

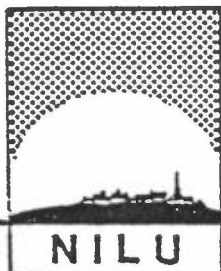
NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 28/82
REFERANSE: 1580
DATO: JULI 1982

UTVIKLING AV MÅLEMETODER FOR
UTVALGTE ORGANISKE LUFT-
FORURENSNINGER

AV

K.E.THRANE, A.MIKALSEN, H.STRAY

Utført med støtte fra Statens
forurensningstilsyn



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

POSTBOKS 130.- 2001 LILLESTRØM

NILU
OPPDRAGSRAPPORT NR: 28/82
REFERANSE: 1580
DATO: JULI 1982

UTVIKLING AV MÅLEMETODER FOR
UTVALGTE ORGANISKE LUFT-
FORURENSNINGER

AV

K.E.THRANE, A.MIKALSEN, H.STRAY
Utført med støtte fra Statens
forurensningstilsyn

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

ISBN 82-7247-319-4

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1	INNLEDNING 5
2	BAKGRUNN 5
3	UTVIKLING OG ANVENDELSE AV NILUS METODE 6
4	VIDEREUTVIKLING OG FORSØK 7
	4.1 Prøvetaking 7
	4.2 Lagringsstabilitet 12
	4.3 Forbehandling 14
	4.4 Analyse 24
	4.5 Metodens reproduserbarhet 24
5	KONKLUSJON 26
6	LITTERATUR 27
	VEDLEGG: Bestemmelse av PAH i luft 29

UTVIKLING AV MÅLEMETODE FOR UTVALGTE
ORGANISKE LUFTFORURENSNINGER

1 INNLEDNING

Organiske forurensninger som f.eks. enkelte polysykliske forbindelser har vist seg å være kreftfremkallende (1), og har etterhvert blitt viet stadig større oppmerksomhet. Polysykliske organiske forbindelser dannes ved ufullstendig forbrenning og kommer direkte ut i luften. De transporteres med luftmassene og blir senere tatt opp i planter og dyr. Kildene er som regel antropogene og forbindelsene forekommer derfor hovedsakelig i industristrøk samt tettbygde og sterkt trafikkerte områder, men de er også påvist i lite forurensede områder.

Forekomsten av organiske forurensninger, samt transporten gjennom økosystemet kartlegges ved målinger. Det er nødvendig at måleresultater såvel som de målemetoder man bruker er pålitelige. Norsk institutt for luftforskning (NILU) har hatt en rekke prosjekter for å bestemme konsentrasjoner og sammensetning av organiske forurensninger i uteluft. Utvikling og tilrettelegging av målemetoder som kan brukes i disse prosjektene har derfor vært en viktig del av instituttets virksomhet.

NILU har med støtte fra Statens forurensningstilsyn (SFT) og for egne forskningsmidler gjennomført forsøk og utviklingsarbeid som har ledet frem til metoder for prøvetaking og analyse av polysykliske aromatiske hydrokarboner i uteluft. Metodene og det arbeid som ligger til grunn er beskrevet i denne rapporten.

2 BAKGRUNN

For å oppnå pålitelige måleresultater er det viktig å være oppmerksom på og ta hensyn til de problemer som selve måleoperasjonen medfører. Konsentrasjonene av organiske forurensninger i uteluft

er lave, vanligvis i området fra $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ til $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Dette krever både store luftprøver og lav deteksjonsgrense for selve analysen. En stor prøve vil ofte medføre lang prøvetakingstid, noe som vil skape problemer hvis man vil studere resultatene i sammenheng med meteorologiske forhold som f.eks. vindretning. Det er dessuten nødvendig at prøvetakingstiden er kortest mulig for å unngå reaksjoner og dannelse av artifakter under selve prøvetakingen.

Polysykliske organiske forbindelser er som regel faste stoffer med høy molekylvekt, men mange av de letteste forbindelsene har et høyt damptrykk og vil derfor kunne gå over i gassfase. Dette resulterer i tap av organiske forurensninger dersom man samler opp prøver ved å suge luften gjennom et partikkelfilter. Tapet vil være forskjellig for de enkelte organiske forbindelsene. Det vil dessuten variere med lufttemperatur, gjennomstrømningshastighet og trykkfallet bak filteret under prøvetakingen. Tap av prøvemateriale og kjemiske reaksjoner i prøven kan også forekomme under transport, lagring, ekstraksjon, opparbeidelse og analyse.

3 UTVIKLING OG ANVENDELSE AV NILUs METODE

I løpet av de siste 8-10 år er det nedlagt et betydelig arbeid ved en rekke forskningsinstitutter for å komme frem til tilfredsstillende målemetoder for polysykliske organiske luftforurensninger. Det stilles krav til pålitelighet og representativitet såvel som til omkostninger av måleprogrammene.

Ved Norsk Institutt for Luftforskning (NILU) ble det i 1974 startet et utviklingsarbeid hvor målet var å komme frem til en metode for bestemmelse av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og klorerte organiske forbindelser. En del av dette arbeid er beskrevet i (2) og (3).

NILU's metode slik den anvendes idag er beskrevet i vedlegget. Metoden har vært brukt i en rekke prosjekter for luftkvalitetsmålinger i bakgrunnsområder, boligstrøk, trafikkerte gater samt i omgivelsene omkring aluminiumindustri i Norge og Sverige.

Selve prøvetakeren har vært brukt for måling av PAH og klorerte organiske forbindelser som polyklorerte bifenyler (PCB) pesticider og klorerte benzener, men den har vist seg å være anvendbar også for andre organiske luftforurensningskomponenter. F.eks. har den vært brukt for å samle opp aza-arener, nitro-PAH og organiske svovel- og oksygenforbindelser i arbeidsplassluft.

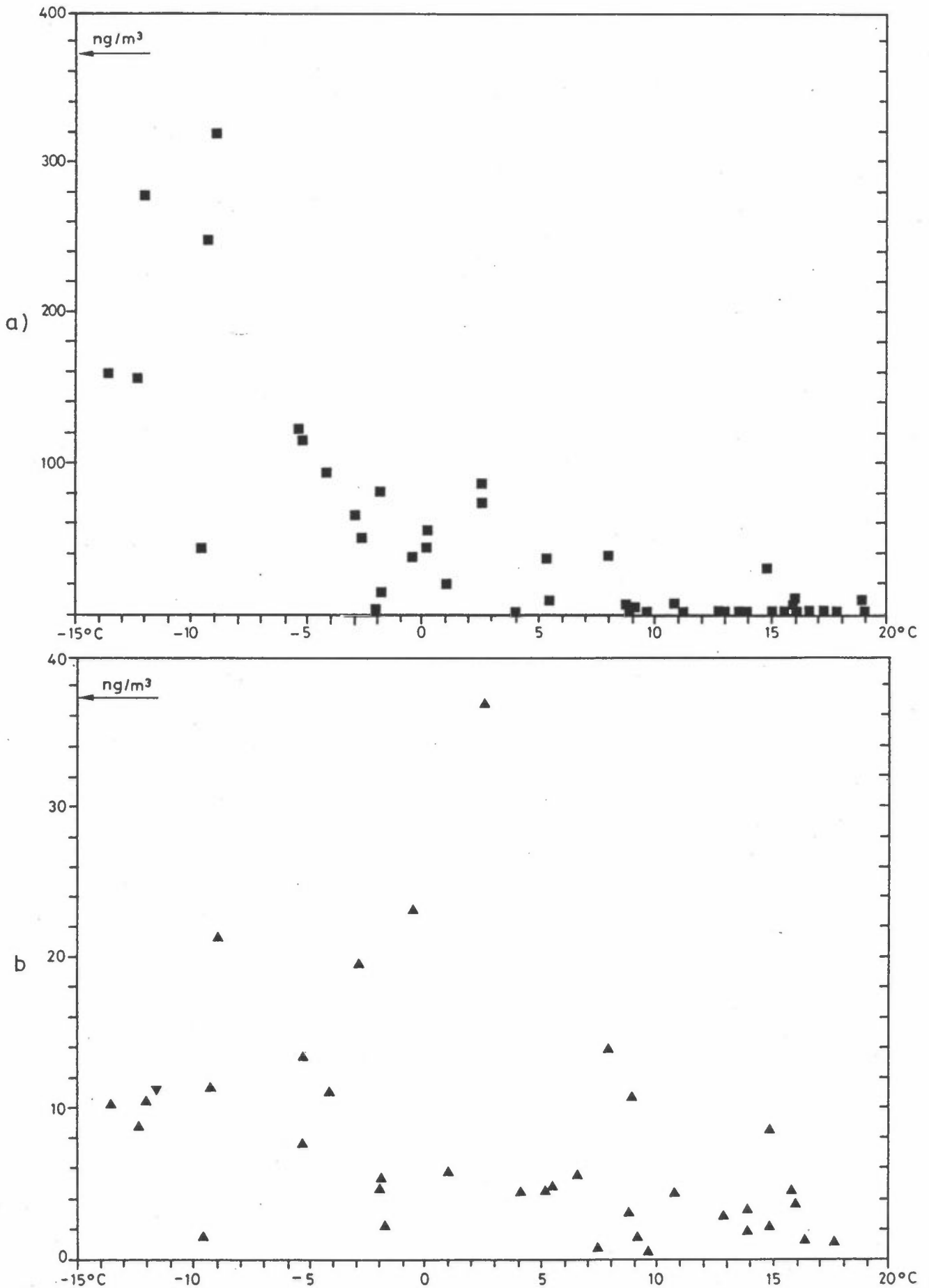
4 VIDEREUTVIKLING OG FORSØK

På grunn av den store anvendelsen som NILUs målemetode fikk, var det viktig å bestemme påliteligheten av de enkelte trinn i prosedyren og metodens begrensning. De enkelte forsøk som har vært utført, samt resultatene er beskrevet i denne rapporten.

