere prøver for også på den måde at validere projektets resultater. Samtlige milepæle i projektets arbejdsplan 1 (Karakterisering af PCB ved hjælp af forskellige analysemetoder) og 2 (Laboratorietests af PCB-holdige fugemasser) blev nået. På grund af behovet for flere prøver blev arbejdsplan 2 udvidet og arbejdsplan 3 (Direkte analyser af vinduer) blev ikke gennemført, som aftalt i styregruppen. Dog bemærkes, at de spektroskopiske analyser på fugeprøverne i arbejdsplan 2 blev foretaget med mobilt og/eller håndholdt udstyr, som i princippet kunne være taget med ud på genbrugsstationer uden problemer.

I de følgende kapitler beskrives arbejdet udført i de enkelte arbejdsplaner.

3. Arbejdspakke 1: Karakterisering af PCB ved hjælp af forskellige analysemetoder

3.1 Formål

Fokus i denne arbejdspakke er at screene forskellige spektroskopiske analysemetoder for deres anvendelighed til detektion af PCB - og i mindre grad til klorparaffiner. Desuden foretages et litteraturstudie med henblik på at indsamle viden om spektroskopiske metoder til identifikation af PCB og klorparaffiner.

3.2 Litteraturstudie – PCB og klorparaffiner

Et litteraturstudie blev indledningsvist gennemført for i projektet at tage udgangspunkt i eksisterende viden omkring brug af spektroskopiske analysemetoder til bestemmelse af PCB og klorparaffiner. Teknologisk Institut har adgang til publikationer fra Elsevier og Springer, som sammen med en traditionel google-søgning har dannet grundlag for litteraturstudiet. Der har som forventet ikke været mange studier, som har undersøgt spektroskopiske analysemetoder til bestemmelse af PCB og klorparaffiner. Aktuelt for nærværende projekt findes der dog enkelte eksempler på, at man godt kan genfinde forekomsten af PCB i nogle prøvetyper. Et studium har eksempelvis vist, at det er muligt at detektere PCB i koncentrationer ned til 5 µg/g i tørre jordprøver ved brug af surface enhanced Raman Scattering (SERS).³ Processen består af flere trin, hvor PCB først udtrækkes fra prøven. Udtrækket coates efterfølgende med sølvnanostænger. Denne teknik er dog desværre ikke anvendelig i dette projekt på grund af de mange tidskrævende og avancerede trin i processen. Andre studier viste identifikation af specifikke Raman-toppe, karakteristisk for PCB-absorptioner, også via SERS, primært i jordprøver.^{4, 5} Viden fra disse studier er for projektet særlig brugbar i fortolkningen af Raman-spektrene. Endelig ledte litteraturgennemgangen i projektgruppen også til identifikation af et internt (og fortroligt) notat fra Agilents amerikanske afdeling, som viste lovende, præliminære resultater fra en screening af PCB i enkelte fugemasselignende prøver med brug af infrarød spektroskopi.

De identificerede og karakteristiske PCB-absorptioner i litteraturstudiet gav således anledning til en forventning om, at både konventionel Raman-spektroskopi og infrarød spektroskopi potentielt vil kunne benyttes til detektion af PCB i fugemasse.

³ Q. Zhou, X. Zhang, Y. Huang, Z. Li, Z. Zhang *Sensors* **2011**, *11*, 10854-10858

⁴ K. C. Bantz, C. L. Haynes *Vibrational Spectroscopy* **2009**, *50*, 29-35

⁵ Q. Zhou, Y. Yang, J. Ni, Z. Li, Z. Zhang *Physica E* **2010**, *42*, 1717-1720

3.3 Analyser af rene PCB-forbindelser og klorparaffiner

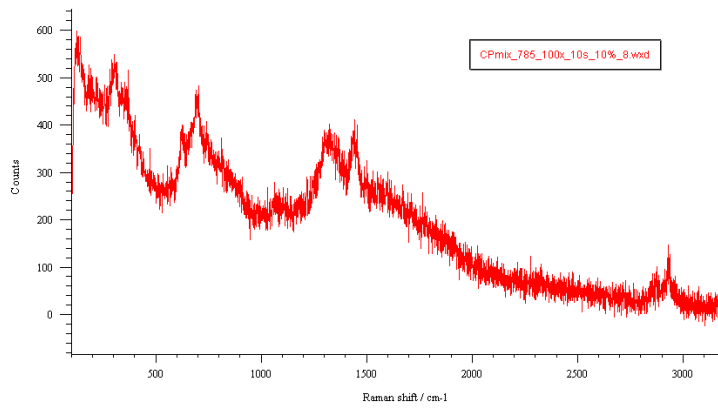
Den anden del af arbejdsplanen bestod af indledende test af potentielle onlinemetoder til karakterisering af PCB og klorparaffiner. Baseret på litteraturstudiet, der viste, at PCB var detekteret med avanceret Raman-spektroskopi i andre matricer end i fugemasse, kombineret med indledende erfaringer fra Agilent Technologies med detektion af PCB med FTIR samt tilgængelige teknikker og udstyr blev det på opfordring fra Teknologisk Institut og i samråd med styregruppen og Miljøstyrelsen besluttet at undersøge potentialet for Raman-spektroskopi og FTIR-spektroskopi.

Indledningsvist blev rene standarder af PCB og klorparaffiner analyseret for at evaluere de to analysemetoders evne til at identificere og adskille PCB og klorparaffiner.

En standard bestående af en blanding af de syv PCB-congener (congenerne 28, 52, 101, 118, 138, 153 og 180) i en samlet koncentration på 10 µg/mL i et let fordampeligt solvent blev benyttet. Det er denne standard, der benyttes i akkrediterede GC-MS-analyser af PCB. Dråber af opløsningen blev dryppet ud på en stålslide (Raman-analyse) eller en glasslide med IR-reflekterende belægning (FTIR-målinger). Solventet fik lov til at fordampe ved stuetemperatur, inden analyserne blev foretaget. Som ren klorparaffin blev en ufortyndet, ukendt blanding af klorparaffiner med et samlet klorindhold på 60 vægtprocent benyttet. Dråber af denne standard blev placeret på en stålslide (Raman-analyse) eller en glasslide med IR-reflekterende belægning (FTIR-målinger), og solventet fik lov til at fordampe inden analyse. Til analyserne blev et Renishaw InVia Streamline Raman-mikroskop tilkoblet FTIR, IlluminatIR II fra Smiths Detection benyttet.

