



Prøvetakings- og analysemetoder

– beste praksis

(STAMI)

## Forord

Alt er kjemi, og vi er omgitt av kjemikalier. Noen av disse er helsefarlige og kan gi sykdom og skade. Daglig dør det personer i Norge som følge av kjemikalieeksponering. Sykdommen kommer som regel snikende etter mange år og forårsaker mye lidelse. Mye av dette kunne vært unngått. Vi har et felles ansvar for at dette ikke skjer.

Prosjektet Kjemisk arbeidsmiljø i olje- og gassindustrien ble opprettet i 2007 for å gi et helhetlig bilde av den nåværende og tidligere eksponeringssituasjonen, beskrive og sette kunnskapshull og bidra til at næringen blir bedre til å håndtere risiko rundt kjemikalier i arbeidsmiljøet.

Arbeidet har skjedd i et samarbeid mellom Oljeindustriens landsforening, Norsk Industri, Rederiforbundet, Landsorganisasjonen i Norge (LO), Lederne og SAFE. Petroleumstilsynet og Arbeidstilsynet har deltatt som observatører.

Prosjektets hovedfokus har vært å samle, skape og spre kunnskap. Mye informasjon har blitt samlet inn og presentert i rapporter og foredrag. Prosjektet har stått bak forsknings- og utviklingsarbeid, og det er blitt arrangert mange aktiviteter for å øke kunnskapsnivået i bransjen. Mye av denne informasjonen er tilgjengelig på [www.olf.no](http://www.olf.no)

Prosjektarbeidet har resultert i flere rapporter. Disse rapportene står selvsagt for forfatters regning, men er blitt til i nær tilknytning til kjemikalieprosjektet. Noen rapporter gir et bredt oversyn, andre er smalere og kanskje spissere. Det betyr også at målgruppen vil variere fra rapport til rapport.

Denne rapporten er en del av denne porteføljen av rapporter, som er gitt ut i tilknytning til kjemikalieprosjektet.

Vi som har arbeidet med prosjektet, har et ønske om at kunnskapen vi har opparbeidet oss tas i bruk, ikke bare i den norske petroleumsindustrien, men alle steder der kjemikalier blir benyttet.

*Jakob Nærheim*  
Prosjektleder kjemikalieprosjektet



# Prøvetakings- og analysemetoder – Beste praksis

STAMI-rapport Nr. 2 Årgang 12 (2011)

ISSN nr. 1502-0932



Statens  
arbeidsmiljøinstitutt



## Prøvetakings- og analysemetoder - Beste praksis

### *Et delprosjekt i prosjektet "Eksposering for kjemikalier i olje- og gassindustrien – Dagens eksponeringsbilde"*

**Forfattere:** Syvert Thorud, Berit Bakke, Merete Hersson, Hanne Line Daae, Kasper F. Solbu, Helge Johnsen, Nils Petter Skaugset, Torill Woldbæk, Kristin Halgard, Kari K. Heldal, Asbjørn Skogstad, Yngvar Thomassen, Wijnand Eduard, Dag Ellingsen

**Prosjektleder:** Berit Bakke

**Dato:** 11.01.2011

**Serie:** STAMI-rapport Årg. 12, nr. 2 (2011)      **ISSN:** 1502-0932

---

#### **Sammendrag:**

Formålet med denne rapporten er å beskrive prøvetakings- og analysemetoder som kan anvendes for å kvantifisere eksponering for de mest aktuelle kjemikaliene i olje- og gassindustrien. Metoder for å bestemme eksponeringsnivå omfatter luftmålinger, målinger av hudeksponering og bestemmelse av biomarkører. I rapporten gis det også et kort innblikk i prøvetakingsstrategi. Krav til dokumentasjon av eksponeringsmålinger er beskrevet.

#### **Stikkord:**

Olje- og gassindustrien  
Kjemisk eksponering  
Prøvetakingsmetoder  
Analysemetoder

#### **Key Words:**

Oil- and gas industry  
Chemical exposure  
Sampling methods  
Analytical methods

## Innhold

Forkortelser .....	VI
1. Bakgrunn .....	1
2. Innledning.....	1
2.1. Kartlegging og vurdering av eksponering.....	1
2.2. Administrative normer/grenseverdier .....	2
3. Prøvetakingsmetoder .....	3
3.1. Bakgrunn støv og aerosolfraksjoner.....	3
3.2. Prøvetakere for aerosoler .....	6
3.2.1. Prøvetakere for totalstøv .....	6
3.2.2. Prøvetakere for inhalerbar aerosolfraksjon .....	7
3.2.3. Prøvetakere for respirabel og torakal aerosolfraksjon .....	7
3.2.4. Prøvetaking av aerosoler – noen eksempler.....	7
3.3. Prøvetakere for uorganiske gasser.....	7
3.3.1. Fargeindikatorrør .....	7
3.3.2. Impregnerte filtre/adsorbentør/dosimetre.....	8
3.4. Prøvetakere for organiske forbindelser .....	8
3.4.1. Flyktige organiske forbindelser (VOC)/ løsemidler .....	8
3.4.2. Organiske forbindelser som foreligger som en kombinasjon av aerosol og damp.....	12
3.4.3. Reaktive organiske forbindelser .....	12
4. Analysemetoder .....	13
4.1. Aerosoler .....	13
4.2. Fiberbestemmelse .....	14
4.3. Uorganiske gasser.....	14
4.4. Flyktige organiske forbindelser oppsamlet på adsorbent.....	14
4.5. Oljetåke/oljedamp.....	15
4.6. Glykoler .....	16
4.7. Organofosfater .....	16
4.8. Polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) .....	16
4.9. Reaktive organiske forbindelser .....	16
4.10. Endotoksiner .....	16
5. Kvalitetssikring.....	16
6. Direktevisende instrumenter .....	17

7. Hudeksponering .....	18
8. Biologisk monitorering .....	19
9. Noen anbefalinger .....	20
9.1 Personlige luftprøver .....	20
9.2. Oppbevaring og forsendelse av prøver .....	22
10. Krav til dokumentasjon av eksponeringsmålinger og –vurderinger .....	22
11. Referanser .....	24
APPENDIKS.....	26
Vedlegg 1: Oljetåke og oljedamp .....	26
Vedlegg 2: Direktevisende instrumenter .....	36
Vedlegg 3: Hudeksponering .....	42
Vedlegg 4: Oversikt over prøvetakings- og analysemetoder .....	49
Vedlegg 5: Arbeidstilsynets Orientering, best. nr. 450 (utdrag) .....	59
Vedlegg 6: "Bedre kunnskap om kjemisk eksponering i arbeidslivet" .....	60
Vedlegg 7: Utfyllende liste over bransjespesifikk informasjon .....	62

## Forkortelser

AAS	Atomabsorpsjonsspektroskopi
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
AD	Arbeidsdepartementet
AES	Alkali Earth Silicates (Jordalkalisilikater)
AIHA	American Industrial Hygiene Association (USA)
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Automatic Thermodesorption (Automatisk termodesorpsjon)
ATEX	ATmospheres EXploibles (ATEX-approved: Godkjent for bruk i eksplosjonsfarlig atmosfære)
AT	Arbeidstilsynet
BTEX	Benzen, Toluen, Etylbenzen, Xylen
CEN	Comité Européen de Normalisation (Den europeiske standardiseringsorganisasjon)
CMS	Carbon Molecular Sieve (Karbon molekylsikt) Chip Measurement System (Chip målesystem fra Dräger)
DBA	Dibutylamin
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DMF	N,N-Dimetylformamid
DNPH	2,4-Dinitrofenylhydrazin
DOP	Dioktylfталat
ECD	Electron Capture Detector (Elektroninngfangingsdetektor)
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectrometry (Energidispersiv røntgenspektrometri)
EI-MS	Electron Impact Mass Spectrometry (Elektronstøt massespektrometri)
ELCD	Electrochemical detector (Elektrokjemisk detektor)
ESI	Electrospray Ionization (Elektrospray ionisering)
FID	Flame Ionisation Detector (Flammeionisasjonsdetektor)
FLD	Fluorescence Detector (Fluorescensdetektor)
FoU	Forskning og Utredning
FPD	Flame Photometric Detector (Flammefotometrisk detektor)
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier transform infrarød Spektroskopi)
GC	Gas Chromatography (Gasskromatografi)
GFF	Glassfiberfilter
GSP	Gesamtstaubprobenahme sampler (Tyskland) (Kassett for inhalerbar fraksjon)
HDI	Heksametylendiisocyanat
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Væskeskromatografi)
HS	Head space
HSE	Health & Safety Executive (UK)
HSL	Health & Safety Laboratory (UK)
IC	Ion Chromatography (Ionekromatografi)
ICP-OES	Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Induktivt koplet plasma optisk emisjonsspektrometri)
IOM	Institute of Occupational Medicine (Edinburgh, Scotland, UK)
IPDI	Isoforondiisocyanat
IR	Infrared Spectroscopy (Infrarød spektroskopi)
IR-PAS	Infrared Photoacoustic Spectroscopy (Infrarød fotoakustisk spektroskopi)



ISO	International Organization for Standardization (Den internasjonale standardiseringsorganisasjon)
KOLS	Kronisk Obstruktiv Lungesykdom
LAL	Limulus amoebocyte lysat test
LC-MS	Liquid Chromatography Mass Spectrometry (Væskeskromatografi massespektrometri)
MCE	Mixed cellulose ester
MDI	Difenylmetandiisocyanat
MMVF	Man Made Vitreous Fibers (Syntetiske mineralfibre)
2-MP	2-Metoksyfenylpiperazin
MS	Mass Spectrometry (Massespektrometri)
MSD	Mass Selective Detector (Masseselektiv detektor)
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health (USA)
NPD	Nitrogen Phosphorous Detector (Nitrogen-fosfor detektor)
OLF	Oljeindustriens Landsforening
OLS	Obstruktiv Lungesykdom
OSHA	Occupational Safety & Health Administration (USA)
OVB	Organic Vapour Badge
OVM	Organic Vapour Monitor
OVS	OSHA Versatile Sampler
PAH	Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Polycykliske aromatiske hydrokarboner)
PAT	Proficiency Analytical Testing Programs
PE	Perkin Elmer
PID	Photo Ionization Detector (Fotoionisasjonsdetektor)
2-PP	2-Pyridylpiperazin
PTFE	Polytetrafluoretylen (Teflon)
Ptil	Petroleumstilsynet
PTR-MS	Proton Transfer Mass Spectrometry (Protonoverføring massespektrometri)
PVC	Polyvinylchloride (Polyvinylklorid)
SEM	Scanning elektronmikroskopi
SIM	Selecting Ion Monitoring
STAMI	Statens arbeidsmiljøinstitutt
STHF	Sykehuset Telemark Helseforetak
TCD	Thermal Conductivity Detector (Termisk ledningsevnedetektor)
TD	Thermodesorption (Thermodesorpsjon, varmedesorpsjon)
TDI	Toluendiisocyanat
TEM	Transmisjon elektronmikroskopi
TVOC	Total Volatile Organic Compounds (Totalmengde flyktige organiske forbindelser)
UV	Ultrafiolett
VOC	Volatile Organic Compounds (Flyktige organiske forbindelser)
WASP	Workplace Analysis Scheme for Proficiency Testing
WHO	World Health Organization (Verdens Helseorganisasjon)
XRD	X-ray diffraction (Røntgendiffraksjon)

# 1. Bakgrunn

Formålet med denne rapporten er å beskrive prøvetakings- og analysemetoder som kan anvendes for å estimere eksponering ved opptak gjennom lunger (lufteksponering), hud (hudeksponering), samt metoder som tar hensyn til alle opptaksveier (biomonitorering). De fleste typer prøvetakingsutstyr og direktevisende instrumenter som nevnes i rapporten er mer omfattende beskrevet av American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) (*ACGIH 2001*). I rapporten gis det også et kort innblikk i prøvetakingsstrategi, men for mer detaljer om dette, samt vurdering av analysesvar henvises det til Arbeidstilsynets (AT's) orientering best. nr. 450 "Kartlegging og vurdering av eksponering for kjemiske og biologiske forurensninger i arbeidsatmosfæren" (AT, best. nr. 450). I appendiks er det vedlagt dybdeinformasjon om enkelte temaer.

## 2. Innledning

### 2.1. Kartlegging og vurdering av eksponering

Det er utarbeidet en standard, NS-EN 689 "Veiledning for vurdering av eksponering for kjemiske stoffer ved innånding og målestrategi for sammenligning med grenseverdier", som skisserer strategier for kartlegging og vurdering av eksponering for forurensninger i arbeidsatmosfæren. Den amerikanske yrkeshygienikerforeningen har utgitt en bok som også gir veiledning i kartleggings- og vurderingsprosessen (*AIHA 2006*). I AT's orientering best. nr. 450 "Kartlegging og vurdering av eksponering for kjemiske og biologiske forurensninger i arbeidsatmosfæren" er det gitt en mer detaljert veiledning i kartleggings- og vurderingsprosessen. Strukturen i kartleggingsstrategien er at informasjon samles inn og vurderes og deretter trekkes en av følgende konklusjoner:

- Eksponering er så lav at kartleggingen kan avsluttes og rapporteres
- Eksponering er så høy at tiltak må gjennomføres og følges opp med ny kartlegging
- Mer informasjon om eksponeringsnivå er nødvendig. Fortsett til neste trinn i kartleggingsprosessen.

Kartleggings- og vurderingsprosessen består av fire trinn og for hvert trinn øker kravet til dokumentasjon:

1. Innledende vurdering
2. Forundersøkelse
3. Detaljert undersøkelse
4. Periodiske målinger

En karakterisering av eksponeringen bør gi et bilde av hvilke komponenter som er til stede i arbeidsmiljøet (kvalitativ bestemmelse) og i hvilke konsentrasjoner de foreligger (kvantitativ bestemmelse). Metoder for å bestemme eksponeringsnivå omfatter følgende typer målinger:

- Luftmålinger, som vil gi et mål for eksponering via innånding
- Målinger av hudeksponering/huddeponering som vil gi et mål for opptak via hud
- Bestemmelse av biomarkører, som vil gi et mål for total intern dose uavhengig av eksponeringsvei

Hvis eksponering som følge av innånding skal kartlegges, vil personlige prøver i pustesonen være mest representative for den eksponering man utsettes for. Skal man derimot bestemme total

eksponering, dvs. eksponering via alle eksponeringsveier, vil biologiske eksponeringsindikatorer gi et bedre mål for den totale eksponeringen. Dersom man skal bestemme personlig eksponering for arbeidstakere som benytter åndedrettsvern skal prøvetakingsutstyret plasseres under verneutstyret. I praksis er dette ofte svært vanskelig på grunn av manglende plass. Målinger utenfor verneutstyret kan imidlertid gi informasjon om mulig eksponering dersom verneutstyret ikke fungerer og gi informasjon om bruk av verneutstyr er nødvendig. Ved korttidsmålinger kan prøvetakingsutstyret holdes av en annen person i arbeidstakers pusteseone for å få et mål for personlig eksponering.

Stasjonære prøver vil vanligvis underestimere arbeidstakerens personlige eksponering fordi mange aktiviteter som medfører eksponering ikke blir tatt hensyn til når prøvetakeren plasseres stasjonært i arbeidsmiljøet. I de tilfellene hvor forurensningen er homogent fordelt uten spesielle kilder, vil stasjonære målinger kunne gi et tilfredsstillende estimat av luftkonsentrasjonen i lokalet. Stasjonære prøver egner seg til overvåking av bakgrunnsnivå, til lekkasjesøking og til vurdering av tiltak. Dersom prøvesvarene skal sammenliknes mot administrative normer (AT, best. nr. 361), må prøvene være tatt som personlige prøver.

## 2.2. Administrative normer/grenseverdier

Før eksponering for en forurensning måles er det viktig å ha tenkt igjennom følgende spørsmål:

- *Hva er høyt?*
- *Hva er lavt?*
- *eller Hva kan måleresultater sammenlignes med*

I Norge har Arbeidstilsynet fastsatt administrative normer (ADN) for forurensninger i arbeidsluft (AT, best. nr. 361). Normene brukes i vurdering av om det foreligger helsefarlige forhold på arbeidsplasser der luften er forurenset av kjemiske stoffer. Vanligvis angir normene høyest akseptable gjennomsnittskonsentrasjon over et 8-timers skift. Disse normene er satt ut fra tekniske muligheter, økonomiske hensyn og medisinske vurderinger. De må derfor *ikke* oppfattes som skarpe grenser mellom ufarlige og farlige konsentrasjoner. Slike skarpe grenser finnes ikke, noe som bl.a. skyldes biologiske forskjeller mellom individer. I tilfeller der flere forskjellige forurensninger virker samtidig, eksponeringstiden er lengre enn 8 timer eller det forekommer hardt fysisk arbeid samtidig med luftforurensningen, bør miljøet vurderes strengere enn det normene angir. Normene er anbefalinger og blir først juridisk bindende etter konkrete pålegg eller forskrifter fra Arbeidstilsynet.

AT's administrative normer omfatter ikke korttidsverdier (15 min. verdier (STEL-verdier)), men som en tommelfingerregel for hvor store overskridelser som kan aksepteres i perioder på inntil 15 min. legger AT følgende overskridelsesfaktorer til grunn (det forutsettes at gjennomsnittskonsentrasjonen for 8 timers skiftet holdes under normen):

Område for norm	Kan overskrides med	Overskridelsesfaktor
Normer mindre eller lik 1	200 % av norm	3
Normer over 1 til og med 10	100 % av norm	2
Normer over 10 til og med 100	50 % av norm	1,5
Normer over 100 til og med 1000	25 % av norm	1,25

For en del stoffer med fare for akutt forgiftning eller med sterk irriterende virkning er det angitt en maksimalkonsentrasjon som ikke må overskrides, en takverdi. Normer for stoffer av denne kategori er merket med T.

Når flere forskjellige stoffer forekommer i blanding, kan de ha en større virkning enn "summen" av virkningene de har hver for seg (synergistisk effekt) eller en tilsvarende mindre virkning (antagonistisk effekt). I de tilfeller hvor det ikke foreligger en slik forsterkende eller svekkende virkning, kan den sammenlagte virkningen av flere stoffer vurderes ut fra summasjonsformelen. Dette gjelder bare stoffer som har en lik virkning på organismen (additiv effekt).

$$\text{Summasjonsformelen: } \Sigma C/N = C_1/N_1 + C_2/N_2 + \dots + C_n/N_n$$

$C_1$  angir målt konsentrasjon av stoff nr. 1 og  $N_1$  angir administrativ norm for stoff 1 osv. Summen av disse leddene må være mindre enn 1 for å overholde normen for blandingen. Summasjonsformelen er mye brukt i forbindelse med løsemiddelblandinger.

Ved vurdering av eksponering over 12 timers skift har PTL i Aktivitetsforskriften §34 (veiledningen) følgende tillegg til administrative normer: For å korrigere normen for en arbeidsperiode på 12 timer, bør det brukes en sikkerhetsfaktor på 0,6. Dvs. 12 timers norm = 0,6 · 8 timers norm. (<http://www.ptil.no/aktivitetsforskriften/category383.html>).

Stoffer uten ADN er en spesiell utfordring fordi Arbeidstilsynet kan forlange at eksponeringen for slike stoffer holdes under kontroll. Dette kan gjøres ved at bedriften fastsetter bedriftsinterne kriterier og benytter disse i kartlegginger. Grunnlaget for slike kriterier kan være normer eller grenseverdier fra andre land, kriteriedokumenter og toksikologiske data for det aktuelle stoffet eller for stoffer med lignende kjemiske egenskaper. For stoffer hvor man ikke har tilstrekkelig kunnskap om helsefaren, bør det gjennomføres arbeidsmiljøtiltak som *reduserer* eller *utelukker* eksponering, jf. arbeidsmiljøloven § 4-4 (1) og § 4-5.

Arbeidstilsynets internettsider gir informasjon om grunnlaget for fastsettelse av administrative normer (<http://www.arbeidstilsynet.no/veiledning.html?tid=226391>).

#### **IDLH-verdier**

IDLH-verdier (Immediately Dangerous to Life or Health) kan benyttes for vurdering av akutt helsefare ved kortvarig høy eksponering. NIOSH definerer IDLH-verdier på følgende måte: IDLH-verdien er den luftkonsentrasjonen av en forurensning som utgjør en fare for tap av liv, eller umiddelbar eller forsinket permanente adverse helseeffekter eller hindrer rømning fra en slik atmosfære (<http://www.cdc.gov/niosh/idlh/idlgintr.html>). NIOSH har etablert IDLH-verdier for en lang rekke forbindelser (<http://www.cdc.gov/niosh/idlh/intridl4.html>). Opprinnelig ble disse verdiene etablert for å angi ved hvilke konsentrasjoner bruk av verneutstyr var nødvendig.

Ved opphold i soner hvor det kan oppstå IDLH-nivåer er det nødvendig med maksimal beskyttelse (friskluftsutstyr med overtrykk).

### **3. Prøvetakingsmetoder**

#### **3.1. Bakgrunn støv og aerosolfraksjoner**

En aerosol er definert som et hvilket som helst disperst system av væske- eller fast fase partikler i en gass (Vincent 2007), med andre ord alle partikler, i væske eller fast form, som eksisterer i luft (eller i en annen gassblanding). Eksempler på naturlig dannede aerosoler er f. eks. snøstorm, skyene etter et vulkansk utbrudd, tåke og vanlige skyer. Sopp, virus og bakterier i luft blir også regnet som naturlig genererte aerosoler, mens lufta i f. eks. shakerrommet vil være en menneskeskapt aerosol.

Det som blir kalt støv er egentlig definert som en aerosol av bare faste partikler som ved mekanisk nedbrytning har fått en partikkelstørrelse fra sub- $\mu\text{m}$  til  $100 \mu\text{m}$  (Nieboer et al. 2005). Partikler i væskefase inngår ikke i det vi vanligvis kaller støv til forskjell fra en aerosol som kan inneholde både faste partikler og partikler i væskeform.

Totalstøv er et begrep som er innarbeidet i sammenheng med arbeidsmiljømålinger, og for mange er det den fraksjonen som måles med en såkalt totalstøvkasset. Flere typer prøvetakere har vært konstruert for å samle opp totalstøv, og noen av dem er fremdeles i utstrakt bruk. Det har i ettertid vist seg at oppsamlingskarakteristikken til de forskjellige prøvetakerne varierer mye, noe som kan føre til ulike resultater av målinger utført i samme atmosfære. Den såkalte totalstøvkassetten er tradisjonelt blitt brukt ved de fleste eksponeringsmålinger i Norge, også i oljeindustrien. I dag er fortsatt mange norske administrative normer basert på bruk av "totalstøvkassetten".

### **Helserelaterte aerosolfraksjoner**

I starten av 1970-årene begynte man å undersøke penetrasjonseffektiviteten av partikler gjennom nese og munn. Ut fra eksperimenter ble det funnet at inhalasjonseffektiviteten til en partikkel kunne forklares ut fra den aerodynamiske diameteren ( $d_{ae}$ ) til den individuelle partikkelen. Disse arbeidene kulminerte i midten av 1990-tallet med en internasjonal enighet om et sett harmoniserte anbefalinger som involverte International Organization for Standardization (ISO), Comité Européen de Normalisation (CEN) og American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Disse organisasjonene identifiserte tre kurver som representerer helserelevante aerosolfraksjoner; hver av kurvene definerer hvilke krav som skal stilles til oppsamlingseffektiviteten til en luftprøvetaker som funksjon av aerodynamisk diameter. Disse tre fraksjonene er alle identifiserte med bakgrunn i aerosolfysikk og lungefysiologi. Fig. 1 viser oppsamlingseffektiviteten i prosent for de ulike helserelevante aerosolfraksjonene. I fig. 2 er det gitt en skisse over hvor i luftveiene man får avsatt de ulike aerosolfraksjonene.