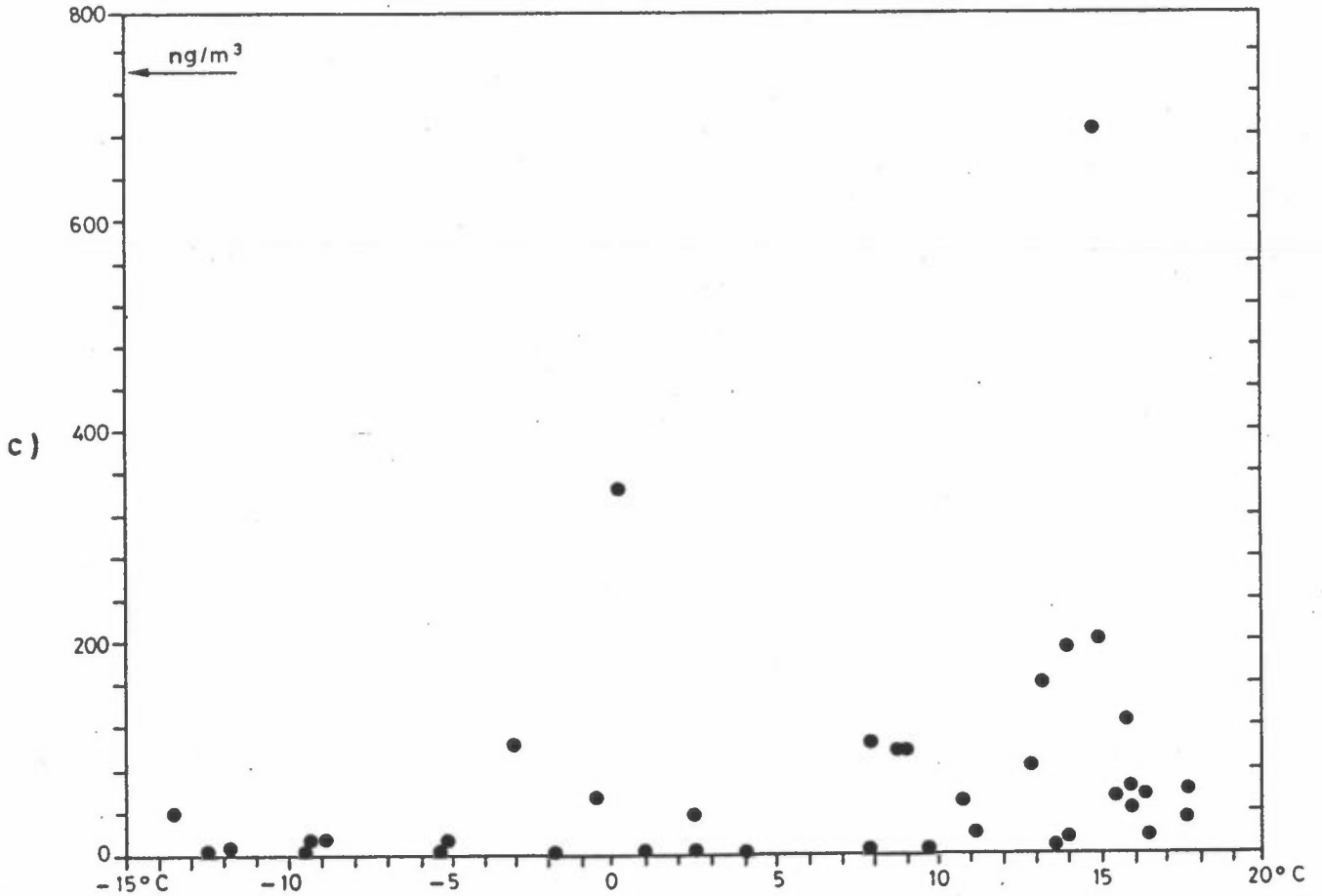
4.1 Prøvetaking

Undersøkelser av selve prøvetakerens effektivitet og reproduserbarhet er beskrevet i (3). Resultatene viste at det var gjennomgående god overensstemmelse mellom parallelle prøvetakere, og at PAH med tre ringer eller mer i molekylet, blir samlet opp kvantitativt når man bruker to polyuretanskumpropper og prøvetakingstiden ikke overskrider 24 timer. Dersom det er ønskelig å kvantifisere PAH med to ringer i molekylet som f.eks. naftalen og dets derivater, må luftgjennomstrømningshastigheten reduseres eller antall propper i prøvetakeren økes. Bruk av andre prøvetakingstyper kan også være aktuell.

Resultatene fra NILUs måleprosjekter tyder på at lufttemperaturen har stor betydning for oppsamlingseffektiviteten av de mer flyktige PAH-forbindelsene. I figur 1 er målte konsentrasjoner av naftalen, bifenylyl og fenantren vist som funksjon av lufttemperaturen. Resultatene er fra ca ett års målinger ved én stasjon i Sundsvall og indikerer at konsentrasjonene av naftalen er høyere ved lave temperaturer d.v.s. om vinteren enn de er ved sommertemperaturer. Dette er lite sannsynlig og forskjellen bør tilskrives prøvetakerens nedsatte effektivitet for denne komponenten ved høye temperaturer. Tendensen er mindre utpreget for bifenylyl mens temperaturen ikke



Figur 1: Sammenheng mellom målte konsentrasjoner av naftalen ■, bifenyl ▲, samt fenantren ●, og den gjennomsnittlige lufttemperatur under prøvetakingen.



Figur 1 forts.

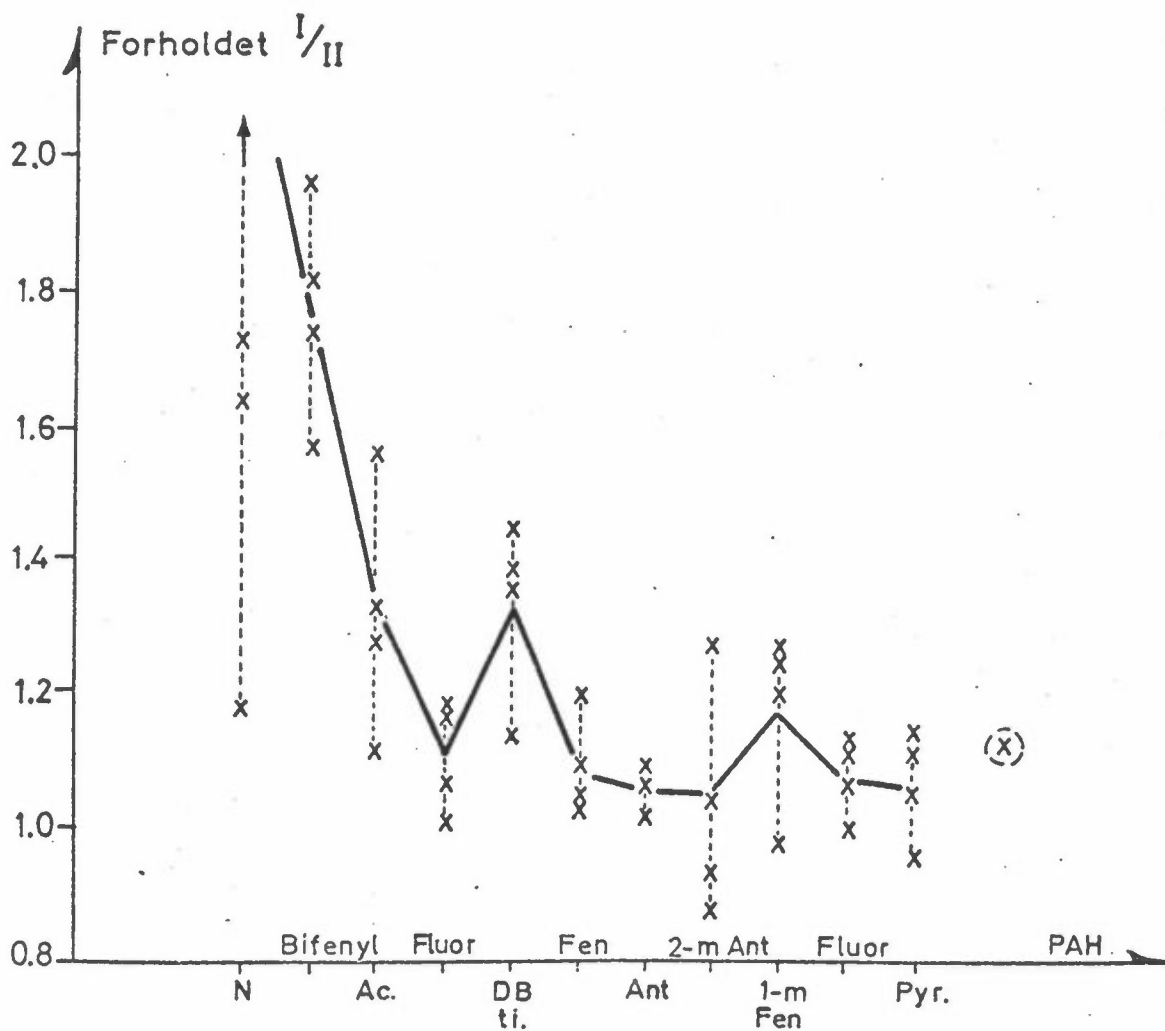
synes å ha innflytelse på effektiviteten for prøvetaking av fenantren. Det er viktig å være klar over den nedsatte oppsamlings-effektiviteten for de letteste forbindelser når man bruker denne prøvetakeren. Dersom disse komponenter skal bestemmes kvantitativt bør de samles opp ved hjelp av egen prøvetaker med lavere luftgjennomstrømningshastighet, og f.eks. aktivt kull som adsorpsjonsmedium.

Det har vært foreslått å kjøle ned prøvetakeren for å forbedre oppsamlingseffektiviteten for de letteste PAH-forbindelsene, men dette vil på grunn av den høye luftgjennomstrømningshastigheten, medføre en varmeveksler av slike dimensjoner at den vil være urealistisk å bruke i felt.