3.3.1 Raman på PCB- og klorparaffinstandarder

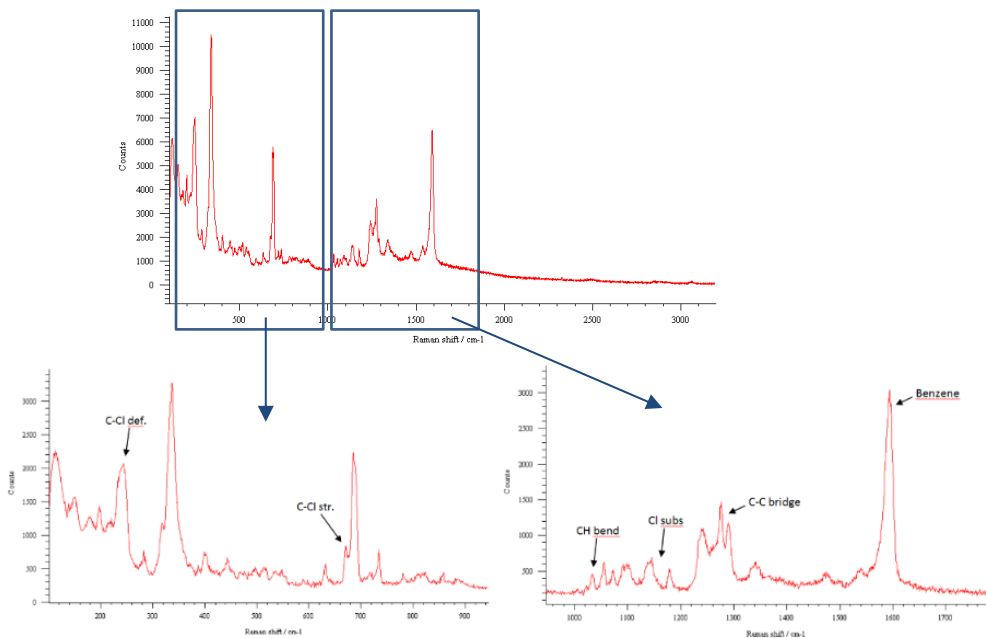
Raman-spektre af standarderne blev optaget med en eksitationsbølglængde på 785 nm. Figur 1 viser Raman-spektret for PCB-standard. For nogle af toppene i Raman-spektret er vibrationstyperne og de kemiske bindinger, der giver anledning til disse toppe, identificeret i figuren. Der ses adskillige toppe, hvilket gør det muligt at identificere PCB med stor sikkerhed. Figur 2 viser et Raman-spektrum fra klorparaffinstandard. Signalet er lavere, Raman-toppene er mindre tydelige, og der er tendens til fluorescens (baggrundsinterferens). I forhold til spektret for PCB er toppene i spektret for klorparaffinerne færre, og det er sværere at bestemme deres nøjagtige position pga. deres relativt brede form, lave intensitet og baggrundsinterferensen, der giver anledning til en hældning i baggrunden. Dette gør det alt andet lige sværere at identificere klorparaffiner end PCB med Raman-spektroskopi.



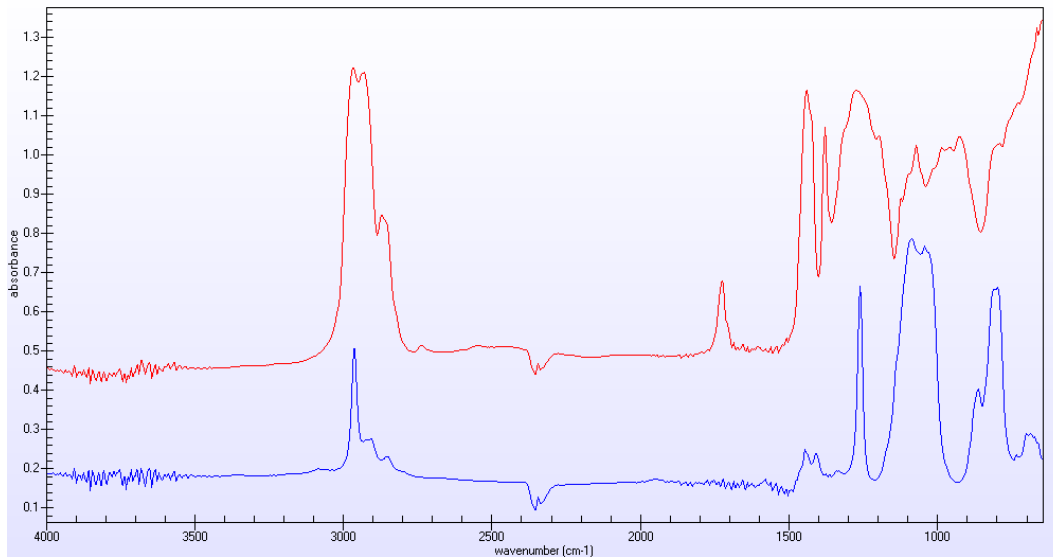
FIGUR 2: RAMAN-SPEKTRUM AF KLORPARAFFINSTANDARD

3.3.2 FTIR på PCB- og klorparaffinstandarder

FTIR-analyse på standarderne blev optaget med ARO (*All Reflective Objective*) med 64 gentagelser og en opløsning på 8 cm^{-1} . Figur 3 viser spektre af en ren PCB-prøve (blå) sammenlignet med en ren klorparaffinprøve (rød). Begge stoffer giver anledning til FTIR-spektre med flere veldefinerede toppe. Toppene skyldes absorptioner af det infrarøde lys i standarderne, og deres placering i spektrene afhænger af de kemiske grupper/bindinger i molekylerne, som standarderne består af. Da den kemiske struktur af PCB og klorparaffinerne er forskellige, er spektrene af de to stoffer også umiddelbart meget forskellige (se Figur 3), og det er derfor forholdsvis lettil at adskille spektrene fra hinanden.

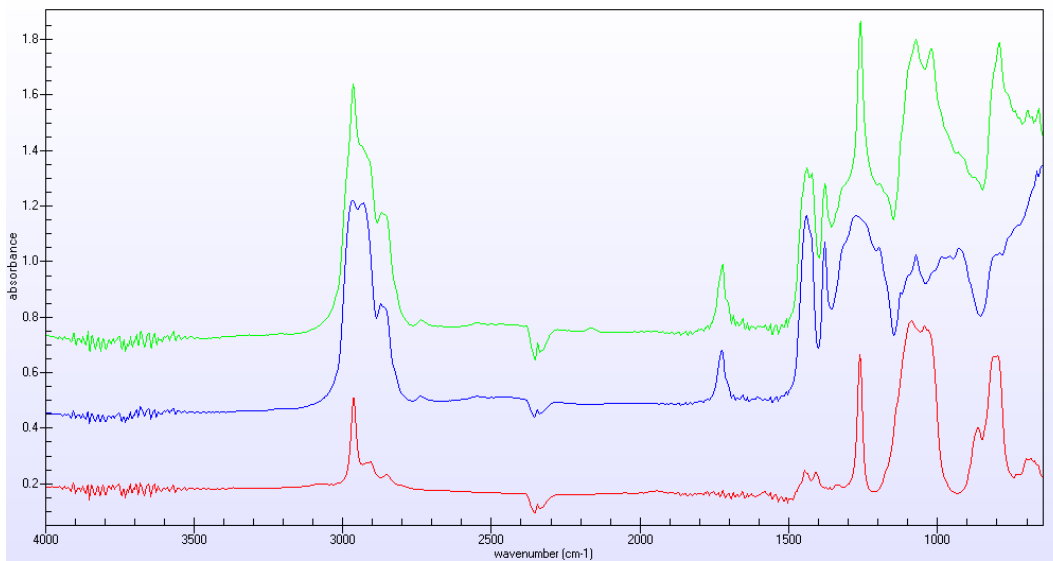


FIGUR 1: RAMAN-SPEKTRUM AF PCB-STANDARD. ØVERST VISES HELE SPEKTRUMET OG NEDERST VISES TO UDVALGTE REGIONER, HVOR DET ER INDIKERET, HVILKE BINDINGER DER GIVER ANLEDNING TIL RAMAN-TOPPENE



FIGUR 3: FTIR-SPEKTRE AF PCB-STANDARD (BLÅ) OG KLORPARAFFINSTANDARD (RØD)

FTIR-spektre af blandinger af PCB- og klorparaffinstandarderne blev også foretaget. Det var tydeligt at se både specifikke toppe stammende fra PCB og specifikke toppe stammende fra klorparaffiner. På Figur 4 er spektret af en blanding af de to standarder plottet sammen med spektre af de rene komponenter.



