

NILU
Oppdragsrapport nr 19/71
Referanse: 000670 IO U
Dato: Januar 1971

PRØVETAKINGSMETODER
FOR FLUORIDER I LUFT

av

Kjartan Austrheim

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1	<u>INNLEDNING</u> 2
2	<u>OPPSAMLING AV GASSFORMIGE OG TOTALE FLUORIDER</u> 3
	2.1 <u>Impingere</u> 3
	2.2 <u>Sølvkulerør</u> 6
	2.3 <u>Glassfiberfiltre</u> 10
	2.4 <u>Alkaliimpregnerte filterpapir</u> 14
	2.5 <u>Membranfiltre</u> 16
3	<u>SEPARAT OPPSAMLING AV GASSFORMIGE OG PARTIKULÆRE FLUORIDER</u> 9
	3.1 <u>Membranfilter som forfilter</u> 20
	3.2 <u>Metode med to filterpapirbånd</u> 25
	3.3 <u>Konsentriske aluminiumrør</u> 30
	3.4 <u>Bikarbonatrør</u> 32
4	<u>EKSPONERING AV IMPREGNERTE FILTERPAPIR</u> 36
5	<u>AUTOMATISKE MÅLEAPPARATER</u> 40
	5.1 <u>Mini-Adak-apparatet</u> 42
	5.2 <u>Leigh Instruments' analysator</u> 45
	5.3 <u>Fluorescensutløsning</u> 49
6	<u>DISKUSJON</u> 50
7	<u>KONKLUSJON</u> 54
	<u>REFERANSER</u> 56
	<u>BILAG En del luftkvalitetskriterier for fluorider</u> 60

1 INNLEDNING

Konsentrasjonen av uorganiske fluorider i atmosfæren er blitt et alvorlig problem i mange jordbruks- og industristrøk, i vårt land særlig i områdene rundt aluminiumverkene.

Det er kjent at fluorholdige luftforurensninger allerede i svært små forekomster, mindre enn $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ luft, forårsaker betydelige planteskader. Man har videre grunn til å anta at framfor alt de gassformige fluorforbindelser, og da spesielt hydrogenfluorid, er årsaken til disse skadevirkningene (1). Dermed er ikke sagt at de støvformige fluorider er uskadelige for vegetasjon. Faste partikler som er blitt liggende på blader og nåler kan løses av svakt regn, yr eller dogg og bli absorbert av vekstene, dessuten kan syreaerosoler i luften løse ut hydrogenfluorid fra partikler som opprinnelig er emittert i form av nøytrale salter. Selv om de faste fluorforbindelser generelt er mindre skadelige enn de gassformige, kan det altså inntreffe betingelser der de er omtrent like skadelige.

Virkingen av fluorimmisjoner på dyr er imidlertid vidtgående uavhengig av aggregattilstanden til fluor-forbindelsene. Den vesentlige forutsetning er bare at de blir oppsluttet og gjort fullt virksomme i fordøyelsessystemet (1). Da fluorimmisjonsvirkningene på dyr er forholdsvis sterkt korrelert med den totalt opptatte fluormengde må en ved undersøkelse av sammenhengen mellom immisjonsbelastning og immisjonsvirkning ta totale fluorimmisjoner i betraktning. En tilsvarende bedømmelse av de vegetasjonsskadelige virkningene må hovedsakelig bygge på konsentrasjonene av gassformige fluorider, uten at en kan se helt bort fra de partikulære bestanddeler.

I denne forbindelse kan det være nyttig å se på følgende inndeling av fluorider som er foretatt av Quellmalz (2).

Eksempel

a)	inerte faste stoffer	
b)	tungt vannløselige salter	CaF ₂ , AlF ₃ , Na ₃ AlF ₆
c)	lett vannløselige salter	KF, NaF, KF·HF
d)	væsker som inneholder F-ioner	Saltløsninger, flussyre
e)	inerte flytende forbindelser	Fluorhydrokarboner
f)	lett vannløselige gasser	HF
g)	tungt vannløselige gasser	SiF ₄
h)	inerte gasser	CF ₄

For norske forhold er det særlig målinger i nærheten av aluminiumverk som er av interesse. Fluoridholdige utslipp fra aluminiumelektrolysen består overveiende av gassformig hydrogenfluorid og støvformige natrium-aluminiumfluorider. Man vil også ha en del CaF₂ og noe SiF₄ og CF₄.

I det følgende er gitt en oversikt over anvendte og aktuelle metoder for manuell prøvetaking av fluorider i luft, både uten og med separering av gassformige og partikulære fluorider. Hovedvekten er lagt på oppsamlingsmetodene, som er den vanskeligste side av problemet. Med betegnelsen "gassformige fluorider" refereres i litteraturen hovedsakelig til hydrogenfluorid, relativt lite arbeid er gjort over forbindelser som SiF₄, CF₄ og fluorhydrokarboner (4). Dessuten er beskrevet noen av de viktigste automatiske måleapparater som til nå er utviklet, og i bilag er gjengitt en del luftkvalitetskriterier for fluorider.

2 OPPSAMLING AV GASSFORMIGE OG TOTALE FLUORIDER

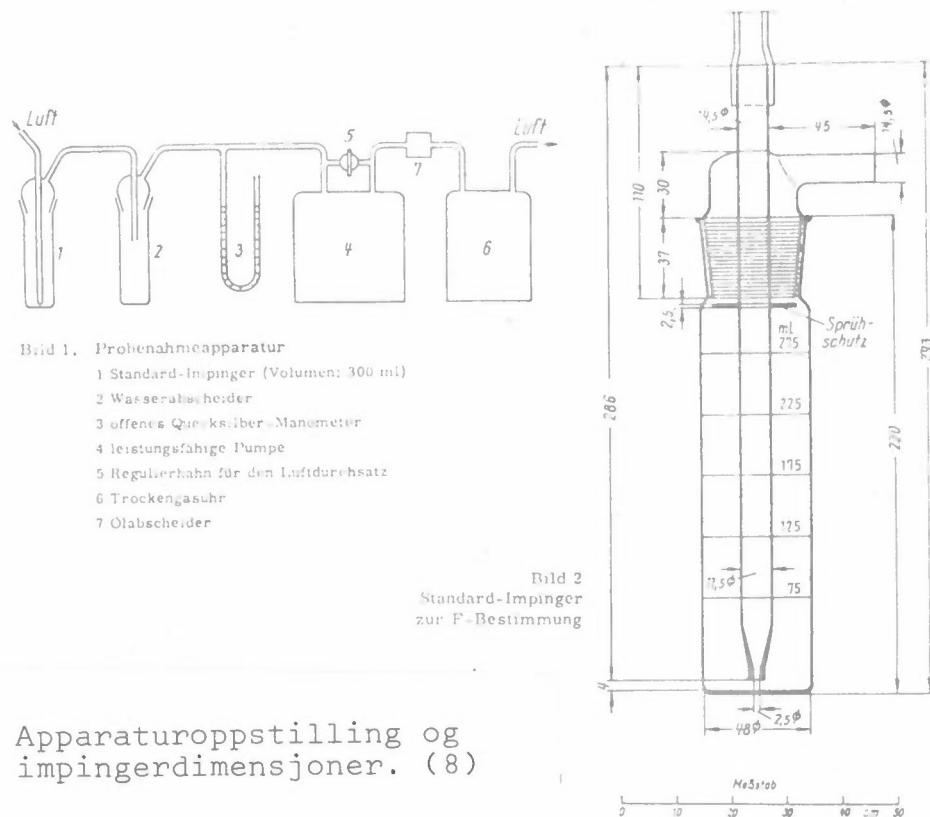
2.1 Impingere

Når en bare analyserer på totale fluorider finnes det flere oppsamlingssystemer med omtrent samme effektivitet. Greenburg-Smith impingeren (3) har vist seg å ha oppsamlings-effektiviteter på ca 90-98% for partikler over 1 µ i diameter (4). Det har liten betydning om vann eller en alkalisk løsning blir brukt som oppsamlingsmedium. Undersøkelser av Farrah (4) og

Pack et al (5) har vist at for prøver i luft er rent vann like god kollektor som en løsning av natronlut, og en unngår samtidig en mulig kilde til forurensning. På grunn av sin store løselighet i vann vil hydrogenfluorid bli oppsamlet med en effektivitet på 97-100% med en impinger operert ved standardhastigheten 28 l/min (1 cfm) eller noe mindre. På den andre siden innebærer oppsamling av partikler en høy kollisjonshastighet, jo mindre partikler desto høyere hastighet. Keenan og Fairhall (6) fant at oppsamlingseffektiviteten økte fra 23,5% ved 22 l/min (0.78 cfm) til 98% ved 45 l/min for 0.3 μ blyrøyk. Mye av arbeidet over oppsamlingseffektiviteten til impingere er blitt gjort med blyrøyk, men Schadt og Cadle (7) har funnet at denne er uavhengig av sammensetningen til de forskjellige disperse faser de studerte. Dette gir grunn til å anta at oppsamlingseffektiviteter for blyrøyk også kan gjelde for oppsamling av fluoridholdig røyk og støv (4).

På disse premisser synes det som om standardimpingeren må bli operert ved noe høyere gjennomstrømningshastighet enn den tiltenkte hastighet 28 l/min (1 cfm) hvis den skal brukes til oppsamling av støvholdig luft (4).

Som eksempel på en impingermetode for immisjonsmåling av totale fluorider skal her omtales standarden utarbeidet av Verein Deutscher Ingenieure (8) som er blitt meget benyttet og har fått stor utbredelse. Figur 1 viser prøvetakingsapparatet og dimensjonene til impingeren.



Figur 1: Apparaturoppstilling og impingerdimensjoner. (8)

Apparaturen består av en standardimpinger etterfulgt av vannavskiller, sugepumpe, manometer, tørrgassur, strømaggregat og en oljeavskiller mellom gassur og Pumpe. Normalt brukes en prøvetakingstid på 1 time.

Til prøvetakingen fyller en 70 ml 0.1 n NaOH-løsning og 5 ml 3% H₂O₂-løsning i impingeren og forbinder denne over vannavskilleren med sugepumpen. Mellom avskilleren og sugepumpen er tilsluttet et manometer. Etter avlesning av gassuret kan pumpen sjaltes inn.

Strømningshastigheten innstilles slik at det i det 1 times lange måleintervallet suges gjennom $1.7 \pm 0.1 \text{ m}^3$ av luften som skal undersøkes. Etter utsjalting av pumpen blir gassurstanden avlest.

Til kontroll for at impingeren fungerer riktig blir det innstilte undertrykk avlest på manometeret. Med den anvendte impinger med et dysetverrsnitt på $2,50 \pm 0,05 \text{ mm}$ stiller det seg med den anvendte strømningshastighet inn et undertrykk på $80 \pm 10 \text{ mm Hg}$. Er dette ikke tilfelle må impingeren justeres og eventuelt utskiftes.

Nødvendig sugeledninger bør bestå av polyetylen og være så korte som mulig for å unngå fluortap ved adsorpsjon.

Absorbatet blir analysert ved en modifisert Willard-Winter destillasjon (8) der fluoridene blir drevet av ved vanddampdestillasjon og innhold av F^- i destillatet bestemt fotometrisk.

Med den omtalte apparatur og analysemetode er det oppnådd en påvisningsgrense på ca $0,6 \mu\text{g F}/\text{m}^3$ luft. Måleområdet der man får et standardavvik på 5% rel. begynner dog først ved et konsentrasjonsområde mellom 5 og $10 \mu\text{g F}/\text{m}^3$ luft (9).

Hovedinnvendingene mot impingermetoden er påpasseligheten som må utvises for opprettholdelse av væsknivået i varmt vær, og beskyttelse av væsken mot frysing i kaldt vær. På den andre side er feilkildene små, og en enkelt impinger skulle være tilstrekkelig for de fleste formål (4). Ved ekstreme forhold bør en imidlertid benytte to impingere etter hverandre (2).

2.2 Sølvkulerør

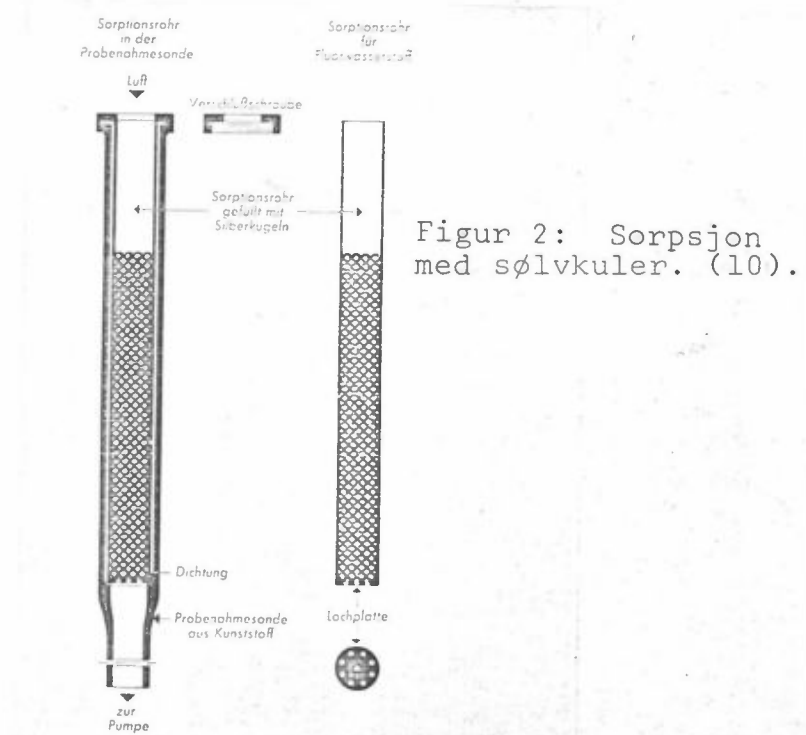
Som det fremgår av den foran beskrevne VDI-standard er påvisningsgrensen noe høy. Buck og Stratmann (10) satte seg derfor som mål å utvikle en metode med bedre følsomhet slik at en innen et måleintervall på 10 minutter kunne bestemme fluoridkonsentrasjoner på 1 til $2 \mu\text{g F}^-/\text{m}^3$ med et standardavvik på 5% rel.

Den omtalte impingerteknikk tillot en maksimal gjennomstrømningshastighet på omlag 1 m^3 pr 30 minutter og 50 ml absorpsjonsløsning. Etter tidligere erfaringer skulle da den maksimale ytelsesgrense til impingeren for anrikning av fluorioner være nådd. En videre forhøyelse av fluoridanrikningen ved økning av gjennomstrømningshastigheten kunne derfor bare oppnås ved hjelp av andre sorpsjonssystemer. Buck og Stratmann foretok da en inngående undersøkelse over sorpsjonen av hydrogenfluorid til faste overflater som glass, kvarts, aluminium og sølv. For valget av materiale var det avgjørende

at hydrogenfluorid ble kvantitativt bundet og deretter forelå i en forbindelse som var lett løselig i vann. Ved noen materialer kunne dette oppnås ved preparering av overflatene med natriumhydroksyd eller natriumkarbonat. Dessuten skulle sorpsjonsanordningen være bruddsikker og hendig.

Under betraktning av disse forutsetninger viste det seg egnet med sølvrør som var fylt med sølvkuler. (Spiller bruddsikkerheten ingen rolle kan man i stedet for sølvrør bruke kvartsrør fylt med kvartskuler).

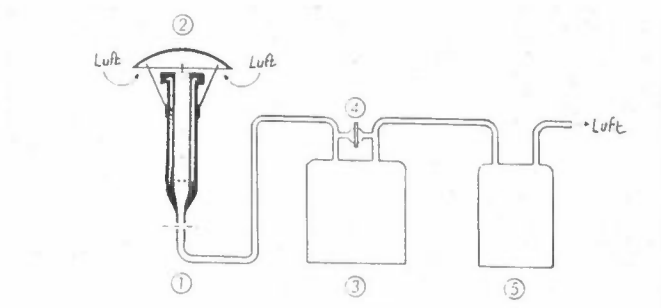
Sorpsjonsforsøkene ble utført med sølvrør med tykkelse 1 mm, 12 mm indre diameter og lengde 50 henholdsvis 100 mm. Fyllhøyden med kuler (diameter 3 mm) var 35 mm for 50 mm rør og 70 mm for 100 mm rør. Rørene er skissert i figur 2.



Preparering av rørene skjer på følgende måte:

Gjennom rørene, som er fylt med sølvkuler i den ønskede høyde, lar man strøomme 10 ml av en 20% natriumkarbonatløsning. For tørking blir rørene stilt loddrett i et begerglass og satt en time i tørkeskap ved 200°C. Etter avkjøling er rørene ferdig til bruk.

Ved opptak av luftprøver blir glassrøret innsatt i prøvetakingssonden, og denne blir forsynt med et beskyttelsestak som vist på figur 3.



Figur 3: Prøvetakingsapparat for sølvkulerør.(10).

Man suger luft gjennom i det valgte måleintervall (mellom 10 og 30 minutter) med en hastighet på 3-4 m³/h. Etter endt prøvetaking blir røret tatt ut av sonden og lukket med kunststoffpropper.

Analysen på fluorider skjer ved en modifikasjon av Willard-Winter metoden (9). Hvis en kan anta at den absorberte F⁻-mengde ikke overstiger 25 µg kan man eluere røret ved hjelp av vanndampen som benyttes til destillasjonen. Er mengden over 25 µg er framgangsmåten som følger:

Til utvasking av de adsorberte fluorioner blir røret satt i en sugeflaske der man har et stort reagensglass til oppsamling av vaskeløsningen. Ved svakt undertrykk blir først vasket med 10 ml vann, og deretter ettervasket med 30 ml vann som blir tilsatt i 6 porsjoner à 5 ml. Man overfører så en aliquot til destillasjonskolben.