Dimensjonene på filtere og propper ble opprinnelig valgt ut i fra en beskrivelse i litteraturen for prøvetaking av klorerte forbindelser (4). Det var imidlertid ønskelig å se på muligheten for å redusere størrelsen på prøvetakeren for å kunne bruke filtre og propper med mindre diameter. To prøvetakere med forskjellige dimensjoner, se tabell 1, ble sammenlignet ved at det ble tatt 4 parallelle prøver. Volumet av luftprøvene var det samme for begge prøvene i hvert sett og varierte fra 150 til 220 m³. Luftstrømmen var ca 9 m³/h, som var det maksimale man kunne få gjennom prøvetaker II. Det ble brukt Siemens ELMO vakuum-pumper. Resultatene av disse sammenligningene er illustrert i figur 2, og indikerer at oppsamlingseffektiviteten er den samme i begge prøvetakerne for komponenter som har høyere molekylvekt enn fluoren. For komponenter med lavere molekylvekt ble det funnet lavere konsentrasjoner i prøvetaker II. De to polyuretan-skumproppene fra hver prøve ble analysert separat, og fordelingen av PAH mellom de to proppene i prøvetaker II, viste at over halvparten av den totale mengde komponenter med lav molekylvekt hadde blitt transportert med luftstrømmen gjennom første propp i prøvetakeren, og ble funnet på den neste. Luftstrømhastigheten i prøvetaker II var 4 ganger større enn i prøvetaker I og dette synes å ha avgjørende betydning for forskjellen i oppsamlings-effektiviteten for de mest flyktige forbindelser. Transporten av utvalgte klorerte forbindelser gjennom proppene har vært undersøkt (5) (6), og resultatene viser at prøvetakingstiden, lufttemperaturen og gjennomstrømningshastigheten har betydning for oppsamlingseffektiviteten. Tilsvarende undersøkelser er ikke gjort for PAH. Resultatene fra sammenligningen som er beskrevet ovenfor ga ikke grunnlag for å forandre dimensjonene av NILUs prøvetakerutstyr.

Tabell 1: Dimensjoner for prøvetakere I og II.

Prøvetaker	Diameter for sylinder	Dimensjon for propper		Proppenes volum
		Diam.	Høyde	
I	10 cm	11 cm	5 cm	475 cm ³
II	5 cm	5.5cm	10 cm	273 cm ³



Figur 2: Resultater fra sammenligning av oppsamlingseffektiviteten for prøvetakerne I og II.

4.2 Lagring av prøver

Straks etter at prøvene er tatt pakkes filtere og propper i aluminiumfolie og sendes til analyselaboratoriet hvor de lagres ved -20°C til de analyseres, se vedlegget.

Filterprøver lagret ved denne temperaturen har tidligere vist seg å være stabile over lang tid, mens stabiliteten av PAH samlet på propper av polyuretanskum ikke har vært undersøkt. For å studere lagringsstabiliteten av denne type prøver ble det tatt parallelle luftprøver ved hjelp av to prøvetakere som sto ved siden av hverandre.

Det ble tatt fire sett med prøver. En av de parallelle prøvene ble analysert straks mens den andre ble lagret ved -20°C i seks måneder. Forholdet mellom konsentrasjonene som ble funnet i de parallelle prøvene, er vist i tabell 2. Det var ventet at mengden av naftalen som er en av de mest flyktige forbindelsene og lett sublimerer skulle minke. Innholdet av naftalen i prøvene var forholdsvis lavt, men overraskende nok hadde naftalenkonsentrasjonen øket, og dette skyldes sannsynligvis kontaminering. Naftalen finnes overalt i luften, og vil på grunn av sin flyktighet, kunne trenge inn i prøvene under lagring. Konsentrasjonen av fluoranten var lavere etter lagring i seks måneder, enn i de prøver som hadde blitt analysert umiddelbart etter prøvetakingen. For de øvrige forbindelsene var det god overensstemmelse mellom resultatene fra de parallelle prøvene, og resultatene viser at de komponenter som inngår i NILUs analyseprogram er stabile ved lagring i fryser i seks måneder.

Av flere grunner kan det også være behov for å lagre de ferdig opparbeidede ekstrakter av filtere eller propper før disse kan analyseres, eller det kan være nødvendig å gjøre ny analyse på et ekstrakt som er lagret. Det var derfor viktig å kjenne til lagringsstabiliteten av slike løsninger. Ekstrakter fra fire filterprøver og seks propper ble analysert umiddelbart etter ekstraksjonen og deretter oppbevart i 1 ml prøveglass ved -20°C i seks måneder. De ble analysert pånytt og en sammenligning av resultatene viste at det ikke hadde skjedd store forandringer i

Tabell 2: Det gjennomsnittlige forhold mellom analyseresultater fra propper som har vært lagret i 6 måneder ved -20°C (III) og fra propper som har vært analysert umiddelbart etter prøvetaking (IV). Standardavviket (SD) fra fire sett prøver er tatt med.

PAH	Gjennomsnitt III/IV	SD
Naftalen	1.5	0.36
Bifenyl	1.1	0.20
Acenaften	1.0	0.34
Fluoren	1.1	0.34
Dibenzotiofen	0.91	0.12
Fenantren	1.05	-
Antracen	0.90	-
Fluoranten	0.60	-
Pyren	0.83	-

Tabell 3: Det gjennomsnittlige forhold mellom analyseresultater fra ekstrakter som har vært lagret i 6 måneder ved -20°C (V) og ekstrakter som ikke har vært lagret (VI). Standardavviket SD viser spredningen.

PAH	Filter (4 prøver)		Propp (6 prøver)	
	V/VI	SD	V/VI	SD
Naftalen			0.7	0.28
Bifenyl			1.0	0.29
Acenaften			1.0	0.34
Fluoren			1.3	0.09
Dibenzotiofen			1.0	0.12
Fenantren	1.0	0.18	1.1	0.09
Antracen	0.7	0.40	1.2	0.36
1-metylfenantren	0.7	-	0.8	0.11
Fluoranten	1.1	0.11	1.0	0.14
Pyren	1.1	0.11	1.0	0.25
Benz (a) fluoren	1.3	0.67		
Benz (b) fluoren	0.9	0.28		
Benz (a) antracen	1.0	0.26		
Krysen/trifenyl.	1.2	0.02		
Benz (b/j/k) fluoranten	1.4	0.45		
Benz (e) pyren	0.8	0.25		
Benz (a) pyren	0.9	0.12		
Perylen	1.1	0.32		
Inden (1,2,3-c d) pyren	1.1	0.28		
Dibenz (ac/ah) antracen	1.3	0.45		
Benz (g,h,i) perylen	0.9	0.07		

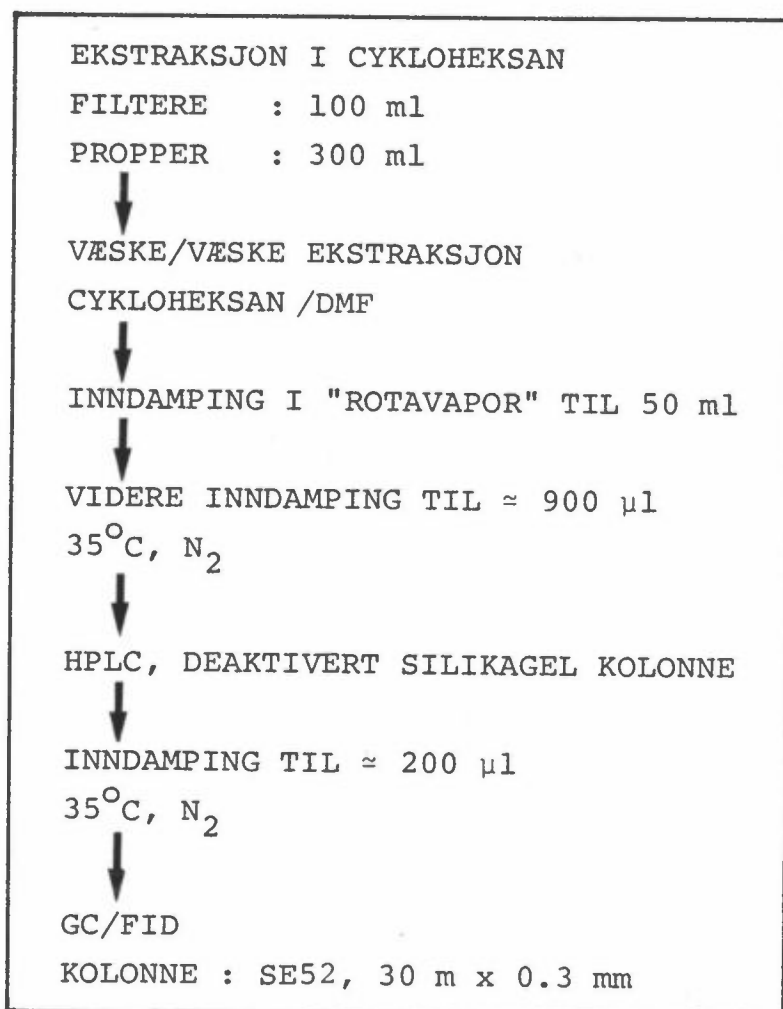
sammensetningen av de enkelte komponenter i prøvene. De gjennomsnittlige forhold mellom konsentrasjonene målt etter seks måneder og umiddelbart etter opparbeidelsen av prøvene er vist i tabell 3.

Ekstrakter oppbevart på tette prøveglass ser i følge denne undersøkelsen ut til å være meget stabile ved -20°C .

Selv om disse resultatene indikerer bare små forandringer i konsentrasjonene av PAH under lagring, bør lagringstiden være så kort som mulig, og man skal unngå å utsette prøvene for lys og varme.