FIGUR 4: FTIR-SPEKTRUM AF EN BLANDING AF PCB- OG KLORPARAFFINSTANDARDER (GRØN) SAMMENLIGNET MED FTIR-SPEKTRE AF KLORPARAFFINSTANDARD (BLÅ) OG PCB-STANDARD (RØD)

3.4 Konklusion

Litteraturstudiet viste, at der foreligger begrænset viden omkring spektroskopiske metoder til detektion af PCB og klorparaffiner. Der var dog noget litteratur omhandlende avanceret Raman-spektroskopi på PCB i jord, hvilket gav anledning til et ønske om at undersøge, hvorvidt konventionel Raman-spektroskopi kunne benyttes til detektion af PCB i fugemasse. Viden hos Agilent Technologies baseret på indledende forsøg omkring identifikation af PCB ved hjælp af FTIR gav ligeledes anledning til et ønske om at undersøge potentialet for denne teknik i projektet. Det blev derfor besluttet at fokusere på Raman- og FTIR-spektroskopi, og der blev målt på rene standarder af PCB og klorparaffiner med disse teknikker. Begge teknikker gav anledning til spektre for PCB- og klorparaffinstandarder, der kunne adskilles fra hinanden baseret på positionen af toppene i spektrene, dog med et forholdsvis svagt signal fra klorparaffinstandarderne med brug af Raman-spektroskopi.

4. Arbejdspakke 2: Laboratorietest af PCB- holdige fugemasser

4.1 Formål

I den første del af arbejdspakke 2 indsamles forseglingsfuger, og disse analyseres for indhold af PCB og klorparaffiner ved hjælp af gaskromatografi/massespektrometri (GC-MS). GC-MS er den konventionelle metode til at bestemme PCB-indhold i fugemasser, og resultaterne fra disse analyser er nødvendige som referencemålinger til at sammenligne de spektroskopiske målinger med. Teknologisk Institut er akkrediteret af DANAK til at foretage analyser af PCB i både luft- og materialeprøver (med GC-MS).

I den anden del af arbejdspakken analyseres de indsamlede forseglingsfugeprøver ved hjælp af de spektroskopiske metoder udvalgt i arbejdspakke 1. Modeller til forudsigelse af PCB-indhold i forseglingsfuger opbygges ud fra resultaterne fra GC-MS-analyserne og de spektroskopiske analyser. Modellerne testes, og det vurderes, hvor godt de er i stand til at forudsige PCB-indhold.

4.2 Indledende test af spektroskopiske metoder

Inden der blev indsamlet forseglingsfuger i dette projekt, blev indledningsvist analyseret 32 fugemasser indeholdende PCB med Raman- og FTIR- spektroskopi på Teknologisk Instituts stationære Raman-/FTIR-mikroskop. Analyserne blev foretaget for at få en erfaring med instrumenternes respons på fugeprøver (egentlig uden for projektets rammer og tidsplan). Fugerne stammede fra et tidligere projekt og var indsamlede fra skoler, hospitaler m.m. i Danmark. De var analyseret for PCB og opbevaret individuelt indpakket i stanniol og i lukkede plastposer.

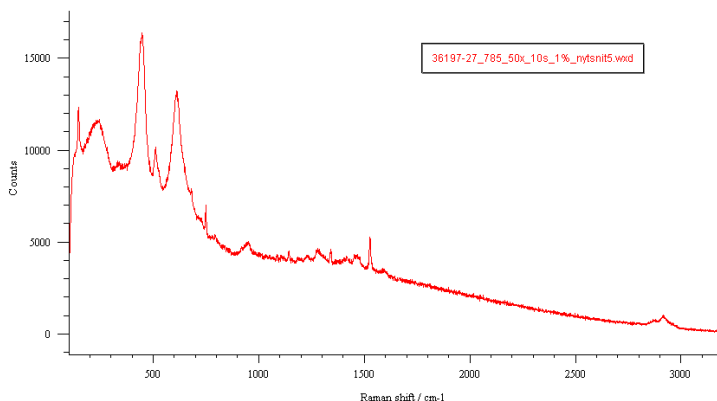
Fugemasserne var dog udvendige fuger og ikke forseglingsfuger fra termoruder, som ellers er fokus i dette projekt. Dog var der på dette tidspunkt i projektet endnu ikke indsamlet forseglingsfuger, hvorfor det, på trods af prøvernes alder og karakter, var en oplagt mulighed for at få mere erfaring med målinger af PCB og klorparaffiner. Koncentrationen af PCB i disse 32 prøver varierede bredt fra 0 til 38 % og gav derfor en god mulighed for at opnå viden om målinger på udvendige fuger med forskellige koncentrationer af PCB og foretage indledende modelleringsarbejde.

Før målingen blev der lagt et nyt snit i hver prøve med en skalpel rensset i sprit. Prøven blev placeret på en stålslide med snitsiden opad, så der blev målt på et rent snit. Der blev målt med et Renishaw InVia Streamline Raman-mikroskop tilkoblet FTIR, IlluminatIR II fra Smiths Detection. Raman-spektre blev optaget med en eksitationsbølglængde på 785 nm, og IR-spektre blev optaget med Attenuated Total Reflection (ATR) med en opløsning på 8 cm⁻¹. Hvert spektrum er et gennemsnit af 64 målinger.

