



# rapport

IVL Svenska Miljöinstitutet AB

LP-FTIR med en makro-kyvett  
för mätning i arbetsmiljön.

Klas Ancker  
B1284  
Stockholm, januari 1998



**Innehållsförteckning**

1.	Bakgrund .....	4
2.	Mål.....	4
3.	Tillämpningar .....	5
4.	Översiktligt om mätprincipen.....	5
5.	Konstruktion och materialval av makro-kyvetten .....	7
6.	Undersökta mätsituationer och ämnen. ....	8
6.1	Blandsyra .....	9
6.2	Perättiksyra .....	9
7.	Resultat .....	10
7.1	Blandsyra .....	10
7.2	Perättiksyra .....	11
8.	Slutsatser.....	13
9.	Referenser.....	13

## 1. Bakgrund

Under flera decennier var arbetsmiljömätningarna huvudsakligen inriktade mot att kartlägga enskilda individers exponering för kemiska ämnen. Främst mättes halterna av sådana ämnen som var vanliga i arbetsmiljön samt lätta att mäta, och vars effekter var väl kända, t ex damm och en del vanliga lösningsmedel. Arbetsmiljömätningarna har under det senaste decenniet utvecklats. Dels mäter vi idag betydligt fler ämnen. Halterna av dessa ämnen är ofta relativt låga. Dels har mätstrategierna utvecklats. Från att ha varit koncentrerade mot enskilda och grupper av individer och deras exponering, har mätstrategier av mer tekniskt inriktad karaktär utvecklats. De nya mätstrategierna är mer inriktade på källor och spridningsvägar än på exponeringar. En starkt bidragande faktor till denna utveckling har varit utvecklingen av mobila direktvisande instrument. Tack vare de mobila instrumenten kan man lätt följa haltvariationen över tiden och i olika delar av produktionsprocessen. Detta ger goda möjligheter att relatera halten luftföroreningar till t ex delar av en processcykel.

IVL har under flera år arbetat med och även utvecklat mätsystem som bygger på användning av direktvisande instrument för mätning i både arbetsmiljöer och den yttre miljön (1, 2). De senaste åren har vi bl a arbetat med FTIR-instrument, som har fördelen att de mäter absorptionen av IR-ljus över en stor del av det infraröda våglängdsområdet.

Utveckling av mätteknik för arbetsmiljön inom IR-ljus-tekniken har hittills skett vid IVL med följande moment:

- dataloggersystem med provväxlare för semikontinuerlig mätning i flera mätpunkter, upp till 16 st (1).
- mätning av låga halter med hjälp av en öppen kyvett med lång strålgång, sk LP-FTIR ( 200 m ) anpassat till arbetsmiljön (2).

## 2. Mål

I detta projekt skall ett mätsystem med en makro-kyvett utvecklas och testas. Mätsystemet utgår från LP-FTIR.

### 3. Tillämpningar

De tillämpningar som passar för mätsystemet är mätningar

- där det är svårt att finna tillräckligt utrymme för den 5 meter öppna mätcellen
- där det är svårt i övrigt att placera mätsystemet
- där man endast har tillgång till en begränsad provvolym

Genom användning makrokyvetten kan man bibehålla LP-FTIRs styrka med en låg detektionsgräns utan att tvingas ta hänsyn till begränsningarna, när det gäller utrymme.

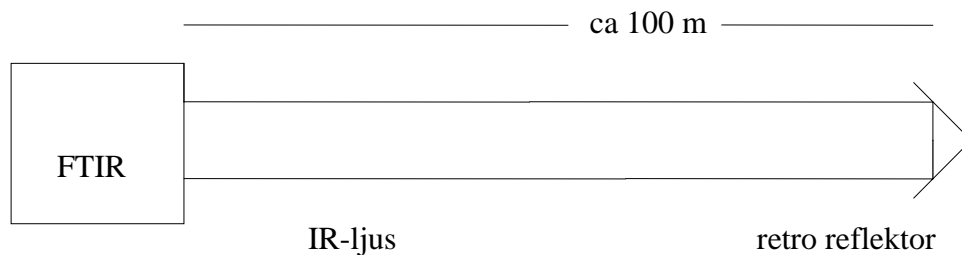
### 4. Översiktligt om mätprincipen

Om FTIR-tekniken i allmänhet och hur ovanstående system fungerar hänvisas till de referenser som angivits ovan.