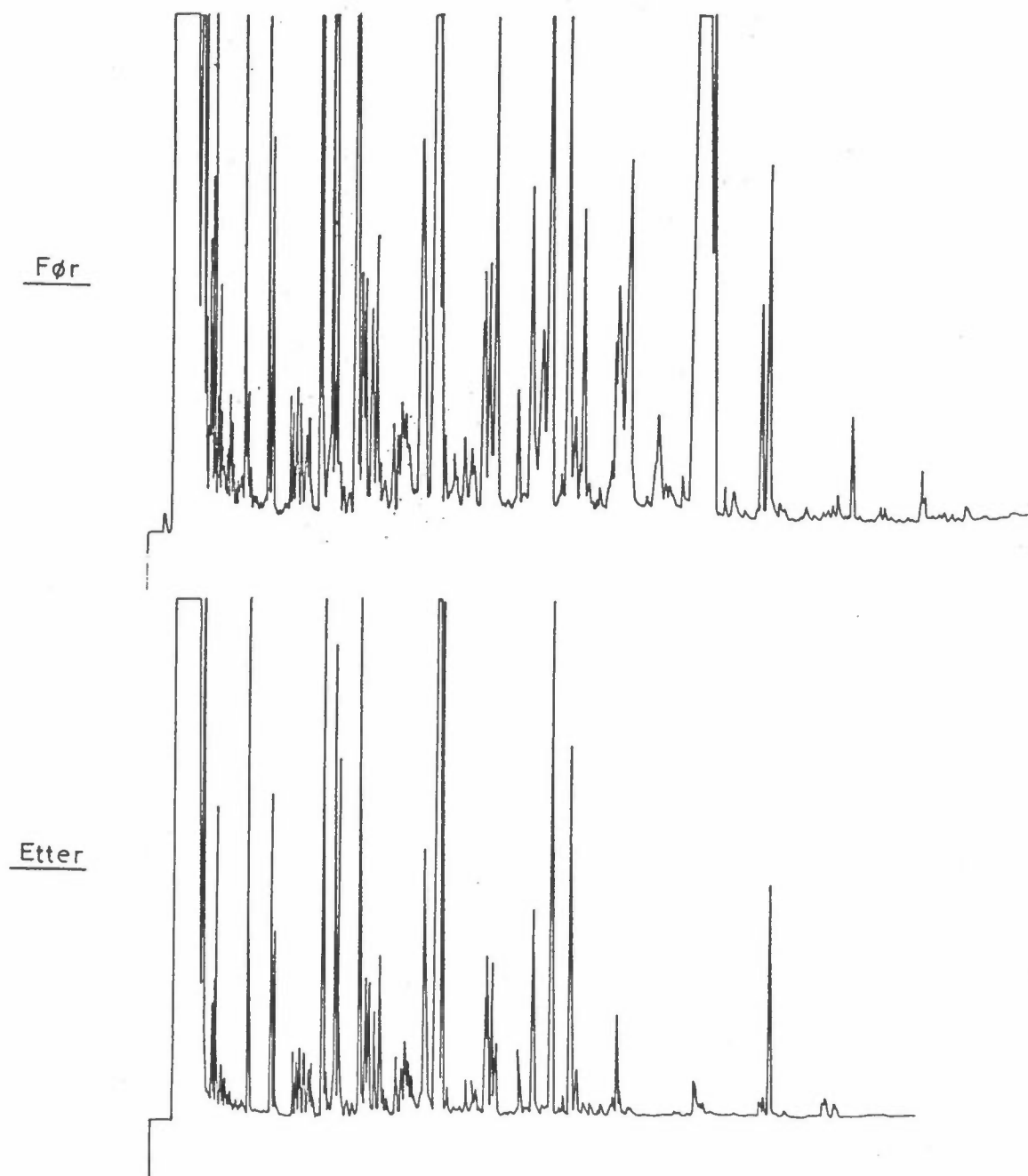
4.3 Forbehandling

Prosedyren for ekstraksjon og isolering av PAH i prøvene er vist i figur 3, mens en detaljert beskrivelse er gitt i vedlegget.



Figur 3: Prosedyre for ekstraksjon, rensing og analyse av PAH.

Ekspoonerte filtre og propper som skal analyseres med hensyn på PAH ekstraheres med sykloheksan. Dette ekstraksjonsmidlet er valgt på grunnlag av resultater og erfaringer som er beskrevet i litteraturen (7). Sykloheksan er forholdsvis problemfritt å arbeide med, og lar seg lett rense. Løsningsmidlet har ikke helseskadelig virkning som f.eks. benzen og prisen er akseptabel. Effektiviteten av selve ekstraksjonen av de partikulære PAH er lite kjent og vanskelig å undersøke, men det er antatt at en stor del av partikkelbundet PAH ikke lar seg ekstrahere selv ved langvarig behandling under oppvarming. Andre metoder som ultralyd-behandling av filtrene er beskrevet i litteraturen (8) og har gitt noe høyere resultater enn ved den tradisjonelle soxhlet-ekstraksjonen. Likevel er soxhletekstraksjon vanligvis anbefalt. Ultralyd kan ikke anvendes for ekstrahering av propper. Komponenter i ekstraktet som interfererer med den påfølgende gasskromatografiske metoden må fjernes fra ekstraktet, og ekstraktet må dampes inn for å øke PAH-konsentrasjonen, slik at man får målbare mengder i løsningen. Både rensingen av prøven og oppkonsentreringen av PAH kan resultere i tap av de forbindelser som skal måles. I stor grad blir prosedyren som er beskrevet av Grimmer og Böhnke (9) fulgt men det er i mange tilfeller nødvendig å rense prøvene ytterligere. Etter inndamping kjøres ekstraktet gjennom en silikagelkolonne som er deaktivert med en løsning av metanol og 5% vann (10). I denne kolonnen separeres PAH fra de forbindelser som er mer polare og fra enkelte forbindelser i ekstraktet som skriver seg fra polyuretan i proppene. Kromatogrammene i figur 4 er et eksempel på en prøve før og etter behandling med deaktivert silikagel. Rensingen er meget effektiv og tar bare noen få minutter. Gjenvinningsforsøk har vist at det ikke skjer tap av PAH under denne prosessen.



Figur 4: Eksempler på kromatogrammer fra prøver før og etter rensing med silikagelkolonne.

Oppkonsentreringen av løsningene er tidkrevende og for å gjøre dette trinnet mer rasjonelt ble det tatt i bruk en "manifold" hvor fire prøver kan dampes inn samtidig, se figur 2 i vedlegget. Tap av PAH under inndampingen har vært beskrevet i litteraturen (11) og kan skje enten ved fordamping, dekomponering eller adsorpsjon til glassveggene i inndampingskolben. For å få et mål for tapet av de enkelte komponenter ved det inndampningssystemet som anvendes ved NILU ble det gjort forsøk med inndamping av kalibreringsløsninger som inneholder PAH i to forskjellige konsentrasjonsområder. Hver løsning inneholder 38 PAH.

I første forsøk ble tre parallelle prøver fra hver av de to kalibreringsløsningene, tilsatt interne standarder (3-6 dimetylfenantren og β , β -binaftyl) fortynnet med 300 ml cykloheksan og deretter dampet inn som beskrevet i forskriften, til 200 μ l. Prøvene ble analysert ved hjelp av gasskromatografi, og resultatene fra gjenvinningsforsøkene er gitt i tabell 4. Resultatene for hver prøve er gjennomsnittet av 4 gasskromatografiske analyser. Gjenvinningen var for de tre prøvene med lave konsentrasjoner av PAH over 100% for de fleste forbindelser. Dette kan skyldes at tapet av interne standarder er større enn tapet av de enkelte PAH i denne løsningen. Bare én prøve fra det høyere konsentrasjonsområdet ble dampet inn og gjenvinningsprosenten er noe lavere for denne prøven. Hvorvidt forskjellen mellom gjenvinningsprosentene for de to konsentrasjonsområder er signifikant, er det vanskelig å bedømme på grunnlag av et såpass lite antall prøver.

For å få et inntrykk av det egentlige tap ble det også gjort forsøk der kalibreringsstandardene ble satt til etter at prøven var inndampet. Dette forsøk ble gjort for prøver med både lave og høye konsentrasjoner. I dette forsøk ble parallelle prøver fra hver løsning tilsatt 300 ml cykloheksan og dampet inn til 200 μ l. Det endelige volumet ble målt og kalibreringsstandardene ble tilsatt like før analysen. Resultatene er vist i tabell 5. Ved sammenligning av resultatene i de to tabeller 4 og 5, ser en at gjenvinningen er lavere for mange komponenter i forsøket hvor intern standard er tilsatt etter inndampningen. Dette indikerer

som nevnt ovenfor, at det skjer et tap av intern standard under inndampningen. Tapet av standard er noe større enn tapet for de fleste komponenter fra og med fenantren. Gjenvinningen av disse komponenter kan derfor synes å være over 100% når standardene tilsettes før inndamping.

Gjenvinningsprosenten ser også ut til å variere fra en komponent til en annen. Flere interne standarder som grunnlag for konsentrasjonsberegningene innenfor dette store området av PAH, ville sannsynligvis ha gitt et jevnere resultat. Resultater fra tidligere gjenvinningsforsøk utført uten bruk av "manifold" er summert opp i tabell 6. Ved å sammenligne resultatene i tabellene 4 og 6 ser en at metoden som er beskrevet i vedlegget og bruk av "manifold" ikke reduserer gjenvinningen av PAH i forhold til andre metoder. Gjenvinningen etter inndamping ifølge NILUs forskrift må betegnes som tilfredsstillende.

Tabell 4: Resultater fra gjenvinningsforsøk ved inndamping av kalibreringsløsninger ved bruk av manifold etter NILUs metode. Interne standarder er tilsatt før inndamping.

PAH	Lave konsentrasjoner			
	Gjennvinning i %			
	Prøve:	1	2	3
Naftalen		88	84	90
2-metylnaftalen		89	87	91
1-metylnaftalen		96	92	112
Bifenyl		91	89	93
1.8-dimetylnaftalen		95	92	96
Acenaften		95	92	97
Fluoren		97	94	100
Dibenzotiofen		99	98	98
Fenantren		101	100	100
Antracen		101	102	100
2-metylantracen		102	103	101
1-metylfenantren		102	102	101
Fluoranten		108	111	105
Pyren		105	106	105
Benz (a) fluoren		105	109	107
Benz (b) fluoren		105	109	106
Benz (a) antracen		105	108	106
Krysen/trifenylene		104	106	107
Benz (b/j/k) fluoranten		103	106	108
Benz (e) pyren		105	109	110
Benz (a) pyren		103	108	108
Perylen		104	108	107
3-metylkolantren		100	96	110
Inden- (1,2,3-cd) pyren		108	111	112
Dibenz (ac/ah) antracen		103	106	107
Benz (ghi) perylen		108	109	113
Antantren		104	108	107
Koronen		105	110	107

tabell 4 forts

		Høye konsentrasjoner
		Gjennvinning i %
PAH	Prøve:	1
Naftalen		77
2-metylnaftalen		81
1-metylnaftalen		
Bifenyl		81
1.8-dimetylnaftalen		
Acenaften		
Fluoren		86
Dibenzotiofen		86
Fenantren		87
Antracen		93
2-metylantracen		95
1-metylfenantren		89
Fluoranten		90
Pyren		88
Benz (a) fluoren		92
Benz (b) fluoren		92
Benz (a) antracen		
Krysen/trifenylen		89
Benz (b/j/k) fluoranten		100
Benz (e) pyren		
Benz (a) pyren		95
Perylen		99
3-metylkolantren		
Inden-(1,2,3-cd) pyren		100
Dibenz (ac/ah) antracen		99
Benz (ghi) perylen		96
Antantren		100
Koronen		105

Tabell 5: Resultater fra gjenvinningsforsøk ved inndamping av kalibreringsløsninger ved bruk av manifold etter NILUs metode. Interne standarder er tilsatt etter inndamping.