Alle prøver blev målt to gange med IR og én gang med Raman. Der blev blot målt en gang med Raman. Raman-spektrene viste sig hurtigt at være knap så brugbare, da prøverne desværre fluorescerer meget, således at fyldstofferne dominerer i spektrene, bl.a. titandioxid (primære toppe

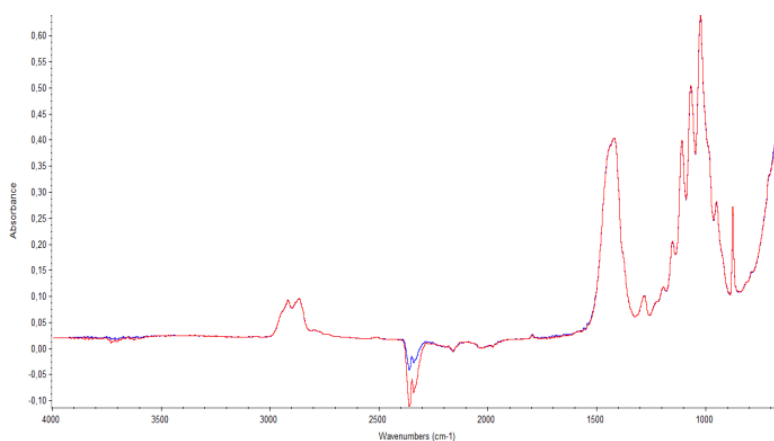
ved 450 og 600 cm^{-1}). Dette giver en høj baggrund i spektrene, hvormed de karakteristiske toppe fra PCB forsvinder. Et eksempel på et Raman-spektrum fra en fugemasseprøve (1 % PCB) er vist i Figur 5. Spektre for de øvrige prøver er ikke vist. Der blev også forsøgt med andre eksitationsbølgelængder end 785 nm (514 nm og 633 nm); dette gav dog igen anledning til dominans af fyldstoffer og ingen entydig identifikation af PCB-toppe.

Grundet den omfattende fluorescens og dominans af fyldstoffer blev Raman-spektroskopi ikke undersøgt yderligere som mulig online-detektionsmetode for PCB i fuger.



FIGUR 5: RAMAN-SPEKTRUM AF FUGEMASSE MED 1 % PCB

FTIR gav mere lovende resultater. I Figur 6 ses to FTIR-spektre fra den samme prøve med PCB-indhold, her på 5,3 %. Indledningsvist kunne, for prøver med et PCB-indhold over et par procent og baseret på en grundig gennemgang af spektrene, visuelt ses absorptionstoppe, der stemmer overens med forventede absorptioner fra PCB. Dette kunne ikke ses i de tilsvarende Raman-spektre. Desuden viser FTIR spektrene, at de er reproducerbare, hvilket indikerer en homogen fordeling af PCB i fugemasserne. Da en softwaremodel forventes at præstere bedre end en visuel inspektion, forventes en model til forudsigelse af PCB-indhold i fugeprøver, baseret på FTIR-data, som minimum at kunne detektere PCB ned til et par procent.



FIGUR 6: FTIR-SPEKTRE AF FUGEMASSE MED ET PCB-INDHOLD PÅ 5,3 %. DE TO SPEKTRE ER TAGET FORSKELLIGE STEDER PÅ FUGEN



FIGUR 7: BILLEDE AF FORSEGLINGSFUGE INDSAMLET I PROJEKTET

4.3 Indsamling af forseglingsfuger og GC-MS-analyse

I løbet af vinteren 2013/2014 blev der udtaget 105 prøver af forseglingsfuger fra termoruder, som er afleveret på genbrugsstationer i Vestforbrændings opland, og som er frasorteret som potentielt indeholdende PCB (dvs. at de enten er stemplet med årstal fra perioden 1950 – 1977, eller at man ikke kan udelukke, at de stammer fra perioden). Prøverne blev udtaget lokalt på genbrugsstationerne af HCS ved at klippe et ca. 15 til 30 cm langt stykke af metalrammen inklusive fuge og eventuelle glasskår. Prøverne blev individuelt pakket i stanniol og plastpose med lynlåslukning. Da der var indsamlet 105 prøver, blev de sendt til Teknologisk Institut for at få foretaget GC-MS-analyse af PCB-indhold i fugematerialet.

Et billede af en forseglingsfuge er vist i Figur 7. Øverst, oven på metalrammen, ligger et lag mørkegrå forseglingsfuge. De fleste prøver lignede den viste prøve, mens enkelte fuger var tyndere. Der var også lidt variation i farven på fugen, omend de fleste var mørkegrå. Konsistensen varierede en del, fra helt hårde fuger til relativt bløde og fleksible fuger.

Prøverne blev analyseret for PCB-indhold ved GC-MS. Det viste sig overraskende, at kun 11 ud af de 105 prøver indeholdt PCB i koncentrationer højere end 1 ppm (detektionsgrænsen for teknikken), og den højeste koncentration, der blev fundet, lå på knap 800 ppm. Til gengæld blev der fundet klorparaffiner i 27 ud af de 105 prøver. Koncentrationen af kortkædede (C10-C13) klorparaffiner varierede mellem 0,2 og 18,4 vægtprocent. Der var samtidig ingen prøver, der indeholdt både PCB og kortkædede klorparaffiner. Resultaterne fra samtlige prøver fra dette hold af prøver med indhold af PCB eller kortkædede klorparaffiner kan ses i den første tabel i Bilag 1: GC-MS-analyser – indhold af PCB og kortkædede klorparaffiner.

På grund af de få prøver med PCB-indhold (og lavt indhold) samt de foreløbige resultater opnået ud fra modellering af data, primært med udgangspunkt i de gamle fugemasseprøver, blev det på et styregruppemøde besluttet at fokusere på at indsamle flere prøver frem for at gennemtvinge målinger direkte på termoruder på genbrugsstationer. Hensigten var primært at forbedre datagrundlaget at modellere ud fra og derudover se, om det lave PCB-indhold, der blev fundet i første batch, er repræsentativt for forseglingsprøver. Der blev indsamlet yderligere 46 prøver af forseglingsfuger fra termoruder, som var blevet afleveret på genbrugsstationer i Vestforbrændings opland samt 11 prøver (forseglingsfuger + ydre fuger), som Teknologisk Institut indsamlede hos RenoSyd. Prøverne fra genbrugsstationerne i Vestforbrændings opland blev udvalgt efter de samme kriterier, som det først hold indsamlede prøver, og de blev håndteret og behandlet på samme vis. Udtagelse af prøver hos RenoSyd blev foretaget af Teknologisk Institut. Fuger fra ruder med årstalsstempel fra perioden 1950 – 1977 eller ruder uden årstalsstempel blev udtaget. Stykker af

fuger blev skåret fri af ruderne og pakket individuelt i stanniøl og efterfølgende i lukkede plastposer. Det nye batch af prøver blev analyseret for PCB og kortkædede klorparaffiner, og resultaterne kan ses i tabel 2 i Bilag 1: GC-MS-analyser – indhold af PCB og kortkædede klorparaffiner. 15 prøver indeholdt PCB i koncentrationer over 1 ppm. I dette hold prøver var der lidt flere prøver med et relativt højt PCB-indhold i forhold til det første hold prøver, dog stadig ikke mange. To prøver indeholdt omkring 30 vægtprocent (300.000 ppm) PCB. 8 prøver indeholdt kortkædede klorparaffiner i koncentrationer varierende fra 0,6 til 9,7 vægtprocent. Der var to prøver, der indeholdt både klorparaffiner og PCB. Dog var PCB-indholdet i disse prøver lavt (< 40 ppm).

I alt indeholdt 26 ud af de 162 analyserede prøver PCB, og 35 ud af de 162 prøver indeholdt kortkædede klorparaffiner svarende til henholdsvis 16 % og 22 % af prøverne. Resultaterne fra samtlige GC-MS-analyser kan ses på Bilag 1: GC-MS analyser – indhold af PCB og kortkædede klorparaffiner.