### **Inhalerbar aerosolfraksjon ( $f_{inh}$ )**

Inhalerbar aerosolfraksjon er den fraksjonen/delen av den totale mengden partikler i lufta (både faste og væske-partikler) som kommer inn i kroppen gjennom nese og/eller munn ved pusting. Den aerodynamiske diameteren er mindre eller lik  $100 \mu\text{m}$ . Denne fraksjonen er viktig for helseeffekter i alle steder av respirasjonssystemet, som f.eks. ved rhinitis, kreft i nese og lunge og andre luftveislidelser.

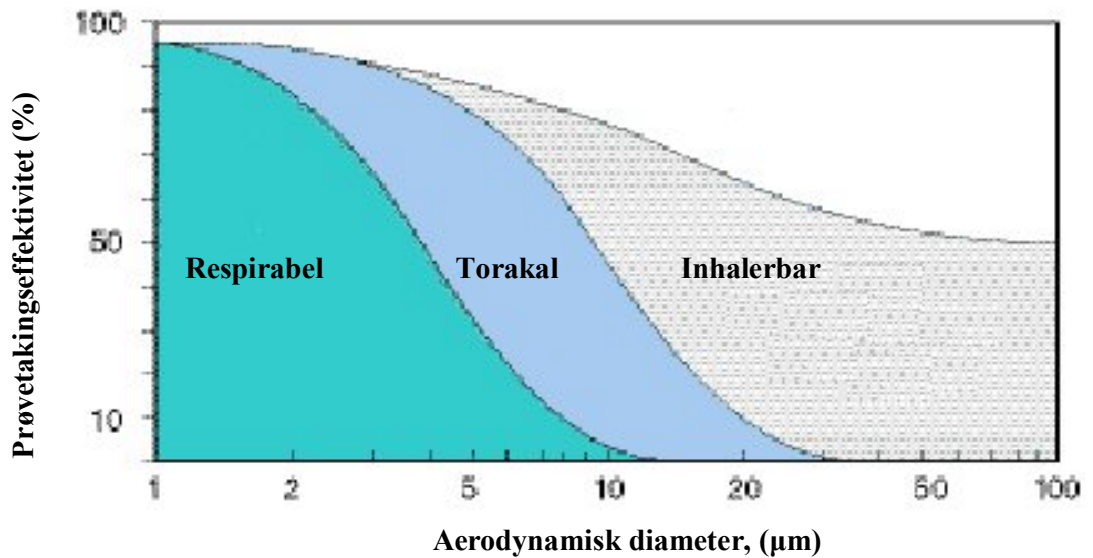
### **Torakal aerosolfraksjon ( $f_{tor}$ )**

Denne fraksjonen inneholder partikler som kan avsettes nedenfor strupehodet (larynx) dvs. at de trenger inn i den trakeobronkiale delen av lungene. Denne fraksjonen er viktig når det gjelder helseeffekter som astma, obstruktive lungesykdommer (OLS og kroniske; KOLS), bronkitt og lungekreft. Partikkelstørrelsen tilsvarer fraksjonen av den inhalerbare aerosolen som har et 50 % "cut-off" ved en aerodynamisk diameter på  $10 \mu\text{m}$  og 1 % "cut-off" ved  $d_{ae} = 28 \mu\text{m}$ .

### **Respirabel aerosolfraksjon ( $f_{res}$ )**

Denne fraksjonen inneholder de partiklene som trenger ned i den alveolære delen av lungene, dvs. til bronkioler og alveolære blærer og kanaler. Fraksjonen er viktig ved f. eks. utvikling av kroniske sykdommer som emfysem og støvlungesykdommer. Partikkelstørrelsen svarer til 50 % "cut-off" ved  $d_{ae} = 4 \mu\text{m}$  og 1 % "cut-off" ved  $d_{ae} = 10 \mu\text{m}$  for inhalerbar aerosol.

Torakal og respirabel aerosolfraksjon er begge underfraksjoner av den inhalerbare fraksjonen.



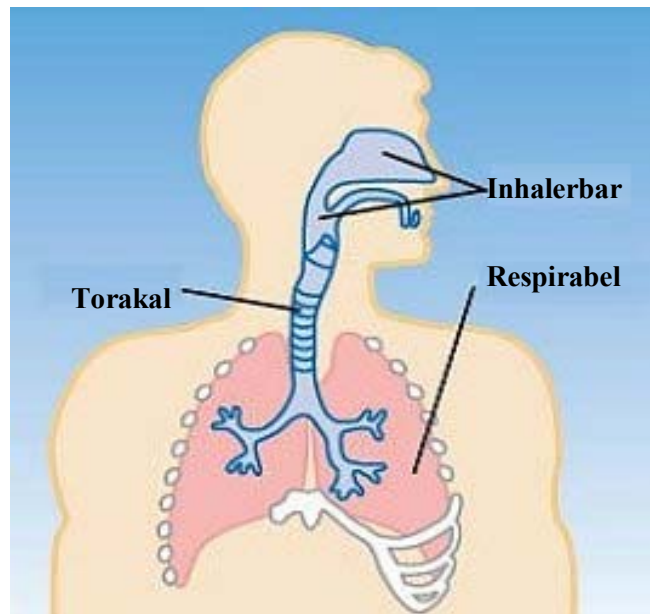
Figur 1. Kurver som viser respirabel- og torakal aerosolfraksjon som funksjon av aerodynamisk diameter, og som underfraksjon av inhalerbar fraksjon, NS-EN 481.

#### **Trakeobronkial aerosolfraksjon**

Denne fraksjonen er differansen mellom torakal og respirabel aerosolfraksjon. Den består av partikler som blir avsatt nedenfor strupehodet, men ikke så langt ned som til den alveolære delen av lungene.

#### **Ekstratorakal aerosolfraksjon**

Denne fraksjonen er differansen mellom inhalerbar og torakal aerosolfraksjon. Dette er fraksjonen med den største partikkelstørrelsen av den inhalerbare aerosolen og den avsettes derfor i de øvre luftveiene (nese/munn).



Figur 2. Skisse over luftveiene med plassering av de ulike helse-relaterte regionene av luftveissystemet.

Med utgangspunkt i disse kriteriene anbefaler AT at man må ta hensyn til disse fraksjonene med tanke på vurdering av helsefare, og velge prøvetakingsutstyr som oppfyller kravene til oppsamlingseffektivitet for de ulike fraksjonene (se best. nr. 450). Det er derfor naturlig og formålstjenelig at man i en kartlegging av eksponeringsforholdene i oljeindustrien fokuserer på alle disse tre helse-relaterte aerosolfraksjonene.

## 3.2. Prøvetakere for aerosoler

### 3.2.1. Prøvetakere for totalstøv

Tradisjonelt har man i Norge bestemt totalstøv ved hjelp av lukket 37 mm Millipore filterkassetter med en prøvetakingshastighet på 2,0 l/min. Filtertype velges ut fra hvilken type aerosol som skal bestemmes. Eksempler på filtertyper som brukes i forbindelse med gravimetrisk bestemmelse er (støvtype er angitt i parentes):

- Celluloseacetat-/mixed celluloseester-filter (steinstøv)
- Polyvinylklorid (PVC)-filter (sveiserøyk)
- Kvarts-filter (dieseleksospartikler)
- Teflon-filter (inneklime)
- Glassfiberfilter (bioaerosoler/endotoksiner)

### 3.2.2. Prøvetakere for inhalerbar aerosolfraksjon

Det finnes noen få prøvetakere som er utviklet for personlig prøvetaking og som bestemmer den inhalerbare aerosolfraksjonen. Aktuelle prøvetakingskassetter er:

- IOM-kassett, prøvetakingshastighet 2,0 l/min
- GSP-kassett, prøvetakingshastighet 3,5 l/min
- PAS 6 kassett, prøvetakingshastighet 2,0 l/min

### 3.2.3. Prøvetakere for respirabel og torakal aerosolfraksjon

Sykloner er en type prøvetaker som baserer seg på å dele aerosolen i forskjellige partikkelstørrelser ved hjelp av sentrifugalkrefter i motsetning til de fleste andre prøvetakere som bruker gravitasjonskreftene. To typer sykloner er mye brukt og er vel dokumentert:

- Syklon for respirabel aerosolfraksjon, prøvetakingshastighet 2,2 l/min (Casella, UK)
- Syklon for torakal aerosolfraksjon, prøvetakingshastighet 1,6 l/min (BGI, USA)

### 3.2.4. Prøvetaking av aerosoler – noen eksempler

#### Sveiserøyk

Sveiserøyk samles vanligvis opp på lukket 25 mm totalstøvkassett med PVC-filter med en pumpeflow på 2,0 l/min.

#### Kvarts

Kvartsholdig støv samles vanligvis opp ved bruk av respirabel syklon med celluloseacetat membranfilter.

#### Dieseleksos-partikler

Dieseleksos-partikler for bestemmelse av elementært karbon samles opp på lukket 37 mm totalstøv-kassett med kvarts-filter og en pumpeflow på 2,0 l/min.

#### Fibre

Asbestfibre, keramiske fibre, AES-fibre, mineralull-fibre samles opp på åpen 25 mm sorte filterkassetter (med ledende midtstykke) med celluloseacetat-filter med rutenettmønster. En pumpeflow på 2,0 l/min er vanlig.

#### Bioaerosoler

Av biologiske faktorer i oljeindustrien er endotoksin den viktigste. Endotoksin samles opp på glassfiberfiltre i PAS-6 kassetter med en pumpeflow på 2,0 l/min.

## 3.3. Prøvetakere for uorganiske gasser

### 3.3.1. Fargeindikatorrør

En enkel og rask metode for å måle uorganiske gasser er å benytte fargeindikatorrør. Fargeindikatorrørene inneholder en adsorbent (et bæremateriale) som er belagt med et stoff-spesifikt reagens som når det reagerer med den aktuelle gassen, fører til en fargeforandring i røret. Lengden av fargesonen kan leses av direkte på en skala på røret. Prøver med indikatorrør tas med spesialtilpassede pumper, ofte manuelle stempelpumper, med et slagvolum på 100 ml. Antall pumpeslag er spesifisert for hver type rør. Prøvetakingstiden med slike rør er fra noen sekunder til få minutter og avlest verdi representerer en korttidsverdi/øyeblikksverdi.



Det finnes også et visst utvalg av fargeindikatorrør tilpasset spesielle batteridrevne pumper samt fargeindikatorrør basert på diffusjon (passive indikatorrør) for bruk til langtidsmålinger.

Det finnes flere leverandører av fargeindikatorrør:

- Dräger
- Gastec
- Kitagawa
- MSA/Auer

En moderne utgave av de tradisjonelle fargeindikatorrørene er Dräger Chip Measurement System (Dräger CMS). Hver chip har 10 kapillærrør fylt med et substans-spesifikt reagens. Chipen plasseres i et spesialtilpasset pumpesystem/analysator hvor prøven suges gjennom kapillærrøret.

Fargeforandringen registreres av en optoelektronisk sensor og vises i et display som konsentrasjon i ppm.

Interferens/kryssfølsomhet er det største problemet ved bruk av fargeindikatorrør, og det er derfor viktig å vite hvilke andre forbindelser som kan være tilstede i arbeidsatmosfæren der prøvene tas.

Fargeindikatorrør finnes også for et utvalg av løsemidler/organiske forbindelser. Interferens vil kunne være et problem, og i sammensatte løsemiddelatmosfærer kan det være vanskelig selektivt å måle ønsket komponent med denne type måleutstyr.

### 3.3.2. Impregnerte filtre/adsorbentør/dosimetre

Mange uorganiske gasser og aerosoler kan samles opp på impregnerte filtre, impregnerte adsorbentør eller dosimetre med impregnerte adsorbenter eller filtre. Prinsippet er basert på en kjemisk reaksjon mellom forurensningen og et kjemisk reagens, som danner en stabil forbindelse. Impregnerte filtre kan pakkes i vanlige luftprøvetakingskassetter. Aktuelle eksempler er:

- Kaliumhydroksid-impregnerte filtre for bestemmelse av hydrogenfluorid (HF), hydrogenklorid (HCl), fosforsyre ( $H_3PO_4$ ), salpetersyre ( $HNO_3$ ) og svovelsyre ( $H_2SO_4$ )
- Natriumjodid-impregnerte filtre for bestemmelse av nitrogendioksid
- Svovelsyre-impregnerte silicagelrør for bestemmelse av ammoniakk

## 3.4. Prøvetakere for organiske forbindelser

### 3.4.1. Flyktige organiske forbindelser (VOC)/ løsemidler

#### Aktiv prøvetaking med adsorbentør

Den mest vanlige prøvetakingsmetoden for flyktige organiske forbindelser (VOC) og løsemidler i luft er oppsamling på faste adsorbenter. Dette skjer enten ved en aktiv oppsamlingsmetode med pumper og adsorbentør eller ved en passiv metode med diffusjonsprøvetakere (dosimetre) med egnet adsorbent.

Ved aktiv prøvetaking blir en kjent mengde luft pumpet gjennom et prøverør fylt med en adsorbent. Det finnes forskjellige typer batteridrevne pumper som kan benyttes både til personlige og stasjonære målinger. For prøvetaking med adsorbentør er pumpeflow i området 20 – 200 ml/min det mest vanlige.

Adsorbentør har varierende kapasitet for ulike komponenter. For å unngå overbelastning av rørene må derfor både prøvetakingstid og oppsamlingshastighet på rørene tilpasses situasjonen. Det er vanlig å benytte en oppsamlingshastighet på 50 ml/min. For kullrør vil i de fleste tilfeller en

prøvetakingstid på 3 - 4 timer, dvs. et luftvolum på 10 - 12 liter, være passe for å unngå overbelastning av rørene.

Det finnes en rekke forskjellige kommersielt tilgjengelige adsorbentør som er egnet for oppsamling av flyktige organiske forbindelser. De viktigste typene av adsorbenter er:

- Kullbaserte adsorbenter
  - Aktivt kull (Anasorb CSC)
  - Syntetisk kull (Anasorb 747)
  - Grafitisert Carbon black (Carbopack, Carbotrap)
  - Carbon molecular sieve (Carboxen, Sphero carb, Anasorb CMS, Carbosieve)
- Silicagel
- Molecular Sieve (Molekylsikt)
- Organiske polymere (Tenax, Chromosorb 106, Anasorb 727, Amberlite XAD-2, -4, -7, Porapak)

De fleste adsorbentør består av en hoveddel og en kontrolldel. Mengden adsorbent i hoveddel og kontrolldel foreligger vanligvis i forholdet 2:1. Hvis det ved analyse av slike rør påvises mer enn 25 % av en komponent i kontrolldelen, er det mulighet for at noe også har passert gjennom røret. Røret anses da som overbelastet, og den målte verdien (sum av hoved- og kontrolldel) må anses som en minimumsverdi.

Den mest brukte aktive metoden for måling av løsemidler/flyktige organiske forbindelser (VOC) i luft er rør med aktivt kull som adsorbent. Kullrørens kapasitet vil variere med hvilken type løsemiddel og/eller hvilken blanding av løsemidler som foreligger. Generelt kan man si at flyktige polare stoffer adsorberes dårligere på kull enn lite flyktige upolare stoffer. For måling av f. eks. etanol og dietyler, anbefales derfor kortere prøvetakingstid og/eller lavere oppsamlingshastighet for å unngå overbelastning av kullrøret. Ulik adsorpsjonsevne kan også forårsake at "tyngre" løsemidler kan forskyve "lettere" løsemidler til kontrolldelen (f. eks. styren/acetone). Svært flyktige løsemidler (f. eks. diklormetan) vil også kunne diffundere internt i røret ved lagring. Oppbevaring/lagring i kjøleskap/fryseboks etter prøvetaking vil i stor grad redusere denne effekten. Ekstremt høy luftfuktighet vil redusere kulletts kapasitet.

Selv om aktivt kull er anvendelig for måling av de fleste vanlig forekommende løsemidler, finnes det noen unntak. F. eks. anbefales det å bruke rør med silicagel som adsorbent for måling av metanol. Silicagel kan også være en egnet adsorbent for måling av ketoner fordi en del ketoner ikke er lagringsstabile på kull. Dette er spesielt tilfelle for cykloheksanon. Generelt sett har silicagel lavere kapasitet for løsemidler enn kullrør, og i noen tilfeller kan det derfor være aktuelt å ta parallelle prøver med silicagel og kull hvis det er mistanke om at det både er ketoner og andre løsemidler til stede i luften.

Adsorbenter beregnet på termodesorpsjon (ATD-rør) benyttes også som oppsamlingsmedium for flyktige organiske forbindelser. ATD-rør kan brukes både som en aktiv og en passiv metode. Den mest brukte adsorbenten er Tenax TA, men Chromosorb 106 og kullbaserte adsorbenter som Carbotrap, Carbopack, Carboxen og Sphero carb brukes også. Tenax TA er best egnet til å samle opp forbindelser med kokepunkt i området 60-250 °C. Ønsker man å måle VOC-forbindelser over et bredere flyktighetsområde, er det ofte nødvendig med flere adsorbenter av ulik styrke, enten i samme ATD-rør eller med flere rør koblet i serie.

Valg av adsorbent (type, produsent) må også være tilpasset den analysemetoden som skal benyttes. Adsorbentør for termisk desorpsjon er tilpasset den enkelte termodesorpsjonsinjektor og må derfor bestilles fra analyselaboratoriet.

ATD-metoden som aktiv metode brukes mye til VOC-screening, f. eks. til bestemmelse av total VOC (TVOC) i innemiljøer uten spesielle forurensningskilder. Prøvetakingsbetingelsene bør avpasses i hvert enkelt tilfelle, avhengig av løsemiddeltype(r) og antatt konsentrasjonsnivå, men en prøvetakingshastighet på 50 ml/min er vanlig, og et totalt luftvolum på maksimalt 6 liter (2 timers prøvetid) er tilstrekkelig i innemiljøssammenheng. ATD-metoden har bedre følsomhet enn tradisjonelle væskedesorpsjonsmetoder (se kap. 4.4.) og vil som aktiv metode derfor ha en fordel ved kartlegging av eksponering ved meget kortvarige arbeidsoperasjoner, spesielt for forbindelser med meget lav norm, som f. eks. benzen.

#### **Passiv prøvetaking/diffusjonsprøvetaking med dosimetre.**

Ved passiv prøvetaking – prøvetaking uten pumpe – foregår oppsamling av komponentene i luften ved diffusjon inn på en adsorbent. Prøvetakerne kalles derfor diffusjonsprøvetakere eller dosimetre. Mengden gass som adsorberes pr. tidsenhet bestemmes av prøvetakerens geometri, gassens diffusjonskoeffisient og konsentrasjonen i luften og bygger på Ficks lov

$$N = -D \cdot A \cdot dc/dx \quad (1)$$

hvor:  $N$  = diffusjonshastigheten  
 $D$  = diffusjonskoeffisienten  
 $A$  = diffusjonskammerets areal  
 $dc/dx$  = konsentrasjonsgradient

Integrasjon av Ficks lov (1) over en gitt diffusjonslengde  $L$  gir:

$$N = D \cdot A \cdot (C_m - C_a) / L \quad (2)$$

hvor:  $C_m$  = konsentrasjon v/membran,  
 $C_a$  = konsentrasjon v/adsorbent

For effektive adsorbenter settes  $C_a = 0$  og dessuten antar man at  $C_m = C_0$ , hvilket gir:

$$N = D \cdot A \cdot C_0 / L \quad (3)$$

hvor:  $C_0$  = luftkonsentrasjon

Oppsamlet mengde  $m$  i tidsrommet  $t$  blir da:

$$m = N \cdot t = D \cdot A \cdot C_0 \cdot t / L \quad (4)$$

Mengden  $m$  bestemmes i GC-analysen, og følgelig kan luftkonsentrasjonen  $C_0$  beregnes. Faktoren  $D \cdot A / L$  uttrykker dosimetrets oppsamlingshastighet. Diffusjonskoeffisienten  $D$  er spesifikk for hvert enkelt stoff og kan bestemmes eksperimentelt eller estimeres teoretisk med ulike metoder (Hirschfelder-metoden (*Hirschfelder et al. 1948*), FSG-metoden (*Fuller et al. 1966*)). Diffusjonskoeffisienten er trykk- og temperaturavhengig (ca. 0,14 % forandring pr. mm Hg og ca. 0,5 % forandring pr. °K).

Det finnes flere forskjellige dosimetre for måling av organiske løsemidler på markedet, med forskjellig fysisk utforming og følgelig forskjellig oppsamlingshastighet (sampling rate). Grovt sett kan dosimetre inndeles i to hovedgrupper, badge-typen og rør-typen, hvorav badge-typen har høyere oppsamlingshastighet.

Eksempler på badge-typen:

- 3M OVM 3500 og 3M OVM 3520 oppsamlingshastighet 20 – 40 ml/min
- SKC OVB 575 oppsamlingshastighet 10 – 20 ml/min
- Radiello 3310 oppsamlingshastighet 40 – 100 ml/min

Eksempler på rør-typen:

- Dräger ORSA 5 (Dräger Biocheck Solvents) oppsamlingshastighet 4 – 10 ml/min
- Perkin Elmer diffusjonsrør (ATD-rør) oppsamlingshastighet 0,2 – 0,6 ml/min

Ved passiv prøvetaking settes en diffusjonshette på ATD-rørets prøvetakingsende, mens den andre enden av røret forsegles med en "Swagelok end-cap". Passiv prøvetaking kan benyttes ved gjennomsnittsmålinger over skiftet i arbeidsmiljøer med forventet eksponering og over lengre måleperioder (3 dager til 4 uker) ved målinger i uteluft eller inneklime hvor det ikke er noen spesielle forurensningskilder. I en arbeidsatmosfære hvor forurensningene er kjent, f. eks. ved måling av BTEX (benzen, toluen, etylbenzen og xylene) vil passiv prøvetaking med ATD-rør kunne være et alternativ til tradisjonelle kullrør eller dosimetre.

Den store variasjonen i oppsamlingshastighet for ulike dosimetre betyr at de dosimetre som har lavest oppsamlingshastighet ikke alltid egner seg for korttidsmålinger fordi deteksjongrensen blir for høy. Dette vil være spesielt kritisk for løsemidler med veldig lav norm, som f. eks. benzen hvor administrativ norm er 1 ppm. Unntaket vil være Perkin Elmer diffusjonsrør som analyseres ved hjelp av termodesorpsjon. Eksempler på deteksjongrenser for benzen for ulike dosimetre samt aktive metoder (15 min. prøvetakingstid) er vist i tabellen nedenfor.