Idag finns flera tillverkare av väl fungerande, mobila instrument på marknaden. I detta projekt har använts BOMEM MB-100, som har visat sig vara både robust och mobilt. Instrumentet är utrustat med en He-Ne-laser med vars hjälp man kontinuerligt våglängdskalibrerar sig. Detta ger ökad stabilitet samt möjlighet att flytta instrumentet utan att behöva kalibrera om instrumentet. Instrumentet har en valfri spektral upplösning mellan 1 till 128  $\text{cm}^{-1}$ . Vanligen används den högre upplösningen (dvs 1  $\text{cm}^{-1}$ ). MB-100 instrument används idag för både mätning i omgivningsluft och rökgaser och på senare tid vid arbetsmiljömätningar (Solomon 1992).

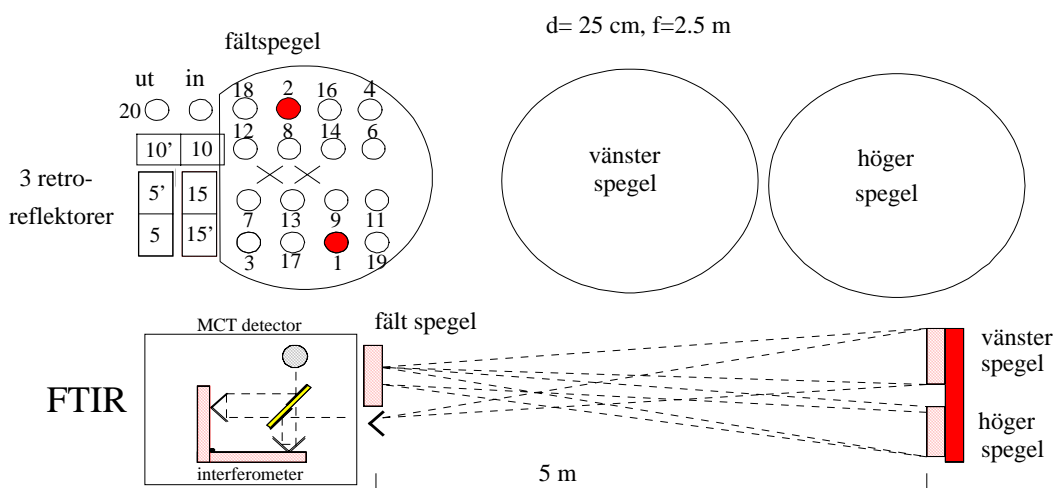
Vissa ämnen förekommer i låga halter. Det kan t ex vara ämnen som uppkommer kortvarigt eller är reaktiva och kan vara svåra att leda i slangar och pumpar utan att de förstörs. Detta problem undviks till stor del med ett sk retro-reflektorbaserat "single end"-system.

Ett optiskt system för transmission av ljus över en lång sträcka har tagits fram enligt (Galle 1992). Systemet baseras på ovanstående, BOMEM MB100, Fourier-transformspektrometer. Ljuset transmittas genom luften för att sedan träffa en retroreflektor, som sänder tillbaka ljuset till instrumentets detektor. Reflektorn placeras på lämpligt avstånd upp till 100 meter bort eller längre. Sålunda kommer det emitterade ljuset att transmittas genom luften mellan instrument och retrospegel för att sedan mottagas av FTIR-instrumentets detektor. Detta kallas LP-FTIR, (Long Path - Fourier Transform Infra Red). Se **figur 1**.



Figur 1 Schematisk bild av LP-FTIR med en enkel retroreflektor, "single end".

Galle har vidareutvecklat LP-FTIR-system med speglar enligt White. Man har med detta IR-system med lång strålgång med en *kompakt* öppen kyvett. Systemet kan således tas in i arbetsmiljön. Se **figur 2**. Tack vare sinnrik användning av 3 retroreflektorer fås en mycket stabil strålgång och en mycket stabil ljussignal, trots det stora antalet studsar och den optiska vägens totala längd. Detta är beskrivet i IVL-rapport B 1266, 1997.