PAH	Lave konsentrasjoner		
	Gjennvinning i %		
	Prøve	1	2
Naftalen		77	75
2-metylnaftalen		80	79
1-metylnaftalen			
Bifenyl		82	80
1.8-dimetylnaftalen			88
Acenaften			95
Fluoren		82	79
Dibenzotiofen		80	77
Fenantren		82	78
Antracen		78	75
2-metylantracen		81	76
1-metylfenantren		82	81
Fluoranten		85	81
Pyren		81	80
Benz (a) fluoren		81	80
Benz (b) fluoren		80	80
Benz (a) antracen			
Krysen/trifenylene		74	70
Benz (b/j/k) fluoranten		108	
Benz (e) pyren			
Benz (a) pyren		80	80
Perylen		83	85
3-metylkolantren			
Inden-(1,2,3-cd)pyren		93	96
Dibenz (ac/ah) antracen		80	80
Benz (ghi) perylen		85	87
Antantren		84	85
Koronen		103	110

Tabell 5 forts.

PAH	Høye konsentrasjoner			
	Gjennvinning i %			
	Prøve :	1	2	3
Naftalen		83	82	74
2-metylnaftalen		88	87	78
1-metylnaftalen				
Bifenyl		95	90	89
1.8-dimetylnaftalen				
Acenaften				
Fluoren		93	92	82
Dibenzotiofen		92	91	83
Fenantren		92	92	83
Antracen		96	95	89
2-metylantracen		100	103	93
1-metylfenantren		93	95	85
Fluoranten		92	97	81
Pyren		91	95	82
Benz (a) fluoren		91	92	85
Benz (b) fluoren		93	95	86
Benz (a) antracen				
Krysen/trifenylen		88	90	81
Benz (b/j/k) fluoranten		100	101	91
Benz (e) pyren				
Benz (a) pyren		90	91	82
Perylen		93	94	85
3-metylkolantren				
Inden- (1,2,3-cd) pyren		98	99	89
Dibenz (ac/ah) antracen		92	93	84
Benz (ghi) perylen		94	94	85
Antantren		103	103	93
Koronen		97		106

Tabell 6: Resultater fra gjenvinningsforsøk ved inndamping under forskjellige betingelser.

PAH	Gjenvinning i %		
	1	2	3
Naftalen	62	89	81
Bifenyl	73	86	80
Fluoren	80	87	80
Dibenzotiofen	84	87	82
Fenantren	86	88	83
Antracen	92	93	89
Karbazol	89	93	97
Fluoranten	91	88	87
Pyren	85	88	86
Benz (a) fluoranten	86	88	86
Benz (a) fluoranten	84	88	85
Benz (a) antracen	89	86	86
Krysen/triofenylen	89	87	88
Benz (a) pyren	85	94	96
Perylen	80	88	86
Inden (1,2,3-cd) pyren	75	76	78
Dibenz (ac/ah) antracen	80	76	78
Benz (ghi) perylen	78	89	82
Koronen	73	88	75

1. Inndamping i "Rotavapor" til 200 μ l

2. Inndamping under N_2 -strøm til 200 μ l

3. Kombinert 1 og 2 (rotavapor til 50 ml, deretter N_2 til 200 μ l).

4.4 Analyse

Den gasskromatografiske metode er beskrevet i vedlegget. Metoden er beregnet på store serier med rutineanalyser og det er nødvendig at analysetiden er kortest mulig. Det benyttes derfor her en tynnfilm kolonne som tillater en analysetid på ca 30 min. for hver prøve. Man bør imidlertid være oppmerksom på at separasjonen kan være dårlig for enkelte komponenter. Dersom det er ønskelig med bedre separasjon må analysetiden forlenges eller temperaturen i ovnen reduseres.

4.5 Metodens reproduserbarhet

For å få et mål for hele metodens reproduserbarhet ved vanlig bruk, ble følgende forsøk utført.

To sett med parallelle prøver ble tatt ved en feltstasjon under en prøvetakingsperiode. Prøvene ble forskriftsmessig pakket ved stasjonen og sendt i posten. Postforsendelsen fra denne stasjonen til laboratoriet tar flere dager. Ved ankomst til laboratoriet ble det ikke informert om at det var spesielle prøver og de ble derfor behandlet ifølge rutinen. Prøvene ble oppbevart i fryseboks og tatt opp for analyse til forskjellig tid. Oppbevaringstiden i fryseboksen varierte fra to til fire uker. Opparbeidelse og analyse ble utført ifølge rutineprogrammet.

Resultatene fra de to sett med prøver er vist i tabell 7. Overensstemmelsen er meget tilfredsstillende for komponentene fra fenantren til koronen. For de mest flyktige komponenter på proppene er avviket noe større.

Tabell 7: Resultater fra to sett parallelle prøver tatt ved en feltstasjon under rutinemålingen av PAH.
 Part: Partikulære forbindelser påvist i filterprøvene.
 Gass: Gassfase påvist i polyuretanskumproppene.
 Enhet: ng/m³

Prøvesett nr.	1						2					
	a			b			a			b		
	Part.	Gass	Total	Part.	Gass	Total	Part.	Gass	Total	Part.	Gass	Total
Naftalen		10.1	10.1		6.6	6.6		6.1	6.1		4.4	4.4
2-metylnaftalen		7.3	7.3		4.1	4.7		4.4	4.4		2.8	2.8
1-metylnaftalen		4.6	4.6		3.1	3.1		2.5	2.5		1.7	1.7
Bifenyl		4.2	4.2		2.8	2.8		1.9	1.9		1.4	1.4
1,8 dimetylnaftalen		3.6	3.6		4.2	4.2		0.8	0.8		0.8	0.8
Acenaften		29.5	29.5	0.2	19.6	19.8		3.1	3.1		2.1	2.1
Fluoren		80.0	80.0	0.3	68.6	68.9		15.5	15.5		13.8	13.8
Dibenzotiofen		30.7	30.7	0.2	32.6	32.8		4.3	4.3		3.4	3.4
Fenantren	1.8	244	246	2.5	238	241	<0.1	34.3	34.3	<0.1	39.0	39.0
Antracen	0.2	20.5	20.7	0.4	21.7	22.1		3.0	3.0		3.7	3.7
2-metylantracen		i		i				i			i	
1-metylfenantren	≈0.1	20.2	20.3	0.4	32.8	33.2		3.0	3.0		3.7	3.7
Fluoranten	4.5	112	117	4.8	106	111	0.2	14.1	14.3	0.2	15.3	15.5
Pyren	4.0	72.9	76.9	4.2	70.1	74.3	0.3	8.9	9.2	0.3	9.4	9.7
Benz(a)fluoren	2.8	16.5	19.3	2.8	≈17.5	20.3	≈0.1	≈0.8	0.9	0.1	≈0.9	1.0
Benz(b)fluoren	2.2	10.7	12.9	2.2	10.5	12.7	<0.1	0.8	0.8	<0.1	0.9	0.9
Benz(a)antracen	13.0	19.7	32.7	12.8	22.4	35.2	0.1	0.4	0.5	0.2	0.4	0.6
Krysen/Trifenylen	26.1	26.3	50.4	25.6	26.9	52.5	0.5	1.0	1.5	0.6	1.0	1.6
Benz (j,k/b)-fluoranten	60.9	4.7	65.6	58.1	6.5	64.6	1.2	1.2	1.2	1.5	1.5	1.5
Benz(e)pyren	26.6		26.6	25.5	0.6	25.5	0.6		0.6	0.7	0.7	0.7
Benz(a)pyren	13.0		13.0	12.9		12.9	0.3		0.3	0.4	0.4	0.4
Perylen	2.5		2.5	2.6		2.6	0.3		0.3	0.2	0.2	0.2
Inden-(1,2,3-c d)pyren	13.2		13.2	13.1		13.1	0.8		0.8	1.0	1.0	1.0
Dibenz(ac/ah)antracen	4.7		4.7	4.9		4.9	0.5		0.5	0.3	0.3	0.3
Benz(g h i)perylene	15.7		15.7	15.8		15.8	1.5		1.5	1.4	1.4	1.4
Autantren	0.5		0.5	1.6		1.6						
Koronen	4.2		4.2	4.3		4.3	1.8		1.8	1.4	1.4	1.4
Total	196	716	912	195	695	890	8.2	105	113	8.3	105	113

5 KONKLUSJON

Målet med dette arbeidet har vært å komme frem til en metode for bestemmelse av PAH i uteluft, som kan gi mest mulig pålitelige resultater og samtidig holdes innenfor en akseptabel økonomisk ramme. Metoden som er beskrevet har vært benyttet i en rekke måleprosjekter i bakgrunnsområder, boligstrøk, trafikkerte gater samt i nærheten av industri som f.eks. aluminiumverk i Norge og Sverige. De erfaringer som er gjort med denne metoden er gode. Prøvetakeren er lett å betjene og transporten av prøvene til laboratoriet er enkel. Opparbeidelse av prøvene og analysene er gjort så rasjonelt som mulig, men uten at kvaliteten av arbeidet har blitt redusert.

På grunnlag av resultatene i denne rapporten vil det ikke være mulig å anslå nøyaktigheten av hele metoden. Det gjenstår fremdeles å få et mål for prøvetakerens effektivitet under forskjellige meteorologiske forhold, og det er heller ikke gjort undersøkelser av tapet av komponenter under selve ekstraksjonen av filtere eller propper.

Når det gjelder ekstraksjonen vil sannsynligvis effektiviteten variere avhengig av sammensetningen av prøvene. PAH forekommer som regel på sotpartikler som har en stor overflate, og forsøk har vist at det i mange tilfeller er meget vanskelig å få en kvantitativ gjenvinning av organisk materiale som er adsorbent på sot eller kullpartikler.

Resultatene som er oppnådd ved bruk av denne metoden gir likevel et mål for det totale nivået av PAH i luften, dvs. både den delen som kan samles opp ved hjelp av et partikkelfilter og den mer flyktige delen. Ved å bruke denne metoden har det for første gang vært mulig å foreta rutinemessige målinger av PAH over en lengre tidsperiode. Dette har igjen gitt nyttig informasjon om årstidsvariasjoner og kildeidentifikasjon så vel som transport av PAH med luftmassene.