4.3.1 Kommentar til PCB-bestemmelse med GC-MS

Koncentrationen af PCB i fugerne bestemt med GC-MS er baseret på koncentrationen af syv kongener (congenerne PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 og PCB 180) ud af de 209 forskellige PCB-congener, hvoraf ca. 100-140 individuelle forbindelser forventes at findes i de blandinger, der er benyttet til fuger.⁶ Koncentrationen af disse syv PCB-congener bestemmes, og summen af de syv ganges med en faktor fem, som et udtryk for den samlede koncentration af PCB, medmindre der foreligger resultater, som giver grundlag for en anden korrektionsfaktor. Da der forekommer variationer i sammensætningen af PCB-congenerne i fugemasserne, alt efter hvilken PCB-blanding der oprindeligt er brugt, giver denne analysemetode anledning til en del usikkerhed. Denne usikkerhed vil uundgåeligt også forplante sig i den udviklede kemometriske models nøjagtighed, da GC-MS-resultaterne benyttes som referenceværdier for PCB-indholdet i prøverne (FTIR-spektrene) i modelarbejdet.

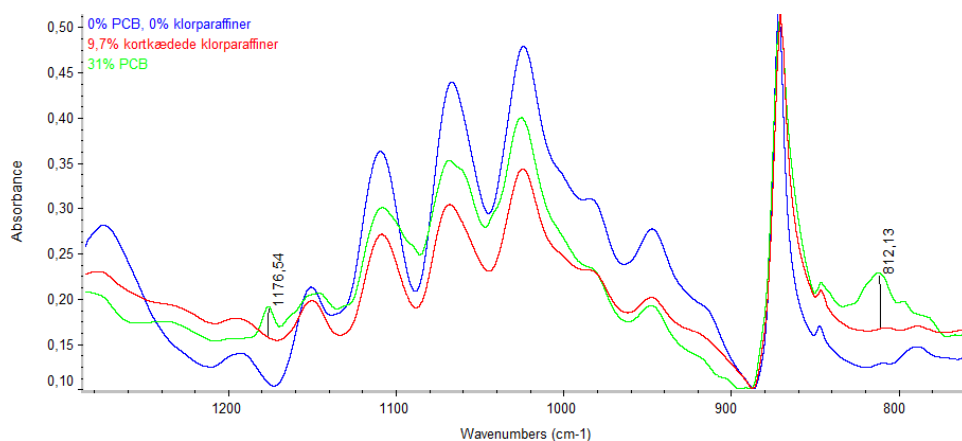
4.4 Analyse af forseglingsfuger med bærbar FTIR

Baseret på resultaterne fra de indledende tests med Raman- og FTIR-spektroskopi på fugemasser blev det vurderet (se kapitel 3 Arbejdsopgave 1: Karakterisering af PCB ved hjælp af forskellige analysemetoder), at FTIR var den mest lovende metode til onlinekarakterisering af PCB, og at der således skulle fokuseres på denne metode. Agilent Technologies udlånte således to forskellige typer bærbart udstyr til FTIR-målinger: en håndholdt Exoscan FTIR og en bærbar FTIR 4500 series.

I første omgang blev der målt på alle de prøver fra det første hold forseglingsfugeprøver, som indeholdt PCB eller klorparaffiner og på tilfældigt udvalgte referenceprøver fra samme hold af prøver uden indhold af PCB eller klorparaffiner (nulprøver). Der blev desuden målt på et udvalg af de ydre fuger med høje koncentrationer af PCB (mellem 0,65 og 39 vægtprocent PCB bestemt ved GC-MS); prøver som også blev benyttet i de indledende test af de spektroskopiske analyser (se afsnittet Indledende test af spektroskopiske metoder). De ydre fuger blev inkluderet, simpelthen for at få et bedre datagrundlag at modellere ud fra. Der blev målt både med den håndholdte Exoscan FTIR og den bærbare FTIR 4500 series. Før målingen på en prøve blev et lille stykke fugemasse skåret af med en ren skalpel, så der kunne måles på et rent snit. En måleserie på fem målinger blev foretaget for hver prøve. Før hver måling blev ATR-målehovedet rengjort med sprit, og der blev foretaget en baggrundsmåling. Målingerne er foretaget i området 4000 – 650 cm⁻¹ med 64 gentagelser per måling og en spektral opløsning på 4 cm⁻¹. Der blev målt på over 70 prøver i alt.

Resultaterne fra målingerne med Exoscan og 4500 var sammenlignelige, og det blev besluttet at foretage målingerne af det andet hold prøver på et FTIR 4500 series-instrument, da dette både var

⁶ ”Sundhedsmæssig vurdering af PCB-holdige bygningsfuger”, Orientering fra Miljøstyrelsen nr. 1, 2009



FIGUR 8: FTIR-SPEKTRE AF TRE FORSEGLINGSFUGER MED HENHOLDSVIS 31 % PCB OG INGEN KLORPARAFFINER (GRØN), INGEN PCB OG 9,7 % KORTKÆDEDE KLORPARAFFINER (RØD) SAMT INGEN PCB OG INGEN KORTKÆDEDE KLORPARAFFINER (BLÅ)

det mest praktiske instrument at arbejde med, og da det jf. instrumentspecifikationer potentielt kunne give et bedre signal-støj-forhold i spektrene og dermed en bedre detektionsgrænse.

Figur 8 viser et repræsentativt udsnit af spektrene, her tre prøver: en prøve med omkring 31 vægtprocent PCB, en prøve med 9,7 % kortkædede klorparaffiner samt en prøve uden PCB og kortkædede klorparaffiner. For prøven med PCB ses to toppe ved ca. 810 og 1180 cm⁻¹, som ikke ses i de andre spektre. Disse toppe stemmer overens med vibrationer fra brint bundet til en aromat (810 cm⁻¹) og klor bundet til en aromat (1180 cm⁻¹). Ud fra det foreliggende datagrundlag er konklusionen, at det visuelt ud fra spektrene kan bestemmes, om en prøve indeholder PCB i meget høje koncentrationer. For at kunne detektere PCB i så lave koncentrationer som muligt er det oplagt at benytte software og computermodeller (kemometri), som muliggør detektion af forskelle i spektre, som ikke registreres og kvantificeres ved en visuel inspektion.