Figur 2. Schematisk skiss över en öppen White cell. Tre 25 cm diasfäriska speglar med fokal längd på 2.5 m samt 3 retroreflektorer ger ett optiskt system som möjliggör att bredbandigt IR-ljus från FTIR instrumentet transporteras 40 ggr mellan speglarna. Då bas-sträckan mellan speglarna är 5 m ger detta en optisk längd på 200 meter.

Om ljusstrålen avviker från den inställda strålgången genom t ex vibrationsstörningar, fungerar de 3 retro-reflektorerna så, att ljuset tar samma väg tillbaka och således korrigerar sig självt. De är dessutom vridna  $90^\circ$  i förhållande till varandra, vilket gör att korrektionen kan ske i både x- och y-led.

Systemet kan alltså användas i arbetsmiljön och är en icke förstörande mätmetod, där

även den sk väggeffekten i kyvett och slangar har eliminerats, eftersom omgivningsluften fritt kan passera i den öppna kyvetten och slangar ej används. Instrumentet mäter den undersökta gasens medelhalt mellan speglarna.

## 5. Konstruktion och materialval av makro-kyvetten

Flera svårigheter fanns vid utveckling av den nya makro-kyvetten. Hur skulle den utformas, i vilket material skulle den tillverkas, hur skulle den hållas på plats etcetera?

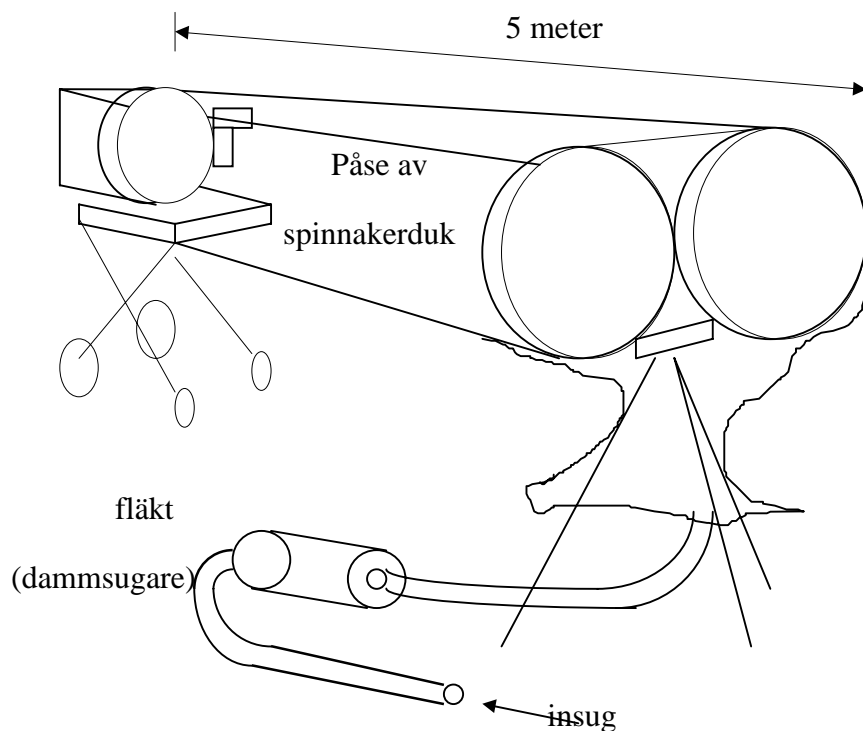
Efter många förfrågningar var en firma i Vallentuna, Vallentuna Plast AB, villig att göra en enkel prototyp i PVC-folie. Firman är en stor tillverkare av plastfickor för OH-bilder och dylikt. Eftersom kyvetten skulle kunna tåla att handskas med, gick det ej att använda alltför tunn folie som lätt kan skadas. Därför valdes en 0,5 mm tjock PVC-folie. Dessutom valdes en folie utan mjukgörare för att minimera risken att undersökta ämnen löser sig i plasten och/eller att mjukgörarna frigörs vilket skulle kunna störa mätningarna.