6 LITTERATUR

- (1) National Academy of Sciences Particulate polycyclic organic matter. Washington D.C., 1972.
- (2) Thrane, K.E. Background levels in air of lead, cadmium, mercury and some chlorinated hydrocarbons measured in South Norway. *Atmos. Environ.*, 12, 1155-1161 (1978).
- (3) Thrane, K.E.
Mikalsen, A. High-volume sampling of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons using glass fibre filters and polyurethane foam. *Atmos. Environ.*, 15, 909-918 (1981).
- (4) Bidleman, T.F.
Olney, C.E. High-volume collection of atmospheric polychlorinated biphenyls. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 11, 442-447 (1974).
- (5) Simon, C.G.
Bidleman, T.F. Sampling airborne polychlorinated biphenyls with polyurethane foam - chromatographic approach to determining retention efficiencies. *Anal. Chem.*, 51, 1110-1113 (1979).
- (6) Burdick, N.F.
Bidleman, T.F. Frontal movement of hexachlorobenzene and polychlorinated biphenyl vapors through polyurethane foam. *Anal. Chem.*, 53, 1926-1929 (1981).
- (7) Sawicki, E. The separation and analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons present in the human environment. *Chemist-Anal.*, 53, 24-91 (1964).
- (8) Golden, C.
Sawicki, E. Ultrasonic extraction of total particulate aromatic hydrocarbons (T_pAH) from airborne particles at room temperature. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 4, 9-23 (1975).

- (9) Grimmer, G.
Böhnke, H. Bestimmung des Gesamt-gehaltes aller polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Luftstaub und Kraftfahrzeugabgas mit der Capillar-Gas-Chromatographie. *Z. Anal. Chemie.*, 261, 310-314 (1972).
- (10) Bjørseth, A.
Lunde, G. Prosedyre for analyse av PAH. Teknisk rapport nr. 1. NTNF, oppdragsnr. 740312. B.1550.4879. Sentralinstitutt for Industriell forskning.
- (11) Bowers, W.D.
Parsons, M.L.
Clement, R.E.
Karasek, F.W. Component loss during evaporation-reconstitution of organic environmental samples for gas chromatographic analysis. *J. Chromatogr.*, 207, 203-211 (1981).

VEDLEGG

BESTEMMELSE AV PAH I LUFT

1 PRINSIPP

Prøvetaking foretas ved hjelp av "high volume sampling". Partikulære forurensninger samles opp på et glassfiberfilter, mens de mer flyktige fanges opp ved hjelp av propper av polyuretanskum som er plassert etter filteret. Glassfiberfilter og polyuretanpropper ekstraheres med syklohexan i soxhlet apparatur. Ekstraktet opparbeides, renses og oppkonsentreres før analyse på gasskromatograf med glasskapillarkolonne og flammeionisasjonsdetektor (FID).

2 APPARATUR

2.1 Prøvetaking

Pumpe, Siemens ELMO-Gasringvakuumpumpe 2BH5.
Prøvetaker, NILUs PUR-prøvetaker (PUR=polyuretan)
Glassfiberfilter, Gelman - Type A/E, 142 mm
PUR-propper, 11 x 5 cm (diam. x h).
Aluminiumfolie

Til prøvetaking kan også Sierra eller Anderson impaktorer av typen "high volume sampler" brukes alene eller med impaktordelen tilkoblet NILUs PUR-prøvetaker.

2.2 Analyse

Gasskromatograf med flammeionisasjonsdetektor.
Glasskapillarkolonne : SE 52, 30 m x 0.3 mm
0.1 µm filmtykkelse

Væskekromatografi:

Pumpe : LDC Constametric model III
UV-detektor : LDC UVIII monitor model 1203

Injektor : Rheodyne 7125 med 2 ml prøveslynge
Kolonne : Zorbax Sil 5 µm, 4.6 mm x 25 cm
Ventil for skifting av elueringsmiddel: Hamilton nr. 86414.
Soxhlet apparatur:
 Ekstraktorer : 60, 200, 600, 2000 ml
 Rundkolber : 250, 500, 1000, 2000, 3000 ml
 Kjølere : Quickfit, CX 5/25, CX 6/05
Ekstraksjonshylser : 28 x 80 mm
Ekstraksjonshylser : 43 x 123 mm
Adaptere : Quickfit, XA 42, XA 54
Varmemantler : for 500, 1000, 2000, 3000 ml kolber
Destillasjonskolonner : Vigreuz, 200, 600 mm
Destillasjonskolonne : 1300 mm(1)x30 mm (ID), fylt med stålull
Skilletrakter : 500, 1000 ml
Målesylindre : 100, 250 ml
Sentrifugerør : 15 ml, gradert med glasspropp
Erlenmeyerkolber : 300, 500 ml
Begerglass : 1000 ml
Inndampningskolbe : 100 ml med påsmeltet konisk rør
Prøveflasker : 1 ml med "snap cap" og teflonpakning
Glasstrakter : diam. 120 mm
Rotavapor med termostatstyrt vannbad
Manifold m/slip
Vakuumpumpe
Eksikator
Slipholdere
Vannbad med termostat
Korkringer
Nitrogen 4.0, Norsk Hydro
Helium 4.5, Norsk Hydro
Hydrogen, grad 2

3 KJEMIKALIER

Cyklohexan, Merck 2832
Dimetylformamid, Merck 3034 p.a.
Aceton, Merck 14 p.a.
Aceton, Merck 12 p.a.
Toluen, Merck 8325 p.a.
Kloroform, Merck 2445 p.a.
Natriumsulfat, vannfri, Merck 6649 p.a.
Destillert vann, destillert og rensset med Millipore-MilliQ
renseanlegg.
PAH-standarder
3-6 dimetylfenantren
 β, β -binaftyl

4 RENSING AV UTSTYR OG KJEMIKALIER

4.1 Glassutstyr

Alt glassutstyr må "dekontamineres" før bruk. Dette gjøres ved å la glassutstyret ligge i en 5% RBS løsning i 24 timer. Deretter skylles godt med varmt vann og siden med destillert vann. Til slutt skylles forsiktig med aceton (p.a. M12) og glassutstyret får "renne av" på et tørt og rent underlag. Så snart glassutstyret er tørt, tildekkes åpne ender med Al-folie.

4.2 Glassfiberfilter

Ca. 20-30 stk. filter (Gelman-Type A/E, 142 mm) legges i Al-folie og bakes ut ved 400°C i muffelovn i 4 timer. Al-folien skal ikke pakkes tett rundt filtrene, men være åpen i "endene". Deretter skal filtrene ekstraheres med cyklohexan i soxhlet apparatur i 8 timer. Filtrene tørkes så i vakuumeksikator (på Al-folie) ved 100°C. De tørre filtrene pakkes godt inn i Al-folie.

4.3 Ekstraksjonshylser

Disse blir ekstrahert 8 timer (1 dag) med cyklohexan (dest. 4.5) i en 600 ml soxhlet ekstraktor. Siden blir de tørket i vakuum-eksikator ved 100°C. De tørre hylsene blir pakket inn i Al-folie.

4.4 Prøvetaker

Denne demonteres, og glass, metalleder og pakninger vaskes godt i varmt såpevann. Delene skylles godt i varmt vann, deretter i destillert vann og tilslutt med aceton (p.a. M14). Pakningene skylles tilslutt bare i destillert vann, ikke aceton.

4.5 Cyklohexan

Destilleres 1 gang gjennom en 600 mm vigreux kolonne. De første og siste 10% av destillatet kastes.

4.6 Dimetylformamid

Destilleres 2 ganger gjennom en 1300 mm kolonne fylt med stålull se fig. 1. De første og siste 5-10% av destillatet kastes for hver destillasjon. Det ferdige destillat tilsettes 10% dest. vann (Millipore), og flaskene oppbevares mørkt.

4.7 Natriumsulfat

En rensset ekstraksjonshylse (43x123 mm) fylles ca 3/4 full med natriumsulfat (M 6649). Hylsen plasseres i en 600 ml soxhlet ekstraktor og blir ekstrahert i 8 timer (1 dag) med cyklohexan (dest.). Natriumsulfatet overføres så til en rensset glasskål som får stå å tørke ved 110°C i varmeskap. Det rensede og tørre natriumsulfatet oppbevares best på originalpakningen fra Merck (renset og tørret).

4.8 PUR-propper

4.8.1 Toluen

Nye propper renses først 2 ganger med varm toluen. Ca 400 ml toluen helles i et 1000 ml begerglass som settes på en varmeplate i avtrekk. Når toluenen når en temperatur av 100°C (et termometer skal stå i glasset) tas glasset av platen og en propp "presses" ned i glasset. Bruk gummihandsker av merket "Errista". Med en 500 ml Erlenmeyer-kolbe (som passer akkurat til glasset) presses proppen sammen slik at luften blir fjernet. Proppen presses så 10 ganger sammen før den ved hjelp av en glasstav løftes opp av toluenen og får henge øverst i begerglasset for avrenning og kjøling. Med hendene (handsker) krystes resten av toluenen så godt som mulig ut av proppen før den legges på et Al-folie underlag. Begerglasset settes på varmeplaten igjen (ev. må litt toluen tilsettes for å korrigere for tap). Etter at 3 propper er renses helles toluenen ut (flaske) og begerglasset tørkes godt rent. Ny toluen varmes opp og 2 av de rensede propper renses en gang til pluss 1 ny propp. Neste gang (ny toluen) tas 1 renses og 2 nye propper og slik veksler en i nevnte rekkefølge.

4.8.2 Soxhlet

Etter at nye propper er renses i toluen skal de renses i aceton og cyklohexan gjennom soxhlet ekstraksjon. I en 2000 ml soxhlet ekstraktor presses 8 propper akkurat nok sammen til at den øverste propp kommer til å ligge under tilbakeløpsnivået i ekstraktoren. Ekstraktoren plasseres på en 3000 ml rundkolbe og aceton (p.a. M14) helles sakte i ekstraktoren til denne er full og tilbakeløpet til kolben starter. Ytterligere 300-400 ml aceton tilsettes (buffer-mengde i kolben) og topplate med kjøler monteres på ekstraktoren. Varmekolben settes på den anbefalte innstilling og kjølevannet settes på. Proppene ekstraheres i 2 dager (2x8 timer).

Deretter skal proppene ekstraheres 2 dager i cyklohexan (destillert! 4.5). Ved bruk av engangshandsker krystes acetonen godt ut av proppene før disse overføres til en ny soxhlet ekstraktor på 2000 ml. Fremgangsmåte ellers som for acetonekstraksjonen.