Forsøk ble utført med hydrogenfluorid/luft-blandinger med F⁻-gehalter mellom 4 og 500 µg F⁻/m³. Resultatene viste at i dette konsentrasjonsområdet fikk man en sorpsjonsgrad på ca 96% med rørlengde 100 mm. Brukte man tre rør à 50 mm etter hverandre, som i virkning tilsvarer ett rør på 150 mm, steg sorpsjonsgraden til ca 99%.

Anvender man som standard for prøvetakingen en luftgjennomsuging på 700 l i et måleintervall på 10 minutter får man en relativ påvisningsgrense på $0,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ved økning av luftgjennomstrømmingen til 3-4 m^3 i et måleintervall på 60 minutter kan man bestemme F^- -konsentrasjoner ned til $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

For standardavviket til metoden ble i konsentrasjonsområdet 2-10 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ og med lufthastighet 2 $\text{m}^3/30$ minutter funnet en verdi på $s = \pm 0,4 \mu\text{g F}^-/\text{m}^3$.

Forfatterne nevner at apparaturen lar seg lett installere i en målevogn, slik at metoden egner seg særlig for immisjonsmålinger med hyppig skifte av måleplass. Overfor den tidligere beskrevne impingermetoden har denne den fordel at den har større følsomhet og målenøyaktighet såvel som enklere håndtering.

Buck og Stratmanns (10) arbeid er publisert i 1965, før fluorelektrodens gjennombrudd, og man har som det vil sees ikke berørt problemene i forbindelse med partikulære fluorider.

I en nylig publisert artikkel har Ixfeld (1) gitt en beskrivelse av immisjonsmålinger i Nordrhein-Westfalen hvor man benytter sølvkulemetoden.

Man har der anvendt en strømningsmekanisk foravskiller for grovere partikler. Denne virker på den måte at den demper strømningshastigheten slik at større partikler ikke medrives og kommer inn i oppsamlingsystemet. En slik utskiller får en ved å bruke et i forhold til lufthastigheten overdimensjonert oppsugingsrør med nedoverrettet åpning, slik at hastigheten til luften oppover blir liten og man får sedimentering av de relativt tyngre partikler.

Da man i rørene på grunn av den grove kulepakningen ifølge Ixfeld neppe får partikkelkollisjoner, har man med kombinasjonen foravskiller/sølvkulerør en metode som gir en vidtgående selektiv oppfangning av gassformige fluorider: Grove støvpartikler sedimenterer på grunn av den lave strømningshastighet

allerede i foravskilleren, mens gassformige komponenter og mindre partikler kommer inn i sorpsjonsrøret. Paknings- tettheten og sjikthøyden av de 3 mm sølvkuler såvel som luft- hastigheten er slik tilpasset at svevestoffene passerer nærmest uhindret. Andel av partikulære fluorforbindelser som utskilles sammen med de gassformige, beløper seg ifølge Ixfeld under ugunstige omstendigheter til omlag 10% av totalt fluor- innhold i prøven. (Det er uklart om han her mener målt F i gass eller totalt inngående F).

Ved målingene i Nordrhein-Westfalen hadde man et stort antall prøver daglig som med klassiske metoder bare kunne analyseres med et stort oppbud av materiell og arbeidstid. Man konstruerte derfor et spesielt analyseapparat med fluor- elektroder.

Apparatet er utstyrt med 10 spesifikke fluorelektroder som blir samtidig forsynt med prøveløsninger fra en innebygd prøveveksler og to peristaltiske pumper. De innstilte konsentrasjonsavhengige potensialer blir målt og stanset inn direkte på hullkort som inneholder de nødvendige data for beregning av fluoridkonsentrasjonen.

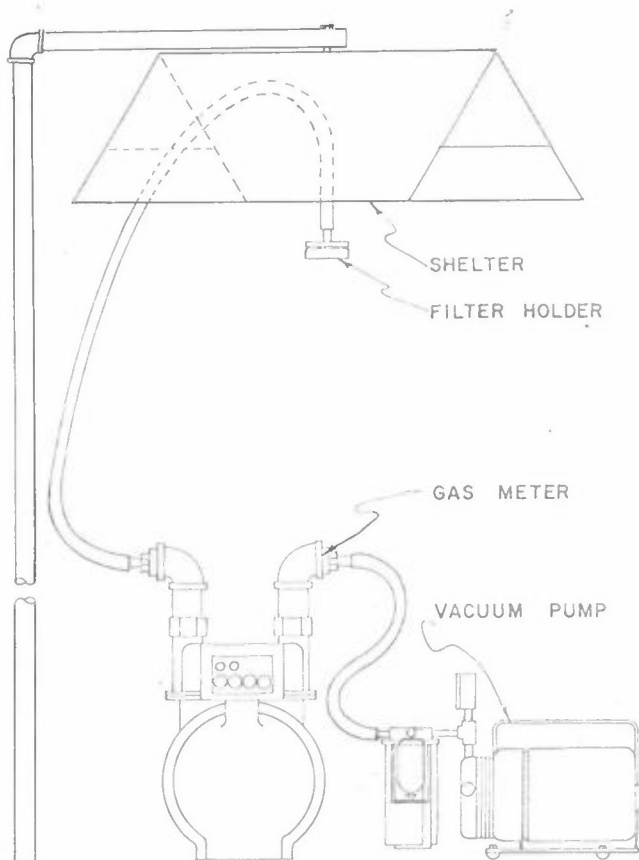
For den analytiske bestemmelse blir sorpsjonsrørene tilsatt en utmålt mengde bufferløsning og rystet til karbonatsjiktet er fullstendig utløst. Bufferkapasiteten og karbonatbesjiktningen til sølvkulene er slik tilpasset at etter elueringen kan løsningene gå direkte til analyse.

Med et prøvevolum på 1 m³ luft blir den relative påvisnings- grense med denne metode angitt å være 0,07 µg F⁻/m³.

2.3 Glassfiberfiltre

Pack et al (5,11) har studert flere forskjellige metoder for oppsamling av hydrogenfluorid og to størrelser av partikulære fluorider. Koplet til high-volume samplers hadde glassfiber- filtre omtrent samme oppsamlingseffekt som Greenburg-Smith impingere for alle tre typer fluoridmaterialer, den hadde noe lavere effekt for hydrogenfluorid, men var mer effektiv for partikler, spesielt de minste.

High-volume samplers har operasjons- og kostnadsmessige begrensninger ved utstrakt kontinuerlig anvendelse, så oppsamlingsmetoden ble modifisert til anvendelse av glassfiberfiltre med 2 tommer diameter og luftgjennomsugning med vakuumpumpe og hastighet ca 37 l/minutt (1.3 cfm), som gav en luftgjennomstrømning på ca 60% av det man fikk med high-volume samplers. Luftvolumet ble målt med et tørrgassur mellom filteret og pumpen. Apparaturoppstillingen er vist i figur 4.



Figur 4: Apparatur for prøvetaking med glassfiberfilter.(11

Filterholderen må ha en fast, porøs understøttelse for filteret, og den omsluttende ring må tette godt for å hindre luft fra å lekke forbi. Bruk av et andre filter mellom oppsamlingsfilter og filterholderen gir god tetting og reduserer mulighetene for forurensning fra holderen. Filterholderen er dekket med et tynt lag av polyvinyl-plast for å redusere reaksjon av gassformige fluorider med metallet.

For analyse ble glassfiberfilterne plassert direkte i Claisen-kolber og fluorid isolert ved destillasjon fra perklorsyre etter Willard-Winter metoden (9).

Forskjellige typer glassfiberfiltre ble funnet å ha betydelig variasjon i størrelse og variasjon av fluoridinnholdet ved blindprøver. Av fire prøvde typer fant man at MSA type 1106-B, som inneholder latex bindemiddel, hadde lavest fluoridinnhold og var mest konsistent. Fluoridinnholdet var i gjennomsnitt 9,4 µg for filter med diameter 2 tommer. Oppvarming i muffelovn 1 time ved 550°C reduserte fluoridinnholdet i blindprøvene til omlag 5 µg pr 2 tommer diameter, men variasjonen mellom filtrene ble ikke redusert.

Siden fuktighet interfererer ved bruk av filtersamlere ble det utført forsøk for å undersøke om skjerming av filterne for nedbør influerte på oppsamlede fluorider. Skjermer av stål malt med polyvinylmaling ble konstruert, og man sammenlignet uskjermede, nedovervendte filtre med skjermede filtre som vendte ned, opp og horisontalt. Filterholderne stakk ca 10 cm (4 inches) ut fra skjermens nedre kant. Fem serier av 24-timers prøver med to apparaturer ble foretatt utendørs i atmosfære som inneholdt både gassformige og partikulære fluorider. Resultatene viste at verken skjerming eller orientering hadde noen signifikant innvirkning på mengder oppsamlet fluorid, så posisjonen vist på figur 4 som gav best beskyttelse for filtrene ble valgt for alle senere undersøkelser.

Sammenlignende undersøkelser mellom impingere og glassfiberfiltre ble utført i tre forskjellige atmosfærer: (1) i kontrollert atmosfære med hydrogenfluorid (2) på industriområde med både partikulære og gassformige fluorider (3) i et større bysenter.

Tre apparaturer av hvert slag ble benyttet samtidig, og 12 sett prøver over vanligvis 24 timer hver ble oppsamlet i hver undersøkelse. Det ble ikke funnet noen statistisk signifikant forskjell mellom de gjennomsnittlige fluoridkonsentrasjoner, målt med de to forskjellige metoder for noen av forsøks-

atmosfærene. Variasjonen mellom data oppnådd med glassfiberfiltre var generelt like lav eller lavere enn med impingere.

Glassfiberfiltrene benyttet i sammenligningene med impingere hadde et gjennomsnittlig fluoridinnhold i blindprøver på 9,4 μg pr 2 tommer diameter. Blindprøveverdiene var ganske konsistente og representerte ikke noe problem når tilstrekkelig fluorid var oppsamlet. Filtertypen må imidlertid velges med omhu idet Pack et al (11) som nevnt foran fant store forskjeller i størrelse og variasjon i fluoridinnholdet i blindprøver for forskjellige typer.

I en senere, videregående undersøkelse har Pack og Hill (12) undersøkt kapasiteten til glassfiberfiltre med hensyn til mengde oppsamlet hydrogenfluorid. Prøvene ble utført i et plastkammer med kontinuerlig tilførsel av ren luft tilsatt hydrogenfluorid. Sett bestående av tre filterskiver med diameter 2 tommer plassert etter hverandre ble benyttet. Hastigheten av gjennomsugd luft var ca 37 l/minutt (1.3 cfm) og måleperiodene en, to og tre dager. Forsøkene ble utført ved forskjellige fluoridkonsentrasjoner, fra 2 til 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Man undersøkte filter med og uten latex bindemiddel (MSA-CT77225 henholdsvis MSA-CT77332). Hvert filter ble analysert separat ved å plassere det direkte i en destillasjonsflaske, isolere fluoridet ved tilsats av perklorsyre og destillasjon, og titrere med thoriumnitrat og alizarin som indikator.

Resultatene viste at filtre med latex bindemiddel var mindre effektive kollektorer enn filtre uten. Sistnevnte type samlet opp 75 μg F pr kvadrattomme på ett filter og 250 μg på to filtre etter hverandre før tapet gjennom dem nådde 5%. Når hydrogenfluorid først var adsorbent ble lite fluorid tapt ved å pumpe luft med lavt fluoridinnhold gjennom filteret. Pack og Hill (12) konkluderer med at glassfiberfiltre kan brukes til oppsamling av hydrogenfluorid over et stort konsentrasjonsområde så lenge oppsamlingshastighet og tid blir kontrollert for å unngå metning.

2.4 Alkaliimpregnerte filterpapir

Gassformige fluorider kan samles opp på filterpapir impregnert med forskjellige fikseringsmidler. Generelt er disse kalsiumforbindelser med nøytral eller alkalisk reaksjon, for eksempel hydroksyd, formiat, lactat og gluconat som danner termisk stabilt CaF_2 og tillater forasking av organiske forbindelser.

Når forasking av prøven og underliggende medium ikke er nødvendig, kan løselige alkalier benyttes, som f eks natrium- eller kaliumhydroksyd, -karbonat eller -bikarbonat. De tilsvarende fluorider kan gjenvinnes ved ekstraksjon eller skylling (4).

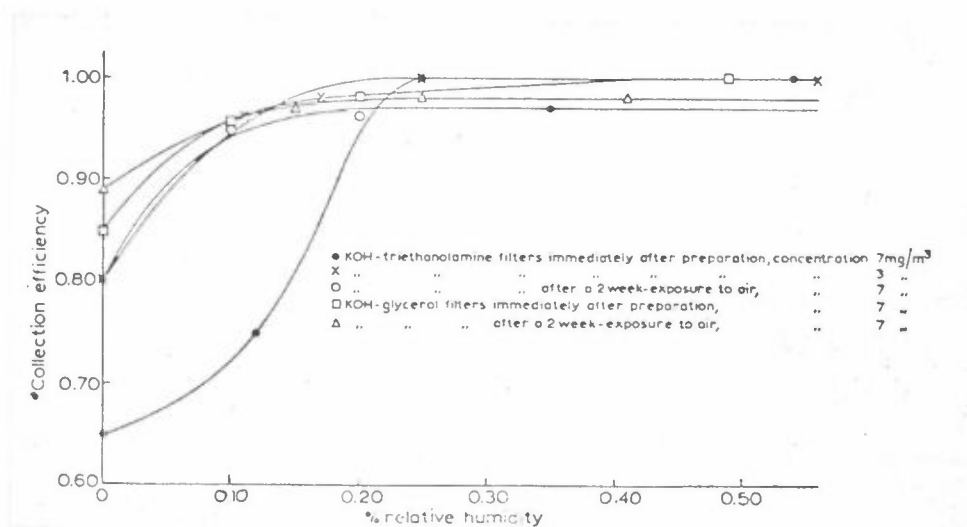
Huygen (13) har studert effekten av fuktighet, lufthastighet og måletid på oppsamlingseffekten for hydrogenfluorid på filterpapir impregnert med kaliumhydroksyd.

Filtrene, Whatman nr 1 med diameter 5,5 cm, ble preparert ved å dyppe dem i impregneringsvæske, presse ut overskudd og tørke dem ved 110°C . Som impregneringsmiddel ble benyttet løsninger med 20% KOH og 10% glycerol eller trietanolamin i vann.

Noen av filtrene ble eksponert i 14 dager i luft med relativ fuktighet 50% for å simulere tilstanden til filtrene etter en lang oppsamlingstid. Etter denne behandling hadde hydroksydet i impregneringsløsningen gått ca 50% over til bikarbonat og 5% til karbonat, som syntes å være nær likevektssammensetningen.

Luft med varierende fuktighets- og hydrogenfluoridinnhold ble suget gjennom filtrene med en hastighet på $1 \text{ m}^3/\text{h}$ ved værelses-temperatur. Oppsamlingseffektiviteten ble bestemt ved å analysere hydrogenfluorid på filteret og i impingere som inneholdt 0,1 N NaOH plassert i serie. Oppsamlingseffektiviteten til impingerne ble funnet å være omlag 97%, og denne var tilnærmet uavhengig av fuktighet og lufthastighet.

Hydrogenfluorid utvasket fra filteret og i impingerne ble bestemt etter cerium-alizarin kompleksan-metoden til Belcher og West (14). Forsøkene viste (figur 5) at oppsamlings-effektiviteten var høy ved høye fuktigheter,



Figur 5: Oppsamlingseffektivitet for forskjellige filtre som funksjon av fuktighet. Lineær lufthastighet 22 cm/sek.(13).

for nylig preparerte filtre var den praktisk talt 100% for fuktigheter over 25%. Filtre eksponert på forhånd var noe bedre bare ved lavere konsentrasjoner og lave fuktigheter. Glycerolfiltrene var litt bedre enn trietanolaminfiltrene ved lave fuktigheter.

Resultatene av noen praktiske målinger av hydrogenfluorid i luft nær en superfosfatfabrikk er vist i tabell 1. Det ble ikke funnet observerbare mengder fluorid i impingerne etter filtrene ($< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Overensstemmelsen mellom impinger- og filtermetoden var tilfredsstillende.

COMPARISON BETWEEN IMPINGER METHOD AND FILTER METHOD	
$\mu\text{g HF}/\text{m}^3$ found by	
Impinger method	Filter method
0	0
19	18
14	12
39	39
42	44

Tabell 1: Tatt fra (13)

2.5 Membranfiltre

Elfers og Decker (15) har benyttet seg av membranfilter for oppsamling av totale fluorider. Lodge et al (16) har vist at når gassmolekyler passerer gjennom slike filtre får de en bemerkelsesverdi lang kontakttid. Når membranfiltre impregneres med natriumformiat får man oppsamling av både gassformige og partikulære fluorider ved kjemisorpsjon og filtrering.

De oppsamlede fluorider ekstraheres med natriumcitratløsning, tilsettes buffer, og fluoridkonsentrasjonen bestemmes med en spesifikk fluorelektrode. Ved Yrkeshygienisk Institutt i Oslo (17) har man foretatt en modifisering av Elfers og Deckers metode som skal omtales her. Impregneringen og ekstraheringen er forenklet, idet alt dette arbeid utføres med filteret montert i filterholderen. Analysen er også en del endret.

Metoden egner seg ifølge Jahr (17) ikke til separering av gassformige og partikulære fluorider fordi filteret adsorberer betydelige mengder HF selv uten impregnering. (Dette står i motsetning til det som er angitt fra andre hold, se kapittel 3).