Tabell 1. Deteksjongrenser for benzen med ulike løsemiddelprøvetakere ved 15 min. prøvetakingstid

Prøvetaker	Prøvetakingshastighet for benzen (ml/min)	Desorpsjonsbetingelser/ analysemetode	Deteksjongrense (ppm)
<b>Aktive metoder:</b>			
ATD-rør	50	ATD-GC-MS	0,0013
Kullrør	50	1,5 ml <sup>1</sup> , GC-FID m/split	0,27
<b>Passive metoder:</b>			
PE ATD-rør	0,5 <sup>2</sup>	ATD-GC-MS	0,13
Radiello 3310	80	3,0 ml <sup>1</sup> , GC-FID m/split	0,34
3M OVM 3500	35,5	3,0 ml <sup>1</sup> , GC-FID m/split	0,77
SKC OVB 575	16,0	3,0 ml <sup>1</sup> , GC-FID m/split	1,7
Dräger Orsa 5	6,44	3,0 ml <sup>1</sup> , GC-FID m/split	4,2

<sup>1</sup> Desorpsjonsvolum i ml

<sup>2</sup> Oppsamlingshastighet er avhengig av type adsorbent

Denne tabellen indikerer at dersom prøvetakingstiden er vesentlig lavere enn 15 min, vil ATD-rør (aktiv metode) være den eneste metoden som er tilstrekkelig følsom for å kunne måle benzenkonsentrasjoner på 1/10 av norm (administrativ norm er 1 ppm).

Dosimetre egner seg dessuten best for personlige målinger fordi enkelte dosimetre er avhengige av en gitt minste lufthastighet forbi overflaten, f. eks. ved at personen som bærer dosimeteret på seg er i bevegelse.

Fordelene ved å bruke passive prøvetakere i forhold til aktiv prøvetaking ved personlige målinger er bl.a. at prøvetakingen er enklere fordi det ikke er behov for pumper. Prøvetakingen er dermed

mindre til hinder for personen det måles på, og det er enkelt å måle på mange personer samtidig. Noen dosimetre, spesielt badge-typen, har den ulempen at de er mer utsatt for sprut. Dosimetrene desorberes og analyseres på tilsvarende måte som adsorbenttrørene fra aktiv prøvetaking (se pkt. 4.4).

### 3.4.2. Organiske forbindelser som foreligger som en kombinasjon av aerosol og damp

For organiske forbindelser som forekommer både som aerosol og damp er det nødvendig med et såkalt "sampling train", et system som kan samle opp både aerosol og damp av de aktuelle forbindelsene. Mest brukt i slike sammenhenger er en kombinasjon av en filterkassett i serie med en adsorbent. Adsorbenten kan være pakket i filterkassetten bak filtret eller som adsorbenttrør i serie bak kassetten. Slike oppsett benyttes bl.a. til prøvetaking av oljetåke/oljedamp, glykoler, organofosfater og polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH).

#### Oljetåke/oljedamp

Oljetåke er oljedråper i luft. Om oljen foreligger som dråper eller damp i luften bestemmes av oljens flyktighet, temperaturen i oljen og omgivelsene og muligheten for mekanisk dråpedannelse. Luften kan inneholde oljedamp uten dråper, og for mindre flyktige oljer kan luften inneholde dråper uten målbare mengder damp. En detaljert beskrivelse av problemstillinger knyttet til prøvetaking av oljetåke og oljedamp ligger vedlagt i vedlegg 1.

Til oppsamling av oljetåke/oljedamp benyttes en 37 mm totalstøvkassett med glassfiberfilter + celluloseacetat-filter med et kullrør koplet i serie bak. Pumpehastighet på ca. 1,4 l/min og prøvetakingstid på ca. 2 timer anbefales. På grunn av avdamping fra filtret og inn i røret under prøvetakingen vil metoden til en viss grad kunne underestimere aerosolfasen og overestimere dampfasen. Flyktigheten av oljen vil være avgjørende for hvor stor denne effekten er. For oljer med kokepunkt over ca. 300 °C vil avdampingen fra filtret være liten.

#### Glykoler

Med glykoler menes her etylenglykol (monoetylglykol, MEG, 1,2-etandiol), dietylglykol, propylenglykol (1,2-propandiol) og 1,3-butylenglykol (1,3-butandiol). Oppsamling av glykoler gjøres ved hjelp av en såkalt OSHA Versatile Sampler (OVS-sampler) som består av et glassfiberfilter (13 mm) etterfulgt av XAD-7 adsorbent. Anbefalt pumpehastighet er 1,4 l/min.

#### Organofosfater

Organofosfater fra oljer samles opp ved hjelp av 37 mm totalstøvkassett med glassfiberfilter og et Chromosorb 106 adsorbenttrør i serie bak. Anbefalt pumpehastighet er 1,5 l/min.

#### Polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH)

PAH samles opp ved hjelp av sort filterkassett med teflon- eller glassfiberfilter etterfulgt av XAD-2 adsorbent pakket i kassetten bak filtret eller i adsorbenttrør i serie bak filterkassetten. Anbefalt pumpehastighet er 2,0 l/min.

### 3.4.3. Reaktive organiske forbindelser

Noen organiske forbindelser er reaktive og ustabile, og er derfor ikke egnet for direkte oppsamling på adsorbenter. Disse forbindelsene reageres derfor i oppsamlingstrinnet med et egnet derivatiseringsreagens og danner et stabilt derivat som kan analyseres på laboratoriet i etterkant av prøvetakingen. Derivatisering i oppsamlingstrinnet benyttes også for å gjøre metoden mer spesifikk og for å øke metodens følsomhet.

Organiske forbindelser hvor derivatisering i oppsamlingstrinnet vanligvis benyttes er:

- Aldehyder
- Isocyanater/diisocyanater
- Aminer
- Syreanhydrider

Prøvetakingsutstyr som benyttes ved derivatisering i oppsamlingstrinnet er:

- Reagensimpregnerte adsorbenttrør/filtre
- Reagensimpregnerte dosimetre
- Impinger-løsninger m/reagens
- Impinger-løsninger m/reagens + reagensimpregnert filter
- Denuder m/reagens + reagensimpregnert filter

I dag er reagensimpregnerte adsorbenttrør/dosimetre og reagensimpregnerte filtre mest brukt til personlig prøvetaking av reaktive organiske forbindelser. En rekke slike prøvetakere er kommersielt tilgjengelige som aktive prøvetakere, og for enkelte forbindelser, f. eks. aldehyder og aminer, finnes også kommersielt tilgjengelige diffusjonsprøvetakere. Valg av prøvetakingsmetode må imidlertid avtales med det enkelte laboratorium.

Impinger-løsninger med reagens var tidligere en mye anvendt metode som er spesielt godt egnet til prøvetaking av en kombinert damp/aerosol fordi man får en effektiv derivatisering i løsning. Metoden er imidlertid ikke så godt egnet til personlig prøvetaking og gir også ufullstendig oppsamling av ultrafine partikler. Impinger etterfulgt av filter/impregnert filter benyttes derfor til spesielle formål, som f. eks. ved prøvetaking av isocyanater med dibutylamin-metoden (DBA-metoden).

## 4. Analysemetoder

### 4.1. Aerosoler

#### Gravimetri

Bestemmelse av masse på filter gjøres med en mikroanalysevekt ved å veie filtret før og etter prøvetaking. Gjennomsnittlig aerosolkonsentrasjon i arbeidsluften over måleperioden kan så beregnes ved at man kjenner luftvolumet som har gått igjennom filtret. Vekten er plassert i klimatiserte veierom (dvs. temperatur og luftfuktighet er noenlunde konstant). En veiiprocedure inkluderer også veiing av blindfiltre (ueksperte filtre) for blindverdikorreksjon og referanseledd/referansefiltre som kvalitetskontroll.

Ved en gravimetrisk bestemmelse får man ingen informasjon om hva aerosolen inneholder av spesifikke komponenter. For å karakterisere aerosolen må det gjøres en kjemisk analyse av aerosolen som er samlet opp på filtret. Eksempler på aktuelle komponenter er gitt nedenfor.

#### Bestemmelse av grunnstoffer på luftfiltre

Membranfiltret dekomponeres i en syreblanding av kongevann (blanding av saltsyre (HCl) og salpetersyre (HNO<sub>3</sub>)) og flussyre (HF) i lukkede teflonbeholdere i en mikrobølgeovn. Alle partikler, med unntak av elementært karbon vil gå i løsning og konsentrasjoner av aktuelle grunnstoffer kan etter fortykning bestemmes ved hjelp av induktivt koplet plasma optisk emisjonsspektrometri (ICP-OES). Ved STAMI bestemmes rutinemessig 34 grunnstoffer i luftprøver.

#### Bestemmelse av kvarts på luftfiltre

Membranfiltret med respirabel aerosolfraksjon foraskes ved lavtemperaturforskning for fjerning av membranfiltret, organiske forbindelser samt grafitt/elementært karbon fra prøven. De gjenværende

uorganiske partiklene overføres kvantitativt til et nytt analytisk filter som analyseres for  $\alpha$ -kvarst og/eller tridymitt ved røntgen diffraksjonsspektrometri (XRD).

## 4.2. Fiberbestemmelse

### Luftprøver

For bestemmelse av fiberkonsentrasjonen i luftprøver benyttes samme protokoll (WHO 1997) som dekker både prøvetaking, preparering og analyse. Analysemetoden baserer seg på fasekontrast lysmikroskopi og telling av fibrer på filter etter at dette er gjort transparent med acetondamp. Analysen bestemmer fibrer per definisjon, men skiller ikke mellom fibertyper. Betingelsene er derfor at man har kunnskap om dette, og dette er viktig siden fibertypene har ulike administrative normer. Er det en blanding av ulike fibertyper i arbeidsatmosfæren, må man benytte en alternativ mikroskopimetode som kan identifisere fibrene (scanning- eller transmisjons-elektronmikroskopi med røntgenmikroanalyse (EDS)). Til identifikasjon av asbestfibrer og syntetiske mineralfibrer (MMVF) med analytisk scanning elektronmikroskopi og røntgenmikroanalyse (SEM + EDS) brukes interne analyseprotokoller som er basert på sammenligning av røntgenspektra fra aktuelle fibrer og referansematerialer.

### Materialprøver

Metoden anvendes spesielt i forbindelse med asbestproblematikk. Det benyttes 1) scanning- eller transmisjons-elektronmikroskopi med røntgenmikroanalyse (EDS) som bestemmer kjemisk sammensetning av fibrene, eller 2) Polarisasjon lysmikroskopi med dispersjonsfarging.

1) For materialprøver tas en representativ prøve av materialet, forsvarlig slik at ikke støv genereres, og prøven legges i en sikker emballasje. På laboratoriet knuses materialet ned til egnet partikkelstørrelse som så dispergeres i filtrert vann tilsatt etanol og 0,1 M saltsyre og kort behandling i ultralyd før filtrering på polykarbonatfilter. Filtret monteres på prøveholder, belegges med karbon og analyseres med elektronmikroskopi etter intern protokoll.

2) Materialet knuses ned til egnet partikkelstørrelse og dispergeres i immersjonsvæsker med brytningsindeks som tilsvarer de ulike asbestvariantene. Analysen foretas i henhold til egnet protokoll, f. eks. HSE 2005 (*HSE 2005*). Alternativ preparering er å lage preparater ved å applisere dispergert materiale fra 1) på dekkglass og la dette lufttørke før innleiring i immersjonsvæsker.

### Sedimentert støv

Sedimentert støv samles fra horisontale flater med en ren pensel og legges i egnet beholder, f. eks. klipspose av plast. Preparering og analyse utføres som for materialprøver ved hjelp av analytisk elektronmikroskopi. Polarisasjon lysmikroskopi kan gi falske negative for sedimentert støv og anbefales ikke.

## 4.3. Uorganiske gasser

Bestemmelse av uorganiske gasser oppsamlet på impregnert filter/adsorbent gjøres ved å ekstrahere filter/adsorbent i egnet medium på laboratoriet i etterkant av prøvetakingen. Ekstraktet analyseres deretter på relevante ioner med ionekromatografi eller i noen tilfelle med ioneselektiv elektrode.

## 4.4. Flyktige organiske forbindelser oppsamlet på adsorbent

Bestemmelse av organiske forbindelser oppsamlet på adsorbent kan gjøres ved bruk av to alternative metoder for desorpsjon av oppsamlede forbindelser fra adsorbenten: 1) væskedesorpsjon, eller 2) automatisk termodesorpsjon.

### **Væskedesorpsjon**

Flyktige organiske forbindelser/løsemidler desorberes fra adsorbenten med et egnet desorpsjonsmiddel, og desorpsjonsløsningen analyseres ved hjelp av gasskromatografi med flammeionisasjonsdetektor (GC-FID). Karbondisulfid er det mest benyttede desorpsjonsmiddelet. I Norge ble også N,N-dimetylformamid (DMF) en periode mye benyttet. For polare forbindelser, f. eks. alkoholer og glykol-forbindelser, gir karbondisulfid dårlig desorpsjonseffektivitet, men effektiviteten kan økes betydelig ved tilsetning av 1 – 2 % av et polart løsemiddel i karbondisulfid. Vanlig brukt som polar løsemiddeltilsetning er DMF eller isopropanol.

For å korrigere for tap ved desorpsjonen kan to metoder benyttes: desorpsjonsfaktorer eller kull i standarden. Desorpsjonsfaktoren bestemmes for hvert enkelt løsemiddel ved å analysere et antall prøver med kjent mengde mot kjente standarder og derved beregne desorpsjonsfaktoren for løsemidlet. Alternativt kan adsorbent (f. eks. kull) fra ueksponert rør eller dosimeter tilsettes analysestandarden, og man vil da automatisk korrigere for eventuelt tap ved desorpsjon. Den siste metoden er mest vanlig i Norge.

### **Automatisk termodesorpsjon (ATD)**

Denne metoden benytter adsorbentrør tilpasset den enkelte termodesorpsjonsinjektor, og ATD-rør må derfor bestilles fra laboratorier som utfører slike analyser. Før rørene kan benyttes til prøvetaking må de renses for VOC, dette gjøres i en strøm av inert gass ved høy temperatur. Tradisjonelt var TD begrenset ved at man bare kunne analysere en prøve én gang, men med dagens TD-teknologi kan man gjøre gjentatte analyser av samme prøve.

En fordel med ATD-metoden er at man slipper opparbeiding av prøvene i laboratoriet. Prøvene plasseres i en automatisk termodesorpsjonsinjektor, flushes med inert gass (helium) samtidig som de varmes opp. Oppsamlede forbindelser vil da frigjøres fra røret for deretter å bli samlet opp/oppkonsentrert i en sekundær kjølefelle. Denne blir deretter raskt varmet opp til ønsket temperatur under flushing med inert gass, og prøven blir overført til en gasskromatograf med kapillarkolonne og masseselektiv detektor (MSD) eller flammeionisasjonsdetektor (FID).

For beregning av TVOC i en kompleks innemiljøprøve vil kvantifiseringen ofte bli gjort mot toluen som standard og angitt som toluen-ekvivalenter. Metoden må da betraktes som en semikvantitativ metode og er ikke egnet til sammenligning med norm.

## **4.5. Oljetåke/oljedamp**

Filtrene (oljetåke) ekstraheres med 1,1,2-triklor-1,2,2-trifluoretan (Freon 113) og analyseres ved hjelp av Fourier Transform Infrarød Spektroskopi (FTIR) ved å bestemme absorbansen av CH-strekkebandene. For å få en best mulig kvantitativ bestemmelse av oljetåken er det nødvendig med kalibrering mot den aktuelle oljen. Ved analyse av oljetåkeprøver er det derfor viktig at en prøve av den rene oljen sendes inn sammen med de eksponerte filtrene. Ekstraktet kan også analyseres ved gasskromatografi med flammeionisasjonsdetektor (GC-FID). Denne analysemetoden vil kunne gi bedre karakterisering av oljeprøven, men metoden har høyere deteksjonsgrense enn FTIR-metoden.

Kullrørene (oljedamp) desorberes med karbondisulfid og analyseres vanligvis ved hjelp av GC-FID. Eventuelle flyktige organiske forbindelser (løsemidler etc.) som ikke stammer fra oljen kan bestemmes separat med denne metoden. FTIR kan også benyttes som analysemetode, men vil ikke kunne skille oljedamp fra andre organiske forbindelser som inneholder CH-grupper.

Oljetåke/oljedamp-metoden er i utgangspunktet utviklet for mineraloljer.



#### 4.6. Glykoler

Filter og adsorbent fra OVS-sampleren desorberes med metanol, og ekstraktene analyseres ved hjelp av GC-FID, alternativt GC-MS.

#### 4.7. Organofosfater

Filter og adsorbent fra prøvetakingen desorberes/ekstraheres med diklormetan og ekstraktene analyseres ved hjelp av GC-MS i selected ion monitoring mode (SIM-mode).

#### 4.8. Polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH)

Filter og adsorbent ekstraheres med egnede løsemidler. Etter eventuell opprensing analyseres ekstraktene ved hjelp av GC-FID eller GC-MS.

#### 4.9. Reaktive organiske forbindelser

Forbindelser som er derivatisert i oppsamlingstrinnet ekstraheres med et egnet løsemiddel og analyseres ved hjelp av gasskromatografiske eller væskechromatografiske metoder:

- GC-FID, GC-NPD, GC-ECD, GC-MS
- HPLC-UV, HPLC-FLD, HPLC-ELCD, LC-MS, LC-MS/MS

#### 4.10. Endotoksiner

De mest aktuelle komponentene i en bioaerosol i oljeindustrien er endotoksiner fra Gram-negative bakterier. Ved arbeidsoperasjoner som rensing av prosessvann og ved rensing av installasjoner med biofilmdannelse kan risiko for eksponering for endotoksin forekomme. Metoden for bestemmelse av endotoksin er delvis standardisert. Endotoksin ekstraheres fra filtret og analyseres. Den mest anvendte metoden for å bestemme biologisk aktivt endotoksin er kvantitativ kinetisk kromogen Limulus amoebocyte lysat test (LAL).

### 5. Kvalitetssikring

I Norge er det pr. dags dato ikke krav til akkreditering av laboratorier som tilbyr analyser av arbeidsmiljøprøver. Det er imidlertid viktig at laboratoriene har etablert gode rutiner for sine analyser, og at de kan dokumentere kvaliteten på disse. STAMI har i en årrekke gjennomført sammenliknende laboratorieprøvnings (interlaboratoriekontroller) på følgende områder:

- Løsemidler på kullrør og 3M OVM 3500 dosimetre
- Grunnstoffer i sveiserøyk på luftfiltre

Resultatene fra STAMI's interlaboratoriekontroller er offentlige og er publisert i STAMI-rapporter.

Internasjonalt finnes det også interlaboratoriekontrollprogrammer på en del utvalgte komponenter. Eksempler er:

- WASP (Workplace Analysis Scheme for Proficiency Testing). Arrangør: Health & Safety Laboratory (HSL), UK
- PAT (Proficiency Analytical Testing Programs). Arrangør: American Industrial Hygiene Association (AIHA), USA

Detaljert informasjon om disse programmene finnes på internett:

WASP: <http://www.hsl.gov.uk/centres-of-excellence/proficiency-testing-schemes/wasp.aspx>

PAT: <http://www.aihapat.org/Pages/default.aspx>

## 6. Direktevisende instrumenter

Direktevisende målinger vil kunne være et verdifullt supplement og i noen tilfelle et alternativ til tradisjonelle personlige prøver for bedre å kunne karakterisere eksponeringen. Ved hjelp av direktevisende instrumenter kan man kartlegge variasjon i eksponeringsgrad over tid og identifisere forurensningskilder og lekkasjer. Slike instrumenter kan også brukes til påvisning av gasser/damper ved entring av tanker.

Blant elektrokjemiske sensorer finnes det et stort utvalg som er beregnet til målinger på person, mens for andre typer direktevisende instrumenter er det få som er beregnet til dette. I mange tilfeller er man avhengig av at yrkeshygieniker eller en annen person holder det direktevisende instrumentet i arbeidstakers pustese.

Mange direktevisende instrumenter har varierende spesifisitet og selektivitet, og kryssfølsomhet/interferens kan ofte være et problem, spesielt dersom arbeidsatmosfæren inneholder flere stoffer. Det vil derfor være vanskelig å gjøre nøyaktige målinger av enkeltkomponenter med slike instrumenter, og det vil i noen tilfeller være viktig/nødvendig å supplere med andre målemetoder som kan karakterisere hvilke forbindelser som er til stede for å vurdere instrumentets anvendbarhet til nøyaktige eksponeringsmålinger. Dersom sammensetningen er omtrent den samme overalt, vil likevel slike instrumenter kunne brukes med godt resultat til å få oversikt over nivået på ulike steder i lokalet.

Det finnes direktevisende instrumenter for en rekke typer av forbindelser/forurensninger som f. eks.:

- Aerosoler
- Uorganiske gasser
- Kvikksølv
- Organiske forbindelser

En rekke ulike måleprinsipper benyttes i direktevisende instrumenter:

- Elektrokjemiske celler/sensorer
- Kjemiluminescens-instrumenter
- Atomabsorpsjonsspektrometre
- Kolorimetrisk papirtape-instrumenter
- Flammeionisasjonsinstrumenter (FID)
- Fotoionisasjonsinstrumenter (PID)
- Infrarød spektrofotometre (IR, FTIR)
- Infrarød fotoakustisk spektroskopi (IR-PAS)
- Massespektrometre (MS)
- Proton-Transfer-Reaktion massespektrometre (PTR-MS)

Ingen av de nevnte typer av direktevisende instrumenter inneholder noe separasjonstrinn, og kryssfølsomhet/interferens vil kunne være et problem. For IR-instrumenter og MS-instrumenter vil imidlertid dette, ved valg av riktige parametre, i mange situasjoner kunne kompenseres for. Av de nevnte instrumenter er FID- og PID-instrumenter generelle og ikke-spesifikke, elektrokjemiske sensorer og papirtape-instrumenter er én-komponent-spesifikke, mens IR- og MS-instrumenter er multikomponent-spesifikke. Elektrokjemiske sensorer, FID- og PID-instrumenter samt enkelte IR-instrumenter er håndholdte eller bærbare, mens de fleste MS-instrumenter kun er transportable.

Direktevisende instrumenter med separasjonstrinn omfatter først og fremst portable gaskromatografer med ulike detektorer:

- Flammeionisasjonsdetektor (FID)
- Fotoionisasjonsdetektor (PID)
- Flammefotometrisk detektor (FPD)
- Termisk ledningsevne detektor (TCD)
- Massespektrometrisk/masseselektiv detektor (MSD)

Målinger med portable gaskromatografer vil være diskontinuerlige på grunn av separasjonstrinnet.

Noen eksempler på typiske deteksjonsgrenser for enkelte typer direktevisende instrumenter er angitt i tabellen nedenfor.

Tabell 2. Eksempler på typiske deteksjonsgrenser for noen direktevisende instrumenter.

Type instrument	Instrumentnavn	Deteksjonsgrense
PTR-MS	Ionicon Compact	0,5 – 1 ppb
GC-EI-MS	Hapsite	10 – 1000 ppb
IR-PAS	Innova	20 – 100 ppb
FTIR	Gasmet DX-4030	20 – 500 ppb
FID		100 – 500 ppb
PID		100 – 500 ppb <sup>1</sup>
IR	Miran	100 – 500 ppb
Elektrokjemisk sensor	PAC 7000	100 – 1000 ppb <sup>2</sup>
Elektrokjemisk sensor	Odalog	100 – 1000 ppb <sup>2</sup>

<sup>1</sup> For nyere modeller oppgis deteksjonsgrenser ned mot 1 ppb

<sup>2</sup> Deteksjonsgrensen avhenger av gass

En del typer av direktevisende instrumenter er kort beskrevet i vedlegg 2. Mer utfyllende informasjon om en rekke direktevisende instrumenter er også tilgjengelig fra ACGIH (*ACGIH 2001*).

## 7. Hudeksponering

Hudeksponering for kjemiske forbindelser kan i visse situasjoner bidra signifikant til den totale dosen, og for noen kjemiske stoffer kan luftprøvetaking derfor underestimere opptaket av stoffet. Dette gjelder f. eks. noen organiske løsemidler og PAH'er.