Hur skulle kyvetten anslutas och tätas till mätinstrumentet? Det skulle ju bli en genomströmningsskyvett och därför måste den vara så pass tät i båda ändar, att den kunde hållas "uppblåst" med provtagningsluft och en fläkt. Inför detta konstruktionsmoment fick vi mycket kunnig och värdefull hjälp av Anmedic AB i Vallentuna. Två hållare i acetalplast formade som raka byglar över instrument och fältspegel gjorde de möjligt att med kardborreband fästa plastkyvetten, som var formad som en lång påse. I andra änden av kyvetten trädde påsen över de två speglarna och krängdes ned över stativet, som dessa var placerade på.

Påsen med PVC-folien blev tämligen styv. Den hölls uppe med 2 upphängda längsgående rör från vilka band höll den 5 meter långa påsen på plats. Olika provtagningspumpar (-fläktar) prövades. Det visade sig snart att för att få tillräckligt tryck och flöde igenom påsen, krävdes en dammsugare. Luften blåstes in på den plats där påsen knöts samman på stativet med de båda speglarna.

Ett nytt försök gjordes då med att göra påsen i annat material, i detta fall i spinnakerduk. Det visade sig finnas en mycket tunn väv som används på segelbåtar och då endast vid mycket svaga vindar. Den var behandlad med en PUR-bestrykning (helt uthärdad plast av hemlig typ) som gjorde den mycket tät. Royal Sails AB på Djurgården i Stockholm kunde erbjuda en mycket fin och välsydd påse. Denna var alltså både lätt och tät.

Påsen med spinnakerduken behöver ej stöttas eller bindas upp. Den var så lätt att den kunde fyllas och hållas på plats genom sin uppblåsta form och med ett betydligt svagare övertryck än tidigare. En tyristor kopplades till dammsugaren, så att varvtal och flöde kunde minskas ned. Luftflödet till kyvetten kunde alltså sänkas betydligt utan att påsen tappade formen. Flödet kunde nu hållas på ca  $0,5 \text{ m}^3$  per minut. Eftersom påsen volym är ca  $1 \text{ m}^3$  byts luften i kyvetten mellan varannan och var tredje minut. Se **figur 3**.



**Figur 3** Schematisk bild av mätutrustningen. Mätutrustning står på ett rullbord och två av mätpeglarna på ett stativ. De är tillsammans omslutna av en spinnakerpåse.

## 6. Undersökta mätsituationer och ämnen.

För att testa FTIR-mätsystemet med makrokyvett, har mätningar gjorts i två olika miljöer.



## 6.1 Blandsyra

Försök har gjorts att mäta på de gaser som avges vid neutralisering av använd blandsyra efter ytbehandling (betning) av rostfritt stål. Vid efterbehandling av rostfritt stål används bland annat en blandning av fluorvätesyra, HF, och salpetersyra, HNO<sub>3</sub>, så kallad blandsyra. Vid dumpning av baden leds syran till reningsverk där den neutraliseras med uppslammad kalk i vatten, kalkmjölk. Vid detta moment avgår bl a ammoniak. Flera personer hade upplevt besvär i samband med detta moment.

I en avskild byggnad sker neutralisering av betsyran innan den leds ut i avloppet. Neutraliseringskaret är ca 4x4x4 meter och öppet. Man kan gå på galler ovanför karet och se ned i det. På detta galler placerades mätutrustningen med speglarna på 5 meters avstånd ca 2 meter över kärlets övre kant. Neutralisering styrs av produktionsvolymen av rostfritt stål. Ofta sker neutralisationen ett par gånger per vecka. Den tar då ett par timmar.

Mätning gjordes dels med den öppna kyvetten uppställd på gallret ovanför karet, dels med den beskrivna makro-kyvett då en provtagnings slang leddes ned i karet. Mätningen med den öppna cellen visade vilka halter personalen kunde exponeras för. Mätningen med makro-kyvetten visade halterna direkt över badet. Eftersom dessa halter kunde förväntas vara högre kunde dessa mätningar ge information om vilka ämnen som avgavs, speciellt i de fall halterna var låga och nära mätsystemets detektionsgräns.

## 6.2 Perättiksyra

Under lång tid har försök pågått att finna alternativ till klor vid blekning av pappersmassa. Efterfrågan har ökat på blekkemikalier, som bryts ned snabbt. Därför har man bland annat provat perättiksyra, PAA (peracetic acid), som bryts ned mycket snabbt i vatten. PAA har prövats under längre tid med gott resultat. Bland annat tycks papperet bli starkare än vid blekning med ozon eller väteperoxid, vilka också används som alternativ till klor.