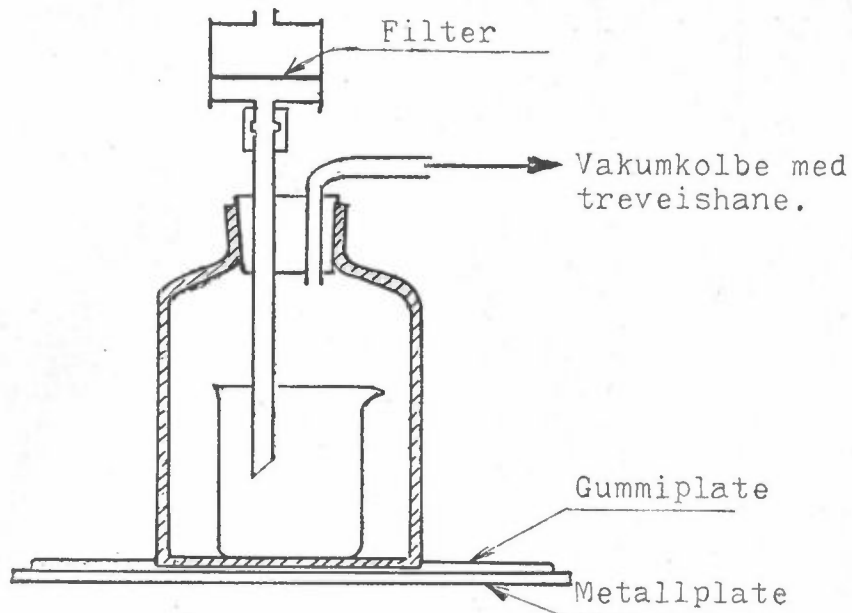
Løseligheten av aluminium-fluorid og andre fluorider i vann er så stor at det ville ikke være noen brukbar metode å skjelne mellom vannløselige og vannuløselige fluorider ved for eksempel å ekstrahere først med vann og deretter med citratløsning.

Det benyttede filter er et MF-milliporefilter med 5 μ m pore-diameter og 37 mm diameter. Dette plasseres i den tilsvarende "disposable" filterholder med mellomring og porøs pappskive under filteret.

Til prøvetakingen blir filteret montert i holderen og det tilsettes 0,2 ml 10% natriumformiatløsning i 50% etylalkohol (fluoridfri) slik at filteret blir jevnt fuktet. Filteret blir så lufttørret i fluorfri atmosfære og lokket og begge proppene settes i.

Utstyret bringes til prøvetakingsstedet, proppene tas ut av filterholderen og denne festes til en slange som er forbundet med en bærbar, batteridrevet pumpe. Et kjent luftvolum suges gjennom filteret, slangen koples fra og begge pluggene settes i med en gang.

Ekstrahering av fluorider skjer ved å ta ut toppluggen i filterholderen og sette til 10,0 ml 0,1 M natriumcitratopløsning (fluoridfri) med pipette. Toppluggen settes så i og filterholderen rystes 1 time i rystemaskin som kan ta flere holdere samtidig. Deretter blir oppløsningen suget ned i et 50 ml polyetylenbeger ved hjelp av et arrangement som vist på figur 6.



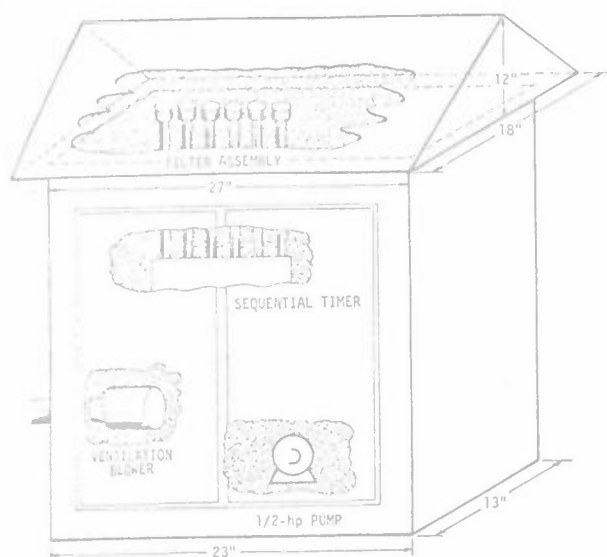
Figur 6: Arrangement for utvasking av filter. (17).

Luft slippes inn i vakuumsikatorens og det tilsettes 10,0 ml TISAB-buffer på filteret. Denne suges ned i begerglasset sammen med de øvrige 10 ml.

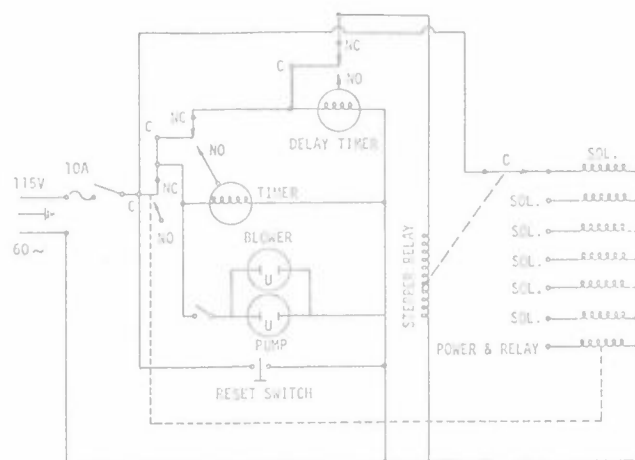
Fluoridkonsentrasjonen i løsningen måles ved hjelp av den spesifikke fluorelektrode og antall mg F^- i de 20 ml rapporteres.

Med Orion-elektroden kan man bestemme fluorioner i løsninger innen konsentrasjonsområdet 10^{-6} M til 1 M. I 20 ml løsning tilsvarer dette 0,36 μg til 360 mg fluoridioner. Selve membranfilteret kan imidlertid ikke absorbere mer enn ca 5 mg HF, slik at for den gassformige delen av fluoridene blir måleområdet fra ca 0,4 μg til 5mg.

Elfers og Decker (15) brukte for prøvetakingene en spesielt utformet sekvensiell high-volume sampler. Konstruksjonsdetaljene er vist på figur 7.



High-volume sequential air sampler



Schematic diagram of sequential sampler
Materials list

Description	No. required
Blower—15 cfm	1
Pump—Gast, 1/2-h.p. carbon valve	1
Solenoid valve 1/2-inch orifice, 115 V	6
Timer—cm—10	1
Timer rack, B 12	1
Stepper relay—M.E.R., (115 V)	1
Delay timer, 90-65 (115 V)	1
Power relay—PR 5 AY (115 V)	1

Figur 7: Tatt fra (15)

Med et filter med diameter 47 mm brukte de en lufthastighet på ca 110 l/minutt (4 cfm). For filter med 37 mm skulle en da i alle fall kunne suge opptil 70 l/minutt gjennom dette. Ved å variere prøvetakingstiden og pumpekapasiteten kan man således bestemme fra meget lave til meget høye fluoridkonsentrasjoner i luften.

Oppsamling av totale fluorider er relativt enkelt, men kan ikke alltid gi den informasjon som er nødvendig for å forklare spesielle kjemiske og biologiske effekter.

For å adskille partikulære fluorider fra gassformige er det blitt benyttet to prinsipielt forskjellige framgangsmåter (4):

- (a) fjerning av partikler med filter eller elektrostatisk utskiller, deretter oppsamling av den gassformige del.
- (b) la det reaktive hydrogenfluorid adsorberes ved diffusjon til reaktive overflater, og deretter la luften passere gjennom en partikkelsamler.

Ved benyttelse av vanlige filtreringsmetoder før HF-oppsamlingen får man forstyrrelser som framfor alt skyldes adsorpsjon og absorpsjon av gassformige fluorider til de forskjellige deler av filterholderen og filteret selv. Det har videre vist seg at disse effektene hovedsakelig er avhengige av luftfuktigheten (18). I hvor stor grad adsorpsjon på det utskilte støvet finner sted avhenger av hvilke temperatur- og fuktighetsforhold man har på filteret. Porestørrelsen på filteret bestemmer hva som gjelder som faste støvformige forbindelser og hva som blir betraktet som gassformige.

For oppsamling av partikler har de såkalte membran- eller molekylærfiltre vist seg å ha den beste kombinasjon av egenskaper (4). Disse er sammensatt av blandede cellulose-estere som har en bemerkelsesverdig uniform porestørrelse. Endog om de er tilgjengelige i porøsiteter fra 0,01 til 10 μ vil de som har en midlere porestørrelse 0,8 μ generelt være tilstrekkelige, siden membranfiltre er i stand til å holde tilbake partikler som er mye mindre enn porediameteren. First og Silverman (19) rapporterte om oppsamlingseffektiviteter på nærmere 100% for blyrøk og fastslo at membranfiltre kunne bli fremstilt med oppsamlingseffektivitet på like oppunder 100% for partikler mindre enn 0,1 μ i diameter.

Hovedfordelen til membranfiltre overfor andre typer er den lave adsorpsjonskapasiteten for hydrogenfluorid. Sorpsjon av gassformig fluorid beløp seg til mindre enn 7% for membranfiltre (porediameter 0,8 μ) mens papirfiltre adsorberte 23,5% i parallelle prøver (5). Dessuten tenderer blindprøver å være noe lavere i fluoridinnhold enn for papirfiltre, og oppsamlings-effektiviteten for partikler er bedre (4). Et mindre antall laboratorieprøver har imidlertid vist at blindprøver for membranfiltre også varierer mye fra en leverandør til en annen, verdier fra 0,2 μ g eller mindre og opptil 12-14 μ g fluorid pr 37 mm diameter ble funnet (4).

Uansett hvilket filtermedium som brukes må filterholderen og støtteflaten være av lav-adsorberende materialer, som f eks polyetylen, eller være fullstendig dekket av en beskyttende film. Doble spray-lag av methacrylat har blitt funnet ganske tilfredsstillende for beskyttelse av aluminiumholdere med messing-supporter. Dessuten er det vanlig å skylle de indre overflater av filterholderen og tilsette dette de oppsamlede gassformige komponenter.

Den elektrostatiske utskiller, som er blitt benyttet i mange år for undersøkelser vedrørende industriell hygiene, har ikke funnet tilsvarende anvendelser for prøvetaking i luft. Dette skyldes en del operative vanskeligheter samt adsorpsjonstap av gassformige fluorider på elektroder og andre indre overflater (4).

3.1 Membranfilter som forfilter

Ved forsøk utført av Habel (18) for undersøkelser over adskillelse av støv- og gassformige fluorforbindelser ble følgende betingelser oppstilt på forhånd:

- (a) Som støvformige og faste forbindelser betraktes i dette tilfelle alle komponenter som blir utskilt av et membranfilter MF 150 (midlere porestørrelse 1 μ).

Filterholderen bestod fullstendig av kvarts. Luften ble sugd gjennom et membranfilter MF 150 som hvilte på en kvarts-sinterplate. Vesentlig ved konstruksjonen er at begge filterholderne er slik konstruert at intet fett eller andre tetningsmidler kommer i berøring med den gjennomstrømmende luft. Filterholderne er traktformet slik at de lett kan utspyles med væsker.

Holderne kan bli omsluttet av en elektrisk hetemantel. Denne består av en blikksylinder med varmevikling innesluttet i en sjamottemasse. Varmeytelsen må bli slik regulert at temperaturen på filteret er 90-100°C. For temperaturkontroll ble det innført et termometer i definert posisjon.

Til dosering av fluor i forsøkene ble en vandig (HF)₂-løsning med ca 10 µg F/10 mg fremstilt og fluorinnholdet nøyaktig bestemt. En passende mengde av denne løsning ble innveid i et platinaskip og straks anbrakt i forbindelsesledningen foran filteret, se figur 8. I luftstrømmen (ca 1,7 m³/h) fordamper løsningen, og ved forsiktig oppvarming skulle de siste rester fluor bli drevet over. Ved overprøving viste det seg dog at små andeler av den innveide fluormengde satt igjen i platinaskipet og kvartsrøret. Disse rester ble etter hvert forsøk nøyaktig bestemt og innveid mengde korrigeret.

Tabell 2 viser resultatene med uoppvarmet filter. En ser at ved høye relative fuktigheter ble store mengder fluorid fastholdt i filter og filterholder. Stigningen i adsorpsjon med stigende luftfuktighet var særlig høy på filteret. I filterholderen var ikke stigningen så sterk.

Tabell 2: Adsorpsjonstap av gassformige fluorider (Uoppvarmet filter, impinger-absorbsjon) (18).

1		2		3		4		5		6		7		8		9	
Fluor-Einwaage (%)	Fluor-Einwaage, korrigiert (%)	Durchsatz (Nm ³ /h)	Relat. Luftfeuchtigkeit (%)	Fluor im Filter		Fluor im Filtergerät		Fluor im Impinger 1 + 2		Gesamtmenge Fluor		Σ 6 + 7 Fluor					
				(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)				
25,1	24,4	1,7	20	0,4	1,6	2,3	9,4	22,0	90,2	24,7	101,2	24,3	99,6				
59,4	58,6	1,7	19	0,5	0,9	7,4	12,6	50,1	85,5	58,0	99,0	57,5	98,1				
51,6	50,7	1,7	55-60	12,5	29,6	8,2	16,2	31,0	61,1	51,7	100,2	39,2	77,3				
29,2	27,0	1,7	55-60	7,8	28,9	4,1	15,2	16,6	61,5	28,5	105,5	20,7	76,7				
70,9	69,4	1,7	90-100	50,2	72,3	9,3	13,4	11,1	16,0	70,6	101,7	20,4	29,4				
27,3	26,6	1,7	90-100	13,8	51,8	5,6	21,0	7,6	28,6	27,0	101,5	13,2	48,4				

Resultatene med oppvarmet filter er vist i tabell 3. Adsorpsjonstapene gikk nå sterkt tilbake. Særlig gjaldt dette tapene på filteret, som nå var gjennomgående mindre enn tapene i filterholderen, og tapene var lite påvirket av variasjonen i luftfuktighet. Forsøkene viste at man også ved høye luftfuktigheter kan få brukbare resultater med oppvarmet filter, om dog enkeltresultatene viste større variasjon.

Tabell 3: Adsorpsjonstap av gassformige fluorider. (Oppvarmet filter, impinger-absorbsjon) (18).

1	2	3	4	5		6		7		8		9	
				Fluor im Filter	Fluor im Filtergerat	Fluor im Impinger 1 + 2		Gesamtmenge Fluor		6 + 7 Fluor			
Fluor-Einwaage	Fluor-Einwaage, korrigiert	Durchsatz	Relat. Luftfuchtigkeit	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	auf korrig. Einwaage bezogen	(%)	(%)	v. korrig. Einwaage
(%)	(%)	(Nm ³ /h)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
60,3	57,9	1,7	10—15	4,3	7,4	4,6	7,9	50,5	87,2	59,4	102,6	55,1	95,2
28,5	27,7	1,7	10—15	1,8	6,5	0,5	1,8	26,6	96,0	28,9	104,3	27,1	97,8
33,8	32,8	1,7	55—65	2,8	8,5	3,1	9,5	26,1	79,6	32,0	97,6	29,2	89,0
48,8	46,8	1,7	50—60	2,2	4,7	3,4	7,3	42,4	90,6	48,0	102,6	45,8	97,9
56,8	56,0	1,7	90—100	2,6	4,6	6,8	12,1	47,7	85,2	57,1	102,0	54,5	97,3
28,3	26,7	1,7	90—100	2,7	10,1	3,4	12,7	21,5	80,5	27,6	103,3	24,9	93,3

Fluoridmengden i filterholderen kan skylles ut, og ved adskillelse av gassformige og partikulære fluorforbindelser kan denne tilsettes de separat oppsamlede gassformige fluorforbindelser. I spalte 9 i tabell 2 og 3 er derfor satt opp summene av fluoridmengdene funnet i impingerne og filterholderen. Resultatene i tabell 3, spalte 9, viser at med den beskrevne metode kan i middelverdi 95,3% av de gassformige fluorforbindelser gjenfinnes.

En annen forsøksrekke ble utført på den måten at filteret på forhånd ble belagt med et støvsjikt. Hovedbestanddelen av støvet var jernoksyder, koks, kalk (CaO, Ca(OH)₂) og silisiumoksyder. Resultatene er satt opp i tabell 4.

Med oppvarmet filterholder fant man fluoridmengder i impingerne som stemte godt overens med resultatene i tabell 3. Uten oppvarmet filterholder fikk en betraktelige adsorpsjonstap. Disse tap steg som ventet med økende luftfuktighet.

Tabell 4: Adsorpsjons- og absorpsjonstap av gassformige fluorider. Filter belagt med støv.

1	2	3	4	5		6		7		8		9		10		11	
				Fluorgehalt in Filter + Staub (%)	Fluorgehalt in Filter + Staub (%)	aufgelegter Staub mg	Fluormenge im Staub (%)	Fluorgehalt in Filter + Staub abzügl. des aufgelegten Staubes (%)	Fluorgehalt in Filter + Staub abzügl. des aufgelegten Staubes (%)	Fluor im Filtergerät (%)	Fluor im Filtergerät (%)	Fluor im Impinger 1 + 2 (%)	Fluor im Impinger 1 + 2 (%)	Ges. Fluormenge (%)	auf korrig. Einwaage bez. (%)	Σ 8 + 9 Fluor (%)	auf korrig. Einwaage bez. (%)
47,2	1,7	90—95	ohne	22,2	47,0	13,3	2,2	20,0	42,4	9,1	19,3	17,5	37,1	46,6	98,7	26,6	56,4
35,6	1,7	90—95	mit	4,6	12,9	13,0	2,1	2,5	7,0	4,0	11,2	28,8	80,9	35,3	99,2	32,8	92,1
35,5	1,7	50—60	ohne	11,8	33,2	11,6	1,9	9,9	30,5	6,8	19,2	19,4	54,6	36,1	101,7	26,2	73,8
30,9	1,7	50—60	mit	4,1	13,3	12,2	2,0	2,1	6,8	3,6	11,6	24,4	79,0	30,1	97,4	28,0	90,6

Tabell 5: Fluorbestemmelser etter impinger-metoden.