Hudeksponering kan skje på følgende måter:

- Ved direkte kontakt med væske eller fast stoff eller sprut fra væske
- Ved avsetning av aerosol på hud eller opptak av damp gjennom hud
- Ved kontakt med forurensede overflater

Prøvetakingsmetoder for å bestemme/vurdere hudeksponering kan inndeles i 3 kategorier (*Fenske et al. 1993*):

- Surrogathud-teknikker
- Fjerneteknikker
- Fluorescenstracer-teknikker

#### **Surrogathud-teknikker**

Denne type teknikker omfatter pads/patches hvor ett eller flere områder på kroppen utstyres med standard pad/patch (10 x 10 cm) med et materiale som adsorberer den aktuelle forurensningen. Bomull- og kull-pads har vært mye brukt. I etterkant ekstraheres pad/patch med egnet løsemiddel og analyseres med hensyn på aktuelle stoffer med gasskromatografiske/ væskkromatografiske eller andre relevante metoder.

For å vurdere helkroppss hudeksponering kan det benyttes kjeledresser av egnet materiale. Kjeledressene ekstraheres med egnet løsemiddel og analyseres på aktuelle stoffer. Likeledes kan eksponering på hendene estimeres ved å bruke hansker av egnet materiale som i etterkant ekstraheres og analyseres på relevante stoffer.

#### **Fjerningsteknikker**

Denne type metoder omfatter avvasking/avtørking eller tape stripping fra et bestemt areal med påfølgende ekstraksjon og analyse av ekstraktet med relevant metode.

#### **Fluorescens-teknikker**

Hudeksponering kan kvantifiseres direkte ved å måle avsetning av fluorescerende forbindelser på huden ved belysning med UV-lys. Enkelte stoffer, som f. eks. PAH-forbindelser, har en naturlig fluorescens og kan derved måles direkte. Alternativt kan produktet som benyttes tilsettes en fluorescerende tracer som benyttes til å måle hudeksponeringen.

Hudeksponering i olje- og gassindustrien ble fylldig omtalt under fagkonferansen "Retrospective Exposure Assessment in the Norwegian Offshore Petroleum Industry" i 2007 (*Bakke et al. STAMI rapport nr. 4, 2007*). Et utdrag fra denne rapporten ligger vedlagt i appendiks (vedlegg 3). Med bakgrunn i denne fagkonferansen og lite utvikling av nye og mer anvendbare metoder i etterkant av denne konferansen, anbefaler vi at selskapene, dersom man vurderer hudeksponering som en betydelig kilde til den totale dosen, tar kontakt med aktuelle fagmiljøer som har spisskompetanse på hudeksponering. Dette vil sikre at studiedesign og valg av metoder er optimale for den aktuelle problemstillingen.

## **8. Biologisk monitorering**

Begrepet biologisk monitorering har tradisjonelt blitt brukt for å beskrive en eksponering gjennom å måle komponentene en person utsettes for eller metabolitter av disse i biologiske systemer, f. eks. i blod, urin eller hår. For flyktige organiske komponenter/løsemidler har analyse av utåndingsluft også blitt benyttet. I dag brukes også begrepet biomarkør for eksponering. Dette innbefatter også reaksjonsprodukter mellom en substans og forskjellige molekyler eller celler i kroppen.

I Norge har vi to grenseverdier som er basert på biologisk overvåking. Disse er for bly i fullblod og kvikksølv i urin. Biomonitorering ved eksponering for organiske forbindelser har tradisjonelt i liten grad blitt benyttet i Norge, men i forbindelse med eksponering for benzen (benzen i blod, S-fenylmerkaptursyre (SPMA) i urin, tidligere fenol i urin) og styren (fenylglyoksylysyre og mandelsyre i urin) har biologisk monitorering i noen grad vært gjennomført.

Biologisk monitorering stiller store krav til kunnskap om aktuelle komponenter før dette iverksettes. Temaer som må være spesielt godt belyst vil bl.a. være:

- Finnes det en egnet analysemetode?
- Hvilket medium og følgelig metode for innsamling skal anvendes?
- Når, hvordan og hvor mange prøver skal samles inn?
- Hvordan skal prøvene pakkes og sendes inn til laboratoriet?
- Hvordan planlegges rapportering og tolkning av prøvene (f. eks. hva er "normalt")?
- Hvilke konsekvenser kan resultatene få for den som det er tatt prøver av?
- Oppfølging av forhøyede verdier?

På oppdrag fra oljeindustrien har det blitt gjort en kritisk gjennomgang av litteratur for å dokumentere relevante analytiske metoder, samt vurdere nasjonale og internasjonale standarder for biomarkører for eksponering (*Skarping et al. 2010*). Vi viser til denne rapporten for videre omtale av biologisk monitorering og beste praksis metoder.

## 9. Noen anbefalinger

### 9.1 Personlige luftprøver

En tabelloversikt over prøvetakingsmetoder og analysemetoder for en rekke organiske og uorganiske forbindelser samt tilhørende referanser er gitt i appendiks (vedlegg 4).

Forbindelsene i tabellen er inndelt i 3 kategorier:

- Organiske forbindelser
- Aerosoler/fibre
- Uorganiske forbindelser

Utvalget av forbindelser er i utgangspunktet basert på en liste som framkom fra Ptil's pilotprosjekt (*Ptil 2007*) og er supplert med forbindelser som er registrert av STAMI ved innlegging av eksponeringsdata fra olje- og gassindustrien i Norge. Listen er ikke fullstendig.

Nedenfor har vi gitt anbefalinger for valg av prøvetakingsmetode for noen sentrale eksponeringer i olje- og gassindustrien. Det kan imidlertid være forskjeller mellom ulike laboratorier, og **valg av prøvetakingsmetode bør derfor alltid avklares med analyselaboratoriet.**

#### Løsemidler

8 timers prøver:

- Enkeltløsemidler: kullrør m/pumpehastighet 50 ml/min eller diffusjonsprøvetaker med kulladsorbent
- Destillasjonsfraksjoner (bensindamp, white spirit etc.): kullrør m/pumpehastighet 50 ml/min

15 min. prøver:

- Enkeltløsemidler: kullrør m/pumpehastighet 50 ml/min
- Destillasjonsfraksjoner: kullrør m/pumpehastighet 50 ml/min
- Stoffe med meget lave normer (f. eks. benzen): ATD-rør m/pumpehastighet 50 ml/min

Arbeidsoperasjoner med varighet under 10 min./enkeltløsemidler med meget lave normer (f. eks. benzen):

- ATD-rør m/pumpehastighet 50 ml/min

Blindprøver:

Med hver prøveserie skal det følge en blindprøve. Med blindprøve menes en prøvetaker (kullrør/dosimeter) som er åpnet i et område uten eksponering og umiddelbart forseglett igjen. Blindprøven skal deretter oppbevares sammen med prøveserien.

### **Oljetåke/oljedamp**

37 mm lukket filterkassett m/glassfiberfilter + celluloseacetatfilter med kullrør i serie bak. Anbefalt pumpehastighet er 1,4 l/min og anbefalt prøvetakingstid er 2 timer.

### **Glykoler**

OSHA Versatile Sampler (OVS-sampler) som består av et glassfiberfilter (13 mm) etterfulgt av 2 sjikt med XAD-7 adsorbent. Anbefalt pumpehastighet er 1,4 l/min.

### **Organofosfater**

Organofosfater fra oljer samles opp ved hjelp av 37 mm totalstøvkassett med glassfiberfilter og et Chromosorb 106 adsorbentør i serie bak. Anbefalt pumpehastighet er 1,5 l/min.

### **Aerosoler generelt:**

Prøvetakingsutstyr for aerosoler må vurderes ut fra hvilket grunnlag administrativ norm er satt. Dersom normen er satt for respirabel fraksjon benyttes sykklon for respirabel aerosolfraksjon. Ved normer satt for inhalerbar fraksjon benyttes en kassett for inhalerbar aerosolfraksjon (IOM eller GSP). De fleste normer for aerosoler er satt for "totalstøv" og en totalstøv-kassett kan benyttes.

### **Respirabel aerosolfraksjon**

Syklon for respirabel aerosolfraksjon benyttes til prøvetaking av denne fraksjonen. Filtertype må velges ut fra de komponenter som prøvene skal analyseres på. Pumpehastighet er f. eks. 2,2 l/min for Casella-syklon.

### **Torakal aerosolfraksjon**

Syklon for torakal aerosolfraksjon benyttes til prøvetaking av denne fraksjonen. Filtertype må velges ut fra de komponenter som prøvene skal analyseres på. Pumpehastighet må være i henhold til spesifikasjonene for syklonen.

### **Inhalerbar aerosolfraksjon**

Aerosol-kassett for inhalerbar aerosolfraksjon (IOM eller GSP) benyttes for prøvetaking av denne fraksjonen. Filtertype må velges ut fra de komponenter som prøvene skal analyseres på. Pumpehastighet må være i henhold til spesifikasjonene for de forskjellige kassetten.

### **Sveiserøyk**

Sveiserøyk samles opp med 25 mm lukket totalstøv-kassett med PVC-filter, montert i innåndingssonen **innenfor beskyttelsesutstyr**. Pumpehastighet er 2,0 l/min.

### **Kvarts**

Kvarts-støv samles opp med syklon for respirabel aerosolfraksjon med celluloseacetat membranfilter. Pumpehastighet er f. eks. 2,2 l/min for Casella-syklon.

### **Dieseleksos**

Dieseleksos-partikler for bestemmelse av elementært karbon samles opp med 25 eller 37 mm lukket totalstøv-kassett med kvartfilter og med pumpehastighet 2,0 l/min.

Nitrogen dioksid og karbonmonoksid fra dieseleksos kan bestemmes ved hjelp av direktevisende elektrokjemiske gass-sensorer. Nitrogen dioksid kan også bestemmes ved oppsamling på natriumjodid-impregnert filter og med pumpehastighet 2,0 l/min.

## **9.2. Oppbevaring og forsendelse av prøver**

### **Organiske prøver**

Etter avsluttet prøvetaking oppbevares prøver på løsemidler (kullrør, dosimetre) og andre organiske forbindelser (aldehyder, oljetåke/oljedamp etc.) i kjøleskap. Termodesorpsjonsrør (ATD-rør) anbefales imidlertid oppbevart ved værelsestemperatur. Når prøveinnsamlingen er avsluttet bør prøveserien raskest mulig sendes til analyselaboratoriet.

### **Grunnstoffer i biologiske prøver**

Blod- og urinprøver skal tas på prøvetakingsutstyr og prøverør godkjent av laboratoriet.

Kontrollér at:

- prøverør og emballasje ikke er tilsølt
- alle korker er tette og godt tilskrudd
- prøverør er merket med personnavn og prøvetakingsdato

Prøvene skal oppbevares i kjøleskap hvis de ikke kan sendes umiddelbart.

### **Posttransport av biologiske prøver**

Alle biologiske prøver skal sendes i gjennomsiktig ytterbeholder av slagfast plast for å hindre lekkasje under transport og søl ved mottak på laboratoriet. Avsender står ansvarlig for korrekt forsendelse.

Se forøvrig "Biologiske preparater i posten - nye innpakkingsregler" (IK-2272).

## **10. Krav til dokumentasjon av eksponeringsmålinger og – vurderinger**

Gjennom bl.a. Arbeidsmiljøloven, Kjemikalieforskriften (AT, best. nr. 566) og Internkontrollforskriften (AT, best. nr. 544) stiller myndighetene krav til virksomheter hvor det forekommer giftige og helsefarlige stoffer. Kravene omfatter bl.a. plikt til kartlegging av helserisiko og gjennomføring av regelmessige målinger hvis det ikke allerede kan dokumenteres at eksponeringen for de ansatte er på et forsvarlig nivå.

Graden av kjemisk yrkeseksponering er avhengig av hvilke kjemikalier/produkter og prosesser som er aktuelle, men vil også påvirkes av en rekke andre faktorer som f. eks. hvilke arbeidsoppgaver som utføres og hvor lenge de utføres, arbeidsvaner og meteorologiske forhold. Kjemisk eksponering kan noen ganger gi en akutt helseeffekt, mens det i andre tilfeller kan ta flere år før en eventuell effekt gjør seg gjeldende. Både av helsemessige, økonomiske og forskningsmessige grunner vil det derfor i ettertid kunne være aktuelt å vurdere tidligere eksponeringsdata. Dette innebærer at det også må

stilles faglige krav til dokumentasjon i forbindelse med gjennomføringen av kartlegginger av kjemisk eksponering i virksomhetene.

AT's publikasjon nr. 450 gir i tillegg til en veiledning i praktisk gjennomføring av eksponeringskartlegginger og vurdering av eksponering, en orientering om faglige krav til dokumentasjon av yrkeshygiene målinger og om noen av forholdene man må ta hensyn til og dokumentere for å kunne foreta en adekvat vurdering av måleresultatene (vedlegg 5). I Stortingsmelding nr. 14 (2006-2007), "Sammen for et giftfritt miljø", står det bl.a. at Regjeringen ønsker å styrke forskningen på helse- og miljøfarlige kjemikalier, og at dette innebærer både å styrke forskningsaktivitetene på dette området, og å styrke forskningsmiljøer og offentlige organer som arbeider med vurdering av dokumentasjon og informasjon om helse- og miljøfarlige kjemikalier. Arbeidsdepartementet har i tråd med dette understreket overfor STAMI, AT og Ptil at tiltak for forbedring av kunnskapsgrunnlaget på kjemikalieområdet må prioriteres høyt, og at det må fokuseres på oppbygging og bedre utnyttelse av eksisterende datagrunnlag gjennom overvåking og på bedre innsamling av data. På denne bakgrunn tok Arbeidsdepartementet i 2007 initiativ til et prosjekt som skulle legge grunnlag for å gi myndighetene bedre oversikt over kjemisk eksponering i norsk arbeidsliv. Prosjektet var sammensatt av representanter fra STAMI, AT og Ptil. Det ble også opprettet en referansegruppe bestående av representanter fra partene i arbeidslivet og fagmiljøene innenfor arbeidsmedisin og yrkeshygiene. Oljeindustrien var også representert i denne referansegruppen. En del av prosjektets målsetting var å bidra til å legge grunnlag for innføring av et nasjonalt eksponeringsregister. Arbeidsgruppen la fram en oversikt over data som bør dokumenteres i tilknytning til eksponeringsmålinger for å ivareta arbeidsmiljømyndighetenes behov, faglige minimumskrav, samt i størst mulig grad begrense den enkelte bedrifts arbeidsbyrde (vedlegg 6). Kravene til dokumentasjon slik de står oppført i best. nr. 450 og i arbeidsgruppens rapport til departementet er generelle, ikke bransjespesifikke krav.

For å tilfredsstille disse kravene skal følgende punkter alltid inngå i en yrkeshygiene rapport:

- Kort sammendrag
- Bakgrunn og formål med undersøkelsen
- Metodiske valg som er gjort
- Resultater av de individuelle yrkeshygiene målingene
- Fortolkninger og vurderinger av resultater
- Konklusjoner og eventuelle risikoreducerende tiltak
- Prøvetakingskjema
- Analyserapport fra laboratorium
- Plantegninger, bilder
- Utskrifter eller diagrammer fra direktevisende instrumenter

Bransjens egne fagpersoner besitter en mer bransjerettet informasjon som er viktig å dokumentere under prøvetakingen. Det kan derfor være formålstjenlig at den enkelte virksomhet i forbindelse med en eksponeringskartlegging utarbeider egne prøvetakingskjemaer for å ivareta både de generelle og de bransjespesifikke krav til dokumentasjon. I det følgende er det listet opp noen eksempler på determinanter (forklaringsvariabler) som kan ha innflytelse på eksponeringsgrad i oljesektoren og som vil være viktig å dokumentere i tilknytning til en yrkeshygiene kartlegging i oljeindustrien. En mer utfyllende liste er angitt i vedlegg 7.

- Navn på innretning/landanlegg hvor målingene er utført
- Type produksjonsinnretning offshore
- Type boreinnretning offshore
- Type landanlegg



- Avdeling
- Jobbtittel
- Modul
- Beskrivelse av arbeidssted og forhold/prosessbetingelser på prøvetakingsstedet som kan ha betydning for måleresultatene.
- Beskrivelse av kontrollrunder som utføres regelmessig
- Bruk av åndedrettsvern og annet verneutstyr
- Arbeidsoperasjon og varighet av oppgavene
- Kjemiske produkter som har vært i bruk under prøvetakingen
- Prøvetakingsstrategi
- Beskrivelse av eventuelle tiltak

Det er helt essensielt for nytteverdien av dataene at den yrkeshygieniske rapporten forøvrig omfatter prøvetakingskjema med de nødvendige data fra prøvetakingen, evt. med utfyllende opplysninger, skisser og/eller bilder vedlagt. I tillegg skal laboratoriets analyserapport med enkeltresultater vedlegges.

## 11. Referanser

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH): Air Sampling Instruments, 9<sup>th</sup> Edition. ACGIH Publication #0031 (2001). ISBN 978-1-882417-39-1

AIHA Exposure Assessment Strategies Committee: A Strategy for Assessing and Managing Occupational Exposures, 3<sup>rd</sup> edition. Bullock, W.H. and Ignacio, J.S (ed). AIHA Press, American Industrial Hygiene Association, Fairfax, VA, US, 2006. ISBN 1-931504-69-5.

Arbeidstilsynet: Administrative normer for forurensning i arbeidsatmosfære. Veiledning, Arbeidstilsynet best. nr. 361

Arbeidstilsynet: Kartlegging og vurdering av eksponering for kjemiske og biologiske forurensninger i arbeidsatmosfæren. Orientering, Arbeidstilsynet best. nr. 450

Arbeidstilsynet: Systematisk helse-, miljø- og sikkerhetsarbeid i virksomheter (Internkontrollforskriften). Forskrift, Arbeidstilsynet best. nr. 544

Arbeidstilsynet: Vern mot eksponering for kjemikalier på arbeidsplassen (Kjemikalieforskriften). Forskrift, Arbeidstilsynet best. nr. 566

Bakke B, Thorud S, Eduard W: Retrospective exposure assessment in the Norwegian offshore petroleum industry: A seminar addressing the methods and challenges of retrospective exposure assessment. STAMI-rapport nr. 4, årgang 8, 2007. Statens arbeidsmiljøinstitutt, Oslo 2007

Fenske R A: Dermal exposure assessment techniques. Ann. Occup. Hyg. 1993; 37: 687 - 706

Fuller E N, Schettler P D, Giddings J C: A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. Ind. Eng. Chem. 1966; 58(5): 19 -27

Health & Safety Executive (HSE): Asbestos: The analysts' guide for sampling, analysis and clearance procedures. HSE Publication 2005, ISBN 0 7176 2875 2

Hirschfelder J O, Bird R B, Spotz E L: The transport properties of nonpolar gases. J. Chem. Phys. 1948; 16: 968 - 981

Nieboer E, Thomassen Y, Chashchin V, Odland J Ø: Occupational exposure assessment of metals. J. Environ. Monit. 2005; 7: 412 - 415

Petroleumstilsynet (Ptil): Kjemisk eksponering på norsk sokkel. Ptil-rapport 2005

Petroleumstilsynet (Ptil): Pilotprosjekt. Kjemisk arbeidsmiljø offshore. Ptil-rapport 2007

Skarping G, Dalene M, Michelsen P, Meiby E, Willers S, Cocker J: Biomarkers of exposure. Critical review of literature data regarding relevant analytical methods, international and national standards. Rapport 2010-06-14, Institutet för Kemisk Analys Norden AB (IFKAN), Hässleholm, Sweden

Vincent J H: Aerosol sampling. Science, Standards, Instrumentation and Application. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, West Sussex, England 2007, ISBN 978-0-470-02725-7

World Health Organization (WHO): Determination of airborne fibre number concentration. A recommended method by phase-contrast optical microscopy (membrane filter method). WHO, Geneva 1997, ISBN 92 4 154496 1

## APPENDIKS

### Vedlegg 1: Oljetåke og oljedamp

Kristin Halgard og Torill Woldbæk, Statens arbeidsmiljøinstitutt

#### 1. Definisjon.

Oljetåke er oljedråper i luft. Dråper kan fordampe, og damp kan kondensere og gi dråper. Om oljen foreligger som dråper eller damp i luften kommer an på oljens flyktighet, temperaturen i oljen og omgivelsene, og muligheten for mekanisk dråpedannelse. Man kan ha luft med oljedamp uten dråper, og for mindre flyktige oljer kan man ha dråper uten målbare mengder damp.

#### 2. Aerosoldannelse.

En væskeaerosol kan dannes enten ved mekanisk forstøvning eller ved kondensasjon av oppvarmet damp. Oljetåke dannet ved mekanisk forstøvning kan f. eks. forekomme ved spraying med forskalingsolje og lignende<sup>1</sup>, fra maskiner som benytter olje som smøre- eller kjølevæske<sup>2</sup> og i forbindelse med bruk av oljeshakere<sup>3</sup>. Det finnes også andre kilder til mekanisk tåkedannelse. Kondensasjonståke kan man få alle steder der olje varmes opp lokalt og avkjøles i omgivelsene som f. eks. ved sveising på oljebelagte plater og ved kabelskjøting<sup>4</sup>. Ofte kan man ha begge typer tåkedannelse samtidig slik tilfellet er ved bruk av oljeshakere. Tåke dannet ved kondensasjon består vanligvis av mindre dråper enn tåker fra mekanisk forstøvning.

#### 3. Sammensetning

Olje er ingen entydig kjemisk forbindelse. De kan deles inn i 4 hovedtyper.

- Mineraloljer består av langkjedete hydrokarboner, naftener og aromater. En typisk mineralolje kan bestå av for eksempel 100 enkeltkomponenter.
- Emulsjoner utgjøres vanligvis av olje i vann. Disse brukes særlig som skjærevæsker fordi de både har en kjølede og smørende effekt.
- Syntetiske oljer består av ulike forbindelse med fysiske egenskaper som gjør at de kan erstatte mineraloljer. Syntetiske oljer består vanligvis av færre komponenter enn mineraloljene.
- Vegetabiliske oljer benyttes også.

De fleste oljene inneholder en rekke tilsetningsstoffer som skal bedre deres fysiske egenskaper. Tilsetningsstoffene utgjør vanligvis en liten del av oljen, typisk noen få vektprosent.

#### 4. Helsekader

Med så mange ulike forbindelser, vil det kunne være muligheter for forskjellige helsekader<sup>5-7</sup>. Aerosoler fra mineraloljer er først og fremst skadelig for hud og lunger, men også nese og mage kan påvirkes. For huden er ofte den rene væsken et større problem enn aerosolen. Oljeakne er en viktig hudskade. I vannholdige skjærevæsker kan bakterievekst utgjøre en risiko. Oljedamp fra mineraloljer kan ofte sammenliknes med white spirit og kan forventes å kunne gi løsemiddelliknende skader. Oljenes tilsetningsstoffer kan også gi helseeffekter avhengig av hva de består av. Allergiske reaksjoner kan f. eks. forekomme. Syntetiske oljer kan det ikke sies noe generelt om. De kan være mer eller mindre skadelige enn mineraloljene og må vurderes særskilt i hvert enkelt tilfelle.

#### 5. Administrative normer

Det finnes norske administrative normer for noen oljeliknende aerosoler og damper. Den administrative normen for mineralolje aerosol er 1 mg/m<sup>3</sup>.