Kunskapen om vilka lufthalter av perättiksyra som kan förekomma i arbetsmiljön är begränsad. Något svenskt hygieniskt nivågränsvärde finns inte idag. Dessutom har det varit svårt att finna goda mätmetoder för låga lufthalter. Vi har dock tidigare funnit att det går bra att mäta PAA med LP-FTIR.

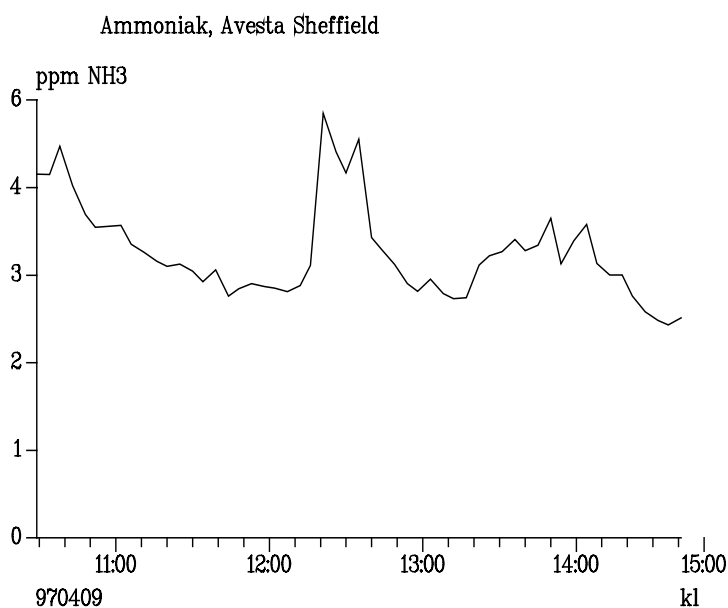
Mätningen har utförts vid olika moment vid tillverkning och hantering av perättiksyra. Vid tillverkningen blandar man ättiksyra och väteperoxid. Reaktionsprodukten koncentreras sedan genom destillation till en halt av ca 37%. Koncentrationen av ättiksyra i denna produkt är mycket liten.

Vid ett par arbetsmoment kunde inte mätsystemet placeras vid önskad mätplats. Det gällde dels vid påfyllning av färdig PAA i tankbil utomhus, dels invid och dels i ett dragskåp på laboratorium. Vid båda dessa tillfällen användes makro-kyvetten med påkopplad slang och fläkt (dammsugare).

## 7. Resultat

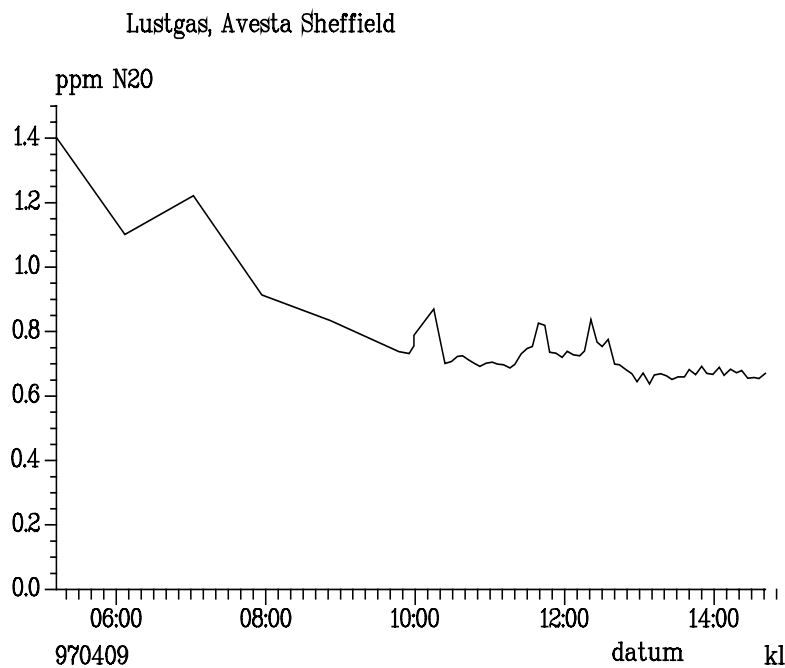
### 7.1 Blandsyra

Det är sedan länge känt att det avgår ammoniak vid neutraliseringsprocessen. Medelvärdet under mätningen var 3,4 ppm ammoniak. (*ppm* anger volymsandelar i luften t ex  $\text{ml/m}^3$ ). Det hygieniska nivågränsvärdet, NGV, för ammoniak är 25 ppm som gäller som genomsnitt för en 8-timmars arbetsdag. **Figur 4** visar hur halten ammoniak