	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
Rel. Luftfeuchtigkeit (%)	50—60	50—60	50—60	60—70	95
Filtergerat	unbeheizt	beheizt	beheizt	beheizt	beheizt
Staubgehalt (mg/Nm ³)	0,77	0,81	0,57	0,76	0,40
gasform. Fluorverb. (%)	78,4	83,0	85,0	59,5	85,5
feste Fluorverb. (%)	21,6	17,0	15,0	40,5	14,5

Tabell 6: Adsorpsjonstap av gassformige fluorider. (Oppvarmet filter, sorpsjonsrør).

1	2	3	4	5		6		7		8		9	
				Fluor im Filter (%)	Fluor im Filter (%)	Fluor im Filtergerät (%)	Fluor im Filtergerät (%)	Fluor in den Sorptionsröhren 1—3' (%)	Fluor in den Sorptionsröhren 1—3' (%)	Gesamtmenge Fluor (%)	auf korrig. Einwaage bezogen (%)	Σ 6 + 7 Fluor (%)	auf korrig. Einwaage bezogen (%)
32,1	31,0	2,8—3,0	40—60	1,3	4,2	1,4	4,5	28,0	90,3	30,7	99,0	29,4	94,8
44,4	44,1	2,8—3,0	40—60	1,4	3,2	1,6	3,6	41,0	93,0	44,0	99,8	42,6	96,6
28,6	27,8	2,8—3,0	40—60	1,4	5,0	1,3	4,7	24,8	89,2	27,5	98,9	26,1	93,9
26,9	26,1	2,8—3,0	40—60	1,6	6,1	1,8	6,9	22,8	87,4	26,2	100,4	24,6	94,3
58,1	57,0	2,8—3,0	40—60	2,0	3,5	2,1	3,7	52,7	92,5	58,8	99,5	54,8	96,1

*) Im Sorptionsrohr 3 war der Fluor-Gehalt in allen Fällen < 0,5 %.

Tabell 7: Fluorbestemmelse etter sorpsjonsmetoden med sølvkulerør.

	Probe 1	Probe 2a	Probe 2b	Probe 3a	Probe 3b
Relat. Luftfeuchtigkeit (%)	85	70	70	80	80
Filtergerat	beheizt	beheizt	beheizt	beheizt	beheizt
Staubgehalt (mg/Nm ³)	1,05	1,56	1,63	0,18	0,35
gasform. Fluorverbindungen (%)	64,6	25,9	22,9	61,2	61,8
feste Fluorverbindungen (%)	35,4	74,1	77,1	38,8	38,2

Til atmosfæriske prøvetakinger ble benyttet samme apparatur som ved laboratorieforsøkene, men da uten fluoriddosering og forsjaltet vaskeflaske. Filteret var først tørket 2 timer ved 100°C og veiet. Ved alle målinger var hastigheten til gjennomsgud luft $1,7 - 1,8 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Etter endt måling ble filteret atter tørket ved 100°C og veiet for bestemmelse av støvgehalten. For bestemmelse av det støvbundne fluor ble filteret med støvet forasket i sterkt alkalisk medium ved 500°C , etter kjøling nøytralisert med perklorsyre, destillert og F-gehalten bestemt etter alizarin-komplekson metoden (35,36). Resultatene er vist i tabell 5.

Prøvene 1-3 ble tatt samme sted kort tid etter hverandre. Med ikke oppvarmet filter lå andel gassformige fluorider lavere. Prøve 4 ble tatt et sted hvor en høy andel støvformige fluorider var ventet (kalkholdig støv), resultatet bekrefter denne antakelse. Ved prøve 5 ble tatt en parallellbestemmelse for bestemmelse av totalt fluoridinnhold. Dette ble funnet å være 104 % av summen av de separat oppsamlede faser. Med hensyn på nøyaktigheten til metoden syntes denne overensstemmelsen å være tilfredsstillende.

Den beskrevne separasjonsmetode ble også kombinert med sølvkulerør etter Buck og Stratmann (8) som omtalt i kapittel 2.2. Dette muliggjør større strømningshastighet, og denne ble holdt mellom $2,8 - 3,0 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Apparaturen var den samme bortsett fra at impingerne ble byttet ut med sorpsjonsrør. Resultatene (tabell 6) var i overensstemmelse med de man fikk med impingere, ca. 95,1 % av de gassformige fluorforbindelser kunne gjenfinnes.

Med denne metode gjennomførte man også immisjonsmålinger, tabell 7. Ved prøvetakingsstedene 2 og 3 ble gjennomført dobbeltbestemmelser, og man ser at metoden gav reproducerbare resultater.

3.2 Metode med to filterpapirbånd

Ved Boyce Thompson Institute for Plant Research i USA har man nylig utviklet en metode for adskillelse av partikulære og gassformige fluorider som bygger på anvendelse av to filterpapirbånd etter hverandre, ett for oppsamling av partikler og ett for gassformige fluorider. Under utarbeidelse av metoden støttest man ifølge (20) på tre hovedvanskeligheter: 1) Oppsugingsrør og filterholder måtte være så lite reaktivt som mulig overfor fluor; 2) et

forfilter måtte utvikles for å holde tilbake partikulære fluorider mens de gassformige passerte uhindret; 3) et påfølgende filter for kvantitativ absorpsjon av gassformige fluorider måtte framstilles.

Det første problem ble løst ved anvendelse av korrosjonsbestandig stål eller teflon. Hva tredje vanskelighet angår, så hadde allerede Huygen (13) berettet om kvantitativt opptak av gassformige fluorider på alkaliimpregnert filterpapir (omtalt i kapittel 2.4). Hans resultater ble bekreftet ved laboratorieforsøk ved Boyce Thompson Institute. Det andre problem var vanskeligere, men en utvei ble funnet ved behandling av forfilteret med en ikke-flyktig organisk syre.

Apparaturen, som er vist på fig 9, hadde to spoler for til- og bortføring av filterpapirbånd, oppsugingsrør av korrosjonsfast stål og filterholder av teflon. Luften ble suget gjennom et avsnitt av filterbåndene på ca. 2,5 cm (1 tomme) diameter.

En enkel metode ble utviklet for impregnering av filterpapir. Båndene ble trukket gjennom den egnede løsning, tørket med IR-lamper og atter opprullet. Alle bånd var ca. 3,8 cm (1,5 inches) brede og ca. 30 m (100 feet) lange. Filterbåndet som egnet seg best som forfilter var Whatman nr52 paper tape behandlet med 0,1 M sitronsyre i etanol. For opptak av gassformig fluorid ble brukt Whatman nr 4 paper tape impregnert med 0,5 N NaOH og 5% (v/v) glyserin i etanol. Etanol tilsettes for å lette tørkingen av båndene.

Analyse av båndene ble vanligvis utført etter den halvautomatiske mikro destillasjonsmetode (21,22). Delene av båndet som det var sugd luft gjennom ble klippet ut og anbrakt i reagensglass, 10 ml 1 N H_2SO_4 tilsatt og etter rysting ble en aliquot tatt ut for destillasjon og analyse. I noen tilfeller ble det alkaliimpregnerte bånd eluert med TISAB-buffer og bestemt direkte med en spesifikk fluorelektrode.

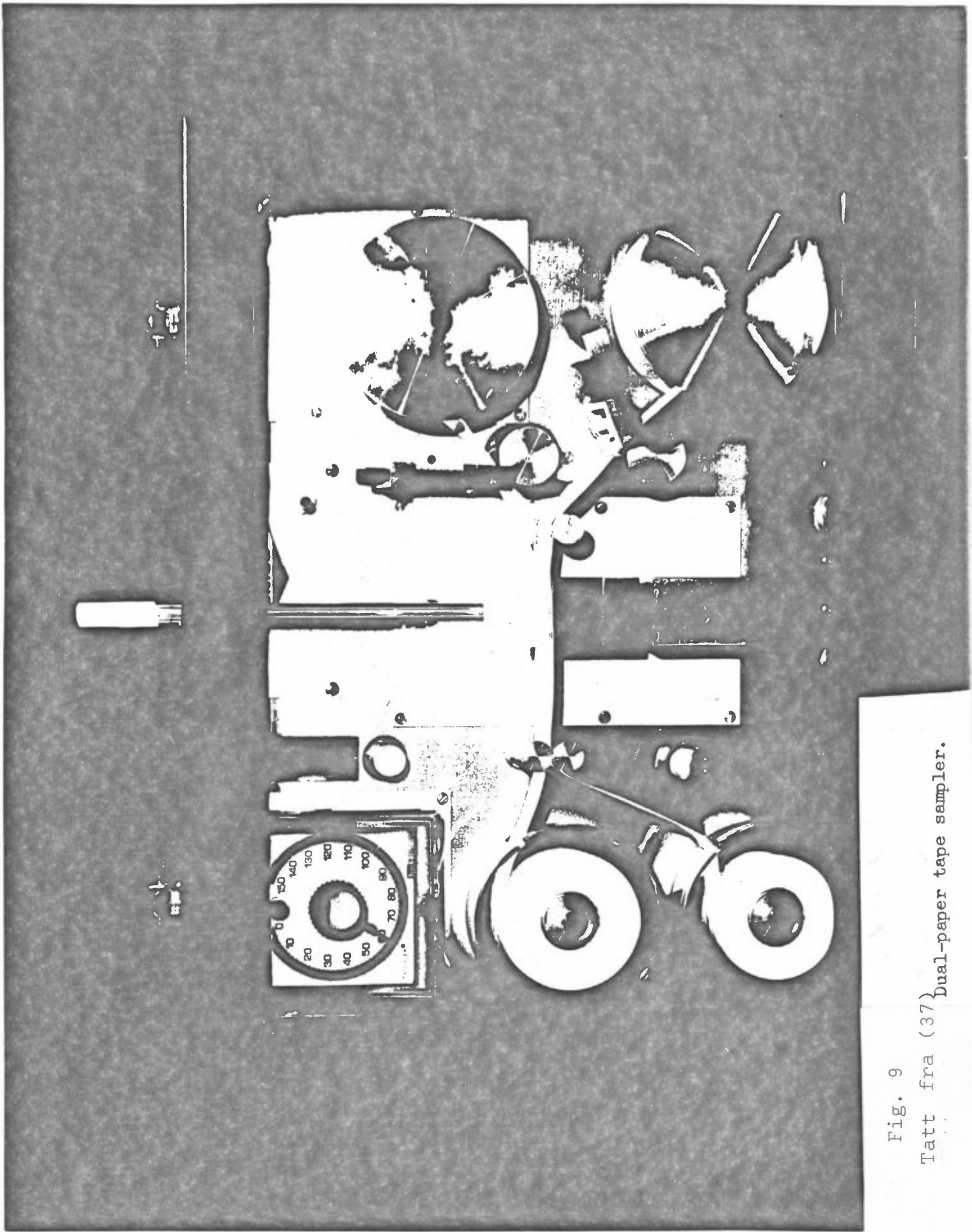


Fig. 9
Tatt fra (37) dual-paper tape sampler.

Atmosfærer av gass- og støvformige fluorider ble fremstilt i et plexiglasskammer ($0,3 \text{ m}^3$) og i veksthus. De ønskede konsentrasjoner gassformige fluorider ble oppnådd ved fordampning av vandige HF-løsninger med oppvarmet luft. Partikulære fluorider ble tilsatt ved innblåsing av enten kryolitt (partikler i μ -området) eller av støv fra elektrofilter i et aluminiumverk i en definert luftstrøm med påfølgende blanding etter innløpet til begassingskammeret.

Forsøk med hydrogenfluorid og NaOH-behandlet filterpapir, uten forfilter, viste at fluoridopptaket ikke ble influert av strømningshastigheten for konsentrasjoner $1-17 \mu\text{g F/m}^3$ og hastigheter $5-60$ liter/minutt over en måleperiode på 1 time. Virkningsgraden for HF-konsentrasjoner $2-75 \mu\text{g F/m}^3$ og strømningshastighet 15 liter/minutt var uavhengig av måletiden ved variasjoner i denne mellom 30 og 180 minutter.

For adskillelse av støv uten samtidig adsorpsjon av gassformige fluorider ble flere filtermaterialer utprøvd med og uten forbehandling med sitronsyre eller andre syrer. I alle tilfeller holdt ubehandlede filtermaterialer tilbake mer gassformig F enn preparerte. I noen tilfeller var retensjonen opptil 50% . Av de undersøkte filtermaterialer som var tilgjengelig i rulleform ble den mest praktiske kombinasjon av strømningshastighet (ca. 15 liter/min) og partikkelretensjon (grense ca. 1μ) oppnådd med Whatman nr. 52 papir, som var behandlet med sitronsyre. For prøver tatt i HF-atmosfære holdt dette forfilter en liten F-mengde tilbake som i middelerdi utgjorde noe over 1% av det totalt oppfangede fluorid.

Retensjonen av støvformig F på Whatman nr. 52 papir ble overprøvd i en atmosfære med høy konsentrasjon ($57 \mu\text{g F/m}^3$) av mikronisert kryolitt med gjennomsnittlig partikkelstørrelse 1μ .

En liten F-andel ($3,3\%$) gikk gjennom forfilteret og ble oppfanget på det NaOH-behandlede filterpapir. Det er da naturligvis mulig

at kryolittpartikler ($< 1 \mu$) passerte, men det er også tenkelig, ifølge (20), at dette opptak stammet fra gassforming F som var adsorbent på kammerveggene fra tidligere gassingsforsøk.

For undersøkelse av virkningsgraden med hensyn til adskillelse av gassforming og støvforming F ble HF ledet inn i et forsøkskammer med en (teoretisk) konsentrasjon på $1,03 \mu\text{g F/m}^3$. Støv (med ca 18 vekts % F) fra et elektrofilter i forskjellige mengder ble så innblåst. Det gassformige F ble gjennomgående godt gjenfunnet, en forfalskning av verdiene på grunn av støvformig F var knapt å spore.

Forfatterne konkluderer med at to-bånd-apparatet er et relativt billig, lukket instrument som formår for korte tidsrom å skille mellom og oppfange gass- og støvformige F-forbindelser. Det synes særlig verdifullt for måling av korttidssvingninger, som forekommer ofte i friluft. Man har imidlertid ikke grunnlag for å bevise brukbarheten av metoden for måleintervaller lenger enn 2 til 3 timer. Således er virkningsgraden til det sitronsyre-behandlede forfilter og adsorpsjonen av gassforming F på F-støv ikke undersøkt over lengre tidsrom. Et annet problem, som gjelder alle metoder med anrikning av gassformige F-forbindelser på alkaliske materialer, er den mulige tilstedeværelse av sterkt sure komponenter i atmosfæren, som f. eks. syreaerosoler. En slik situasjon kunne gjøre såvel papirfiltre som rør innsatt med bikarbonat (kap. 3.4) ineffektive ved relativt lange prøvetakingsperioder (13).

For videre utprøving av metoden anbefaler Weinstein og Mandl (20) følgende betingelser:

Første filter (for støvformig F)

Whatman nr. 52 paper tape impregnert med 0,1 molar sitronsyre i etanol.

Andre filter (for gassformig F)

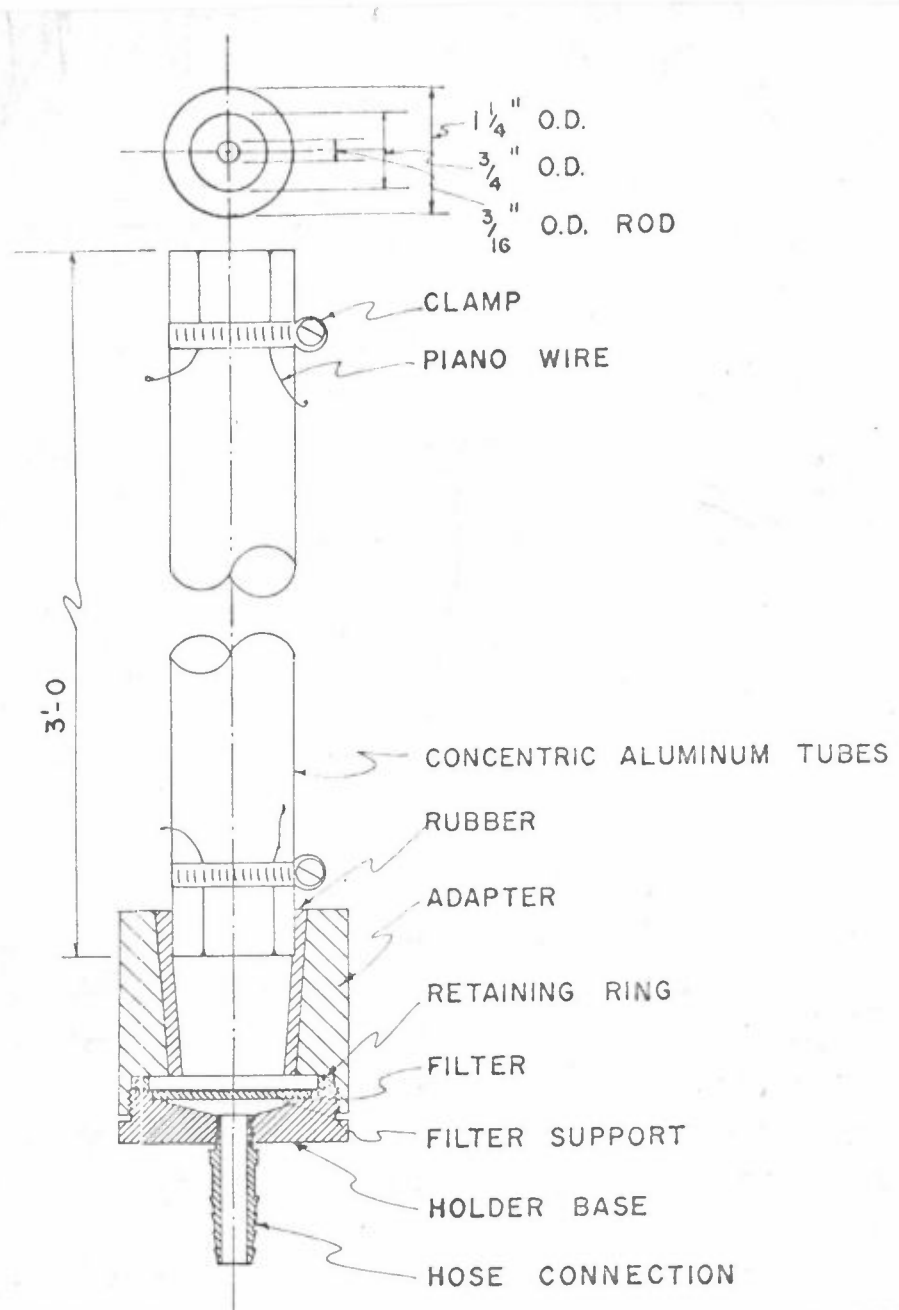
Whatman nr. 4 paper tape, impregnert med 0,5 N NaOH og 5% glyserin i etanol.