Det finnes en egen norm for parafinrøyk på  $2 \text{ mg/m}^3$ . Parafinrøyk kan man f. eks. få ved produksjon av stearinlys og ved skismøring.

Glykoler blir noen ganger brukt som oljer. Det finnes en norm for etylenglykol-aerosol som er  $10 \text{ mg/m}^3$ . Normen for oljedamp fra mineraloljer er  $50 \text{ mg/m}^3$  og for etylenglykoldamp  $25 \text{ ppm}$  ( $63 \text{ mg/m}^3$ ). Normen for oljedamp er lav sammenliknet med white spirit som har en norm på  $120 \text{ mg/m}^3$  eller  $275 \text{ mg/m}^3$  avhengig av aromatinhold. Oljedampen bør imidlertid sees i sammenheng med tåken ettersom de to fasene kan gå over i hverandre.

## 6. Prøvetakingsmetoder

Den vanligste prøvetakingsmetoden for oljetåke er oppsamling på filter<sup>8</sup>.

I Sverige har de brukt oppsamling av tåken i et rør fylt med glassvatt<sup>9</sup>.

Man kan bruke en partikkelteller, men da skiller man ikke mellom oljedråper og andre partikler i luften. Det har også vært forsøkt med en elektrostatisk prøvetaker og enkelte andre typer prøvetakere<sup>10-12</sup>.

Dampen samles opp i et adsorpsjonsmedium etter filtret som fjerner tåken. Det kan benyttes både store og små kullrør eller andre adsorpsjonsmedier.

Det finnes en kommersiell prøvetaker for glykoler.

Prøvetakingsmetoden for syntetiske oljer bør vurderes for hver enkelt olje.

## 7. Prøvetakingsutstyr

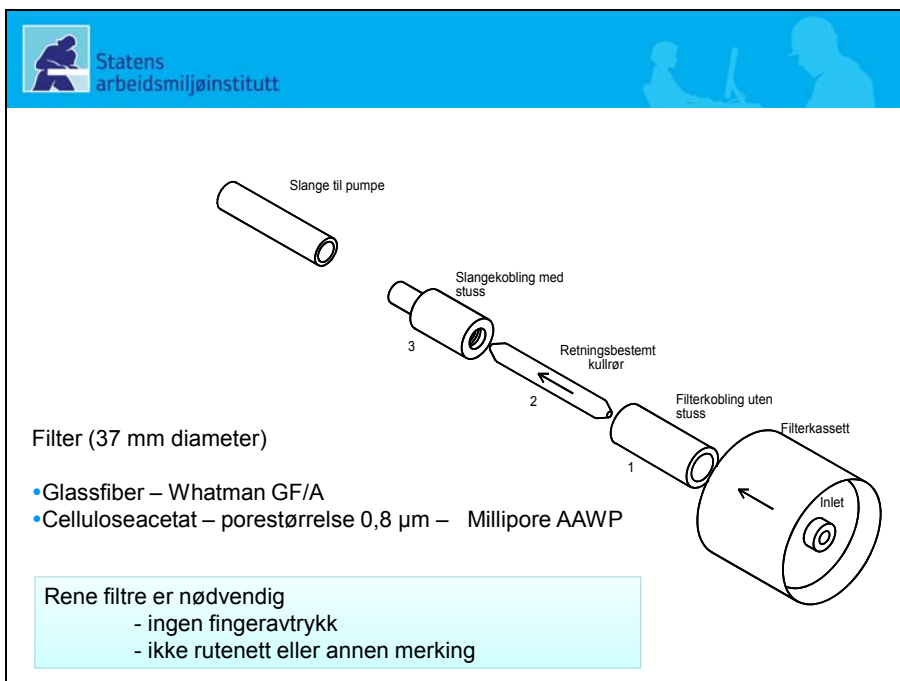
STAMI's prøvetakingsutstyr er vist i Figur 1.

Det er gjort flere forsøk både på STAMI og andre steder med ulike typer filtre for å finne ut hvilke som er best<sup>13,14</sup>. STAMI benytter to filtre – et av glassfiber etterfulgt av et celluloseacetatfilter.

STAMI kjenner ikke til andre filterkombinasjoner som er bedre. Filtrene må ikke ha rutenett, og det er viktig at de er fri for fingeravtrykk. Et fingeravtrykk kan inneholde like mye olje som det man samler opp under en vanlig prøvetaking.

## 8. Luftstrøm og prøvetakingstid.

Anbefalt luftstrøm gjennom filter og kullrør er  $1,2 - 1,5 \text{ l/min}$ , og prøvetakingstiden bør være ca. 2 timer. Det er tungt å trekke luft gjennom utstyret, så man må ha litt kraftige pumper. Gode støvpumper burde være OK, men man bør benytte pumper som ikke stopper automatisk ved høyt flowfall. Er man i tvil om den pumpen man har kan benyttes, bør utstyret testes før prøvetakingen starter. I enkelte tilfelle der man skal måle svært lave konsentrasjoner av lite flyktige oljer kan prøvetakingstiden forlenges. Det gjelder f. eks. måling av olje i luft som benyttes til friskluftsmasker.



**Figur 1. Prøvetakingsutstyr for måling av oljetåke og oljedamp**

Den lave luftstrømmen og korte prøvetakingstiden er først og fremst for å hindre olje i å fordampe fra filterne under prøvetakingen. Det kan være et problem for flyktige oljer. For slike oljer kan det være vanskelig å avgjøre hvor stor del av oljen som opprinnelig har forligget som dråper. Hvor mye som fordampes avhenger av oljens flyktighet og dampkonsentrasjonen av olje i luften. Hvis luften er mettet med oljedamp, skjer det ingen ytterligere fordampning. Det er spesielt viktig at man ikke fortsetter prøvetakingen i et rent lokale etter å ha målt i et eksponert. I et rent lokale vil store deler av de flyktigste oljekomponentene som er samlet opp på filtret kunne fordampe.

STAMI har gjort forsøk der olje er avsatt på filter og luft er blåst gjennom i 2 timer med en luftstrøm på 1,2 l/min (Tabell 1). For den flyktigste oljen fordampet 86 %, mens for den tunge oljen med et kokepunkt på over 300 °C fordampet ingenting. Dette forsøket representerer et verst mulig tilfelle siden det i utgangspunktet ikke er oljedamp i luften.

**Tabell 1. Fordampning av olje fra filter etter 2 timers gjennomblåsning med luftstrøm 1,2 l/min**

Oljens kokepunkt °C	Olje avdampet %
230-325	86
>250	70
243-468	30
319-570	0

### 9. Dråpers levetid

Oljedråpenes levetid i luften varierer sterkt med oljens flyktighet. Tabell 2 gjelder dråper med diameter 4 µm som kan være en typisk oljetåkedråpe<sup>15</sup>.

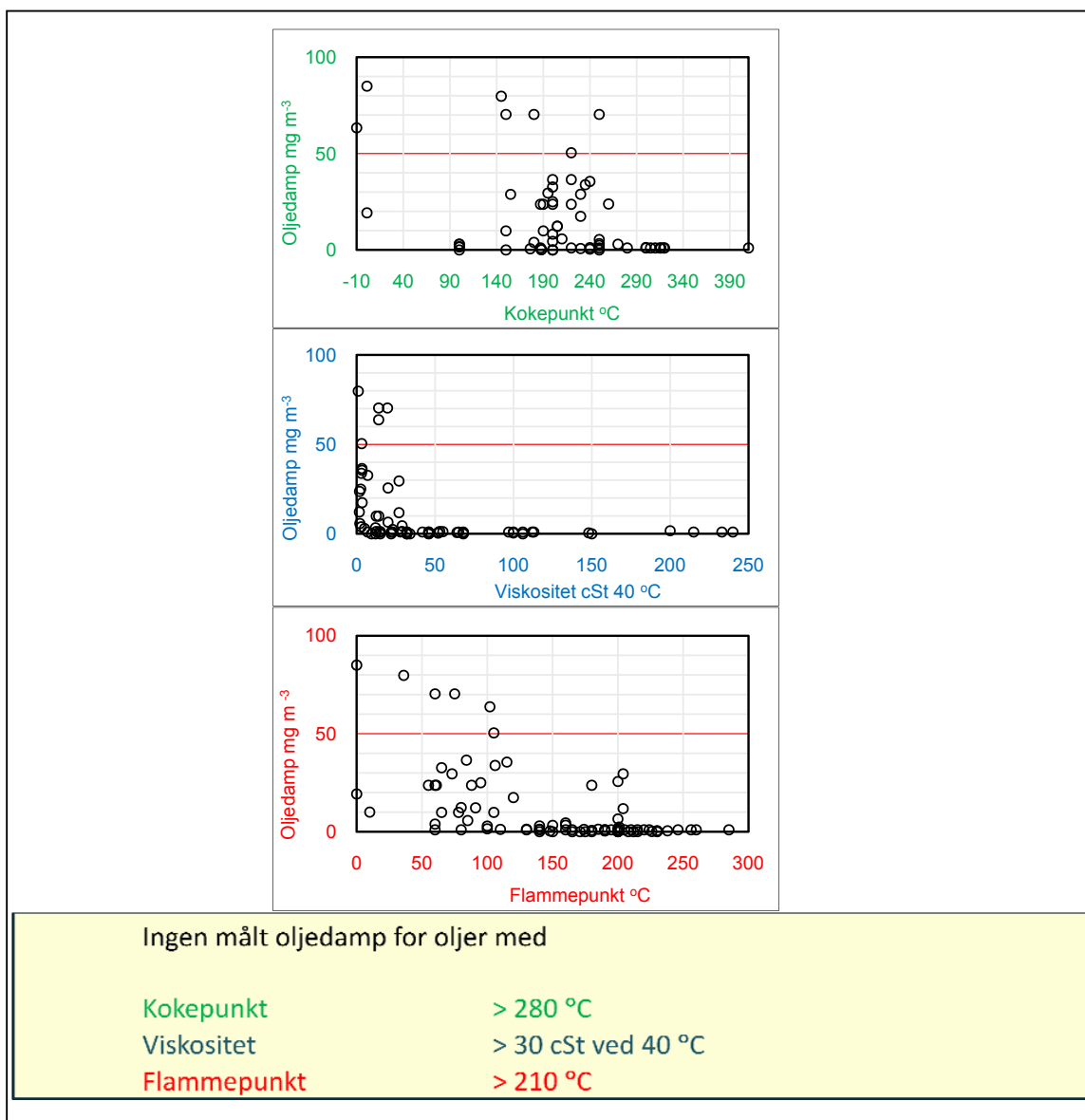
Levetiden for dråpene varierer dramatisk fra de letteste oljene med dråper som blir borte nesten med en gang til de tyngste som holder seg svevende i flere døgn.

**Tabell 2. Sammenheng mellom 4 µm oljedråpers levetid i luft ved 20 °C og oljens kokepunkt**

kokepunkt °C	mol.vekt	damptrykk torr	metningskons. mg/m <sup>3</sup>	levetid s
176	145	1,6	12500	0,024
300	185	$2,2 \times 10^{-3}$	22,2	13,5
350	265	$8,9 \times 10^{-5}$	1,29	232
400	360	$2,0 \times 10^{-6}$	0,039	7700
500	427	$1,5 \times 10^{-9}$	$3,5 \times 10^{-5}$	$8,6 \times 10^6$

### 10. Kokepunkt, viskositet, flammepunkt

Kokepunktene står ikke alltid angitt på databladene til oljene, men også viskositet og flammepunkt kan brukes for å vurdere om oljedamp er forventet. Figur 2 viser STAMI's målinger av oljedamp i luften. Det er funnet at for oljer med kokepunkt over 280 °C, viskositet over 30 cSt ved 40 °C eller flammepunkt over 210 °C så finner man ingen oljedamp, det vil si at olje heller ikke fordampes fra filterne under prøvetakingen.



Figur 2. Målt oljedampkonsentrasjon som funksjon av kokepunkt, viskositet og flammepunkt

### 11. Lagring av prøver

Olje kan fordampe fra filtrene også etter prøvetakingen. Fordampningen vil foregå inntil luften i kassetten er mettet med damp. Det er viktig å lagre prøvene i kjøleskap og ikke i lenger tid enn nødvendig.

### 12. Analysemetoder for filtrene

Deteksjonsgrensen for bestemmelse av oljetåke avhenger av analysemetoden.

De vanligste metodene er:

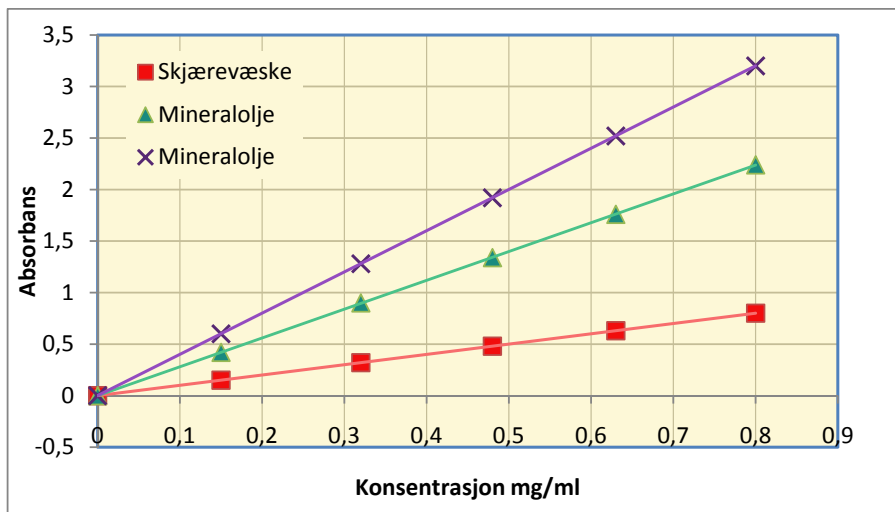
- Infrarød spektroskopi (FTIR). Med den metoden detekterer man alt som ekstraheres fra filtret med det aktuelle løsemiddelet og som inneholder CH<sub>2</sub>- og CH<sub>3</sub>-grupper. Det er den mest benyttede metoden.

- Gravimetrisk bestemmelse ved direkte veiing av filtrene har vært benyttet. Med denne metoden får man en total aerosolbestemmelse, dvs. at man kan ikke skille oljeaerosol fra annet støv. Kondisjonering av filtrene før veiing kan gi ytterligere tap av de flyktigste komponentene. Glassfiberfilter er lite egnet for direkte veiing etter oljeeksponering. De blir sprø og går i stykker.
- Gravimetrisk bestemmelse etter ekstraksjon og inndamping er også en vanlig anvendt metode. Her bestemmes alle lite flyktige komponenter som ekstraheres med løsemiddelet. Inndampningen kan medføre tap av flyktige komponenter.
- Gasskromatografi (GC/FID) er den eneste metoden som bestemmer oljen spesifikt. Dessverre er deteksjonsgrensen for tunge mineraloljer vanligvis relativt høy med denne metoden. GC kan være en god metode for syntetiske oljer som består av færre komponenter. For slike oljer kan FTIR være en ubrukelig metode. Analyse av syntetiske oljer bør vurderes i hvert enkelt tilfelle før prøvetakingen starter.

### 13. Kalibreringskurver

Alle analysemetodene unntatt veiing krever at man har en prøve av den aktuelle oljen å sammenlikne med. Analysemetodene forutsetter at man kan konstruere en kalibreringskurve der man avleser oljekonsentrasjonen som en funksjon av det signalet apparatet gir. Figur 3 viser eksempler på 3 kalibreringskurver fra FTIR analyse. Den laveste er fra den vannfrie delen av en skjærevæske. De andre er fra to ulike mineraloljer. Med en gal kurve kan konsentrasjonsberegningen bli betydelig feil.

Deteksjonsgrensen ved vanlige prøvetakingsbetingelser (1,4 l/min i 120 min) vil variere fra ca. 0,02 mg/m<sup>3</sup> for en ren mineralolje til ca. 0,1 mg/m<sup>3</sup> for en skjærevæske.



Figur 3. Oljetåke – kalibreringskurver fra FTIR

### 14. Analysemetoder – kullrør

Kullrørene analyseres vanligvis med GC/FID som normalt gir en god bestemmelse av oljedampen. FTIR benyttes også som analysemetode, men med FTIR kan man ikke skille oljedamp fra andre forbindelser som inneholder CH<sub>2</sub>- eller CH<sub>3</sub>-grupper som f. eks. white spirit.

### 15. Før prøvetaking

Før prøvetaking av oljetåke/damp starter bør man ha følgende klart:



Man bør vite hva slags olje som benyttes og for en vannholdig emulsjon må det være mulig å framskaffe en vannfri prøve av oljen. For syntetiske oljer kan det være aktuelt å benytte andre metoder enn dem som generelt benyttes for mineralolje.

Oljens kokepunkt, viskositet eller flammepunkt bør være kjent. For flyktige oljer er bestemmelsen av oljetåke usikker og oljedampkonsentrasjonen må alltid bestemmes.

Man bør vite om oljetåken dannes ved mekanisk forstøvning eller ved kondensasjon av fordampet olje.

Det er også nyttig å vite om det er andre organiske forurensninger sammen med oljetåken eller dampen, slik som for eksempel white spirit.

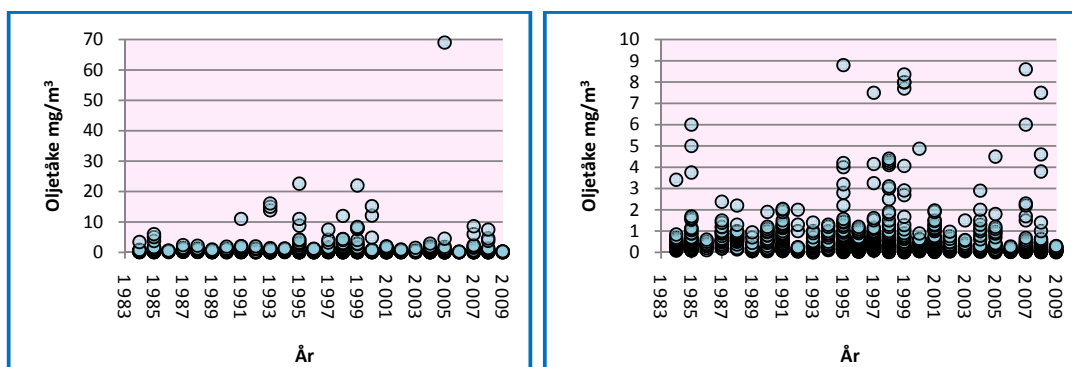
Man bør kontakte analyselaboratoriet før prøvetakingen starter for å høre deres anbefalinger.

## 16. Vurdering av resultater

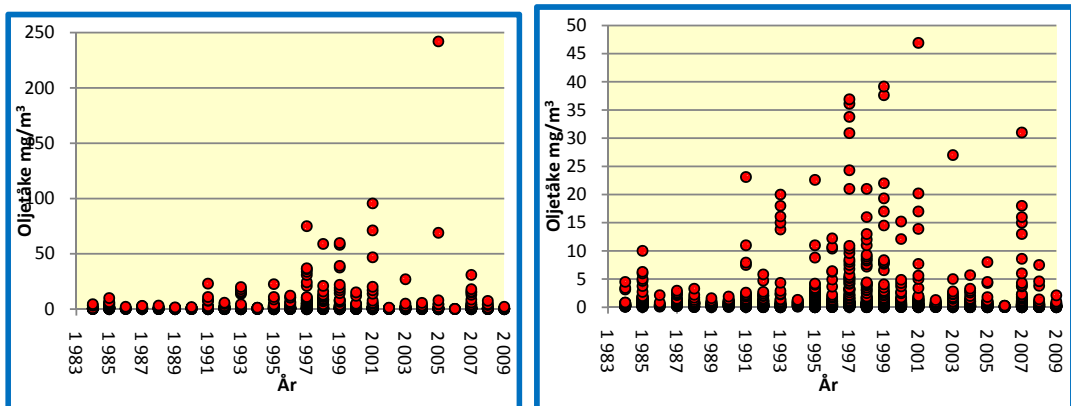
Når man vurderer resultatene fra en oljetåkeanalyse er det viktig å være oppmerksom på hvilken metode som er benyttet både til analyse og prøvetaking. For oljetåke dannet ved mekanisk forstøvning av en mineralolje med kokepunkt over 300 °C har man en god prøvetakings- og analysemetode. For andre oljer og oljer som er dannet ved kondensasjon av oppvarmet væske, må man vurdere resultatene i hvert enkelt tilfelle. Det kan være problemer med fordamping fra filtrene under prøvetakingen. Det gir en underestimering av oljetåkekonsentrasjonen. Det kan også være problemer med å finne riktig kalibreringskurve til bestemmelsen.

## 17. Resultater fra oljetåkeprøver analysert ved STAMI

Figur 4 viser alle de personbårne oljetåkemålingene som er analysert ved STAMI siden 1983 og nesten fram til i dag. Figur 5 viser alle målingene i det samme tidsrommet. Figurene til høyre viser konsentrasjonene under henholdsvis 10 og 50 mg/m<sup>3</sup>. Det måles fremdeles konsentrasjoner over den administrative normen som er 1 mg/m<sup>3</sup>, og det er ingen nedadgående trend med årene.



Figur 4. 1583 personbårne oljetåkemålinger fra 180 bedrifter



**Figur 5. 3143 oljetåkeprøver (både personbårne og stasjonære) fra 270 bedrifter**

De fleste prøvene fra og med år 2000 kommer fra offshore bransjen (tabell 3), og det er også der det finnes flest prøver over norm. Bortsett fra offshore, så er det ulik bruk av maskiner som dominerer. De høyeste middelverdiene kommer imidlertid fra andre typer virksomheter. Den aller høyeste kommer fra sprøytevask av oljebelagte nye biler. Deretter følger stekeos fra kjøkken. Ved produksjon av tekstiler er det en maskin som benytter smøreolje som er kilden. Fritidsaktivitet er den bransjen som har flest målinger over norm etter offshoreindustrien. Disse prøvene kommer fra teater og konserter der mineralolje er benyttet for å lage tåke på scenen.