**Figur 4.** Halten ammoniak vid neutralisation av betsyra

Vid närmare analys av spektrogrammen från mätningarna upptäcktes att även lustgas,  $\text{N}_2\text{O}$ , bildas vid neutralisationen. Medelvärdet under mätningen var 0,7 ppm lustgas. Se **figur 5**.

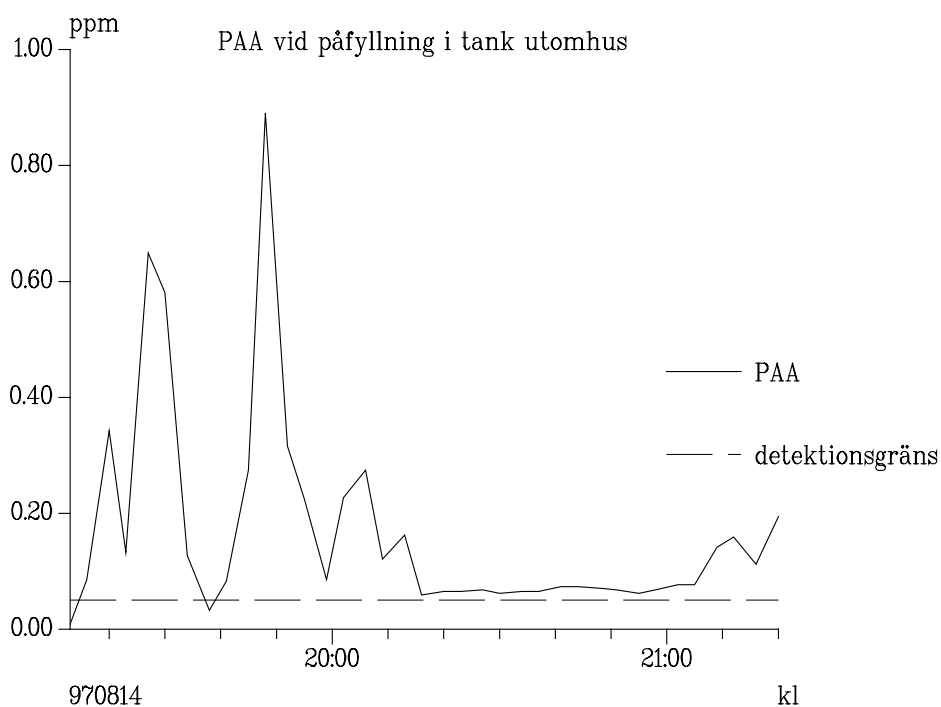


**Figur 5** Lustgashaltens variation med tiden.

Lustgashalten ligger väl under gällande nivågränsvärde, NGV, på 100 ppm. Inga andra ämnen än  $\text{NH}_3$  och  $\text{N}_2\text{O}$  kunde identifieras i FTIR-spektrumet.

## 7.2 Perättiksyra

Vid påfyllning av en transportbehållare till en tankbil med perättiksyra mättes halten vid övre delen där påfyllningen sker utomhus. Från räcket på rampen där påfyllningsslangen kopplas till transportbehållaren, placerades en provtagnings slang av typen dammsugarslang. Den leddes inomhus till makro-kyvetten och mätutrustningen placerad i nivå med övre delen av transportbehållaren. Medelhalten under påfyllningen var 0,17 ppm och den maximala momentana halten var 0,9 ppm. Se **figur 6**.



**Figur 6** PAA:s variation vid påfyllning av transporttank utomhus uppe på tanken där personal kopplar in slangarna på tanken.