Strømningshastighet

Høyeste strømningshastighet oppnådd gjennom begge filtre var 16 liter/minutt. Dette holder forfatterne for å være tilstrekkelig til å ta korte prøver i friluft.

3.3 Konsentriske aluminiumrør

Muligheten til å utnytte den høye reaktiviteten til hydrogenfluorid overfor visse overflater for å fjerne denne komponenten fra luftprøver ble undersøkt av Pack et al. (5,11) ved å suge luft gjennom rør av forskjellig type. En apparatur som viste seg lovende bestod av to konsentriske aluminiumrør med diameter 3/4" og 1 1/4" med en 3/16" stav i midten. Konstruksjonen er vist i figur 10.



Figur 10
Konsentriske aluminiumrør med etterfølgende glassfiberfilter. (11).

Apparaturen er ca. 90 cm (3 feet) lang og anbringes i vertikal posisjon for å hindre partikulære forbindelser i å bli liggende på rørveggene. Gassformige fluorider adsorberes på veggene mens partikulære fluorider passerer til etterfølgende oppsamling og blir analysert. Totale fluorider blir samlet parallelt i en annen kollektor, disse blir analysert, og de gassformige fluorider adsorbent på aluminiumveggene regnes ut som differens.

Tre måleserier ble utført i kontrollerte atmosfærer med aluminiumrør og oppsamling av partikulære og totale fluorider i impingere. Lufthastigheten var 35 liter/minutt og måletiden 2-4 timer.

Med en HF-konsentrasjon på omlag $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ble $96,8 \pm 3,5\%$ adsorbent på rørveggene.

For små partikler (med største parten mellom 1.0 og 2.0 μ diameter) med fluoridkonsentrasjon ca. $8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fikk man en adsorpsjon på $2.2 \pm 1.8\%$, og av store partikler (ca. $15 \mu\text{g}$ fluorid/ m^3) ble $0.9 \pm 2.5\%$ adsorbent (5).

Forsøk ble utført for å evaluere metoden for bruk sammen med glassfiberfiltre (kapittel 2.3) og for å undersøke om apparaturen kunne skjermes uten at dette influerte på resultatene. En impinger forbundet med uskjermede rør med åpningen opp ble sammenlignet med glassfiberfiltre og rør med åpning opp og ned, skjermet og uskjermet. 17 målinger over 24 timer ble utført med en enkelt apparatur av hver type i en atmosfære der omlag 70% av fluoridene var i partikulær form. den gjennomsnittlig målte konsentrasjon av partikulære fluorider under disse betingelser var praktisk talt identisk, se tabell 8.

Tabell 8

Tatt fra (11)

Type of Sampler	Position of Aluminum Tubes	Avg Particulate F, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Impinger	Open end up, unsheltered	0.37
Glass fiber filter	Open end up, unsheltered	0.38
Glass fiber filter	Open end up, sheltered	0.39
Glass fiber filter	Open end down, unsheltered	0.37

Pack et al. (11) konkluderer med at ved bruk av aluminiumrør og etterfølgende glassfiberfilter kan en få separert de gassformige og partikulære fluorider. Nødvendigheten av å bruke to oppsamlingsenheter og beregne den gassformige del ved differens begrenser nøyaktigheten til metoden, spesielt ved lave konsentrasjoner av gassformig fluorid, men av flere metoder undersøkt av forfatterne er denne funnet å være den mest tilfredsstillende.

3.4 Bikarbonatrør

Behovet for en relativt billig og enkel apparatur til adskillelse og oppfangning av gass- og partikkelformede F-forbindelser har ved Boyce Thompson Institute for Plant Research i USA ført til en videreutvikling av en metode som først ble utprøvd av Pack et al (5). I prinsippet ligner den den foran beskrevne metode med aluminiumrør, idet gassformige fluorider blir adsorbent til veggene av glassrør innsatt med natriumbikarbonat. I motsetning til aluminiumrørmetoden kan man imidlertid vaske ut de adsorbente fluorider og analysere separat på disse. Forsøkene er beskrevet av Weinstein og Mandl (20).

Pyrex glassrør med lengde ca. 120 cm (4 feet) og med indre diameter på 5,7 og 10 mm blir rengjort med varmt vann (tilsatt vaskemiddel), alkoholisk KOH-løsning og avionisert vann. Mens de ennå er våte, blir den indre overflate til glassrørene fullstendig fuktet med en 5% (W/V) løsning av natriumbikarbonat som inneholder 1 ml Brij 35 (fortynning 1:1) eller et annet egnet fluoridfritt fuktemiddel for hver 100 ml løsning. Overskytende løsning lar man dryppe av et par minutter.

Belegget blir deretter raskt tørket. Dette har vist seg nødvendig for å få jevn sjikttykkelse og unngå "perledanneelse". Tørkingen skjer ved gjennomstrømming av varm, fluoridfri luft (ca. 28 liter/minutt) gjennom loddrett opphengte rør. Den nedre ende av røret er forbundet med en roterende vakuumfordamper eller til et synkronmotor/T-rør-arrangement slik at røret roterer med 10-50 o/minutt. Den øvre ende er forbundet med en vaskeflaske med natronlut, en

elektrisk oppvarmet rørspiral og lufttilledningsrør. Luften passerer gjennom vaskeflasken for fjerning av spor av fluorider, varmes opp i hetespiralen og går ned gjennom det roterende rør. Tørking av et enkelt rør skulle ta bare ett minutt hvis tilstrekkelig luftmengde blir benyttet. En skisse av tørkeanordningen er vist på figur 11 side 34.

Som filter for partikkeloppsamling ble benyttet Acropor AN-800 membranfilter (47 mm) og Whatman nr. 42 papirfilter, da begge har den egenskapen at de holder tilbake relativt små partikler (ned til ca. 0,8 μm). Brukt som forfilter ble de behandlet med sitronsyre som beskrevet i kapittel 3.2.

Ved prøvetakingen blir rørene montert i vertikal stilling og den nedre ende forbundet med en pumpe slik at luft suges ned gjennom røret med en hastighet på 3-14 liter/minutt (0.1-0.5 cfm). Filteret befinner seg i en polypropylenholder som anbringes i nedre ende av røret med et mellomstykke av kunststoff. Plasseres det ved innløpet skjer tilkoplingen med et stykke gummirør. Gjennomstrømningshastigheten blir regulert med en kalibrert utløpsdyse som består av injeksjonsnåler.

Etter endt prøvetakingstid (12 til 24 timer eller mindre) blir røret frakoplet og endene lukket med pliofilm eller annet passende materiale for å unngå forurensning (23).

For eluering av adsorbatet blir et 30 ml begerglass av polyetylen stilt under røret. En bestemt mengde avionisert vann eller TISAB-buffer (vanligvis 10 ml) pipetteres på den indre overflate av røret og væsken beveges nedover under svakt sug for utløsning av besiktningen. Anvendes lite elueringsmiddel (5 ml) blir åpningene lukket og røret lett ristet for å nå hele den indre flate med væske.

Filter med faste partikler tilsettes 5 til 10 ml L N H_2SO_4 i et reagensglass, innholdet blir godt blandet og en aliquot tatt ut for analyse. Vandige eluater fra rørene og de sure eluater fra

filterne analyseres kolorimetrisk, mens TISAB-buffer-eluater blir analysert med en spesifikk fluorelektrode etter Frant og Ross (24).

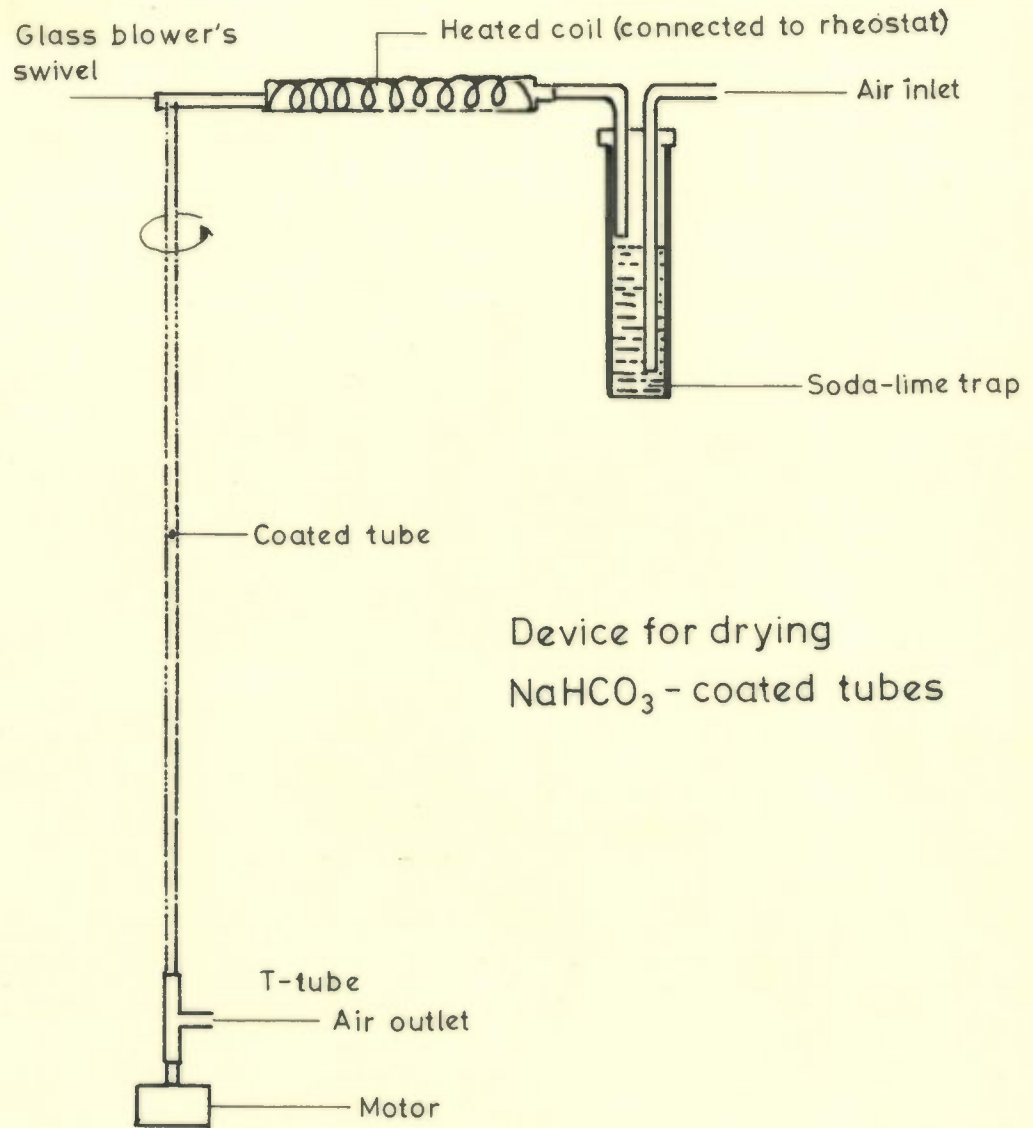
Forsøk med rør på 10 mm indre diameter og lengde ca. 120 cm viste for hydrogenfluorid en virkningsgrad på 66 til 89% ved strømnings-hastighet ca. 28 liter/minutt (1 cfm). Verdiene ligger lavere enn det som er angitt av Pack et al. (5), $90,8 \pm 2,8\%$. Sistnevnte verdier ble oppnådd ved å kople et besjiktet rør foran en Greenburg-Smith impinger og sammenligne analyseresultatene for rør og impinger med totale mengder oppfanget av en annen impinger i den samme atmosfære.

Forsøk med forskjellig indre diameter på rørene (5,7 og 10 mm) viste at med samme strømningshastighet var rør med mindre diameter fordelaktige, formodentlig på grunn av den kortere diffusjonsvei. Virkningsgraden for 10 mm rør ble bedre med avtagende hastighet, men kom selv ved de minste hastigheter ikke opp mot 100%.

Målinger med rør av forskjellig lengde opptil 120 cm viste for rør med 7 og 5 mm indre diameter en asymptotisk tilnærming til en kvantitativ utskillelse av hydrogenfluorid. 10 mm rør nådde derimot ikke et fullstendig opptak.

En rekke forsøk ble utført for å undersøke virkningsgraden for opptak av hydrogenfluorid i nærvær av partikulære fluorider. De anvendte filtre var impregnert i sitronsyre (se kapittel 3.2).

Tilsetning av kryolitt eller støv alene fra en elektrostatisk utskiller førte til et gjennomgående mindre F-opptak med filter anbrakt ved innløpet enn når det var anbrakt ved utløpet. Det tilsynelatende opptak av partikulære fluorider på bikarbonat-sjiktet var dog ikke stort i sammenligning med støvkonsentrasjonen. Når gassformige og partikulære fluorider ble sugd gjennom samtidig fikk man en lignende effekt. Størrelsen på støvkonsentrasjonen i testatmosfæren syntes å ha liten innvirkning på dette



Figur 11
Tatt fra (22)

forhold, og strømningshastigheten hadde åpenbart ingen innflytelse.

Ved feltforsøk viste det seg nødvendig med en modifikasjon av metoden. På dager med høy fuktighet førte kondens til delvis eller fullstendig oppløsning av bikarbonatsjiktet. Da høy fuktighet ofte forekommer i friluft byr da den løsning seg å varme opp enten den inngående luft eller røret selv. En løsning på dette problem som for tiden praktiseres består i å delvis innslutte røret i et større metallrør der det er installert en elektrisk lampe som leverer den nødvendige varme. Innretningen er vist på figur 12.

For videre utprøving av metoden i friluft anbefaler forfatterne følgende forsøksbetingelser:

Rørdimensjon Pyrex glassrør med lengde ca. 120 cm (48 inches) og indre diameter 7 mm. Dette prepareres som tidligere beskrevet.

Filter for støv Acropor AN-800 membranfilter i en propylen filterholder anbrakt ved utløpet av det vertikalt oppstilte rør.

Strømningshastighet Luftstrømmen blir begrenset av en utløpsdyse som tillater en strømningshastighet på ca. 15 liter/minutt (0,5 cfm) eller mindre.

4 EKSPONERING AV IMPREGNERTE FILTERPAPIR

I kapittel 2.4 er omtalt oppsamling av fluorider på alkaliimpregnerte filterpapir. Dette prinsipp er også anvendt på den måte at man eksponerer slike filterpapir til atmosfæren en viss tid. Metoden er basert på den antakelse at de gassformige fluorider vil reagere med og bli holdt fast av impregneringen med en hastighet som er avhengig av den atmosfæriske konsentrasjon av fluorider.

Framgangsmåten ble først benyttet av Miller et al. (25). De fant en fem års statistisk korrelasjon mellom fluoridinnholdet i

Bicarbonate-Coated Tube for Separation and Collection of Gaseous and Particulate Fluorides

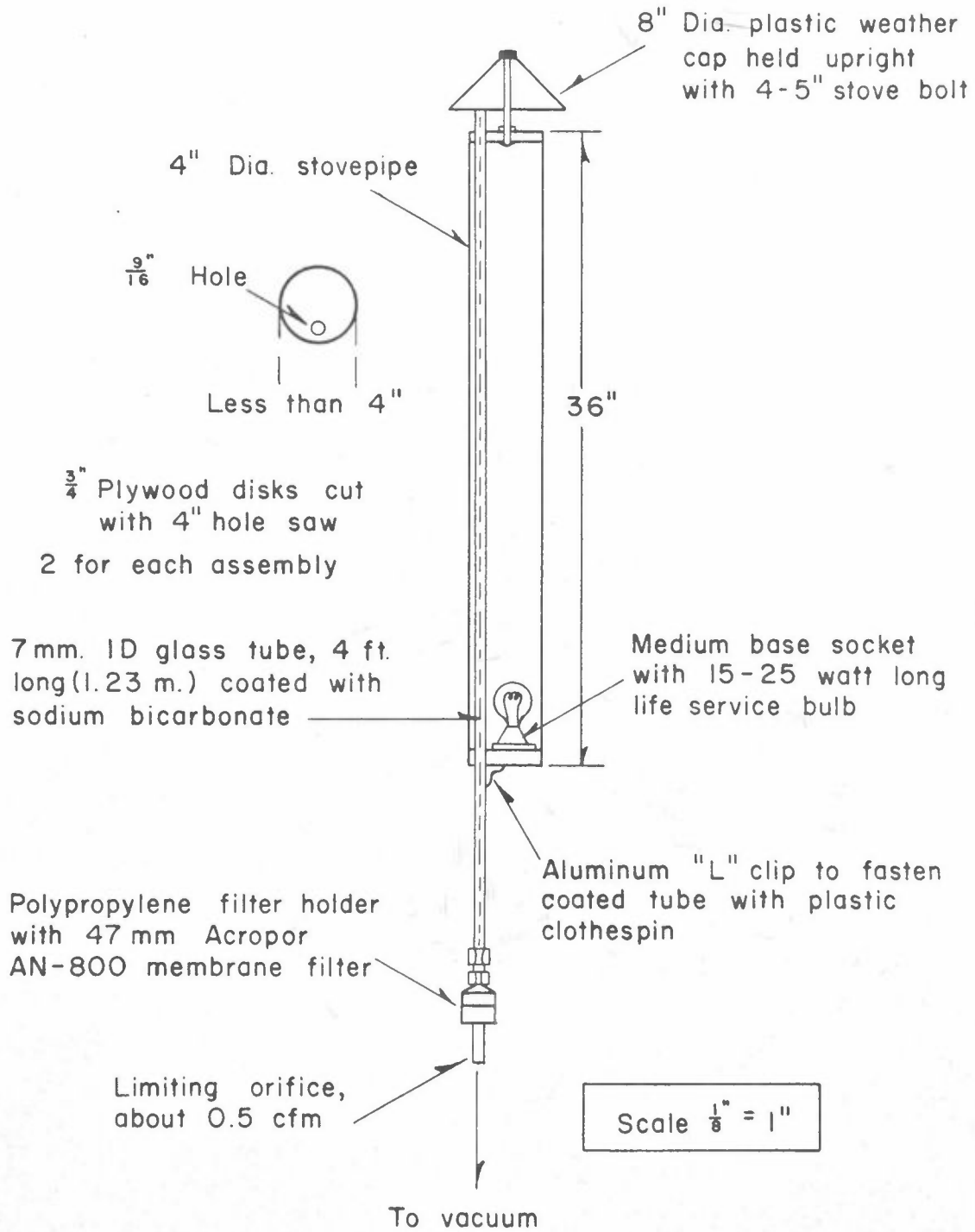


Fig 12 Sodium bicarbonate-coated glass tube illustrating simple heating device. (37).

vegetasjon som hadde vokset på målestedene i eksponeringstiden og fluoridinnholdet på de samtidig utsatte papir. Forfatterne viste også det var en signifikant korrelasjon mellom graden av bladsvindning på gladiolus og fluorid akkumulert på samtidig eksponerte filterpapir.