Tabell 3. Oljetåkemålinger fra 2000 – 2008

Bransje	Bransje	Antall prøver totalt	Antall prøver over norm	Median mg/m <sup>3</sup>
11	Utvinning av råolje og naturgass. tjenester tilknyttet olje- og gassutv.	139	7	0,10
27	Produksjon av metaller	50	3	0,19
29	Produksjon av maskiner og utstyr	48	3	0,25
31	Produksjon av andre elektriske maskiner og apparater	40		0,07
28	Produksjon av metallvarer, unntatt maskiner og utstyr	31	3	0,25
45	Bygge- og anleggsvirksomhet	31		0,20
75	Off. administrasjon, forsvar og trygdeordninger underlagt off. forvaltning	23	4	0,10
35	Produksjon av andre transportmidler	21	3	0,20
34	Produksjon av motorvogner, tilhengere og deler	15		0,26
74	Annen forretningsmessig tjenesteyting	9		0,05
92	Fritidsvirksomhet, kulturell tjenesteyting og sport	8	5	1,20
13	Bryting av metallholdig malm	8		0,05
14	Bergverksdrift ellers	6		0,30
40	Elektrisitets-, gass-, damp- og varmtvannsforsyning	6		0,07
50	Handel, vedl. og rep. av motorvogner. Detaljhandel med drivstoff til motorvogner	6		0,06
55	Hotell- og restaurantvirksomhet	4	4	4,20
17	Produksjon av tekstiler	4	3	1,28
23	Produksjon av kull- og petroleumsprodukter og kjernebrensel	4	1	0,25
33	Prod. av medisinske instr., presisjonsinstr., optiske instr., klokker og ur	4	1	0,38
51	Agentur- og engroshandel, unntatt med motorvogner	3	3	8,00
21	Produksjon av papirmasse, papir og papirvarer	3		0,48
22	Forlagsvirksomhet, grafisk produksjon og reproduksjon av innspilte opptak	3		0,12
63	Tjenester tilknyttet transport og reisebyråvirksomhet	3		0,07
15	Produksjon av næringsmidler og drikkevarer	1		0,23
61	Sjøtransport	1		0,13
80	Undervisning	1		0,71

## Referanser

1. Bakke B, Stewart P, Ulvestad B, Eduard W: Dust and gas exposure in tunnel construction work. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 2001; 62: 457-465.
2. Hyunh CK, Herrera H, Parrar J, Perret V: Occupational exposure to mineral oil metal working fluid (MWFs) mist: development of new methodologies for mist sampling and analysis. Results from an inter-laboratory comparison. *Proc. of the inhaled particles X; J. Phys. Conf. Series* 151, 2009
3. Steinsvåg K, Bråtveit M, Moen BE: Exposure to oil mist and oil vapour during offshore drilling in Norway, 1979-2004. *Ann. Occup. Hyg.* 2006; 50: 109-122
4. Skyberg K, Hansteen I-L, Vistnes AI.: Chromosomal aberrations in lymphocytes of employees in transformer and generator production exposed to electromagnetic fields and mineral oil. *Bioelectromagn.* 2001; 22: 150-160.
5. Bukowski JA.: Review of respiratory morbidity from occupational exposure to oil mists. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2003; 18: 828-837
6. Kazerouni N, Thomas TL, Petralia SA, Hayes RB: Mortality among workers exposed to cutting oil mist: update of previous reports. *Am. J. Ind. Med.* 2000; 38: 410-416
7. Mirer F: Updated epidemiology of workers exposed to metalworking fluids provides sufficient evidence for carcinogenicity. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2003; 18: 902-912
8. NIOSH, NIOSH 5026: "Mineral Oil Mist". *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition* (Review 15/5/96). Washington: DHHS (NIOSH). Available at URL: <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5026.pdf> (accessed May 2010)
9. Christensson B, Prick H, Berggren S: Provtagning av oljedimma lägesrapport December 1982. Arbetarskyddstyrelsen internrapport nr 100, oktober 1982, sektionen för aerosoler
10. Simpson AT: Comparison of methods for the measurement of mist and vapor from light mineral oil-based metalworking fluids. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2003; 18: 865-876
11. Svendsen K, Bjørseth O, Børresen E: Sampling petroleum oil mist and vapor, comparison of methods. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* 1996; 57: 537-541
12. Verma D, Shaw DS, Shaw MS, Julian JA, McCollin SA, des Tombe K: An evaluation of analytical methods, air sampling techniques, and airborne occupational exposure of metalworking fluids. *J. Occup. Environ. Hyg.* 2006; 3: 53-66
13. Volckens J, Boundy M, Leith D, Hands D: Oil mist concentration: a comparison of sampling methods. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* 1999; 60: 684-689
14. Pedersen JR, Gylseth B, Skyberg K: Generering, prøvetaking og analyse av oljetåke og damp fra isoleroljer. STAMI publikasjon HD 893/84, Oslo 1983
15. Davies CN: Atmospheric concentrations of oil mist (letters to the editor). *Ann. Occup. Hyg.* 1977; 20: 91-94

## Vedlegg 2: Direktevisende instrumenter

### 1.1. Aerosoler

Det finnes flere typer direktevisende instrumenter for aerosoler. Noen eksempler er:

#### Respicon

Respicon er en flertrinns, virtuell impaktor som samler opp partikler (aerosoler) fra lufta på tre forskjellige filtre. Prøvetakeren har en utforming som gjør det mulig å bestemme de helsedefinerte (respirable, torakale og inhalerbare) aerosolfraksjonene. I den direktevisende Respicon-prøvetakeren er det tre fotodetektorer for bestemmelse av aerosol. Gravimetrisk bestemmelse av de tre filterne kombineres med detektorsignalene, og man får dermed partikulære konsentrasjoner i  $\text{mg}/\text{m}^3$  som funksjon av tid.

#### SidePak Personal Aerosol Monitor

SidePak Personal Aerosol Monitor benytter lysspredningsprinsippet for å bestemme massekonsentrasjonen. Aerosolen blir belyst med en laserstråle og partiklene vil spre lys i alle retninger. En linse som står  $90^\circ$  både i forhold til aerosolen og laserstrålen samler det spredte lyset og fokuserer det inn på en fotodetektor. Der konverteres det til en spenning som er proporsjonal med lysmengden og følgelig proporsjonal med massekonsentrasjonen av aerosolen. Ved hjelp av intern kalibrering konverteres spenningen til massekonsentrasjon som kan avleses direkte.

#### DustTrak DRX Aerosol Monitor

DustTrak DRX er en håndholdt aerosolprøvetaker som inneholder et laser fotometer og ved hjelp av lysspredningsprinsippet simultant måles både masse og partikkelstørrelse. Instrumentet har datalogger og kan simultant måle massefraksjoner som tilsvarer respirabel fraksjon,  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{10}$  og total PM-fraksjoner.

### 1.2. Uorganiske gasser

#### Elektrokjemiske sensorer

Det mest utbredte prinsippet for måling av uorganiske gasser i arbeidsatmosfæren er basert på elektrokjemi. Prinsippet er basert på diffusjon av gassmolekyler over en membran og inn i et kjemisk system hvor det skjer en kjemisk reaksjon. Endringen i elektrodepotensiale er proporsjonal med gasskonsentrasjonen som registreres kontinuerlig som funksjon av tid. Ulempen med disse sensorene er at de ofte er kryssfølsomme overfor enkelte andre gasser/damper, men ved passende valg av reagenssystem og elektrodepotensial kan en viss spesifisitet oppnås. Informasjon om kryssfølsomhet skal ligge i dokumentasjon på sensoren.

Sensorene skal kalibreres jevnlig mot en kalibreringsgass med kjent konsentrasjon. Sensorene har begrenset levetid (fra måneder til år). De fleste instrumenter har mulighet for innebygget loggefunksjon og alarmgrenser.

Det finnes elektrokjemiske sensorer for en rekke uorganiske gasser som f. eks.:

- Nitrogendioksid
- Svoveldioksid
- Hydrogensulfid
- Ammoniakk
- Karbonmonoksid
- Hydrogencyanid
- Klorgass

### **Kjemiluminescens-instrumenter**

Prinsippet for denne type instrumenter er at gassen/dampen reagerer med et spesifikt reagens adsorbent på en bærer (f. eks. silicagel). Reaksjonen fører til emisjon av lys ved en gitt bølgelengde. Det emitterte lyset registreres fotometrisk og gir et signal som er proporsjonalt med konsentrasjonen av gass/damp. Fluorescens-instrumenter finnes for gasser som

- ozon
- nitrogendioksid

Denne type instrumenter er ikke egnet til personlig prøvetaking.

### **Kvikksølv-instrumenter**

Det finnes instrumenter for måling av kvikksølv-damp (Hg-damp) i luft basert på følgende måleprinsipper:

- Gullfilm-sensor
- Zeeman Atomabsorpsjonsspektrometer v/253,7 nm

STAMI har, etter anmodning fra StatoilHydro, utført en sammenliknende laboratorieundersøkelse hvor nøyaktigheten av direktevisende instrumenter for bestemmelse av Hg-damp i luft ble undersøkt. Tilstedeværelse av vanndamp, spray fra formasjonsvann, hydrogensulfid (H<sub>2</sub>S), heksan, toluen og benzen skulle inngå i undersøkelsen.

Instrumentene som ble sammenlignet var:

- Jerome 431-X, Arizona Instrument (gullfilm-sensor)
- RA-915 Light Zeeman Mercury Spectrometer, Ohio Lumex (Zeeman Atomabsorpsjonsspektrometer)
- Mercury Tracker 3000 IP, Mercury Instruments (Zeeman Atomabsorpsjonsspektrometer)

De tre direktevisende instrumentene for bestemmelse av kvikksølv (Hg)-damp i luft ble undersøkt ved tilstedeværelse av vanndamp, hydrogensulfid (H<sub>2</sub>S), heksan, toluen og benzen, og måleresultatene ble verifisert i et sammenlignende laboratorieforsøk.

RA-915 Light Zeeman Mercury Spectrometer var det eneste instrumentet som ikke ble påvirket av forandringer i målebetingelsene. Det ble ikke registrert drift i nullpunktet. Alle instrumentene har god linearitet. En økning av den relative luftfuktigheten fra 40 til 76 % påvirket ikke analyseresultatene. Alle instrumentene viste rask respons på forandring i konsentrasjon av Hg-damp i luft, men Jerome 431-X hadde problemer med raskt å komme tilbake til en stabil nullkonsentrasjon. Mercury Tracker 3000 IP viste en betydelig drift ved oppstart i lav temperatur (2 °C). Jerome 431-X og Mercury Tracker 3000 IP ble begge påvirket av vanlig forekommende matrikskomponenter i luften på oljeinstallasjoner.

En samlet vurdering er at RA-915 Light Zeeman Mercury Spectrometer er det best egnede måleinstrumentet for å bestemme konsentrasjon av Hg-damp i simulerte arbeidsatmosfærer på oljeinstallasjoner til havs. (*Jensen et al. STAMI-rapport nr. 2, 2009*).

STAMI har tidligere i samarbeid med Oljeindustriens Landsforening (OLF) gjennomført to slike sammenliknende laboratorieprøvninger både for Hg-damp og dimetylkvikksølv ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Hg) i simulert naturgass (*Dahl og Thomassen 1992, Bakke og Thomassen 1995*).

### 1.3. Organiske forbindelser

En rekke ulike måleprinsipper anvendes i direktevisende instrumenter for organiske forbindelser:

- Elektrokjemiske celler/sensorer
- Kolorimetrisk papirtape-instrumenter
- Flammeionisasjonsinstrumenter (FID)
- Fotoionisasjonsinstrumenter (PID)
- Infrarød spektrofotometre (IR, FTIR)
- Infrarød fotoakustisk spektroskopi (IR-PAS)
- Massespektrometre (MS)
- Proton-Transfer-Reaction massespektrometre (PTR-MS)

Ingen av de nevnte typer av direktevisende instrumenter inneholder noe separasjonstrinn, og kryssfølsomhet/interferens vil kunne være et problem. For IR-instrumenter og MS-instrumenter vil imidlertid dette, ved valg av riktige parametre, i mange situasjoner kunne kompenseres for. Av de nevnte instrumenter er FID- og PID-instrumenter generelle og ikke-spesifikke, elektrokjemiske sensorer og papirtape-instrumenter er én-komponent-spesifikke, mens IR- og MS-instrumenter er multikomponent-spesifikke. Elektrokjemiske sensorer, FID- og PID-instrumenter samt enkelte IR-instrumenter er håndholdte eller bærbare, mens de fleste MS-instrumenter kun er transportable.

Direktevisende instrumenter med separasjonstrinn er først og fremst portable gasskromatografer med ulike detektorer:

- Flammeionisasjonsdetektor (FID)
- Fotoionisasjonsdetektor (PID)
- Flammefotometrisk detektor (FPD)
- Termisk ledningsevne detektor (TCD)
- Massespektrometrisk detektor (MSD)

Målinger med portable gasskromatografer vil være diskontinuerlige på grunn av separasjonstrinnet.

#### Elektrokjemiske sensorer

Det er begrenset utvalg av instrumenter med dette prinsippet beregnet på bestemmelse av organiske forbindelser. Det finnes instrumenter for bl.a. følgende forbindelser:

- formaldehyd
- glutaraldehyd
- etylenoksid
- propylenoksid

#### Kolorimetrisk papirtape-instrumenter

Prinsippet for disse instrumentene er at en papirtape impregnert med et fargestoff/reagens reagerer med den aktuelle gassen/dampen. Dette fører til en fargeendring på tapen og endringen i lysintensiteten er proporsjonal med konsentrasjonen. Endringen i lysintensitet registreres kolorimetrisk og omformes til et signal som vises som konsentrasjon i ppm som funksjon av tid. Det finnes papirtape-instrumenter bl.a. for organiske stoffgrupper som:

- Isocyanater (TDI, HDI, MDI, IPDI)
- Aminer

Det finnes også papirtape-instrumenter for en rekke uorganiske gasser, bl.a.:

- Fosfin
- Klor, klordioksid
- Saltsyre
- Fosgen
- Hydrazin, monometylhydrazin

### **Flammeionisasjonsinstrumenter**

Gassen/dampen suges inn og forbrennes i en hydrogen/luft-flamme. Dette fører til en endring i elektrodepotensialet som er proporsjonal med konsentrasjonen. Endringen registreres og konverteres til et signal som kan avleses som konsentrasjon i ppm som funksjon av tid. Alle organiske karbonholdige forbindelser vil påvises, dvs. instrumentet vil gi et uttrykk for totalmengde organiske forbindelser (TVOC). Ulike organiske forbindelser har forskjellig respons hvilket betyr at verdien ikke er noen korrekt totalkonsentrasjon. FID-instrumenter vil imidlertid kunne brukes til nøyaktige konsentrasjonsbestemmelser av enkeltkomponenter dersom de forekommer alene og instrumentet er kalibrert for den aktuelle forbindelsen.

### **Fotoionisasjonsinstrumenter**

Gassen/dampen suges inn i et kammer og bestråles med UV-lys med en gitt energi. Alle forbindelser med ionisasjonspotensial lavere enn UV-lysets energi vil ioniseres. Dette resulterer i en forandring av potensialet over elektrodene som er proporsjonal med konsentrasjonen. Signalet registreres, forsterkes og konverteres til en konsentrasjon i ppm som avleses som funksjon av tid. PID-instrumenter er ikke-spesifikke, men ved valg av lamper med ulik energi kan man oppnå en viss spesifisitet. Aktuelle lamper har energi på 8,4 – 9,6 – 10,2 – 11,8 eV, noe varierende avhengig av instrumentleverandør. Én PID-leverandør leverer ulike scrubber-rør til bruk foran instrumentet og oppgir at man da, sammen med riktig valg av UV-lampe og riktig tilpasset scrubber-rør, selektivt kan bestemme benzen i sammensatte hydrokarbonatmosfærer. I en sammensatt atmosfære av hydrokarboner, både alifatiske og aromatiske, er det vanskelig å se at en spesifikk og nøyaktig bestemmelse av benzen er mulig selv med slike scrubber-rør, i hvertfall dersom andre aromater som toluen, etylbenzen, xylen også er tilstede. PID-instrumenter vil imidlertid kunne brukes til nøyaktige konsentrasjonsbestemmelser av enkeltkomponenter dersom disse forekommer alene og instrumentet er kalibrert for den aktuelle forbindelsen. De fleste PID-instrumenter er håndholdte, men det finnes også typer som er beregnet til personlig monitorering. Enkelte modeller er ATEX-godkjent.

### **IR-instrumenter**

Det finnes ulike typer IR-instrumenter, og disse kan i prinsippet anvendes til måling av alle forbindelser som adsorberer IR-lys, dvs. både uorganiske og organiske forbindelser i gass/dampform kan måles ved hjelp av IR-instrumenter.

#### *IR-spektrofotometre (IR, FTIR)*

Gassen/dampen suges inn i et kammer og utsettes for infrarødt lys med en gitt bølgelengde. For å oppnå tilstrekkelig følsomhet reflekteres lyset ved hjelp av speilarrangeringer fram og tilbake i kammeret slik at lysveien blir tilstrekkelig lang (opptil 20 m). Gassen/dampen absorberer lys ved den valgte bølgelengden, og absorbansen ved denne bølgelengden registreres. I følge Beer's lov er absorbansen proporsjonal med konsentrasjonen, og absorbansen kan, etter kalibrering, konverteres til konsentrasjon i ppm og registreres som funksjon av tid. Ved å velge en bølgelengde som er spesifikk for den aktuelle komponenten vil man selektivt kunne bestemme komponenten nøyaktig dersom den aktuelle forbindelsen ikke har sammenfallende IR-bånd med andre tilstedeværende forbindelser.



### *IR-instrumenter – fotoakustiske (IR-PAS)*

Gassen/dampen suges inn i et kammer og utsettes for infrarødt lys med en gitt bølgelengde. Gassen/dampen absorberer lys ved den valgte bølgelengden, og gassmolekylenes vibrasjonsenergi øker proporsjonalt med konsentrasjonen og fører til økt lydnivå i kammeret. Lydnivået registreres ved hjelp av mikrofoner, forsterkes og konverteres til et signal som, etter kalibrering, kan avleses som konsentrasjon i ppm og registreres som funksjon av tid. Ved å velge en bølgelengde som er spesifikk for den aktuelle komponenten vil man selektivt kunne bestemme komponenten nøyaktig dersom den aktuelle forbindelsen ikke har sammenfallende IR-bånd med andre tilstedeværende forbindelser.

### **Massespektrometre**

Det finnes transportable massespektrometre med EI-ionisering beregnet på direkte måling av gasser/damper i luft. Instrumentene er til dels store og tunge og relativt kompliserte i bruk og krever god kompetanse i massespektrometri for å kunne utnyttes fullt ut.

### **PTR-MS instrumenter**

Gassen/dampen suges inn i et vakuumkammer hvor stoffer med protonaffinitet høyere enn vann effektivt protoneres med  $H_3O^+$ -ioner som dannes fra en hullkatode-ionekilde. En masseanalysator separerer ut de aktuelle ionene som deretter registreres i en detektor. Prinsippet medfører meget effektiv protonering/ionisering med en "myk" ioniseringsteknikk. Dette fører til høy intensitet og lite fragmentering av ionene og følgelig meget god følsomhet. Instrumentet kan kjøres i scan-mode for å få en oversikt over tilstedeværende forbindelser eller i SIM-mode for nøyaktig bestemmelse av enkeltforbindelser. Instrumentet egner seg til å registrere variasjon i eksponeringen samt bestemme toppeksposering, og kan også gjøre real-time kvantifisering av flere gasser/damper i luft simultant. Instrumentet har lineært område opp til ca. 10 ppm og er derfor best egnet til bestemmelser i sub-ppm området. Instrumentet kan måle følgende typer organiske forbindelser i gass/dampform:

- Alkener (hydrokarboner med dobbeltbindinger)
- Aromater (benzen, toluen etc.)
- Aldehyder (unntatt formaldehyd)
- Alkoholier
- Ketoner
- Etere
- Estere
- Karboksylsyrer (maursyre, eddiksyre)
- Isocyanater (inkl. ioscyansyre)
- Aminer (primære, sekundære, tertiære)
- Nitriler
- Merkaptaner (tioler)
- Fosfin

Instrumentet er stort og tungt og kun transportabelt, og det kreves god kompetanse innen massespektrometri og er derfor ikke så godt egnet til feltbruk.

### **Portable gaskromatografer/GC-MS-instrumenter**

Det finnes en rekke portable gaskromatografer med ulike detektorer beregnet på feltbruk. Den mest vanlige detektoren er PID, og det finnes også instrumenter med MS-detektor som i tillegg vil kunne gi kvalitativ informasjon om hvilke komponenter som er til stede. Dagens portable GC'er er utstyrt med kapillarkolonner, og prøven suges inn i en loop for så raskt å injiseres i kolonna. De aktuelle komponentene separeres og registreres i detektoren. Som følge av at man har et separasjonstrinn vil

målinger med portable GC'er være diskontinuerlige. Ved optimalisering av kolonner og analysebetingelser vil man imidlertid kunne analysere relativt mange prøver i løpet av en kort periode. Fordelen ved portable gasskromatografer er at man i komplekse prøver vil kunne bestemme kvantitativt flere komponenter samtidig.

#### **Referanser**

American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH): Air Sampling Instruments, 9<sup>th</sup> Edition. ACGIH Publication #0031 (2001). ISBN 978-1-882417-39-1

Bakke B, Thomassen Y: Report to the Norwegian Oil Industry Association: Sampling and measurement of mercury vapour and dimethylmercury in simulated wet natural gas. National Institute of Occupational Health, Oslo, 1995.

Dahl K, Thomassen Y: Rapport til Oljeindustriens Landsforening: Interlaboratoriekontroll for bestemmelse av kvikksølv i luft og naturgass. Statens arbeidsmiljøinstitutt, Oslo, 1992.

Jensen K A, Gjengedal E, Thomassen Y: Sammenliknende laboratorieforsøk av direktevisende instrumenter for bestemmelse av Hg-damp i luft. STAMI-rapport nr. 2, årgang 10, 2009. Statens arbeidsmiljøinstitutt, Oslo 2009

### Vedlegg 3: Hudeksponering

#### Assessment of dermal and inhalation exposure for an epidemiological study in the offshore oil industry<sup>1</sup>

Dr. John W Cherrie, Institute of Occupational Medicine, Edinburgh, UK.

##### 1. Introduction

Occupational skin disease is an important problem in most societies and this issue has been extensively discussed in the Norwegian media. For chemical exposure it is generally necessary to have repeated and fairly prolonged skin contact before there is any risk of skin disease. However, dermal exposure may also result in systemic uptake of chemicals through the skin, which adds to the contribution from inhaling the substance.

With the exception of specific activities such as pesticide use there have been very few routine measurements of dermal exposure made in industry. Consequently it is often unclear whether dermal exposure is truly an important contribution to aggregate exposure from all routes. Also, there is no scientific consensus about the most appropriate method for dermal exposure measurement, which means that measurements made using different methodologies may be incompatible.

This paper addresses the importance of dermal exposure compared to inhalation exposure for organic solvents and other substances encountered in the offshore oil industry along with skin exposure to irritants and skin allergens, and whether skin contact is an important exposure route that should be incorporated in epidemiological studies. Possible strategies for dermal and inhalation exposure assessment are discussed and some recommendations are made for exposure assessment in the planned epidemiological study in the Norwegian offshore oil industry.

##### 2. When is dermal exposure important?

Chemicals diffuse through the *stratum corneum* due to the concentration gradient between the skin contamination layer (SCL: is a mixture of sweat, sebum and other material on the skin) and the tissue around the peripheral blood supply. Most gases/vapours are not taken-up by the skin in any significant quantity as the concentration gradient is too low. One important exception is glycol ethers, where dermal vapour exposure may contribute almost as much to total body burden as inhalation.

Liquids are much more likely than either vapours or solids to permeate through the *stratum corneum*. For solids to pass through skin they must first dissolve into the SCL, although there is some suggestion that nanometer size particles can penetrate through the SCL intact. High molecular weight liquids (> 500 daltons) with an octanol-water partition coefficient less than about -1 or greater than 4, are unlikely to permeate through the skin. In most cases, without information about permeation characteristics of a substance in a mixture, it is generally prudent to assume that a low molecular weight liquid has the potential for skin uptake. The components in a liquid mixture are important and may increase or decrease the ability of a specific substance to pass through the skin. Finally, occlusion of the exposure site by clothing or personal protective equipment may increase absorption through the skin.

Some substances have the potential to cause dermatitis or allergic skin disease. For example, exposure to oil-based mud or some of its constituent chemicals has been shown to cause skin disease. Also, prolonged repeated contact with water or aqueous solutions/suspensions, or prolonged wearing of protective gloves can cause irritant contact dermatitis.