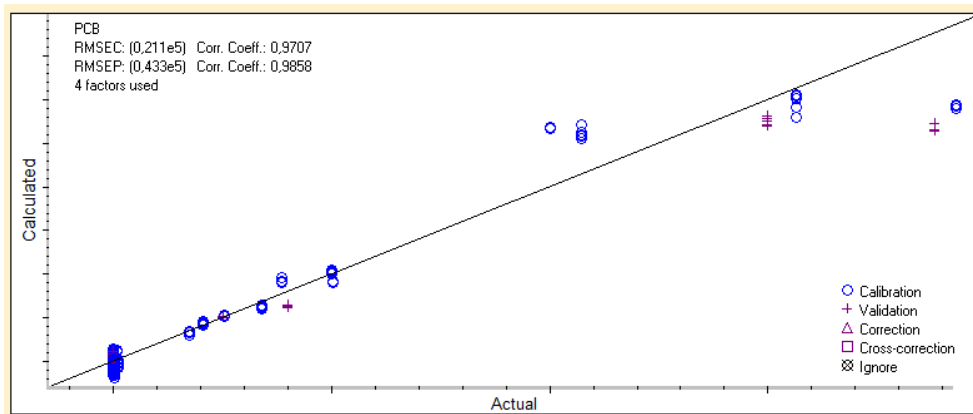
4.5 Udvikling af FTIR-model til forudsigelse af PCB-indhold

For Vestforbrændings ejerkommuner er det som tidligere nævnt relevant hurtigt at kunne bestemme, om fuger fra termoruder indeholder over eller under 50 ppm PCB, da dette er grænsen for, hvornår PCB-holdigt materiale skal klassificeres som farligt affald. I forsøget på at opnå dette er kemometriske modeller blevet udviklet med henblik på at kunne forudsige PCB-indholdet i fugeprøver alene ud fra FTIR-spektrene af prøverne. Idéen er at udvikle modeller baseret på FTIR-spektre fra forseglingsfuger kombineret med fugernes indhold af PCB bestemt ved GC-MS. Hvert spektrum kan således "oversættes" til en koncentration af PCB, ifald der opnås tilstrækkelig god korrelation. Modellerne kan efterfølgende bruges som et værktøj til at beregne/forudsige PCB-indholdet i fugeprøver med ukendt PCB-indhold alene ud fra et FTIR-spektrum af fugeprøverne indlæst i den pågældende model.

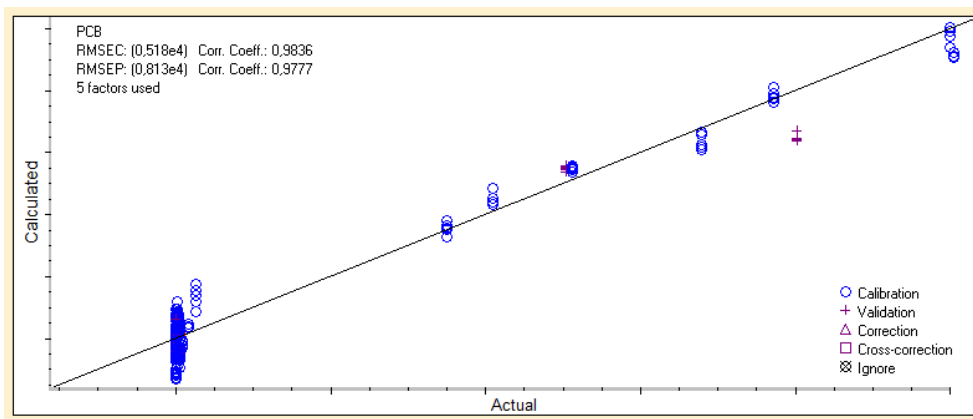
Et omfattende stykke modeludviklingsarbejde blev foretaget, og nedenfor i Figur 9 og Figur 10 ses udvalgte kemometriske modeller, hvor der er gjort brug af uafhængige valideringssæt for at vurdere, hvor godt modellerne performer. Der er fem målinger på hver prøve. De tilfældigt udvalgte målesæt, benyttet til at validere modellen med, ses som krydser i figurerne i stedet for cirkler. Det ses, at alle valideringsdata falder forholdsvis tæt på modellernes forudsigelser. Modellerne er baseret på relativt snævre, spektrale områder i FTIR-spektrene omkring toppene ved 810 og 1180 cm⁻¹ for at forsøge ikke at modellere på andet end PCB-indholdet. Figur 9 viser en model, der dækker fra 0 % til 40 % PCB-indhold. Umiddelbart har modellen problemer ved høje koncentrationer (20 % og op), hvor det ser ud til, at der opstår en form for mætningseffekt. Idet der ikke er fokus på prøver med så højt PCB-indhold i dette projekt, er en model, der kun dækker

prøver med et PCB-indhold på op til 10 %, også blevet udviklet. Denne model er vist i Figur 10, og her ses ingen umiddelbare mætningseffekter.

Præcisionen af modellen, der dækker det lave område, ligger på et par procentpoint og kan, efter al sandsynlighed, gøres bedre med et bedre datagrundlag. Dog vil det altid give anledning til usikkerhed, at PCB-indholdet bestemt ved hjælp af GC-MS er beregnet ud fra koncentrationen af syv kongener (se afsnittet *Kommentar til PCB-bestemmelse med GC-MS*), mens FTIR-data indeholder information om samtlige kongener. Ideelt set burde der opstilles en model, hvor indholdet af samtlige 209 PCB-kongener i kalibrerings- og valideringsprøverne er blevet analyseret med GC-MS. Dette har dog ikke været muligt inden for rammerne af dette projekt.



FIGUR 9: UDVALGT KEMOMETRISK MODEL FOR PCB-INDHOLDET I FUGER FRA 0 TIL 40 %. PÅ X-AKSEN ER VIST REFERENCE-PCB-VÆRDIER BESTEMT VED GC-MS (AKSEN GÅR FRA -3 TIL 40 %), OG PÅ Y-AKSEN ER VIST VÆRDIERNE BEREGNET UD FRA MODELLEN (AKSEN GÅR FRA -3 TIL 40 %). UAFHÆNGIGE VALIDERINGSSTANDARDER ER VIST MED '+'.



FIGUR 10: UDVALGT KEMOMETRISK MODEL FOR PCB-INDHOLDET I FUGER FRA 0 TIL 10 %. PÅ X-AKSEN ER VIST REFERENCE-PCB-VÆRDIER BESTEMT VED GC-MS (AKSEN GÅR FRA -3 TIL 10 %), OG PÅ Y-AKSEN ER VIST VÆRDIERNE BEREGNET UD FRA MODELLEN (AKSEN GÅR FRA -3 TIL 10 %). UAFHÆNGIGE VALIDERINGSSTANDARDER ER VIST MED '+'.

Konklusionen på modelarbejdet er, at der på baggrund af de anvendte teknikker og datagrundlag ikke kan opstilles en model, der kan bestemme PCB-indhold i fuger ned til 50 ppm. Selv med et bedre datagrundlag forventes en model baseret på FTIR-data ikke, på basis af observationerne i dette projekt, at kunne skelne over/under 50 ppm, men en lidt bedre præcision af modellen end beskrevet ovenfor må forventes. Det skal dog understreges, at der er udviklet en model, som kan benyttes til at give en indikation af PCB-koncentrationen i fugeprøver, hvilket kan være til stor hjælp i forbindelse med laboratorieanalyser af PCB ved hjælp af GC-MS. Her har det stor værdi at

kende den omtrentlige koncentration af PCB i prøverne, inden analysen køres. På denne måde kan laboratorier spare tid og penge ved ikke at skulle analysere ekstrakter fra prøver flere gange ved forskellige koncentrationer pga. lavt indhold af PCB eller risikere at ødelægge udstyr pga. prøver med uventet højt indhold af PCB.