OBS! Brukte propper (eksponerte propper som har vært gjennom hele renseprosedyren inklusive toluen) skal renses som følger:

1. Soxhlet ekstraksjon med aceton (M14) i 8 timer
2. " " " " cyklohexan (dest.) i 8 timer

4.8.3 Tørking

Etter siste ekstraksjon krystes cyklohexanen godt ut av proppene (engangshansker) og proppene plasseres i en vakuumeksikator som er kledd innvendig med Al-folie. Eksikatoren plasseres i varmeskap ved 70°C og vakuum tilkobles ved hjelp av en vannstrålepumpe. Når proppene er tørre (normalt etter 2 dager) pakkes de enkeltvis inn i Al-folie og lagres.

5 KALIBRERING

5.1 Standardblanding

For identifikasjon og kvantifisering må standardblandinger lages. En del PAH-komponenter fåes i ferdige blandinger, men de fleste blir kjøpt inn enkeltvis i "ren" form (ikke løsning). Disse må da veies inn i et mengdeforhold som ligger nær det vi har i de reelle prøvene og løses i samme løsningsmiddel som prøvene er ekstrahert i (cyklohexan).

Veieing må gjøres med største forsiktighet, bruk engangshansker. Veieskip og spatler må skylles i cyklohexan før bruk. Taravekten på veieskipet "nullstilles" og med en tynn, smal spatel overføres PAH-stoffet til veieskipet så nært opp til den beregnede mengde som mulig. For å unngå kontaminering må spatelen tørkes godt av mellom hver innveieing. Når alle PAH-komponenter er innveid, skylles innholdet i veieskipet over på en 10 ml målekolbe. En ren pipette (evt. engangs Pasteur pipette) og destillert cyklohexan brukes til dette formål. OBS! De "tyngste" PAH-komponentene som Benzo(ghi)

perylene og koronen løser seg dårlig i cyklohexan, og bør derfor først løses i en liten mengde aceton før de skylles over i målekolben. Kolben fylles opp til merket (dest. cyklohexan). Konsentrasjonen regnes eksakt ut for den enkelte komponent og angis som ng/µl (f.eks. 10,22 ng/µl). Konsentrasjonsområdet for en slik blanding bør ligge på 10-20 ng PAH/µl.

5.2 Responsfaktorer

Standardblandingen kjøres på gasskromatografen under de betingelser som er nevnt under analyse (pkt. 6.2.5). Standardblandingen skal inneholde 2 komponenter som normalt ikke finnes i prøvene og som blir betegnet indre standarder. Som indre standarder har vi valgt 3-6 dimetylfenantren og β,β-Binaftyl. Responsfaktorer (F) regnes ut for hver enkelt PAH-komponent i forhold til de indre standarder (relative responsfaktorer). Følgende formel kan brukes:

$$F = \frac{\text{ng a} \cdot A(\text{h})_{\text{st.}}}{\text{ng st.} \cdot A(\text{h})_{\text{a}}}$$

F = responsfaktor

ng a = konsentrasjon i ng/µl av PAH-komp. a

ng st. = " " " " indre standard

A(h)st = Integrert areal eller (høyde i mm) av indre standard

A(h)a = " " " " " " " PAH-komp. a.

Arealet (ev. høyden) for hver komponent bør utregnes som gjennomsnitt fra 5-6 kromatogrammer før responsfaktorer blir utregnet for hver av de indre standarder.

Kvantifisering av reelle prøver blir da:

$$ng\ a = \frac{ng\ st \cdot A(h)a \cdot F}{A(h)st}$$

ng a = ng tot. av PAH-komp. a i prøven

ng st = ng tot. av indre standard i prøven

A(h)st = Areal (høyde) av indre standard

A(h)a = Areal (høyde) av PAH-komp. a

F = responsfaktor (relativ til indre standard)

5.3 Gasskromatograf, Hewlett Packard 5880 A

Denne kromatografen er prosessorstyrt via en bordterminal.

PAH-analyser blir normalt utført på denne og ovenstående kalibrering/kalkulering blir utført automatisk etter programmering.

Vol. 5 "Integration and Methods" beskriver i detalj fremgangsmåten for kalibrering på side 69, og kvantifisering etter intern standard metoden ("The ISTD Method") på side 85.

Ved kalibrering bør også her standardblandingen kjøres flere ganger for å få et godt gjennomsnitt.

Responsfaktorer bør også regnes ut manuelt både for areal og høyde for å kunne kvantifisere topper som har blitt "utelatt" og for kontroll.

6 UTFØRELSE

6.1 Prøvetaking

NILUs PUR-prøvetaker blir brukt til prøvetaking. Prøvetakeren består av en glassylinder (10 cm i diam.) med en filterholder i ene enden. Den andre enden kobles til en Siemens Gasringvakuumpumpe ved hjelp av overganger og slange. Figuren i vedlegg 1 viser prøvetakeren med propper innsatt. Det er viktig at proppene slutter tett til glassveggen hele veien rundt.

Vedlegg 1 beskriver fremgangsmåten for start og stopp av prøvetakeren. Da det ofte er av interesse å kvantifisere den mengde partikler som samles på filteret må dette veies før og etter prøvetaking.

Filteret blir kondisjonert i 24 timer i veierommet hvor luftfuktigheten er konstant før det blir veid. (Filteret pakkes ut av Al-folien og kan ha denne som underlag da det skal pakkes inn i samme folie etter veiingen).

Alle innkomne prøver til laboratoriet (filter/propper) skal oppbevares i fryser.

6.2 Analyse

6.2.1 Ekstraksjon

Filteret blir klippet opp i strimler og lagt i en rensset ekstraksjonshylse (28x80 mm), som plasseres i en 60 ml soxhlet ekstraktor. En bestemt mengde indre standard blir tilsatt (injisert) i ekstraksjonshylsen med en sprøyte. 100 ml dest. cyklohexan blir tilsatt en 250 ml destillasjonskolbe og ekstraksjonen kan starte.

Proppene plasseres enkeltvis i en 200 ml ekstraktor. En bestemt mengde indre standard blir tilsatt ved å injisere den i proppen (nålen stikkes inn i proppen). 300 ml dest. cyklohexan blir tilsatt en 500 ml dest. kolbe og ekstraksjonen kan starte.

Både propper og filter skal ekstraheres i 8 timer (1 dag). Husk å overføre cyklohexanen som er i ekstraktoren etter at ekstraksjonen er ferdig til kolben. Proppene krystes lett, bruk ren trakt og engangshansker.

6.2.2 Opparbeidelse

Før analyse på gasskromatograf må ekstraktene opparbeides gjennom væske/væskeekstraksjon med cyklohexan/dimetylformamid. I følgende prosedyre er løsningsmiddelmengdene basert på propp-ekstraktet (~ 300 ml), mens tallene innenfor parentesene angir mengdene for filterekstraktet (~ 100 ml).

1. Overfør ekstraktet til en 500 ml skilletrakt og tilsett 200 ml (80 ml) dimetylformamid (DMF) som inneholder 10% vann. Skilletrakten ristes grundig, og PAH blir hermed overført til DMF/vann fasen som er tyngst.
2. Etter ca 15 min. er de to fasene skilt og DMF/vann fasen helles over i en 1000 ml skilletrakt. Cyklohexanfasen ekstraheres en gang til med 80 ml (30 ml) DMF/vann, og DMF/vann fasene helles sammen.
3. Tilsett 300 ml (130 ml) vann og 200 ml (80 ml) cyklohexan til DMF/vann fasen og rist skilletrakten forsiktig for å unngå for kraftig emulgering. PAH vil nå gå over i cyklohexanfasen. For at de to fasene skal separere fullstendig, bør løsningen helst stå natten over. DMF/vann fasen ekstraheres så en gang til med 65 ml (25 ml) cyklohexan. Etter 15 min helles cyklohexanfasene sammen.
4. Cyklohexanfasene vaskes med 125 ml (50 ml) vann (dest. millipore) og overføres til en 500 ml erlenmeyerkolbe. Ca. 1 teskje vasket (cyklohexan), vannfri natriumsulfat settes til kolben for å tørke cyklohexanekstraktet.
OBS! Skilletraktene renses mellom hver prøve ved først å skylle med en liten porsjon (20 ml) aceton (p.a. M14), og siden 2 ganger med cyklohexan (10-20 ml, destillert).
La traktene stå åpne for å renne av.

6.2.3 Inndamping

1. Cyklohexanekstraktet overføres fra erlenmeyerkolben til en 500 ml rundkolbe som kobles til rotasjonsfordamperen. Vannbadet stilles på 40°C og vannstrålepumpe/kjølevann påsettes.
2. Når ekstraktet er redusert til ca 50 ml avbrytes inndampningen og inndampningsresten overføres til en dampningskolbe på 100 ml.

3. Kolben kobles til en manifold, se fig. 2. Det glassrør føres et stykke ned i kolben (ca 20 mm over væskeoverflaten). Kolben senkes ned i et vannbad ved 35°C og vakuum settes på systemet ved hjelp av en vakuumpumpe.
4. En nitrogenstrøm får passere gjennom røret og ned på væskeoverflaten. Fininnstillingen på reguleringsventilen settes på 1.
5. Når det er ca 900 µl igjen i kolben, brytes inndampningen og inndampningsresten blir overført til reagensrør hvor inndampningen fortsetter til ca 200 µl.
6. Prøven overføres til et 1 ml prøveglass med "snap cap" med tefloninnlegg. Glasset merkes godt.

6.2.4 Rensing med HPLC

Opparbeidete cyclohexanekstrakter fra filter eller PUR-propper renses ved eluering gjennom en silica-kolonne (Zorbax-sil 5 µm, 250 x 4,6 mm eller tilsvarende). Stoffer som har høyere polaritet enn PAH vil adsorberes i kolonnen, men PAH-fraksjonen går raskt igjennom og samles opp. Kolonnen renses med kloroform mellom hver prøve.

Mellom pumpen og reservoaret for elueringsmidlet finnes en ventil som gjør at en lett kan skifte fra en løsning til en annen. Som elueringsmidler brukes kloroform p.a. og cyclohexan mettet med vann. Vannmettet cyklohexan kan fås ved å fylle en kolbe med destillert cyklohexan og tilsette et par ml destillert vann. Kolben settes så i ultralydbad i ca ½ time. Emulsjonen som dannes må stå til dagen etter, for å få skilt fra cyklohexanen som så kan dekanteres av.