From the preliminary information provided it would appear that oil, oil-based drilling muds, glutaraldehyde, benzene and other solvents are hazards that could be taken up via the skin. It is not

---

<sup>1</sup> Utdrag fra STAMI rapport nr. 4, årg. 8, 2007

clear whether risks of local skin disease are relevant to the range of substances present offshore, although wet work and/or wearing impervious gloves could be implicated in causing this type of risk.

### 3. A conceptual model of dermal exposure

Schneider and colleagues have published a conceptual model of dermal exposure.

In this model dermal exposure is conceptualised according to a number of compartments and transfer routes (see Figure 1). Key transfer routes depend on the particular work situation, e.g. someone handling oil in a container may have direct splashes onto the SCL and the outer clothing contaminant layer from the source, along with direct contact of these layers with surfaces contaminated by oil. Use of the conceptual model can help in the analysis of the main routes and compartments of interest in relation to dermal exposure. There are currently attempts to extend the above conceptualization to inhalation exposure.

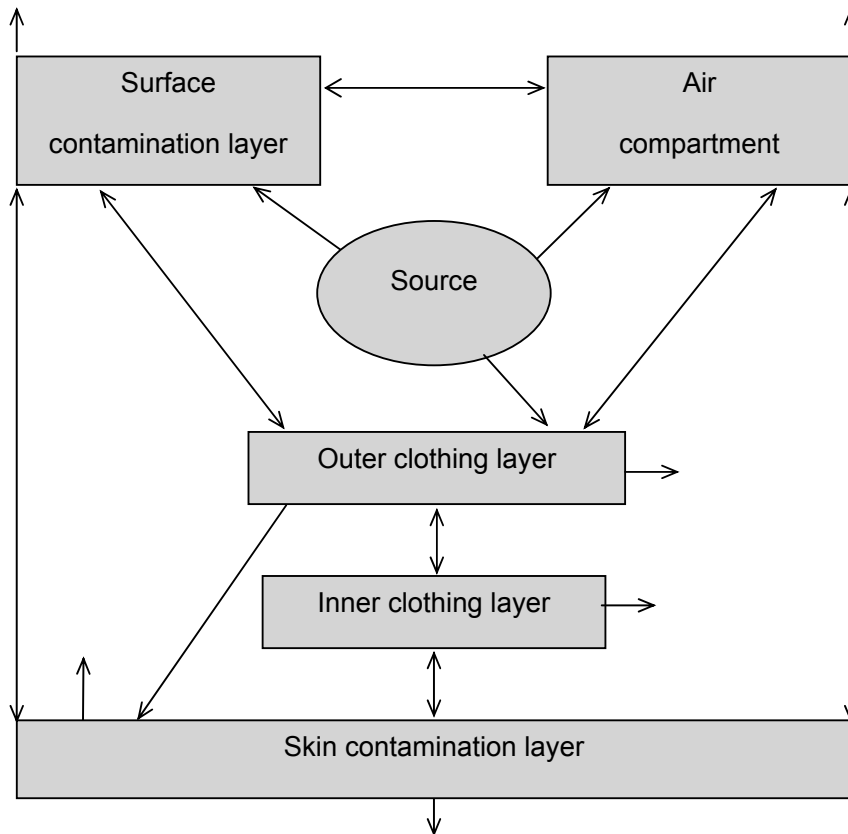


Figure 1 – A simplified vision of the Schneider et al dermal exposure model

The key information to be drawn from the conceptual model is the importance of the concentration of the hazardous substance in the SCL in determining uptake, along with the area of skin and the duration of exposure. The mass of contaminant in the SCL is of secondary importance in this respect.

Also, the model shows that the process by which people become exposed are complex, but in many situations surfaces within the work space and the air compartment will be the important determinants of exposure. Similarly, work clothing may provide protection against dermal exposure.

#### 4. Assessing skin exposure

There are several methods that are used to measure dermal exposure and these can broadly be categorised as being based on:

- intercepting contaminants before they land in the SCL or on clothing;
- removal of contaminants from the SCL after exposure;
- *in situ* methods, which for example may use fluorescent tracer compounds as a surrogate for the substance to be assessed.

As with all measurements it is important that when the data are collected the investigator should obtain good descriptive information about the exposure context, including details of contact with contaminated surfaces, evidence of liquid splash or powder on surfaces, presence of large particles in the air which may impact on worker, clothing worn with a record of visible contamination, glove type, reuse of gloves etc.

The main interception method used is patch sampling, which typically involves an adsorbent patch of cotton cloth with an impermeable backing. These samplers are typically used to sample low volatility liquids e.g. oils or pesticides. Patches attached to the outside of clothing are said to assess *potential* exposure. Samples inside clothing are said to assess *actual* dermal exposure. Typically, several patches are worn simultaneously and an estimate of whole body exposure is obtained by extrapolation. An alternative interception method is the cotton “suit sampler”. Suit analysis gives a direct estimate of whole body contaminant mass landing on the SCL and/or clothing.

Lindsay *et al* (2005) have developed a prototype patch sampler to measure volatile liquids. The sampler is based on an activated charcoal adsorbent patch covered with a diffusion membrane and backed with an impervious layer. In this way it mimics the diffusion processes that dictates dermal uptake. Preliminary data from two field trials suggests that for volatile agents dermal uptake may not be very important compared to inhalation exposure. Plain activated charcoal patches can substantially overestimate the exposure on the skin of workers.

Skin stripping is a removal technique that can assess contaminant - it has been used for acrylates, jet fuel and metals that have started to permeate through the skin. Adhesive tapes are used to remove ('strip') sequential layers of *stratum corneum* and any contaminant residues present in the skin. These are then chemically analysed to obtain an estimate of the mass of substance in the *stratum corneum*.

The main removal techniques are: hand washing; hand rinsing and skin wiping. These techniques provide an estimate of the mass of contaminant substance in the SCL at a point in time.

Fluorescent tracer *in situ* dermal exposure assessments are highly specialised research tools. Small amounts of a fluorescent agent are added to the contaminant source.

After work the skin is imaged with UV light using a video-camera linked to a computer system to estimate tracer mass and so contaminant mass.

Cherrie *et al* (2007) have developed a novel method of assessing dermal exposure in relation to wet-working and irritant dermatitis. This method uses an electronic sensor to determine the wetness on the hand. It can be used to measure the total time the hand is wet and the number of times the hand is wet then dry. It is these exposure parameters that are probably most closely related to the risk of dermatitis rather than the total mass of water on the hand or the area of skin wet.

Biological monitoring can provide an indirect assessment of dermal exposure, but without inhalation exposure data and contextual information this type of measurement is of limited value. However, if dermal exposure is the only important route (e.g. pesticides), it can be helpful on its own.

The best method for use in the Norwegian offshore industry will almost certainly depend on the substance to be assessed. A simple practical method of measuring low volatility substances may be skin wiping. For volatile agents the patch sampler described by Lindsay *et al* (2006) may offer some possibilities, although it is not available commercially. The wet-work sampler could be suitable to assess dermatitis risk.

**5. Comparison of inhalation and dermal exposure measurements**

There are very few cases where both inhalation and dermal exposures have been measured simultaneously in situations where there is potential exposure by both routes. We have completed a number of studies in metals manufacturing or processing industries. In these studies we have measured inhalable metal concentration and have used a skin wiping methodology to assess the dermal exposure, e.g. Hughson and Cherrie (2001) and Hughson (2005). We also have data from the IOM prototype dermal sampler for toluene (Lindsay *et al*, 2006). Alongside this sampler we collected inhalation exposure data using diffusion samplers.

Figure 2 shows the data for the average air and skin exposure for seven workplaces: two where toluene was used, two where zinc compounds were manufactured and three nickel workplaces.

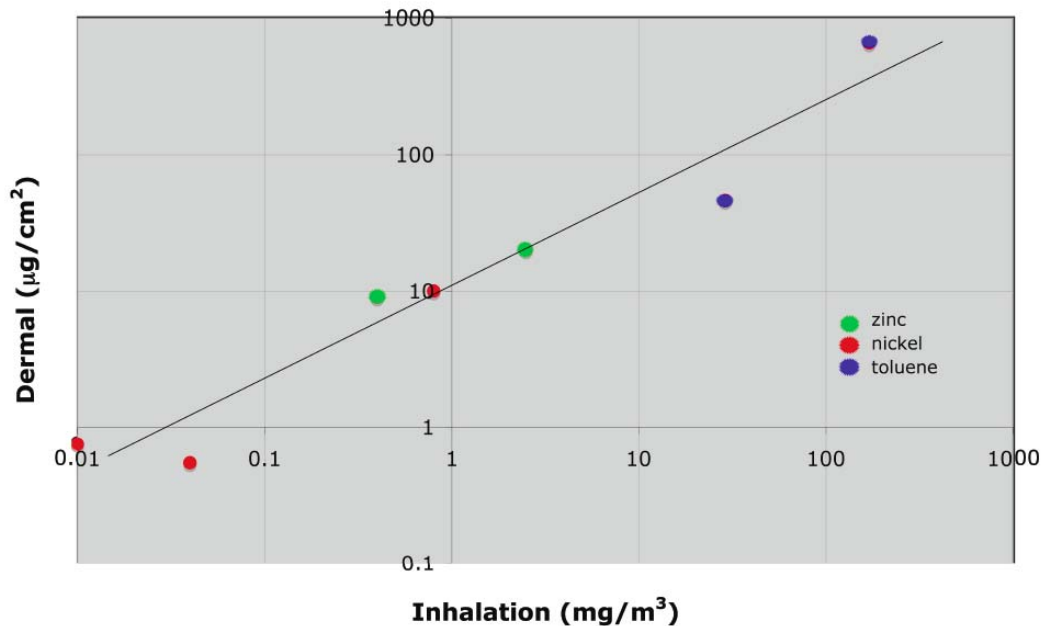


Figure 2 – Average inhalation and dermal metal and toluene exposures

It is clear that there is a good correlation between both the inhalation and skin measures, despite the differences in the methodologies used, the workplaces and the agents monitored. It is quite possible that this is a coincidence, but it should be recognised that there are links between the air, surface and skin contamination layer in the conceptual model with contaminant being exchanged between each. Provided there is a reasonable level of exchange between these compartments there will be a correlation between inhalation and dermal exposure.

It is difficult to be sure about the necessity of measuring dermal exposure in addition to inhalation exposure for the epidemiological study. It is probably advantageous to try to collect some data about current exposure and identify whether inhalation and dermal exposures are correlated, and whether dermal exposures are important in relation to inhalation exposure.

## 6. Models and data

There has traditionally been a strong reliance on objective measurements of exposure in epidemiological studies and in situations where there are copious amounts of data this has been a productive strategy. However, in some studies there are only limited data, perhaps only from recent times. In these cases investigators have sought to rely on exposure models sometimes in combination with measurements.

Cherrie and colleagues developed a simple model for estimating exposure for a study of workers in the man-made mineral fibre manufacturing industry, which has been further developed and validated (Cherrie *et al*; 1996, Cherrie and Schneider; 1999, Cherrie; 1999). The method has been applied in several other studies and has been validated in diverse situations such as very low aerosol exposures in pharmaceutical manufacture and high benzene exposure in developing countries. For example, Figure 3 shows data from a validation exercise carried out with benzene exposure in several industries.

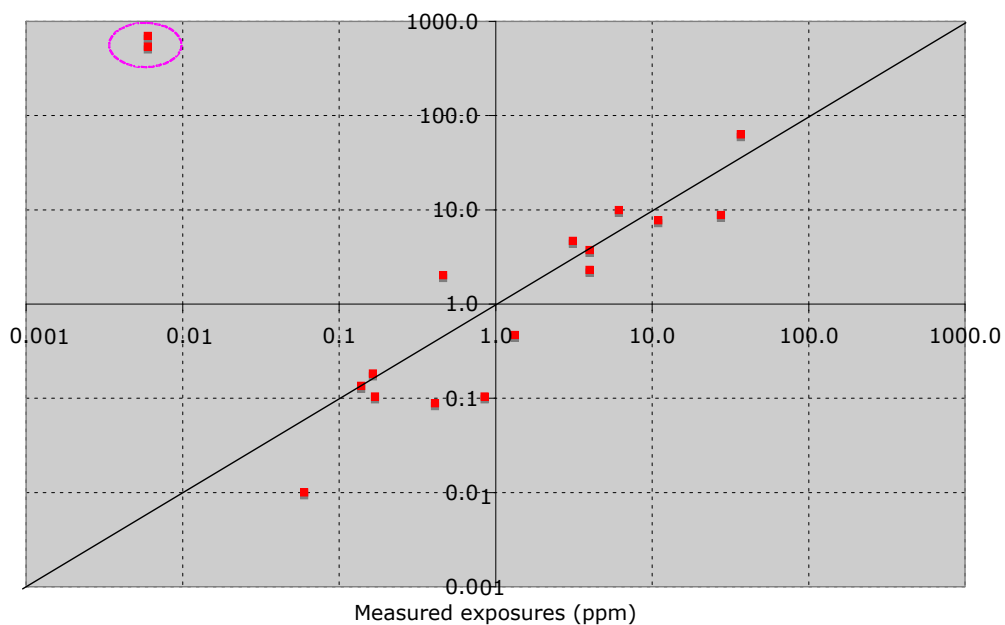


Figure 3 – Validation studies of the Cherrie *et al* model for benzene exposure

These data were obtained by a single assessor who was presented with a written description for 17 scenarios without knowledge of the exposure measurements for each scenario. Exposure was assessed using the model and then the result was plotted against the average measured exposure. There is clearly a strong correlation between the measured and estimated values, with the exception of one pair of scenarios (top left of the graph) where the information from the written description was misleading. The correlation coefficient on the log-transformed scale for the data excluding these values was 0.92.

The model can provide reliable assessments of inhalation exposure. Use of measurement data can provide greater reassurance about the reliability by anchoring specific assessments.

## 7. Dermal exposure models and measurements

One would ideally wish to have a corresponding model for dermal exposure that could form the basis of estimates for the epidemiological study. Unfortunately, there are no models that can provide as

reliable predictions and so some greater reliance on measurements in combination with a model will be required to give reliable reconstructions of past exposure.

The best candidate dermal exposure model for use in epidemiological studies is DREAM (van Wendel de Joode *et al*, 2002). This is a method for semi-quantitative dermal exposure assessment based on a detailed questionnaire to characterise tasks and produce estimates of dermal exposure levels using the Schneider *et al* conceptual model as a framework. In an assessment of the accuracy of the DREAM model the correlation between measured and estimated exposures ranged from 0.19 to 0.82 (van Wendel de Joode *et al*, 2005). The authors concluded that DREAM could provide semi-quantitative estimates of exposure where there was a good contrast between groups included in a study.

This method could be used in combination with dermal exposure measurements to provide improved reliability of assessments.

There are no good models for dermal exposure to irritants in relation to dermatitis risks.

## 8. Discussion

It is not possible to say *a priori* whether for an epidemiological study an assessment of dermal exposure to chemicals used in an industry is necessary or worthwhile. If there is an important correlation between inhalation and dermal exposure in specific jobs then it may not be possible to separate the effects of these two routes of exposure in the study analysis. Also, dermal exposure may not make an important contribution to aggregate exposure. Some initial investigation of these aspects would enable an informed decision to be made about what strategy might be best.

The DREAM model provides a structured approach to semi-quantitative dermal exposure assessment, which is based on a sound conceptual model. Combined with a limited amount of current measurement data it could provide a suitable tool for reconstruction of past dermal exposure. Combined with some current dermal exposure data the DREAM method could provide a more quantitative assessment.

Assessment of skin exposure in relation to dermatitis requires special consideration and may require a completely different approach to that used for chemicals giving rise to systemic risks.

## 9. References

- Cherrie JW, Schneider T, Spankie S, Quinn M. (1996). A new method for structured, subjective assessments of past concentrations. *Occupational Hygiene*; 3: 75-83.
- Cherrie JW, Schneider T. (1999) Validation of a new method for structured subjective assessment of past concentrations. *Ann.occup.Hyg.*; 43: 235-246.
- Cherrie JW. (1999) The effect of room size and general ventilation on the relationship between near and far-field concentrations. *Applied Environmental and Occupational Hygiene*; 14: 539-546.
- Cherrie JW, Apsley A, Semple S. (2007) A new sampler to assess dermal exposure during wet working. *Ann Occup Hyg.* 51(1): 13-18.
- Hughson GW (2005) An occupational hygiene assessment of dermal nickel exposures in primary production and primary user industries. Phase 2 Report. IOM Research Report TM/05/06. Edinburgh: IOM ([http://www.iom-world.org/pubs/IOM\\_TM0506.pdf](http://www.iom-world.org/pubs/IOM_TM0506.pdf)).
- Hughson GW, Cherrie JW (2001) Validation of the EASE model in relation to dermal zinc exposures. IOM Research Report TM/01/01 Edinburgh: IOM ([http://www.iom-world.org/pubs/IOM\\_TM0101.pdf](http://www.iom-world.org/pubs/IOM_TM0101.pdf)).



Lindsay FE, Semple S, Robertson A, Cherrie JW. (2006) Development of a Biologically Relevant Dermal Sampler. *Ann Occup Hyg.* 26; 50 (1): 85-94.

Schneider T, Vermeulen R, Brouwer DH, Cherrie JW, Kromhout H, Fogh CL. (1999) A conceptual model for assessment of dermal exposure. *Occupational and Environmental Medicine*; 56: 765-773.

van Wendel de Joode B, Vermeulen R, van Hemmen JJ, Fransman W, Kromhout H. (2005) Accuracy of a semiquantitative method for Dermal Exposure Assessment (DREAM). *Occup Environ Med*; 62(9): 623-632.

Van-Wendel-de-Joode B, Brouwer DH, Vermeulen R, Van Hemmen JJ, Heederik D, Kromhout H. (2001) DREAM: a method for semi-quantitative dermal exposure assessment. *Ann Occup Hyg*; 47(1): 71-87.

## Vedlegg 4: Oversikt over prøvetakings- og analysemetoder

Dette vedlegget inneholder en kortfattet tabelloversikt over prøvetakingsmetoder og analysemetoder for en rekke organiske og uorganiske forbindelser samt tilhørende referanser.

Forbindelsene i tabellen er inndelt i 3 kategorier:

- Organiske forbindelser
- Aerosoler/fibre
- Uorganiske forbindelser

Innenfor hver kategori er forbindelsene sortert alfabetisk.

Utvalget av forbindelser er i utgangspunktet basert på en liste som framkom fra Ptil's pilotprosjekt (*Ptil 2007*) og er supplert med forbindelser som er registrert av STAMI ved innlegging av eksponeringsdata fra olje- og gassindustrien i Norge. Listen er ikke fullstendig.

En mer omfattende liste er tilgjengelig i SKC's katalog "SKC Comprehensive Catalog and Sampling Guide – Global Catalog", samt i de generelle litteraturreferansene fra NIOSH, OSHA og HSE som er gitt til slutt i vedlegget.

NIOSH Methodfinder ([www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/methodfinder.pdf](http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/methodfinder.pdf)) gir også en kortfattet alfabetisk oversikt over aktuelle NIOSH-metoder.

**Tabell 1. Oversikt over prøvetakings- og analysemetoder**

Agens	Analytt	Matriks	Prøvetakingsmetode	Analysemetode	Referanse	Kommentarer
<b>Organiske forbindelser</b>						
Aceton		Luft	Karbon molecular sieve rør	GC-FID	NIOSH 2555	
Alifater C <sub>5</sub> -C <sub>15</sub>		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1550, OSHA 48	
Aromater C <sub>9</sub>		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
Aromater C <sub>10</sub>		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
Benzen		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1501, OSHA 12	
Benzen		Luft	Diffusjonsprøvetaker m/kull	GC-FID	HSE MDHS 88	
Benzen		Utåndingsluft	BIO-VOC, Tenax ATD-rør	ATD-GC-FID, ATD-GC-MS	Dyne et al. 1997, STHF-metode	
Benzen		Urin		HS-SPME-GC-MS	Barbieri et al. 2008	
Benzen		Blod		HS-GC-FID	DFG-metode 1993	
S-Fenylmerkaptursyre		Urin		GC-MS	DFG-metode 1996, STHF-metode 8592	Etter arbeidsskift
				HPLC-ESI-MS/MS	Barbieri et al. 2004, Sabatini et al. 2007	
Trans,trans-Mukonsyre		Urin		HPLC-UV	Lee et al. 1993	
Bisfenol A		Luft	Glassfiberfilter, 13 mm	HPLC-ELCD	Peltonen & Pukkila 1988	
		Luft	Glassfiberfilter	LC-ESI-MS-MS	Sabatini et al. 2005	
1,3-Butadien		Luft	Kullrør m/4-t-butylcatechol	GC-FID	OSHA 56	
n-Butan		Luft	Molecular sieve 13X rør	ATD-GC-MS	HSE MDHS 53/2	
Butanal		Luft	Karbon molecular sieve rør	GC-FID	OSHA PV 2010	2 rør i serie
1-Butanol		Luft	DNPH-belagt silicagelrør	HPLC-UV	ASTM D 5187, HSE MDHS 102	
2-Butoksyetylacetat		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1405	
n-Butylacetat		Luft	Kullrør	GC-FID	OSHA 83	
		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1450	
Cykloheksan		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
		Luft	Diffusjonsprøvetaker m/kull	GC-FID	HSE MDHS 88	

Agens	Analytt	Matriks	Prøvetakingsmetode	Analysemetode	Referanse	Kommentarer
<b>Organiske forb. forts.</b>						
Diisocyanater		Luft	25 mm Glassfiberfilter m/2-MP	LC-MS	HSE MDHS 25/3	
		Luft	Impinger m/2-MP+glassfiberfilter m/2-MP	LC-MS	HSE MDHS 25/3	
		Luft	Impinger m/DBA+ glassfiberfilter	LC-MS	Marand et al. 2004	
		Luft	Denuder m/DBA + glassfiberfilter m/DBA	LC-MS	Marand et al. 2005	
Diklormetan		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1005	
Eddiksyre		Luft	Kullrør	GC-FID, IC	NIOSH 1603, OSHA PV 2119	
Eddiksyreanhydrid		Luft	Glassfiberfilter m/2-PP	GC-NPD	OSHA 82	alt. HPLC-UV
Epiklorhydrin		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1010, OSHA 7	
Etanol		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1400	
Etylacetat		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1457	
Etylbenzen		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1501, OSHA 7	
		Luft	Diffusjonsprøvetaker m/kull	GC-FID	HSE MDHS 88	
Etylenglykol (MEG)		Luft	OVS m/glassfiberfilter+XAD-7	GC-FID	NIOSH 5523	
Fenol		Luft	XAD-7 rør	GC-FID, HPLC-UV	NIOSH 2546, OSHA 32	
Formaldehyd		Luft	DNPH-belagt silicagelrør	HPLC-UV	NIOSH 2016, HSE MDHS 102	
		Luft	Diffusjonsprøvetaker m/DNPH	HPLC-UV	HSE MDHS 78	
Flatsyreanhydrid		Luft	Glassfiberfilter m/veratrylamin + DOP	HPLC-UV	OSHA 90	
Glutaraldehyd		Luft	DNPH-belagt silicagelrør	HPLC-UV	NIOSH 2532	
		Luft	Glassfiberfilter m/DNPH + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HPLC-UV	OSHA 64, HSE MDHS 93	
		Luft	Diffusjonsprøvetaker m/DNPH	HPLC-UV	Lindahl & Levin 1995	
Glykoler		Luft	OVS m/glassfiberfilter+XAD-7	GC-FID	NIOSH 5523	
n-Heksan		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
1-Heksen		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
n-Heptan		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
		Luft	Diffusjonsprøvetaker m/kull	GC-FID	HSE MDHS 88	
Hydrokinon		Luft	XAD-7 rør m/H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HPLC-UV	OSHA PV 2094	