Adams (26) sammenlignet månedsgjennomsnittet av fluoridmengdene på impregnerte filterpapir for hele vekstsesongen (to forskjellige år) med fluoridinnholdet i vegetasjon på 20 målesteder og fikk en korrelasjonskoeffisient på 0.922. Samtidig viste det seg at metoden var ganske pålitelig for måling av reduksjon i fluorutslipp etter innføring av forbedrede renseanlegg ved hovedutslippskildene i området: Alkalipapirene viste en reduksjon på 65%, mens industrien fastslo at 71% reduksjon hadde funnet sted.

Impregnerte filterpapir ble av Adams (26) framstilt ved å dyppe Whatman nr. 2 papir i en suspensjon av 10 g/l CaO (Fisher "low in fluorine lime"). Bruk av høyere konsentrasjoner vil resultere i avflaking under eksponeringen. Papirene ble tørket ved 50-60°C og hengt opp 6 i hvert sett med plast klesklyper i et veksthus. De ble ikke avskjermet, noe som var nødvendig ved utendørs oppstilling.

For analyse ble papirene veiet, forasket og destillert etter en modifikasjon av Willard-Winter metoden (9), og destillatene titrert med thoriumnitrat.

Ved forsøkene i veksthus ble funnet en gjennomsnittlig oppsamlingshastighet på

$$7,6 \mu\text{g F}^-/\text{dm}^2/\mu\text{g F}^-/\text{m}^3$$

under begrensede betingelser med lufthastighet 0.3 m.p.h. og konsentrasjoner opp til 3.6 $\mu\text{g F}/\text{m}^3$. Målingene viste at metoden kan ventes å registrere eksponeringsintensiteter (konsentrasjon x tid) innen grenser på $\pm 10\%$.

Adams (26) konkluderer med at den omtalte framgangsmåte kan brukes med pålitelighet og lave kostnader til

- a) kartlegging av områder med fluoridforurensning,
- b) bestemmelse av den relative intensitet av forurensningene ved forskjellige målesteder,
- c) registrering av forandringer i forurensningsnivået som framkommer som resultat av innføring av forbedrede rensemetoder ved en emisjonskilde,
- d) indikering av det relative bidrag fra en ny kilde for fluoremisjoner.

For å få vellykkede målinger må en passe på å eksponere filterpapirene med passende avskjerming for beskyttelse mot avsettelse og utvasking ved nedbør, og bruke impregneringsløsning under 10 g CaO/l for å forhindre avflaking i måleperioden.

Mukari og Ishida (27) har brukt filterpapir impregnert med kaliumkarbonat til lignende undersøkelser nær et aluminiumverk. Innvirkningen av vindhastighet ble studert ved sammenligning av fluorid adsorbent på filterpapir i feltforsøk og målinger i veksthus der luft ble blåst gjennom med forskjellige hastigheter av en vifte.

Kaliumkarbonat ble valgt fordi dette er vannløselig, og fluorid såvel som SO_2 og NO_2 kan løses ut med enkel vannekstraksjon. Prepareringen skjedde ved å dyppe Toyo filterpapir nr 526 (5x15 cm, vasket bare med saltsyre) i kaliumkarbonatløsning. Tørking ble foretatt i ovn ved $50-60^\circ\text{C}$. 5% K_2CO_3 ble funnet å være like effektivt som 30% K_2CO_3 , og intet tap av salt ble observert ved 100% relativ fuktighet. Papir med 30% K_2CO_3 viste utløsning av impregnering ved 90% relativ fuktighet og ble ansett som uegnet i fuktig klima.

Papirene ble opphengt som vist på figur 13. For utendørs målinger ble bygget en skjermingsanordning.

For analyse ble de midtre 10 cm av papirene (areal 1 dm^2) klippet ut og akkumulerte fluorider ekstrahert ved to gangers oppvarming i 40 ml vann på vannbad i 30 minutter. Filtratet ble fortynnet til 100 ml. En aliquot på 10 ml ble nøytralisert med saltsyre, tilsatt

10 ml TISAB-buffer og fortynnet til 25 ml.

En fluoridkonsentrasjon på mer enn 0.04 ppm kunne måles med en Orionelektrode. Et uekspontert impregnert filter og NaF standardløsning ble brukt til opptegning av kalibreringskurve. Bestemmelsen av fluorid var immun mot interferens av andre ioner som ble ekstrahert fra papirene. Mengde aluminium i feltforsøk var for liten til å interferere, den overskred ikke 50 µg ved en måneds eksponeringstid.

Forsøk ble utført i begassingskammer med lufthastigheter 1-8 meter/sekund og konsentrasjoner av HF mellom 50 og 200 ppb. Resultatene er vist på figur 14. Fluoridadsorpsjonen på filterpapirene ble funnet å følge ligningen

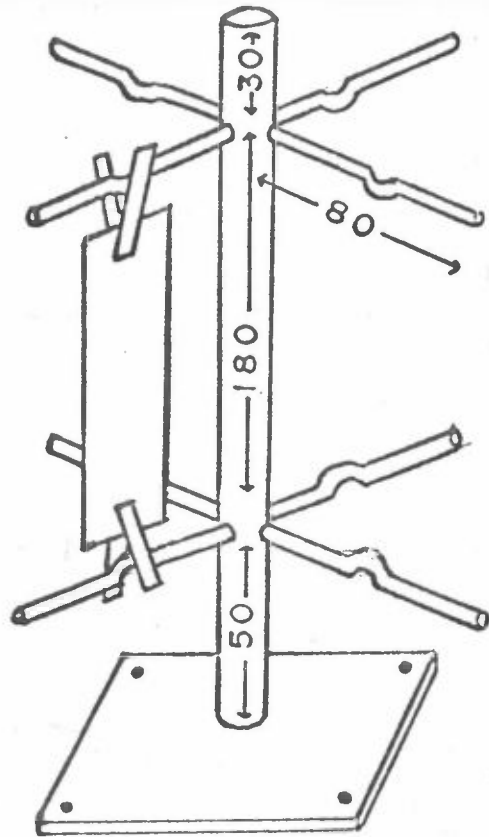
$$\mu\text{g F/dm}^2/\text{dag/ppb} = 6.0 \times \text{lufthast. (m/sek)} + 20$$

Ved feltforsøk syntes den gjennomsnittlige fluoridoppsamlingshastigheten å være mindre enn forutsagt av ovenstående ligning, enda om reduksjon av vindhastigheten på grunn av avskjerming ble tatt i betraktning. En av årsakene kan være forskjell i reaktiviteten for kjemisk ren hydrogenfluorid og gassformige fluorider emittert fra bedrifter. Disse problemene er under nærmere undersøkelse.

Det ble fastslått at i nærheten av et aluminiumverk var det en signifikant korrelasjon mellom vindretningsfrekvensen og adsorberte fluorider på filterpapirene for 6 timers og 1 måneds måleperioder.

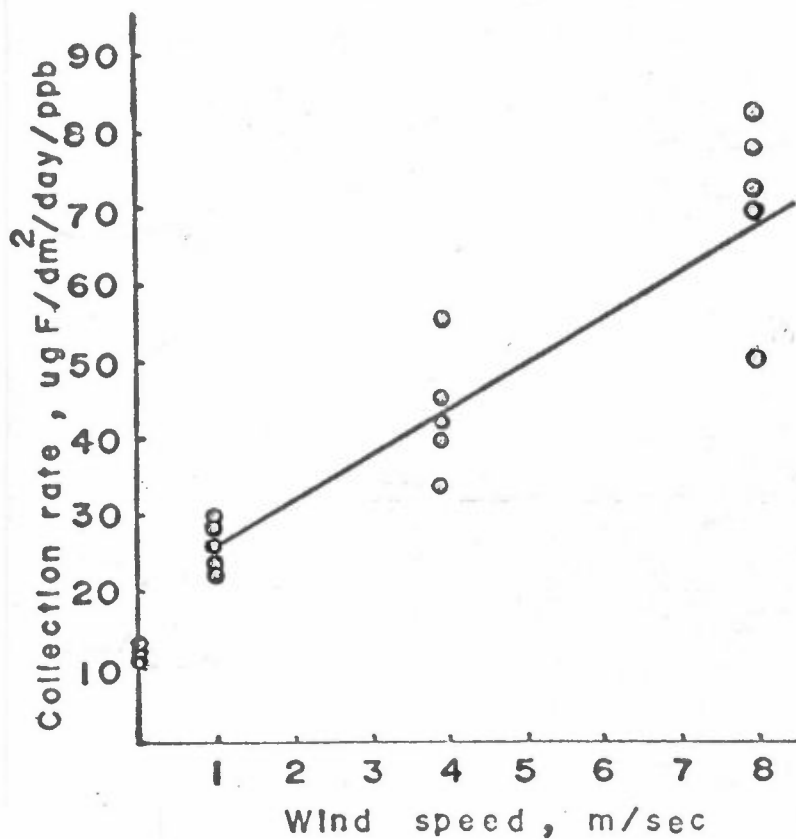
5 AUTOMATISKE MÅLEAPPARATER

For registrering av fluoridinnholdet i luft har automatiske måleteknikker ennå vunnet lite innpass i forhold til de manuelle metoder. For separasjon av gassformige og partikulære fluorider



The hanger of alkaline filter paper (unit:mm)

Fig. 13
Tatt fra (27)



Effect of wind speed on fluoride collection rate

Fig. 14
Tatt fra (27)

står for tiden bare manuelle framgangsmåter til rådighet. Noen av de viktigste automatiske måleapparater som til nå er utviklet vil bli gjennomgått i de følgende kapitler.

5.1. Mini-Adak apparatet

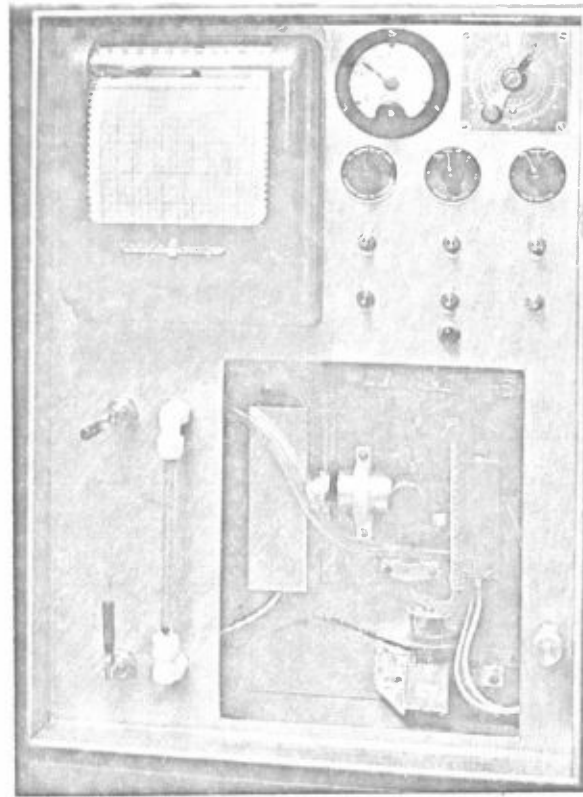
Dette er beskrevet av Adams og Koppe (28) og vist på figur 15. Det kan ifølge forfatterne brukes for bestemmelse av konsentrasjonen av enhver forurensningskomponent som løses under ionedannelse og som det ekisterer eller kan utvikles en kolorimetrisk analysemetode for. Som fluoridanalysator måler det fotometrisk og skriver ut hastigheten av reaksjonen mellom Zirkonium-Eriochrome Cyanin R-reagens og løselige fluorider i oppsamlet luft i en gitt måleperiode.

Apparatet har to fundamentale komponenter: Et "flow" kolorimeter som driver en skriver, og et kontaktsystem for luft-reagens der et kontinuerlig sirkulerende lite volum reagens reagerer med den ønskede komponent fra luftstrømmen. Kontaktsystemet er utformet for å la et stort volum luft kontakte et lite volum reagens. Dette er illustrert på figur 16.

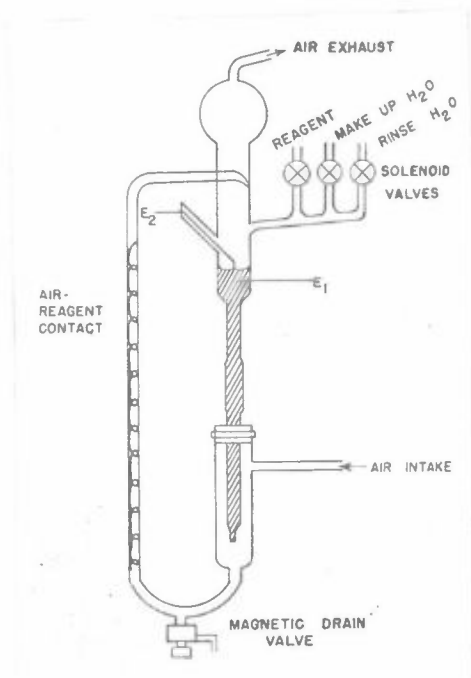
15 ml reagens tilføres i øvre del av fotocellen og renner langsomt gjennom denne. Den innkommende luft fører reagenset opp gjennom kontaktkolonnen og tilbake til fotocellen. Luften slippes ut gjennom en ventil øverst.

For å opprettholde konstant reagensvolum (kompensering av fordampingstap) ble det konstruert et elektronisk nivåkontrollsystem. Et skjematisk diagram for hele apparatet er vist på figur 17.

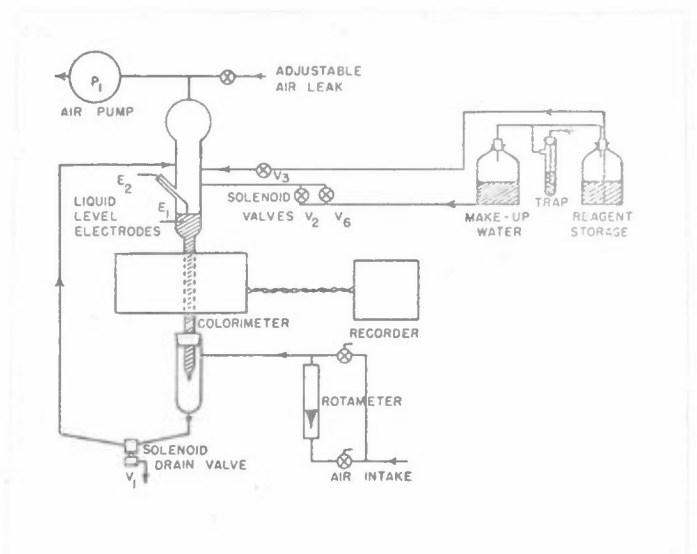
Uttapping av gammel og påfylling av ny reagens skjer programmert etter et på forhånd oppsatt tidsskjema med intervaller på opptil 24 timer. Dette modifiseres om den akkumulerte fluoridkonsentrasjon overskrider et visst forutbestemt nivå.



Figur 15 Mini-Adak-apparatet (28)



Figur 16 Detaljer av luft-reagens kontakter (28)



Figur 17 Skjematiske diagram av Mini-Adak automatisk luft-forurensningsanalyzer (28)

Etter inngående studier av de mange publiserte analytiske prosedyrer for fluorid fant man at metoden til Megregian (29) som benytter Zirkonium-Eriochrome Cyanine R som reagens var best egnet for tilpassing til den automatiske målemetode.

Skumming av reagens ble kontrollert ved tilsats av spor av Dow- Corning Antifoam A Emulsion eller GE Antifoam 60.

Adams og Koppe (28) angir at ved standard lufthastighet 28 liter/minutt (1 cfm) kan det påvises en konsentrasjon på $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ hvis denne er tilstede i en periode på 60 minutter, og likeledes kan en konsentrasjon på $30 \mu\text{g}$ være påviselig hvis den er tilstede i 1 minutt. Minimum-følsomheten er således gitt som enhver kombinasjon av $\mu\text{g F}/\text{m}^3$ og minutter prøvetakingstid som gir en verdi på 30. Senere forbedringer i den fotometriske kretsen har redusert denne følsomhetsfaktoren til 7.5 (30).