4.6 Udvikling af FTIR-model til forudsigelse af indholdet af kortkædede klorparaffiner

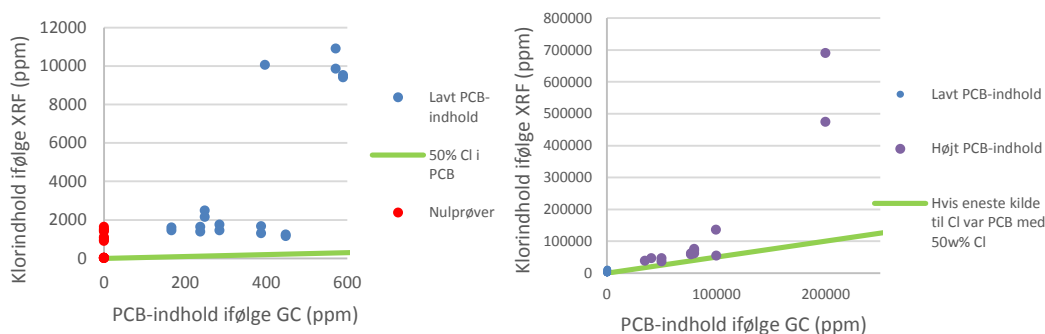
Det blev også forsøgt at udvikle en model til forudsigelse af indholdet af kortkædede klorparaffiner i fugerne, men uden større succes. Sigtet med modellen var at blive i stand til at bestemme indholdet af kortkædede klorparaffiner eller som minimum bestemme, hvorvidt en forseglingsfugeprøve indeholdt over eller under 1 % kortkædede klorparaffiner alene ud fra FTIR-spektre af forseglingsfugen. Det blev forsøgt at udvikle en model baseret på FTIR-spektre fra forseglingsfuger kombineret med viden om fugernes indhold af kortkædede klorparaffiner (bestemt ved GC-MS). Et problem med klorparaffinerne var, at deres FTIR-spektre (og fugernes) ikke indeholdt stærke absorptionstoppe, som er specifikke for kortkædede klorparaffiner. Der var altså andre stoffer, der kunne give anledning til interferens med toppene fra klorparaffiner, og det var derfor ikke muligt at opbygge en model med specificitet for kortkædede klorparaffiner.

4.7 Analyse af forseglingsfuger med bærbar XRF

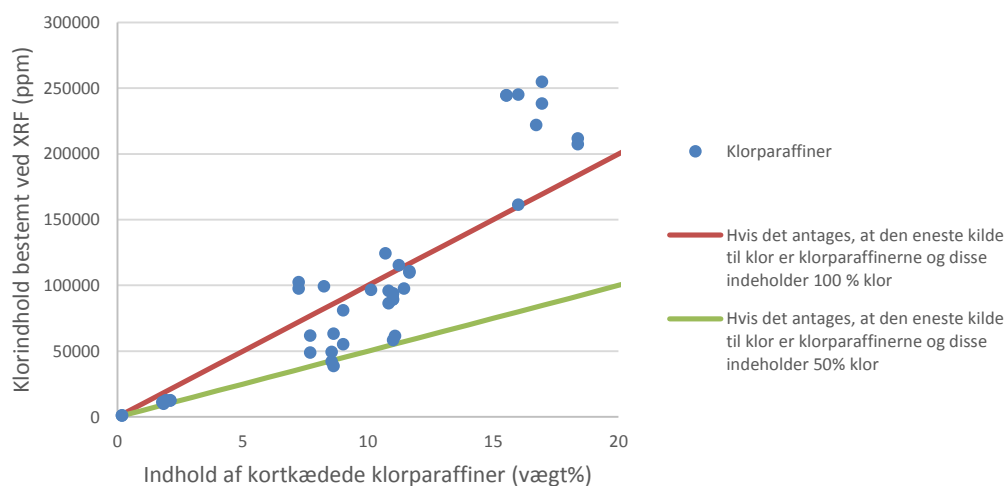
Bærbart udstyr til grundstofbestemmelse ved hjælp af røntgen-fluorescens (XRF) er også testet i projektet. I disse forsøg blev det valgt at fokusere på indholdet af klor i prøverne, da både PCB og klorparaffiner indeholder høje koncentrationer af klor. Fx indeholder standarden benyttet til målinger på rene klorparaffiner 60 vægtprocent klor, mens de syv kongener fra PCB-standardens gennemsnit indeholder 56 vægtprocent klor. Der kan være adskillige andre kilder til klor i prøverne, men XRF-data giver udelukkende information om grundstofsammensætningen og derfor ingen information om kilden til klor.

Målinger blev foretaget på alle prøverne fra det første hold forseglingsfugeprøver indeholdende PCB eller klorparaffiner og på tilfældigt udvalgte referenceprøver fra samme hold prøver uden indhold af PCB og klorparaffiner. Der blev desuden målt på et udvalg af ydre fuger med høje koncentrationer af PCB (mellem 0,65 og 39 vægtprocent PCB). Der blev målt to gange på hver prøve med håndholdt XRF-udstyr fra Olympus. I Figur 11 vises klorindholdet bestemt med XRF afbilledet som funktion af PCB-indholdet bestemt med GC-MS. Begge målinger er plottet for hver prøve. Hvis det antages, at den eneste kilde til klor i fugerne er PCB, og denne PCB indeholder 50 vægtprocent klor, så burde alle målepunkterne ligge på de grønne linjer. Dette er ikke tilfældet. I stedet ligger alle målepunkterne over den grønne linje. Dette kan skyldes, at der er andre kilder til klor i prøverne og/eller at udstyret har tendens til at overestimere klorindholdet. Dog er der ingen falske negative, idet alle de prøver, der indeholder PCB, også giver et højt udslag i klor, når de undersøges med XRF, og der er tendens til en korrelation mellem det målte klorindhold og indholdet af PCB. Ligeledes forholder det sig med prøverne med klorparaffiner (Figur 12). I disse prøver er det kun de kortkædede klorparaffiner (C10 til C13), der er kvantificeret med GC-MS, men der er sandsynligvis også klorparaffiner med længere kæder. Dette er sandsynligvis også en del af forklaringen på de høje klorkoncentrationer bestemt med XRF.

I konklusion kan XRF give et billede af klorindholdet i prøverne. Teknikken giver ingen falske negative resultater, men resultaterne kan heller ikke direkte bruges til at udtale sig om indholdet af PCB eller klorparaffiner, da der kan være mange kilder til klor.



FIGUR 11: KLORINDHOLD BESTEMT VED XRF PLOTTET SOM FUNKTION AF PCB-INDHOLDET I FUGERNE BESTEMT VED GC-MS FOR LAVE KONCENTRATIONER (VENSTRE) OG ALLE KONCENTRATIONER (HØJRE). DEN GRØNNE LINJE ER, HVOR PUNKTERNE BURDE LIGGE, HVIS DET ANTAGES, AT DEN ENESTE KILDE TIL KLOR ER PCB MED 50 VÆGTPROCENT KLOR.