Intresse fanns också att mäta vilka halter, som kan förekomma vid arbete på laboratorium. Därför anordnades mätning i ett dragskåp, där provtagningsslangen dels fördes in i ett dragskåp där perättiksyra hanterades, dels placerades i andningszonen på den person som samtidigt arbetade framför detta. Två enstaka mätningar i dragskåpet visade att halten varierade mellan 0,1 respektive 1,0 ppm. Halten perättiksyra i andningszonen låg under detektionsgränsen på 0,05 ppm.

Detta är alltså exempel på där

- den öppna kyvetten på 5 meter inte fått plats (ovanpå transporttanken) ,
- begränsad provvolym (dragskåpet)
- respektive mätning i en punkt (i andningszonen).

## 8. Slutsatser

I vissa tillämpningar har det inte funnits utrymme för en fri mätsträcka på ca 6 meter som krävs för LP-FTIR-systemet. Vi har då lett luft från en viss mätpunkt via en slang och pump till mätsystemet. Spegel och instrument fick omslutas av en påse gjord av spinnakerduk. På så sätt har vi konstruerat en makro-kyvett. Flera svårigheter var uppenbara vid utveckling av den nya makro-kyvetten. Frågor som, hur skall den utformas, i vilket material skall den tillverkas, hur skall den hållas på plats etcetera, har lösts i detta projekt

Den nykonstruerade makro-kyvetten visar sig fungera utmärkt i de applikationer som det var tänkt. Makrokyvetten utgör ett utmärkt komplement till de olika applikationer som tidigare testade och utvecklats, t ex FTIR, FTIR med provväxlare och LP-FTIR.

## 9. Referenser

1. Ancker K, Galle B. Utveckling och test av ett FTIR-mätsystem för arbetsmiljö-mätningar. IVL-publikation B-1125, januari 1994.
2. Mellqvist J, Galle B. "Long Path" FTIR för mätning av diffusa emissioner från petrokemisk industri. IVL-publikation B-1122, februari 1994
3. Xiao H, et al. Analysis of Organic Vapors in the Workplace by Remote Sensing FTIR. *Am Ind Hyg Ass J* 54(9):545-556 (1993).
4. Li-Shi Y et al. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Monitoring Airborne Gases and Vapors of Industrial Hygiene Concern. *Am Ind Hyg Ass J* 50(7):354-359 (1989).
5. Solomon P.R. et al. "Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Open Path Monitoring" in Proceedings of "Optical Remote Sensing Applications to Environmental and Industrial Safety Problems", April 6-8, 1992, Houston, Texas, USA.

## IVL Svenska Miljöinstitutet AB

IVL är ett oberoende och fristående forskningsinstitut som ägs av staten och näringslivet. Vi erbjuder en helhetssyn, objektivitet och tvärvetenskap för sammansatta miljöfrågor och är en trovärdig partner i miljöarbetet.

IVLs mål är att ta fram vetenskapligt baserade beslutsunderlag åt näringsliv och myndigheter i deras arbete för ett bärkraftigt samhälle.

IVLs affärsidé är att genom forskning och uppdrag snabbt förse samhället med ny kunskap i arbetet för en bättre miljö.

### Forsknings- och utvecklingsprojekt publiceras i

IVL Rapport: IVLs publikationsserie (B-serie).

IVL Nyheter: Nyheter om pågående projekt på den nationella och internationella marknaden.

IVL Fakta: Referat av forskningsrapporter och projekt.

IVLs hemsida: [www.ivl.se](http://www.ivl.se)

Forskning och utveckling som publiceras utanför IVLs publikationsserie registreras i IVLs A-serie.

Resultat redovisas även vid seminarier, föreläsningar och konferenser.



#### **IVL Svenska Miljöinstitutet AB**

Box 210 60, SE-100 31 Stockholm  
Hälsingegatan 43, Stockholm  
Tel: +46 8 598 563 00  
Fax: +46 8 598 563 90

#### **IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd**

Box 470 86, SE-402 58 Göteborg  
Dagjämningsgatan 1, Göteborg  
Tel: +46 31 725 62 00  
Fax: +46 31 725 62 90

Aneboda, SE-360 30 Lammhult  
Aneboda, Lammhult  
Tel: +46 472 26 20 75  
Fax: +46 472 26 20 04