Ved forsøk med hydrogenfluorid i prøvekammer med konsentrasjoner 0.4 til $35 \mu\text{g F}/\text{m}^3$ ble det ikke funnet statistisk signifikante forskjeller mellom Mini-Adakens resultater og målinger foretatt med konvensjonelle absorpsjonsmetoder og påfølgende analyse i laboratoriet.

Forsøk med kryolittpartikler under 1μ i diameter i konsentrasjoner opp til $30 \mu\text{g kryolitt}/\text{m}^3$ viste at 18% av disse ble registrert av Mini-Adaken (30).

Interferensundersøkelser viste at aluminium, fosfat og sulfat kunne være mulige kilder til forstyrrelser, med fosfat som den mest signifikant interfererende forbindelse.

Ved Mosjøen Aluminiumverk har man hatt en Mini-Adak i bruk siden 1965 (31) (hvorvidt denne er modifisert i forhold til den her beskrevne versjon er ikke kjent). Den har vært plassert i en åsside 3 km fra verket og 140 meter over utslippshøde. Måleresultatene har vært sammenholdt med meteorologiske observasjoner.

Man har hatt en del elektrotekniske vanskeligheter med fotocellen og vært plaget av skumdannelse i adsorpsjons-systemet. I år har den imidlertid fungert bra.

Måleområdet ble oppgitt å være 0.4 - 250 ppb (1 ppb = 0,8 $\mu\text{g}/\text{Fm}^3$), bølgelengde 593 μ , og anvendt lufthastighet 0,7 - 0,8 m^3/time . For kalibrering ble 5 μg F sprøytet inn i adsorpsjonssystemet en gang i døgnet. Manuelle stikkprøver med adsorpsjonsflasker og kolorimetrisk bestemmelse gav visstnok noe forvirrende resultater og ble betraktet som mislykket.

Saue (31) mente at Mini-Adaken hadde kostet omlag 40 000 kr. og at den var kjøpt gjennom en norsk leverandør. Etter at denne rapport var ferdigskrevet har vi kommet over en artikkel som beskriver en videreutviklet utgave av Mini-Adak-apparatet (38).

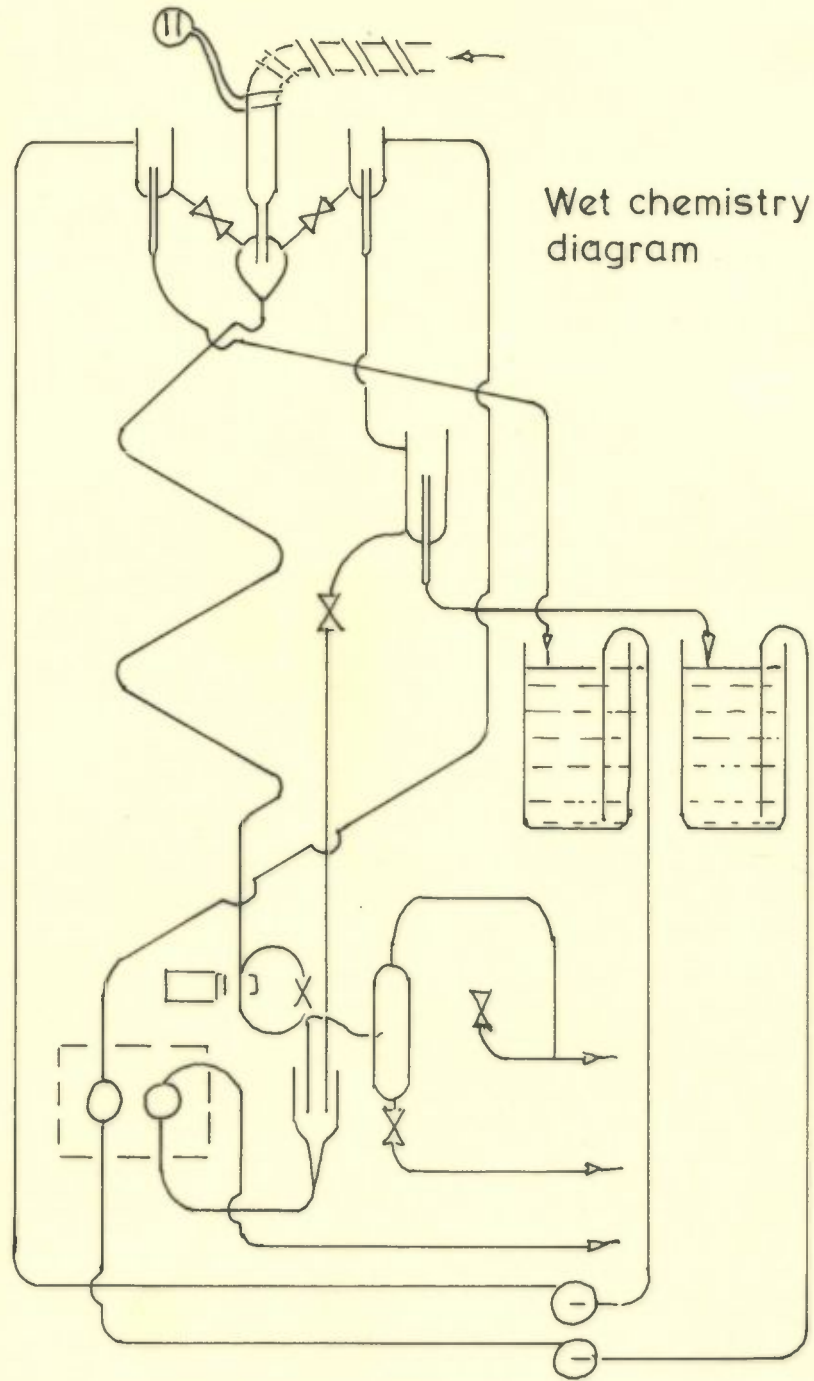
5.2 Leigh Instrument's analysator

Utviklingen av dette aparat ble påbegynt i 1955 og er fortsatt ved Leigh Instruments, Ontario, Canada.

Instrumentet er beskrevet av Brown (32) og oppgis å være tidsbesparende og økonomisk i arbeid. Det kan utføre kontinuerlige analyser for en ukentlig kjemikaliekostnad på 60 cents, og pakningstettheten til de oppsamlede data er slik at en rull skrivepapir vil vare mer enn ett år ved kontinuerlig bruk. Det er lagt vekt på påliteligheten til apparatet slik at det trenger lite tilsyn, og bare ukentlige visitter er nødvendig for tilføring av nye kjemikalier.

Det kjemiske prinsipp er en modifikasjon av "coated tube" metoden som er omtalt i kapittel 3.3. Man benytter et rør innvendig belagt med natriumkarbonat som samler opp de gassformige fluorider, og disse løses ut med en kolorimetrisk løsning.

Figur 18 viser den våtkjemiske seksjon. Adsorpsjonsrøret er zik-zak-røret i midten. Først blir pipettene fylt med løsninger.



Figur 18
Tatt fra (32)

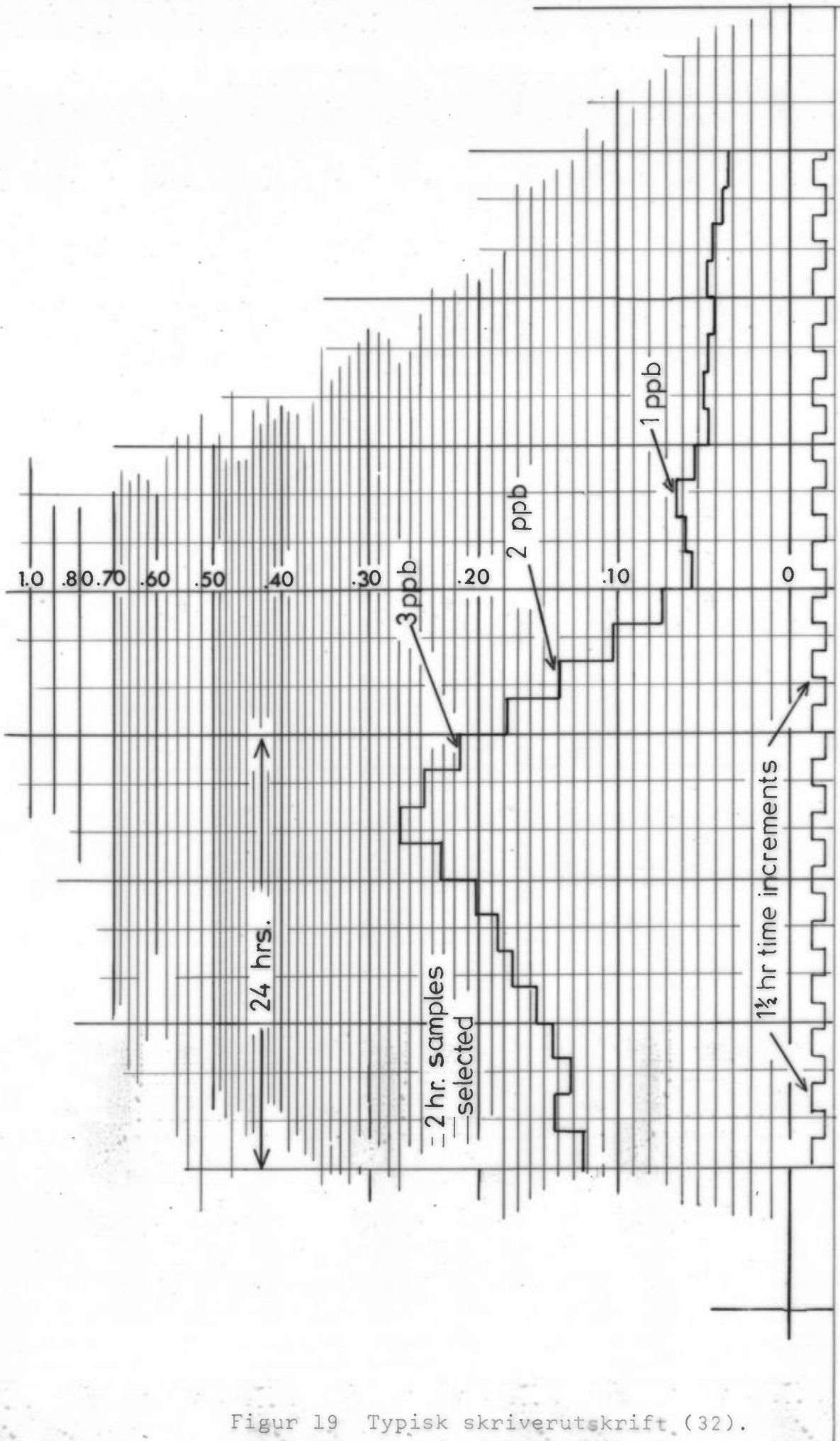
En natriumkarbonat-løsning pumpes til pipetten øverst til venstre, mens de to andre til høyre blir fylte med den kolorimetrisk løsning. Denne er en modifisert Megregian-løsning (29) og lages av indikator og zirkoniumsyre grunnløsning når nødvendig. Ved framstilling av indikator grunnløsning har det blitt funnet nødvendig å tilsette en liten mengde natriumkarbonat for å få all indikator løst. Konsentrasjonen av saltsyre er blitt øket utover den som er benyttet av Megregian (29) for å redusere fosfatinterferens.

Etter at pipettene er fylte åpnes ventilen for natriumkarbonat-løsningen og denne renner langsomt ned veggene i absorpsjonsrøret. Neste skritt er innkopling av luftpumpen, som suger 20 liter/minutt ($0.7 \text{ ft}^3/\text{minutt}$) gjennom et oppvarmet innløpsrør. Det er flere fordeler med oppvarming, en er at natriumkarbonatet tørker på få sekunder. Man unngår også vanskeligheter i forbindelse med kondensasjon av luftfuktighet på rørveggene. Måletiden kan velges med 15 minutters mellomrom opp til $2\frac{1}{2}$ time etter de ventede konsentrasjonsnivåer.

Etter endt prøvetaking blir adsorpsjonsrøret vasket med kolorimetrisk løsning og denne går til måling.

Under luftgjennomsugingen fylles begge cellene i fotometeret med løsning som ikke har vært i kontakt med fluorider, og etter 5 minutters temperaturstabilisering innstilles nullpunktet. Den kolorimetrisk løsning som vasker ut absorpsjonsrøret blekner ved reaksjon med fluorider, og denne remplaserer en av de ublekede løsninger. Etter nye 5 minutters temperaturstabilisering skrives fluoridinnholdet ut. En typisk skriverutskrift er vist på figur 19. Hver avlesning bruker $1/4$ " av arket, og tidsmerke avsettes for hver $1\frac{1}{2}$ time. På figur 19 er målingene tatt med 2 timers mellomrom.

Ved tilsats av fluorid til den kolorimetrisk løsning blir lystransmittansen i 540μ -området øket. Dette registreres i fotometeret som er blitt spesielt utformet for instrument.



Figur 19 Typisk skriverutskrift (32).

Kalibrering blir foretatt ved injeksjon av en vandig løsning med kjent mengde NaF i absorpsjonssystemet.

Feltforsøk har vist at instrumentet ikke er følsomt overfor svingninger i temperatur (vinter-sommerklima i Ontario), men kjemikaliene må beskyttes mot frysing. Utstrakt testing er blitt foretatt av autoritative organisasjoner i USA som har sammenlignet med andre kjente manuelle og halv-automatiserte metoder, og svært gunstige resultat er blitt oppnådd (32).

Ved Mosjøen Aluminiumverk, der de noen år har brukt en Mini-Adak (kapittel 5.1), har man hatt planer om å anskaffe et nytt instrument (31). På grunn av at det har vært liten utvikling på området de siste år har man først nå bestemt seg for Leighanalytoren, som de har funnet er den beste for tiden. Saue (31) mente at Boyce Thompson Institute hadde utprøvd denne med meget fordelaktig resultat.

Prisen er omlag 50 000 kr., og den er ikke å få gjennom norsk leverandør. Den er utviklet for 110V-60 cps, og ombygging foregår for tiden til 220V-50 cps.

5.3 Fluorescensutløsning

Et annet apparat som berør på fluorescensutløsning på et filterpapirbånd (33) går fram etter et egenartet prinsipp: Adskilte strømmer av fluoridholdig og fluoridfri luft blir ført gjennom nærliggende filterpapirområder. Filterpapiret er fuktet med magnesium 8-hydroxy-chinolat. Tilstedeværelse av HF senker den normale fluorescensen til det kjemisk forbehandlede papir ved belysning med ultrafiolett lys. Forskjellen i lysemisjon til de to papirområder blir målt via en fotomultiplikator og opptegnet. Etter denne metoden reagerer bare HF og ikke støvformig F med båndet. Dessverre har ømfindtligheten overfor atmosfærisk fuktighet og andre tekniske problemer bidratt til at interessen for denne metode stadig avtar (20).

6 DISKUSJON

Av de sammenhenger som er nevnt i innledningen går det fram at det ville være av den største interesse å få den informasjon som ligger i en separat oppsamling og analyse av de gassformige og partikulære fluorider.

Siden det for norske forhold er mest aktuelt med prøvetakinger ved aluminiumverk, stiller spørsmålet seg om hvilke fluoridkonsentrasjoner og fordelinger mellom gass og partikler en i dette tilfelle kan vente å stå overfor.

Når det gjelder fordelingen mellom gassformige og partikulære fluorider regnes gjerne at inntil halvparten av fluoridene i avgassene er gassformige (vesentlig HF) og resten partikulære (hovedsakelig natrium-aluminiumfluorider). En del variasjon vil en ha etter de forskjellige ovns-og rensesystemer, og forholdet gass/støv vil øke med avstanden fra utslippskilden. Ved undersøkelser ved et aluminiumverk i nærheten av Pressburg (34) ble det funnet at 39% av fluoridene i verkets umiddelbare nærhet var i gassform, mens man i en avstand av 8-9 km fant 85% gassformige fluorider.

Ved Mosjøen Aluminiumverk har man hatt et automatisk måleapparat for fluorid (en Mini-Adak, kapittel 5.1) plassert 3 km fra verket 140 meter over utslippshøyde (31). For målingene i 1966 fikk man en middelværdi under 3 ppb (1 ppb = 0,8 $\mu\text{g F/m}^3$) med en høyeste timesverdi på 182 ppb. I 1967 hadde man i tiden 1/6 - 12/10 en middelværdi på 2-3 ppb; en høyeste månedsmiddel på ca. 5 ppb og en høyeste timesverdi på 28 ppb. Dette er såvidt vitas de eneste immisjonsmålinger som er blitt foretatt ved et norsk aluminiumverk. Etter som man i Mosjøen har et i forhold til produksjonen meget lavt fluorutslipp må en regne med betraktelig høyere konsentrasjoner ved eventuelle målinger rundt enkelte andre verk. En ser således at den anvendte målemetode må kunne favne over et stort konsentrasjonsområde.

Det er videre viktig at prøvetiden ikke er for lang, så en kan få registrert korttidssvingninger i fluoridkonsentrasjonen. En kan da få klarlagt om f. eks. de skader som er påført vegetasjon et bestemt år kan spores tilbake til kortvarige, ekstremt store utslipp i vekstsesongen.

Ut fra det som er sagt foran vil ønskemålene for prøvetakingsmetoden være at den kan foreta en godt separert oppsamling av gass- og støvformige fluorider, og kunne måle fra meget lave til meget høye fluoridkonsentrasjoner i luften innenfor en kortest mulig måleperiode. Den bør dessuten være billig og enkel i utførelse og preparering, og mobil og hendig for feltarbeide med hyppig skifte av måleplass.