FIGUR 12: KLORINDHOLD BESTEMT VED XRF PLOTTET SOM FUNKTION AF INDHOLDET AF KORTKÆDEDE KLORPARAFFINER I FUGERNE BESTEMT VED GC-MS. DEN GRØNNE OG DEN RØDE LINJE ER, HVOR PUNKTERNE BURDE LIGGE, HVIS DET ANTAGES, AT DEN ENESTE KILDE TIL KLOR ER DE KORTKÆDEDE KLORPARAFFINER, OG DISSE INDEHOLDER HENHOLDSVIS 50 OG 100 VÆGTPROCENT KLOR.

4.8 Konklusion

162 fugeprøver blev indsamlet og analyseret med GC-MS for indhold af PCB og kortkædede klorparaffiner. 26 ud af de 162 prøver indeholdt PCB, og 35 ud af de 162 prøver indeholdt kortkædede klorparaffiner svarende til henholdsvis 16 % og 22 % af prøverne. FTIR-analyse blev foretaget på alle de indsamlede prøver, der indeholdt PCB og/eller klorparaffiner, og på et bredt udvalg af nulprøver og ældre prøver, og en model til forudsigelse af PCB-indhold i fugematerialer ud fra FTIR-analyser blev udviklet. Præcisionen af modellen lå på et par procentpoint, og det blev konkluderet, at det ikke er muligt at opstille en model, der kan bestemme PCB-indhold i fuger ned til 50 ppm. Den udviklede model kunne dog være relevant i andre sammenhænge, hvor et groft estimat af PCB-indholdet kan være af stor værdi. Dette kunne fx være i forbindelse med PCB-bestemmelse ved GC-MS, hvor laboratorier ofte bliver nødt til at analysere prøver flere gange ved forskellige fortyndinger og/eller ødelægger udstyr pga. prøver med uventet lavt eller højt PCB-indhold.

5. Arbejdspakke 3: Direkte analyser af vinduer

Det blev på projektmødet 30/6 2014 i fællesskab med Miljøstyrelsen besluttet, at aktivitet 3.1: *'Udstyr medbringes på genbrugsstationen'* og derfor også aktivitet 3.2: *'Evaluering af de anvendte metoder'* ikke skulle gennemføres i indeværende projekt, idet det ikke vil være realistisk at kunne detektere PCB/klorparaffiner i lave nok koncentrationer (ned til 50 ppm for PCB og 1 % for klorparaffiner) direkte på termoruder med den udviklede teknologi. I stedet blev det besluttet at fremskaffe og analysere flere fuger for PCB/klorparaffiner med henblik på:

- 1) at udvide datasættet med flere PCB-prøver samt
- 2) at validere og dokumentere den udviklede metode på bedste vis.

Der er derfor ikke foretaget analyser direkte på termoruder. Dog blev de spektroskopiske analyser på fugeprøverne i arbejdspakke 2 foretaget med mobilt og/eller håndholdt udstyr, som i princippet kunne være taget med ud på genbrugsstationer uden problemer.

Bilag 1: GC-MS-analyser – indhold af PCB og kortkædede klorparaffiner

Tabel 1: Indholdet af PCB og kortkædede klorparaffiner bestemt ved hjælp af GC-MS i det første hold indsamlede prøver. Prøverne var 105 forseglingsfuger indsamlet fra genbrugsstationer i Vestforbrændings opland i løbet af vinteren 2013/2014. Resultaterne er kun opgivet for prøver med indhold af PCB og kortkædede klorparaffiner.

mrk.	PCB-indhold (ppm)	Indhold af kortkædede klorparaffiner (%w/w)
38116-4	*	< 0,2
38116-7	*	11,5
38116-8	*	11,7
38116-10	449	
38116-11	572	
38116-12	*	11,0
38116-13	*	8,6
38116-14	*	11,1
38116-15	*	18,4
38116-16	*	11,3
38116-20	*	10,7
38116-27	794	
38116-33	*	2,0
38116-37	*	17,0
38116-38	*	10,1
38116-39	*	1,9
38116-40	*	1,8
38116-41	397	
38116-44	285	
38116-45	167	
38116-46	*	11,0

38116-50	*	9,0
38116-51	*	1,9
38116-57	105	
38116-61	*	11,0
38116-65	*	7,2
38116-66	590	
38116-67	*	10,8
38116-69	*	15,5
38116-74	*	16,0
38116-75	*	7,7
38116-85	388	
38116-90	*	8,6
38116-92	*	8,3
38116-95	*	2,1
38116-96	249	
38116-99	*	16,7
38116-102	238	

Tabel 2: Indholdet af PCB og kortkædede klorparaffiner bestemt ved hjælp af GC-MS i det andet hold indsamlede prøver. Prøverne var 46 forseglingsfuger indsamlet fra genbrugsstationer i Vestforbrændings opland i løbet af efteråret 2014 samt 11 prøver indsamlet hos RenoSyd. Resultaterne er kun opgivet for prøver med indhold af PCB og kortkædede klorparaffiner.

Prøvenummer	Indhold af PCB (ppm)	Indhold af kortkædede klorparaffiner (% w/w)
625482-7		0,58
625482-9	474,4	
625482-11	2528,4	
625482-15	1705,3	
625482-17		4,7
625482-20	76,1	

Prøvenummer	Indhold af PCB (ppm)	Indhold af kortkædede klorparaffiner (% w/w)
625482-30	23,4	
625482-33		9,7
625482-34	25,6	
625482-35		7,6
625482-36	299934,1	
625482-37	19,3	
625482-43	2,5	
625482-46		4,0
625482-47	0,3	
625482-48	23,1	3,5
625482-49	184,5	
625482-53		3,1
625482-54	38,0	3,3
625482-55	13,9	
625482-56	313143,3	
625482-57	8,8	

Udvikling af onlinemetoder til hurtig detektion af PCB

Projektet har haft det overordnede formål at udvikle en metode, der ved hjælp af online spektroskopiske måleteknologier kan detektere indholdet af polykloreerede bifenylter (PCB) i forseglingsfuger fra termoruder på under et minut.

På grundlag af litteraturstudiet og test, blev det besluttet at fokusere på FTIR spektroskopi. FTIR-analyse blev foretaget på et bredt udvalg af fugeprøver med og uden indhold af PCB, og en model til forudsigelse af PCB-indhold i fugematerialer ud fra FTIR-analyser blev udviklet. Det konkluderes overordnet, at den udviklede model baseret på FTIR-data ikke er i stand til at detektere PCB i tilpas lave koncentrationer til at frikende materialer fra at være farligt affald. Metoden kan dog være relevant i andre sammenhænge, hvor et groft estimat af PCB-indholdet kan give stor værdi, og vil kunne benyttes til at frasortere højkoncentrerede prøver.

Udover FTIR blev røntgen-fluorescens (XRF) også undersøgt. Metoden er hurtig, simpel og håndholdt, men er ikke velegnet til på korrekt vis at identificere PCB og klorparaffiner.



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Strandgade 29
1401 København K
Tlf.: (+45) 72 54 40 00

www.mst.dk