Agens	Analytt	Matriks	Prøvetakingsmetode	Analysemetode	Referanse	Kommentarer
<b>Organiske forb. forts.</b>						
Limonen		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1552	
Maleinsyreanhydrid		Luft	Glassfiberfilter m/veratrylamin + DOP	HP-UV	OSHA 86	
Metanol		Luft	Silicagelrør	GC-FID	NIOSH 2000	
1-Metoksy-2-propanol		Luft	Anasorb 747 rør	GC-FID	OSHA 91	2 rør i serie
1-Metoksy-2-propylacetat		Luft	Kullrør	GC-FID	OSHA 99	
		Luft	Kullrør	GC-FID	OSHA 99	
		Luft	Anasorb 747 rør	GC-FID	NIOSH 2554	
Metylcykloheksan		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
Metylcyklopentan		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
Metylylketon (2-butanon)		Luft	Karbon molecular sieve rør	GC-FID	NIOSH 2555	
Metysobutylketon		Luft	Karbon molecular sieve rør	GC-FID	NIOSH 2555	
2-Metylpenan		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
3-Metylpenan		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
2-Metyl-1-propanol		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1405, OSHA 07, NIOSH 1401	
n-Oktan		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
Oljetake/oljedamp		Luft	37 mm Glassfiberfilter+mixed cellulose-ester filter + kullrør i serie	FTIR (tåke), GC-FID (damp)	STAMI-metode	
Organofosfater		Luft	37 mm Glassfiberfilter + Chromosorb 106 rør i serie	GC-MS	Solbu et al. 2007	
PAH		Luft	Teflon-filter + XAD-2 rør i serie	GC-FID/GC-MS	NIOSH 5515	
Iso-Pentan (2-Metylbutan)		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
n-Pentan		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
Propan		Luft	Diffusjonsprøvetaker m/kull	GC-FID	HSE MDHS 88	
1-Propanol		Luft	Karbon molecular sieve rør	GC-FID	OSHA PV 2077	2 rør i serie
2-Propanol		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1405, OSHA 07, NIOSH 1401	
Stoddard solvent		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1400, OSHA 07	
		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1550, OSHA 48	

Agens	Analytt	Matris	Prøvetakingsmetode	Analysemetode	Referanse	Kommentarer
<b>Organiske forb. forts.</b>						
Tetrakloreten		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1001	
Tetrametylbenzen		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
Toluen		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1501, OSHA 7	
1,1,1-Trikloretan		Luft	Diffusjonsprøvetaker m/kull	GC-FID	HSE MDHS 88	
		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1003	
		Luft	Diffusjonsprøvetaker m/kull	GC-FID	HSE MDHS 88	
Trimellitsyreanhydrid		Luft	Glassfiberfilter m/veratrylamin + DOP	HPLC-UV	OSHA 98	
1,2,4-Trimetylbenzen		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1500, OSHA 7	
Vinyltoluen		Luft	Kullrør	GC-FID	OSHA 7	
VOC		Luft	Kullrør	GC-FID	HSE MDHS 96	som toluen-ekv.
VOC screening		Luft	Tenax ATD-rør	ATD-GC-MS	HSE MDHS 72	som toluen-ekv.
		Luft	Multiadsorbent ATD-rør	ATD-GC-MS	NIOSH 2549	
White spirit		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1550, OSHA 48	
Xylen		Luft	Kullrør	GC-FID	NIOSH 1501, OSHA 7	
		Luft	Diffusjonsprøvetaker m/kull	GC-FID	HSE MDHS 88	
<b>Aerosoler/fibre</b>						
AES-fibre		Luft	Celluloseacetatfilter m/rutenett	Lysmikroskopi	WHO 1997	
Asbest	Krysotil, amositt, krokidolitt, antofyllitt, aktinolit, tremolitt	Oppsop/støv		TEM/EDS eller SEM/EDS	STAMI-metode	
Asbest	Krysotil, amositt, krokidolitt, antofyllitt, aktinolit, tremolitt	Materialer		Polarisasjon lysmikroskopi	HSE 2005	
Asbestfibre		Luft	Celluloseacetatfilter m/rutenett	Lysmikroskopi	WHO 1997	
Dieselkso-partikler	Elementært karbon	Luft	Kvarts-filter, 37mm totalstøvkasset	Termo-optisk analyse-FID	NIOSH 5040	
Inhalerbar aerosolfraksjon		Luft	Kasset for inhalerbar fraksjon	Gravimetri	STAMI-metode	
Kjeramiske fibre		Luft	Celluloseacetatfilter m/rutenett	Lysmikroskopi	WHO 1997	
Mineralull-fibre		Luft	Celluloseacetatfilter m/rutenett	Lysmikroskopi	WHO 1997	

Agens	Analytt	Matriks	Prøvetakingsmetode	Analysemetode	Referanse	Kommentarer
<b>Aerosoler/fibre forts.</b>						
Respirabel aerosolfraksjon		Luft	Syklon for respirabel fraksjon	Gravimetri	STAMI-metode	
Totalstøv		Luft	Totalstøvkassett m/celluloseacetatfilter	Gravimetri	STAMI-metode	
<b>Uorganiske forbindelser/gasser</b>						
Aluminium	Al - totalstøv	Luft	Membranfilter, PVC, 5 µm	ICP-OES	NIOSH 7300	
Ammoniakk		Luft	Silicagelrør m/svovelsyre	IC	NIOSH 6016	
		Luft	Direktevisende gass-sensor	Elektrokjemisk sensor		
Bly	Pb - totalstøv	Luft	Membranfilter, PVC-5 µm	ICP-OES	NIOSH 7300	
	Pb	Blod		ICP-MS	STAMI-metode	Heparinisert blod
		Luft	Direktevisende gass-sensor	Elektrokjemisk sensor		Flere leverandører
Jernoksid	Fe - totalstøv	Luft	Direktevisende instrument	Zeeman AAS	Jensen et al., 2009	
Kadmium	Cd - totalstøv	Luft	Membranfilter, PVC-5 µm	ICP-OES	NIOSH 7300	
Karbondioksid	CO <sub>2</sub>	Luft	Membranfilter, PVC-5 µm	ICP-OES	NIOSH 7300	
		Luft	Direktevisende GC	GC-TCD	NIOSH 6603	
Karbonmonoksid	CO	Luft	Direktevisende gass-sensor	Elektrokjemisk sensor	NIOSH 6604	
Klor		Luft	Direktevisende gass-sensor	Elektrokjemisk sensor		Flere leverandører
Kobber	Cu - totalstøv	Luft	Membranfilter, PVC-5 µm	ICP-OES	NIOSH 7300	
Krom	Cr - totalstøv	Luft	Membranfilter, PVC-5 µm	ICP-OES	NIOSH 7300	
Kromsyre	Cr - totalstøv	Luft	Membranfilter, PVC-5 µm	NIOSH buffer ekstraksjon/ICP-OES	NIOSH 7604/STAMI-metode	
Kvarts	SiO <sub>2</sub> - respirabelt støv	Luft	Syklon for respirabel fraksjon m/PVC-membranfilter, 5 µm	XRD	NIOSH 7500	
Kvikksølv	Hg	Luft	Pd-impregnert PVC-filter, 5 µm,			
		Luft	25 mm totalstøvkassett	ICP-OES	STAMI-metode	
		Luft	Direktevisende instrument	Zeeman AAS	STAMI-rapport nr. 2 2009	
Hg		Urin		ICP-MS	STAMI-metode	Første morgenurin
Mangan	Mn - respirabelt støv	Luft	Syklon for respirabel fraksjon m/PVC-membranfilter, 5 µm	ICP-OES	NIOSH 7300	
	Mn - inhalerbart støv	Luft	Kassett for inhalerbart fraksjon m/PVC-filter, 5 µm	ICP-OES	NIOSH 7300	

Agens	Analytt	Matriks	Prøvetakingsmetode	Analysemetode	Referanse	Kommentarer
<b>Uorganiske forbindelser/gasser forts.</b>						
Nikkel	Ni - totalstøv	Luft	Membranfilter, PVC-5 µm	ICP-OES	NIOSH 7300	
Nitrøse gasser	NO <sub>2</sub>	Luft	Direktevisende gass-sensor	Elektrokjemisk sensor		Flere leverandører
	NO <sub>2</sub>	Luft	Kaliumjodid-impregnert filter	IC	STAMI-metode	
Ozon		Luft	Direktevisende instrument	Kjemiluminescens		Flere leverandører
Sinkoksid	Zn - totalstøv	Luft	Totalstøvkasset m/PVC-membranfilter, 5 µm	ICP-OES	NIOSH 7300	
Svoveldioksid		Luft	Filter + filter m/natriumkarbonat	IC	NIOSH 600	
		Luft	Glassfiberfilter m/natriumkarbonat	IC	OSHA 1011	
		Luft	Direktevisende gass-sensor	Elektrokjemisk sensor		Flere leverandører



## Referanser - metodeoversikt

### Generelle referanser:

DFG-metoder:

Angerer J (ed): Essential Biomonitoring Methods. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2006

Angerer J, Schaller K-H (eds): Analysis of Hazardous Substances in Biological Materials, Volume 1 to 9, 1985-2004. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Wiley-VCH, Weinheim, Germany

HSE-metoder:

Health & Safety Executive (HSE): Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance. <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/index.htm>

NIOSH-metoder:

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Manual of Analytical Methods. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154>

NIOSH Methodfinder:

[www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/methodfinder.pdf](http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/methodfinder.pdf)

OSHA-metoder:

Occupational Safety & Health Administration (OSHA): Index of Sampling & Analytical Methods. <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/toc.html>

### Spesifikke referanser:

American Society for Testing and Materials (ASTM): ASTM D5197 - 09 Standard Test Method for Determination of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds in Air (Active Sampler Methodology). <http://www.astm.org/Standards/D5197.htm>

Angerer J (ed): Benzene and aromatic hydrocarbons in blood.

In Essential Biomonitoring Methods, s. 177 – 192. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Wiley-VCH, Weinheim, Germany 2006

Angerer J, Schaller K-H (eds): S-Phenylmercapturic acid.

In Analysis of Hazardous Substances in Biological Materials 1996, Vol 5, s. 143 – 162  
Deutsche Forschungsgemeinschaft, Wiley-VCH, Weinheim, Germany

Barbieri A, Sabatini L, Accorsi A, Roda A, Violante F S: Simultaneous determination of t,t-muconic acid, S-phenylmercapturic and S-benzylmercapturic acids in urine by a rapid and sensitive liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry method.

Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004; 18: 1983 – 1988

Barbieri A, Violante F S, Sabatini L, Graziosi F, Mattioli S: Urinary biomarkers and low level environmental benzene concentration: assessing occupational and general exposure.

Chemosphere 2008; 74: 64 – 69

- Ducos P, Gaudin R, Robert A, Francin J M, Maire C: Improvement in HPLC analysis of trans,trans-muconic acid, a promising substitute to phenol in the assessment of benzene exposure. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 1990; 62: 529 - 534
- Dyne D, Cocker J, Wilson H K: A novel device for capturing breath samples for solvent analysis. *Sci. Total Environ.* 1997; 199: 83 - 89
- Health & Safety Executive (HSE): Asbestos: The analysts' guide for sampling, analysis and clearance procedures. HSE Publication 2005, ISBN 0 7176 2875 2
- Jensen K A, Gjengedal E, Thomassen Y: Sammenliknende laboratorieforsøk av direktevisende instrumenter for bestemmelse av Hg-damp i luft. STAMI-rapport nr. 2, årgang 10, 2009. Statens arbeidsmiljøinstitutt, Oslo 2009
- Lee B-L, New A-L, Kok P-W, Ong H-Y, Shi C-Y, Ong C-N: Urinary t,t-muconic acid determined by liquid chromatography: Application in biological monitoring of benzene exposure. *Clin. Chem.* 1993; 39: 1788 - 1792
- Lindahl R, Levin J-O: Laboratory validation of a diffusive sampler for the determination of glutaraldehyde in air. *J. Chrom. A.* 1995; 710: 175 - 180
- Marand Å, Dahlin J, Karlsson D, Skarping G, Dalene M: Determination of technical grade isocyanates used in the production of polyurethane plastics. *J. Environ. Monit.* 2004; 6: 606 - 614
- Marand Å, Karlsson D, Dalene M, Skarping G: Solvent-free sampling with di-n-butylamine for monitoring of isocyanates in air. *J. Environ. Monit.* 2005; 7: 335 - 343
- Peltonen K, Pukkila J: Determination of bisphenol A in air by high performance liquid chromatography with electrochemical detection. *J. Chrom.* 1988; 439: 375 - 380
- Sabatini L, Barbieri A, Violante F S: Development and validation of a capillary high-performance liquid chromatography/ electrospray tandem mass spectrometric method for the quantification of bisphenol A in air samples. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2005; 19: 3468 - 3472
- Sabatini L, Barbieri A, Indiveri P, Mattioli S, Violante F S: Validation of an HPLC-MS/MS method for the simultaneous determination of phenylmercapturic acid, benzylmercapturic acid and o-methylbenzyl mercapturic acid in urine as biomarkers of exposure to benzene, toluene and xylenes. *J. Chrom. B* 2008; 863: 115 - 122
- SKC Inc.: SKC Comprehensive Catalog and Sampling Guide – Global Catalog SKC Inc., USA 2008
- Solbu K, Thorud S, Hersson M, Øvrebø S, Ellingsen D G, Lundanes E, Molander P: Determination of airborne trialkyl and triaryl organophosphates originating from hydraulic fluids by gas chromatography- mass spectrometry – Development of methodology for combined aerosol and vapor sampling. *J. Chrom. A* 2007; 1161: 275 - 283
- Sykehuset Telemark Helseforetak (STHF): Bestemmelse av S-fenylmercaptursyre (S-PMA) i urin ved hjelp av GC-MS. Metode nr. 8592
- Sykehuset Telemark Helseforetak (STHF): Bestemmelse av løsemidler/VOC i utåndingsluft.

World Health Organization (WHO): Determination of airborne fibre number concentration. A recommended method by phase-contrast optical microscopy (membrane filter method). WHO, Geneva 1997, ISBN 92 4 154496 1

## Vedlegg 5: Arbeidstilsynets Orientering, best. nr. 450 (utdrag)

Eksponeringsvurderingen er ikke avsluttet før det er skrevet en fullstendig rapport. Hensikten med rapporten er å dokumentere forholdene under kartleggingen, måleresultater og vurderingene som er gjort i alle ledd i prosessen (innledende vurdering, forundersøkelse, detaljert undersøkelse, periodiske målinger). AT kan i pålegg sette vilkår om at dokumentasjonen skal være skriftlig, jf. aml. § 18-6 (6).

Rapporten bør inneholde:

- Navn på firma og personer som er ansvarlige for undersøkelsen
- Navnet, adressen og organisasjonsnummeret til bedriften hvor kartleggingen er utført
- Bakgrunn og hensikt med undersøkelsen
- Beskrivelse av arbeidsplassen inkludert prosessbetingelser under målingene
- Beskrivelse av stoffer og materialer som brukes, og eventuelle mellomprodukter som dannes
- Dersom målinger er utført, beskrives følgende:
  - Kjemiske og biologiske forurensninger som er målt
  - Prøvetakings- og analysemetoder (inkludert type utstyr/fabrikat)
  - Når ble utstyret kalibrert? (kalibreringssertifikat)
  - Målestrategi med begrunnelse for strategivalg
  - Dato og tidspunkt for målingene
  - Prøvetakingstid
  - Arbeidsoperasjonenes varighet i prøvetakingsperioden
- Arbeidstakerens navn
- Ventilasjon
- Arbeidsoperasjonenes varighet
- Værforhold dersom det er av betydning
- Bruk av åndedrettsvern og hvilken type
- Resultater
- Vurdering av resultatene
- Beskrivelse av eventuelle tiltak med handlingsplan
- Kortfattet sammendrag

### Referanse

Arbeidstilsynets Orientering, best. nr. 450, Kapittel 2.6 Rapportering, side 18-19.

## Vedlegg 6: "Bedre kunnskap om kjemisk eksponering i arbeidslivet"

Liste over data som bør dokumenteres i tilknytning til eksponeringsmålinger utarbeidet av arbeidsgruppen "Bedre kunnskap om kjemisk eksponering i arbeidslivet".

- Bedriftsnavn, adresse og organisasjonsnummer
- Næringskode (i tråd med harmoniserte EU-koder som nylig har erstattet NACE-kodene, kompatibelt med koding fra Statistisk sentralbyrå)
- Antall ansatte
  - o 1-5
  - o 6-10
  - o 11-50
  - o 51-100
  - o Over 100
- Hvem har lagt inn data
  - o Bedriften
  - o BHT
  - o Andre bemyndiget av bedriften
- Er eller vil verneombud eller annen ansattrepresentant bli informert om prøvetakingen og resultatene av denne
  - o Ja
  - o Nei
- Dato
- Kjønn og alder ved personlig prøvetaking
- Yrkeskode ved personlig prøvetaking (kompatibelt med koding fra Statistisk sentralbyrå)
- Arbeidsoperasjon (et utvalg arbeidsoperasjoner som vil komme som egne plukklister under hver spesifikke yrkeskode)
- Antall ansatte i bedriften med forventet tilsvarende eksponering som personen det er målt på
  - o 1-5
  - o 6-10
  - o 11-50
  - o 51-100
  - o Over 100
- Formål
  - o Rutinemessig overvåking
  - o I forbindelse med tiltak
  - o Initial risikovurdering
  - o Forskningsprosjekt
  - o Annet
- Type prøve
  - o Ordinær
    - Personlig
    - Stasjonær (ikke anbefalt)
  - o Direktevisende
    - Personlig
    - Stasjonær (ikke anbefalt)
- Forhold under prøvetaking (velg det som passer best)
  - o Mye verre enn normale forhold
  - o Verre enn normale forhold
  - o Normale forhold

- Bedre enn normale forhold
- Mye bedre enn normale forhold
- Arbeidssted
  - Innendørs
  - Utendørs
- Prøvetakingstid
  - Under 5
  - 5 - 15 minutter
  - 15 minutter - 1 time
  - 1- 4 timer
  - 4-8 timer
  - 8 timer
  - Over 8 timer
- Type eksponering
  - Organiske forbindelser i damp/gassfase
  - Uorganiske gasser
  - Støv/aerosoler
    - Inhalerbar
    - Torakal
    - Respirabel
  - Biologiske agens
  - Annet
- Normal eksponeringshyppighet (velg det som passer best)
  - Kontinuerlig
  - Mer enn halve arbeidstiden daglig
  - Mindre enn halve arbeidstiden daglig
  - Noen timer i uken
  - Noen timer i måneden
  - Sjeldnere enn noen timer i måneden
- Måleresultater
  - Ordinære målinger
    - Luftkonsentrasjon, knyttet til enkeltkomponenter med CAS-nr. der dette er aktuelt
  - Direktevisende målinger
    - Luftkonsentrasjon, knyttet til enkeltkomponenter med CAS-nr. der dette er aktuelt
      - Gjennomsnittsverdi
      - Maksimumsverdi
      - Varighet maksimumsverdi

## Vedlegg 7: Utfyllende liste over bransjespesifikk informasjon

Eksempler på determinanter (forklaringsvariabler) som kan ha innflytelse på eksponeringsgrad og som vil være viktig å dokumentere i tilknytning til en yrkeshygienisk kartlegging i oljeindustrien.

- **Navn på innretning/landanlegg hvor målingene er utført**
- **Type produksjonsinnretning offshore** (f. eks. fast, strekkstag, flytende, jack-up)
- **Type boreinnretning offshore** (f. eks. semisub, boreskip, jack-up)
- **Boreseksjon**
- **Vindstyrke**
- **Vindretning**
- **Temperatur**
- **Avdeling** (f. eks. laboratorium)
- **Jobbtittel** (f. eks. laborant, boredekkarbeider, kokk)
- **Modul** (område på plattform/landanlegg hvor prøven er tatt)
- **Beskrivelse av kontrollrunder som utføres regelmessig**
- **Beskrivelse av arbeidssted og forhold/prosessbetingelser på prøvetakingsstedet som kan ha betydning for måleresultatene.**

F. eks. ved arbeid i shaker rom (*Bråtveit et al. J. Occup. Environ. Hyg. 2009; 6: 679-686*):

- Size of shaker room
  - Number of shakers in use during sampling
  - Shaker localization
  - Mud channel in open or closed system
  - Exhaust ventilation from mud channels
  - Mechanical air supply in shaker area
  - Closed exhaust hood over shakers
  - Air curtain placed in front of shakers
  - Air grids in outer walls
  - Viscosity of base oil
  - Mud temperature
  - Mud flow
- 
- **Arbeidsoperasjon (eksempler) og varighet av oppgavene**
    - **Varmt arbeid**
      - Type materiale som bearbeides/behandles
      - Sveising (angi sveisemetode)
      - Sliping
      - Termisk skjæring (gass/plasma)
      - Termisk sprøyting
      - Kullbuemeisling
      - Lodding (bløt/hard)
    - **Overflatebehandling**
      - Maling (type, påføringsmetode)
      - Korrosjonsbeskyttelse
      - Sandblåsing

- Avfetting (angi avfettingsmiddel, f. eks. white spirit, avfettingsmetode f. eks. klut, temperatur på avfettingsmiddelet)
  - Prøvetaking (angi hva det tas prøve av, f. eks. råolje, glykol)
  - Prøvetaking og veiing av slam
  - Filterbytte (inkl. rengjøring av filter)
  - Åpning og rengjøring av hydrosyklon
  - Mottak og sending av pigg
  - Tømming sandfelle
  - Tankrengjøring (angi metode)
  - Drenering av tanker
  - På- og avkobling av slange for biocidtank
  - Laboratoriearbeid/analyse
  - Tilberedelse av varm mat (steking, fritering, koking)
  - Arbeid på helidekk
- **Kjemiske produkter som har vært i bruk under prøvetakingen**
  - **Bruk av åndedrettsvern og annet verneutstyr** (f. eks. kjemikaliedresser)
  - **Prøvetakingsstrategi**
    - Personutvalg
    - Plassering av prøvetakingsutstyret ved stasjonær prøvetaking
      - Ved stasjonær prøvetaking må det dokumenteres hvor prøven har vært plassert, gjerne med bilder/tegninger
    - Prøvetakingstid
      - Fullskiftsprøve
      - Task-based
    - Stikkprøve
      - Worst-case
      - Representativ
  - **Prøvetakingsmetode** (type kassett, filter)
  - **Analysemetode**
  - **Analyselaboratorium**
  - **Prøvetakingstid**
  - **Flow (ved aktiv prøvetaking), l/min**
  - **Måleresultater**  
(i tabellform med link til determinanter (f. eks. informasjon om arbeidsoperasjon, arbeidssted))
    - Ordinære målinger
      - Luftkonsentrasjon, knyttet til enkeltkomponenter med CAS-nr. der dette er aktuelt
    - Direktevisende målinger
      - Luftkonsentrasjon, knyttet til enkeltkomponenter med CAS-nr. der dette er aktuelt
        - Varighet av målingen
        - Gjennomsnittsverdi
        - Maksimumsverdi
        - Varighet maksimumsverdi
  - **Statistiske analyser, fortolkninger og vurdering av resultatene**
  - **Beskrivelse av eventuelle tiltak**