Angående separasjonen kan det nevnes at ifølge Ixfeld (1) vil en for streng definisjon av måleobjektet "gassformige fluorimisjoner" gjøre den måletekniske oppsamling vanskelig, da overgangen mellom løse molekylforbindelser og de minste partikler gasskinetisk sett er flytende. Avgrensingen mellom gassformige og partikulære fluorimisjoner kan derfor bare foretas på grunnlag av en konvensjon, som formålsmessig kan settes slik at i klassen for gassformige immisjoner settes alle molekylardisperse fluorforbindelser, inkludert en ennå ukjent andel partikulære immisjoner.

Ved prøvetaking og separering av fluorider i luft er det spesielt tre forhold som skaper vanskeligheter: reaktiviteten til hydrogenfluorid, fuktighet i luften, og tilstedeværelse av sterkt sure komponenter i atmosfæren.

Reaktiviteten til hydrogenfluorid fører til tap ved adsorpsjon på overflatene til forbindelsesledninger, filterholdere, filtermedier og på partikler avsatt på filtrene.

Fuktighet i luften kan forårsake tetting av filtre, tap av hydrogenfluorid ved absorpsjon, og oppløsning av impregneringer.

Tilstedeværelse av sterkt sure komponenter i atmosfæren, f. eks. syreaerosoler, gjør at en kan få utløsning av hydrogenfluorid fra oppsamlede salter på filter, og ødeleggelse av alkaliske impregneringer. Fra aluminiumverkene slippes det ut betydelige mengder svoveldioksyd, og dette er således et aktuelt problem som det kan bli vanskelig å hankses med.

Inntil for få år siden har fluoridimmisjonsmålinger blitt foretatt hovedsakelig ved oppsamling av totale fluorider i impingere med alkalisk absorpsjonsløsning, kapittel 2.1, eller på glassfiberfiltre, kapittel 2.3 (15). Impingerne har lav oppsamlingshastighet og tilsvarende lang måletid, noe dårlig oppsamlingseffektivitet for partikler (15) og medfører problemer som fordamping eller frysing av løsninger. Glassfiberfiltrene har høy fluoridbakgrunn og er særlig upålitelige ved lave fluoridkonsentrasjoner. For oppsamling av totale fluorider ser det ut til at impregnerte membranfiltre er det beste hjelpemiddel, oppsamlingseffektiviteten for partikler er meget god (Kapittel 3), og Elfers og Decker (15) har berettet om kvantitativt opptak av hydrogenfluorid på membranfiltre impregnert med natriumformiat.

For separering av gass- og støvformige fluorider ville det være nærliggende, i betraktning av vanskelighetene med det reaktive hydrogenfluorid, å først fjerne denne komponent ved sorpsjon og deretter foreta oppsamling av støv.

Ved benyttelse av konsentriske aluminiumrør, kapittel 3.3, skulle en få en god utskillelse av de gassformige fluorider. Det vil imidlertid bli nødvendig å bruke to oppsamlingsenheter og bestemme de gassformige forbindelser ved differens, da man ikke kan få fullstendig utvasket det adsorberte hydrogenfluorid. Dette blir for tungvint, og begrenser nøyaktigheten til metoden.

For glassrør innvendig dekket med bikarbonat, kapittel 3.4, foreligger det lite opplysninger fra feltforsøk, og metoden virker ennå ikke nok gjennomprøvd. Impregneringen vil oppløses i fuktig klima og rørene må derfor oppvarmes. Prepareringen er

noe omstendelig, og for store antall målinger ser det ut til at metoden vil bli arbeidskrevende og upraktisk.

Av filtreringsmetodene er to-bånds-apparatet til Weinstein og Mandl (20), kapittel 3.2, en iøynefallende lettvint og hendig teknikk for utførelse av store antall feltmålinger. Også denne metode er imidlertid for lite utprøvd, og problemer i forbindelse med luftfuktighet er ikke diskutert. Et drawback er den lave lufthastighet. Opplysningen om at det impregnerte forfilter holdt tilbake bare omlag 1% av totalt oppsamlet fluorid i HF-atmosfære er imidlertid så lovende og metoden så rasjonell at en mer inngående undersøkelse av metodens anvendelighet ville være av den største interesse.

Den beste og mest gjennomprøvde metode til utskillelse av fluoridholdige partikler ser etter dette ut til å være Habels (18) oppvarmede membranfilter, kapittel 3.1. Ved å skylle filterholderen og tilsette dette til de oppsamlede gassformige fluori-der skulle en etter hans resultater vente å gjenfinne omlag 95% av de gassformige fluori-der i luftprøven, selv ved høye fuktighe-ter. Et oppvarmet forfilter skulle også hindre avsetninger av syreaerosoler.

Av de to sorpsjonssystemer for gassformig fluorid han har brukt er sølvkulerør å foretrekke framfor impingere, da disse er hendigere og tillater en større lufthastighet. Sorpsjonsrørene er velegnet for analyse med den spesifikke fluorelektrode, og for analyse av fluorid på filteret ville det være nærliggende å forsøke metoden med fluorelektrode som er beskrevet av Elfers og Decker (15) og Jahr (17) for analyse av totale fluori-der på membranfilter, kapittel 2.5.

En svakhet ved fluorelektroden er dog at erfaringene viser at responstiden er meget lang når en arbeider i de laveste konsentrasjonsområdene.

Et nærliggende alternativ til sorpsjonsrøreme er å bruke et oppvarmet membranfilter impregnert med natriumformiat (kapittel 2.5) plassert etter det oppvarmede forfilter. Dette ville være enda mer lettvint og praktisk enn sorpsjonsrør, og denne kombinasjon skal ifølge Nestaas i SINTEF's gassrensegruppe utprøves av SINTEF i vinter.

Skulle en finne at separat oppsamling og analyse av gassformige og partikulære fluorider byr på for stort arbeidsoppbud eller for store analytiske problemer, vil det også være av stor verdi å foreta en selektiv oppsamling av de sterkt planteskadelige gassformige fluorider. Dette skulle man oppnå med sølvkulerørmetoden etter de retningslinjer som er skissert av Ixfeld (1), kapittel 2.2.

En noe annerledes målemetode som fortjener oppmerksomhet er eksponering av impregnerte filterpapir som omtalt i kapittel 4. Dette ville være et billig og enkelt hjelpemiddel for kartlegging av utbredelse og omfang av fluoridforurensninger.

7 KONKLUSJON

Det anbefales å foreta en separat oppsamling og analyse av gassformige og partikulære fluorider.

Den til nå sikreste og best gjennomprøvde prøvetakingsmetode til dette formål synes å være oppsamling av partikulære fluorider på oppvarmet membranfilter, med etterfølgende sorpsjon av gassformige fluorider i sølvkulerør, som omtalt i kapittel 2.2. og 3.1. Analysen kan da foretas med fluorelektrode etter retningslinjene gjengitt i kapittel 2.5 og 2.2.

Et bedre alternativ enn sølvkulerør er sannsynligvis et membranfilter impregnert med natriumformiat plassert etter det uimpregnerte, oppvarmede forfilter.

En tredje prøvetakingsmetode som kan komme sterkt på tale er to-båndsapparatet til Weinstein og Mandl, kapittel 3.2.

En sikrere vurdering av de tre nevnte metoder for separat oppsamling av gassformige og partikulære fluorider kan ikke foretas uten etter nærmere utprøving og sammenligning av metodene.

Finner en å måtte renonsere på ønsket om separat oppsamling, foreslås en selektiv oppsamling av gassformige fluorider etter mønster av immisjonsmålingene i Nordrhein-Westfalen, kapittel 2.2.

REFERANSER

- (1) Ixfeld, H: Fluor-Immissionsmessung im Lande Nordrhein-Westfalen. Fluor-Kolloquium am 3/4. September 1970 in Düsseldorf.
- (2) Quellmalz, E: Problematik der Fluor-Immissionsmessung. Fluor-Kolloquium am 3/4. September 1970 in Düsseldorf.
- (3) Grenburg, L.,
Smith, G.W.: A new Instrument for Sampling Aerial Dust. Reports of Investigations, Bureau of Mines, Department of Interior, Serial no. 3392, 1922.
- (4) Farrah, G.H.: Manual Procedures for the Estimation of Atmospheric Fluorides. Jour. of the Air Poll. Contr. Ass. 17, 738-41, 1967.
- (5) Pack, M.R.,
Hill, A.C., Thomas, M.D.
Transtrum, L.G.: Determination of Gaseous and Particulate Inorganic Fluorides in the Atmosphere. Amer. Soc. Testing Mat. Spec. Tech. Publ. 281, 27-44, 1959.
- (6) Keenan, R.G.,
Fairhill, L.T.: The Absolute Efficiency of the Impinger and of the Electrostatic Precipitator in the Sampling of Air Containing Metallic Lead Fume. The Jour. of Hyg. and Tox. 26, 241-249, 1944.
- (7) Schadt, C.,
Cadle, R.D.: Critical Comparison of Collection Efficiencies of Commonly Used Aerosol Sampling Devices. Anal. Chem. 29, 864-868, 1957.
- (8) Verein Deutscher
Ingenieure VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft; Richtlinie 2452. Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin und Köln, 1963
- (9) Willard, H.H.,
Winter, O.B.: Volumetric Method for Determination of Fluorine. Ind. and Eng. Chem. (Anal. Ed.) 5, 7-10, 1933.

- (10) Buck, M.,
Stratmann, H.,: Ein Verfahren zur Bestimmung sehr
geringer Konzentrationen von Fluor-
Ionen in der Atmosphäre.
Brennstoff-Chemie 46, 231-35, 1965.
- (11) Pack, M.R., Hill, A.C.
Benedict, H.M.: Sampling Atmospheric Fluorides with
Glass Fiber Filters.
Jour. of the Air Poll. Contr. Ass. 13,
374-77, 1963.
- (12) Pack, M.R.,
Hill, A.C.: Further Evaluation of Glass Fiber
Filters for Sampling Hydrogen Fluoride.
Jour. of the Air Poll. Contr. Ass. 15,
166-67, 1965.
- (13) Huygen, C. The Sampling of Hydrogen Fluoride in
Air with Impregnated Filter Paper.
Anal. Chem. Acta, 29, 448-452, 1963.
- (14) Belcher, R.,
West, T.S. Talanta 8, 863-870, 1961.
- (15) Elfers, L.A.,
Decker, C.E. : Determination of Fluoride in Air and
Stack Gas Samples by Use of an Ion
Specific Electrode.
Anal. Chem. 40, 1658-61, 1968.
- (16) Lodge, J.P., Pate, J.B.,
Huitt, H.A.: J. Ind. Hyg. 380-87, 1963.
- (17) Jahr, J.: Bestemmelse av fluorider i luft.
Yrkeshygienisk Institutt, Oslo.
- (18) Habel, K.: Trennung von Gassförmigen und festen
Fluorverbindungen bei Immissions-
messungen.
Staub-Reinhalt. Luft 28, 283-286, 1968.
- (19) First, M.W.
Silverman, L.: Air Sampling with Membran Filters. AMA
Arch. of Ind. Hyg. and Occup. Med. 7,
1-11, 1953.
- (20) Weinstein, L.H.,
Mandl, R.H.: Trennung und Erfassung von gas- und
staubförmigen Fluor-verbindingen.
Fluor-Kolloquium am 3/4. September 1970
in Düsseldorf.

- (21) Weinstein, L.H.,
Mandl, R.H., McCune, D.C.,
Jacobsen, J.S.
Hitchcock, A.E.: Semi-Automated Analysis of Fluoride
in Biological Materials.
Jour. of the Air Poll. Contr. Ass.
15, 222-225, 1965.
- (22) Mandl, R.H.,
Weinstein, L.H.,
Jacobson, J.S.,
McCune, D.C.,
Hitchcock, A.E.: Simplified Semi-Automated Analysis
of Fluoride.
Technicon Symp. 2nd, N.Y., London 1965
270-73, 1966.
- (23) Weinstein, L.H.: Procedure for Air Sampling for Gaseous
Fluoride with Bicarbonate-Coated Tubes.
Boyce Thompson Institute, Yonkers,
New York.
- (24) Frant, M.S., Ross, J.W.: Electrode for Sensing Fluoride Ion Acti-
vity in Solution.
Science 154, 1553-55, 1966.
- (25) Miller, V.L.,
Allmendinger, D.F.,
Johnson, F., Polley, D.: Lime Papers and Indicator Plants in
Fluorine Air Pollution Studies.
J. Agric. and Food Chem. 1, 526-529,
1953.
- (26) Adams, D.F.: A quantitative Study of the Limed Filter
Paper Technique for Fluorine Air
Pollution Studies.
Int. J. Air and Water Poll. 4,
247-55, 1961.
- (27) Mukari, K., Ishida, H.: The Alkaline Filter Paper Method for
Surveying Fluorides in the Atmospheres.
Presented at American Institute of
Mining, Metallurgy and Petroleum
Engineers. Denver, Colorado, Feb. 16-18,
1970.
- (28) Adams, D.F., Koppe, R.K.: Automatic Atmospheric Fluoride
Pollutant Analyser.
Anal. Chem. 31, 1249-1254, 1959.
- (29) Megregian, S.: Anal. Chem. 26, 116- , 1954.

- (30) Adams, D.F., Koppe, R.K.,
Matzek, N.E.: Colorimetric Method for Continuous
Recording Analysis of Atmospheric
Fluoride.
Anal. Chem. 33, 117-19, 1961.
- (31) Samtale med sivilingeniør T. Saue,
Mosjøen Aluminiumverk, 5/11, 1970.
- (32) Brown, H.: A New Instrument for the Measurement
of Gaseous Fluorides.
Presented at the 62nd Annual Meeting
of the Air Pollution Control
Association, New York, June 24, 1969.
- (33) Ivie, J.O.,
Zielenski, L.F.,
Thomas, M.D.,
Thompson, C.R.: Atmospheric Fluoride Analyser.
J. Air Poll. Contr. Ass. 15, 195-97,
1955.
- (34) Hluchan, E., Mayer, J.,
Abel, E.: Verunreinigung der Umgebung einer
Aluminiumfabrik durch Fluorverbindungen.
Staub-Reinhalt. der Luft 29, 167,
1969 (Sammendrag)
- (35) Buck, M.: Z. analyt. Chem 193, 101-112, 1968.
- (36) Zörner, A.: Stahl und Eisen, 87, 95-97, 1967.
- (37) Mandl, R.H., Weinstein, L.H.,
Weiskopf, G.J., Major, J.L.:
Separation and collection of Gaseous
and Particulate Fluorides.
Second International Clean Air Congress
of the International Union of Air Pol-
lution Prevention Association.
December 6-11, 1970
Washington, D.C., USA
- (38) Adams, D.F., Koppe, R.K.:
A Field Evaluation of the Mini-Adak II
Automatic, Fluoride Air Pollutant
Analyzer,
Jour. of the Air Poll. Contr. Ass. 12,
164-169, 1962.

EN DEL LUFTKVALITETSKRITERIER FOR FLUORIDER

Sted	Forbindelser	Konsentrasjon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tid	Anmerkning	Kilde
Montana	Fluorider (som HF)	7	24 timer	-	1
New York	"	7	"	Landområde	1
"	"	13	"	Tettbebyggelse	1
"	"	26	"	Industriområde	1
Ontario	"	7	"	-	1
"	"	26	"	-	1
"	Fluorider	70	30 min	-	1
Pennsylvania	Løselige fluorider (som HF)	5	24 timer	-	1
Tsjekkoslovakia	Uorganiske gass- formige fluorider	10	"	-	1
"	"	30	30 min	-	1
Sovjet	Fluorider (som HF)	10	24 timer	-	1
"	"	30	20 min	-	1
"	Uløselige fluorider	30	24 timer	-	1
"	"	200	20 min	-	1
"	Hydrogenfluorid	5	24 timer	-	1
"	"	20	20 min	-	1

(forts)

BILAG

EN DEL LUFTKVALITETSKRITERIER FOR FLUORIDER

Sted	Forbindelser	Konsentrasjon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tid	Anmerkning	Kilde
Montana	Fluorider (som HF)	7	24 timer	-	1
New York	"	7	"	Landområde	1
"	"	13	"	Tettbebyggelse	1
"	"	26	"	Industriområde	1
Ontario	"	7	"	-	1
"	"	26	"	-	1
"	Fluorider	70	30 min	-	1
Pennsylvania	Løselige fluorider (som HF)	5	24 timer	-	1
Tsjekkoslovakia	Uorganiske gass- formige fluorider	10	"	-	1
"	"	30	30 min	-	1
Sovjet	Fluorider (som HF)	10	24 timer	-	1
"	"	30	20 min	-	1
"	Uløselige fluorider	30	24 timer	-	1
"	"	200	20 min	-	1
"	Hydrogenfluorid	5	24 timer	-	1
"	"	20	20 min	-	1

(forts)

BILAG (side 2)

Sted	Forbindelser	Konsentrasjon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Tid	Anmerkning	Kilde
Washington	Gassformige fluorider, som HF	3.7	12 timer		2
"	"	2.9	24 timer	} Av spesiell interesse på grunn av staten Washingtons store aluminiumindustri	2
"	"	1.7	7 dager		2
"	"	0.84	30 dager		2
"	"		} Perioden 1/3-31/10 hvert år		2
"	"	0.5			

Tyskland Her diskuteres for tiden meget livlig immisjons-grenseverdier for fluor, og verdier mellom 5 og 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ er foreslått. Man er dog ikke klar over hvordan man skal definere fluormengden, dvs om partikulært fluorid skal tas med (3).

REFERANSER

- (1) Stern, A C (ed): Air Pollution. Second Edition. Academic Press, New York London 1968.
- (2) Rossano, A T,
Pilat, M J:
Recent Developments in the Control of Air Pollution from Primary Aluminium Smelters in the United States.
Second International Clean Air Congress of the International Union of Air Pollution. Prevention Association. December 6-11, 1970
Washington, D.C., USA
- (3) Lindau, L:
Industriella Luftvårdsproblem.
Rapport från en studieresa til Väst-Tyskland, Storbritannien och Nederländerna maj-juni 1970. September 1970.