6.2.4.1 Oppstartning

1. Sett på vannbadet og la det varmes opp til ca 40°C.
2. Skru på detektoren. Følsomheten settes til 2,048 absorbanseenheter ved fullt skriverutslag.
3. Sett væskestrømmen til 1 ml/min. og start pumpen. Pass på at det ikke er luft i tilførselsslengene. I så fall må en skru av kolonnen og vente til luften har kommet ut av pumpen, før kolonnen skrues på igjen.
4. La det strømme cyklohexan gjennom kolonnen i et par minutter. Skru på skriveren og sjekk at grunnlinjen er stabil. Skriveren skal stå på 10 mV og 30 cm/h.
5. Injiser ca 1 ml av en standardløsning av naftalen og koronen (ca 5 µg naftalen og 10 µg koronen/ml cyklohexan) og merk av startpunktet. Vent til toppene har kommet ut og mål avstanden fra startpunktet til naftalentoppen begynner og avstanden fra startpunktet til all koronen er kommet ut. Bruk disse verdiene til å bestemme hvilken fraksjon som skal samles opp fra prøveeluatet.

6.2.4.2 Behandling av prøven

1. Sug opp prøven med en rensset sprøyte. Sett igang pumpen (1 ml/min) og skriver og injiser prøven. Marker startpunktet.
2. Begynn å samle opp fraksjonen like før en vet naftalen eventuelt vil komme ut og fortsett til en vet at all koronen er eluert (ca 5 ml eluat).
3. Vri om ventilen for løsningsmiddelreservoaret til kloroform og øk hastigheten på pumpen til 2 ml/min.

4. Damp inn den oppsamlete fraksjonen på vannbad ved 40°C under vakuum med nitrogenstrøm til ca 200 µl. Pass på at det ikke damper inn til tørrhet. (Ikke gjør noe annet enn å passe på ekstraktet).
5. Etter at mesteparten av stoffene som blir adsorbent på kolonnen er vasket ut (etter ca 5 min. med CHCl₃) vris ventilen tilbake til cyklohexan igjen. Etter at grunnlinjen har kommet ned på samme nivå som før injeksjonen, settes væskestrømmen til 1 ml/min. Eventuelt slås pumpen av og papirfremdriften stoppes inntil neste prøve er klar for injeksjon.

6.2.4.3 Rensing med aktivering og deaktivering av kolonnen

Hvis kolonnens separasjonsevne etter hvert blir dårlig, kan den gjennomgå en grundigere rensing på følgende måte:

Skyll først pumpe og kolonne med kloroform, så med metanol og så i ca ½ time med 50% metanol i vann. Gå deretter tilbake til kloroform igjen via metanol. Deretter pumpes n-hexan tilsatt. 10% eddiksyre og 2% dimetoksypropan i ca 20 min. med gjennomstrømningshastighet 2 ml/min. Da får en en meget aktiv kolonne som eventuelt kan brukes til andre formål.

Før renseprosedyren for PAH må kolonnen igjen deaktiveres. Det gjøres ved først å pumpe kloroform gjennom systemet og deretter metanol med ca 5% vann i ca 5 min ved 2 ml/min. Så pumpes kloroform gjennom før en skifter til cyklohexan som er mettet med vann. Husk at ved skifting av løsningsmiddel må alltid det nye være løselig i det forutgående.

6.2.5 Gasskromatografisk analyse

Betingelser gjeldende for Hewlett Packard 5880 A gasskromatograf:

Injektortemperatur	: 300°C
Detektortemperatur	: 300°C
Temperaturprogrammering	: 40-100°C med 30°C/min. 100-300°C med 8°C/min.
Bæregass, helium	: ~ 6 ml/min. (1,4 bar)

Hydrogen	: \approx 20-25 ml/min.
Luft	: \approx 400 ml/min.
Kolonnetemp. v/injeksjon	: 40°C
Kolonne	: SE-52, 30 m x 0.3 mm 0.1 μ m filmtykkelse
Injeksjonsvolum	: 0.5 μ l splittløs, 30 sek.
Integratorsystem	: HP 5880A GC-terminal

Splittløs injeksjon benyttes ("vent"-ventilen styres automatisk) og ovnstemperaturen økes raskt (30°C/min.) til 100°C (løsningsmideleffekt). Injeksjonen utføres etter det s.k. varmnålprinsippet. Sprøyten fylles til 0,5 μ l merket og hele nålen er da fylt. Denne væsken trekkes opp i sprøyten slik at en luftstolpe blir synlig nederst i sprøyten. Ved injeksjon får nålen stå i injektoren 3-5 sek. (blir ordentlig varm) før injeksjonen foretas.

Standardblandingen bør kjøres hver dag hvor prøver skal kjøres. Dette er en god kontroll av kolonnen og andre kromatografiske forhold, samtidig som "run time" og kalibreringstabellen kan korrigeres daglig. Hvis standardkjøringen viser store (større enn normalt) avvikelser i konsentrasjonene bør recalibrering utføres. Minst 3 standardkjøringer må da gjøres for å få et gjennomsnitt.

6.2.6 Identifikasjon/kvantifisering

For 5880 A gasskromatograf skjer kvantifisering automatisk etter at prøven er ferdigkjørt. Husk derfor alltid å programmere inn korrekt mengde indre standard både når prøve og standardblanding skal kjøres.

For manuell kvantifisering utfra areal eller høyde, er fremgangsmåten som beskrevet under punkt 5.2.

Identifikasjon skjer utfra retensjonstidene fra standardkjøringen. Bruk standardkromatogrammet til identifikasjon av samme dags prøvechromatogrammer.

PUR-PRØVETAKER
INSTRUKS FOR SKIFTING AV FILTER OG PROPPER.

AV J.H.WASSENG

START

1. Sett inn propp nr. 2. Bruk engangshansker
2. Sett inn propp nr. 1. Bruk engangshansker
NB: Påse at proppene ligger glatt mot glasset.
3. Sett inn silikonpakning
4. Sett inn backing
5. Sett inn filter
6. Sett inn teflonpakning (hvit)
7. Sett på flens, skru til de 6 festeskruene
8. Start pumpen
9. Still inn riktig flow ved hjelp av falskluftkranen.
10. Noter dato, kl.slett, flow og undertrykk.

} bruk pinsett

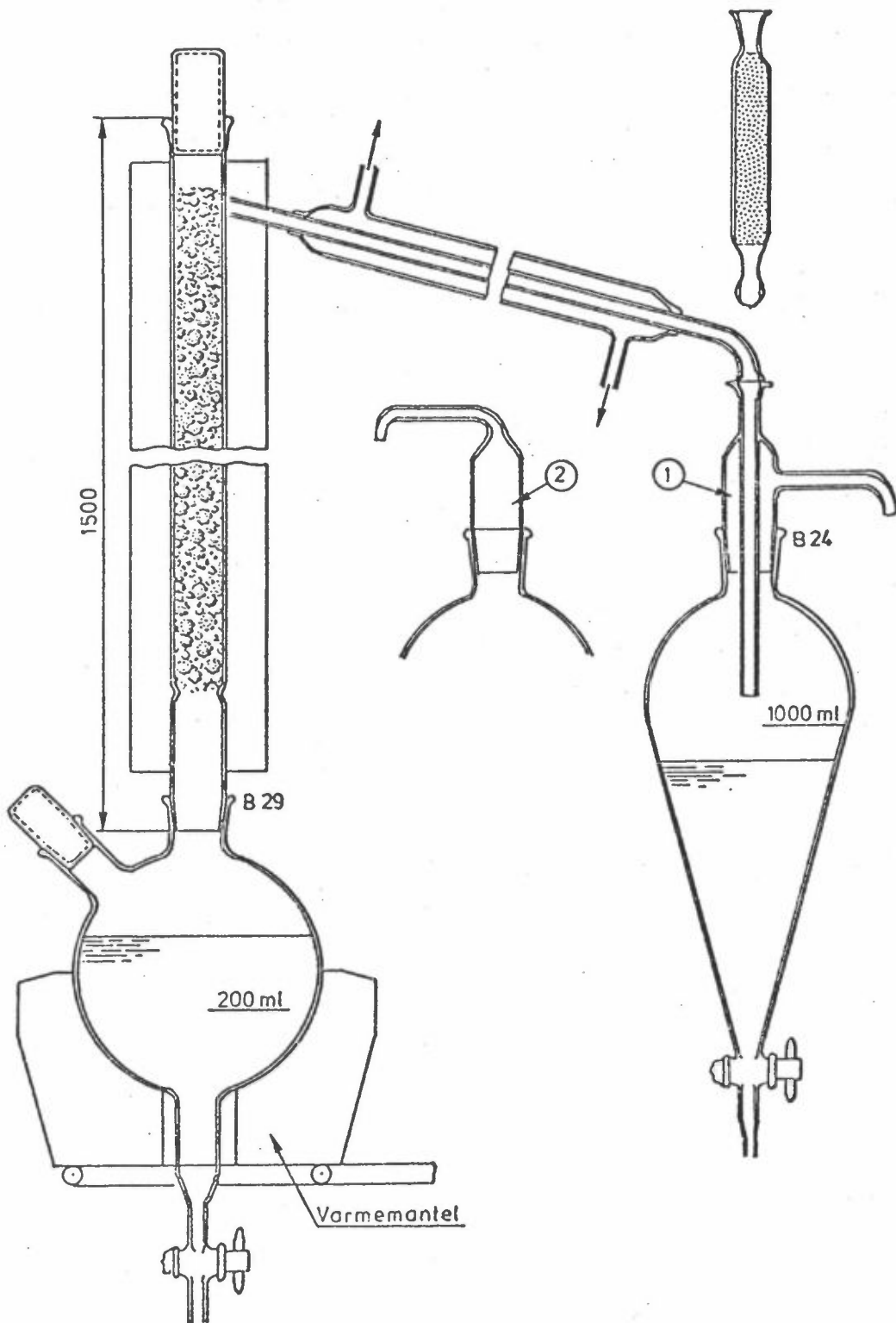
STOPP

1. Noter dato, kl.slett, flow og undertrykk
2. Stopp pumpen
3. Skru av festeskruene (6 stk) og fjern flensen.
4. Løft av teflonpakning
5. Løft av filter
6. Løft av backing, bruk pinsett
7. Løft av silikonpakning
8. Fjern propp nr. 1. Bruk engangshansker. Pakk proppen inn i folie og merk den før neste propp tas ut.
9. Fjern propp nr. 2. Bruk engangshansker. Pakk proppen inn i folie og merk den.

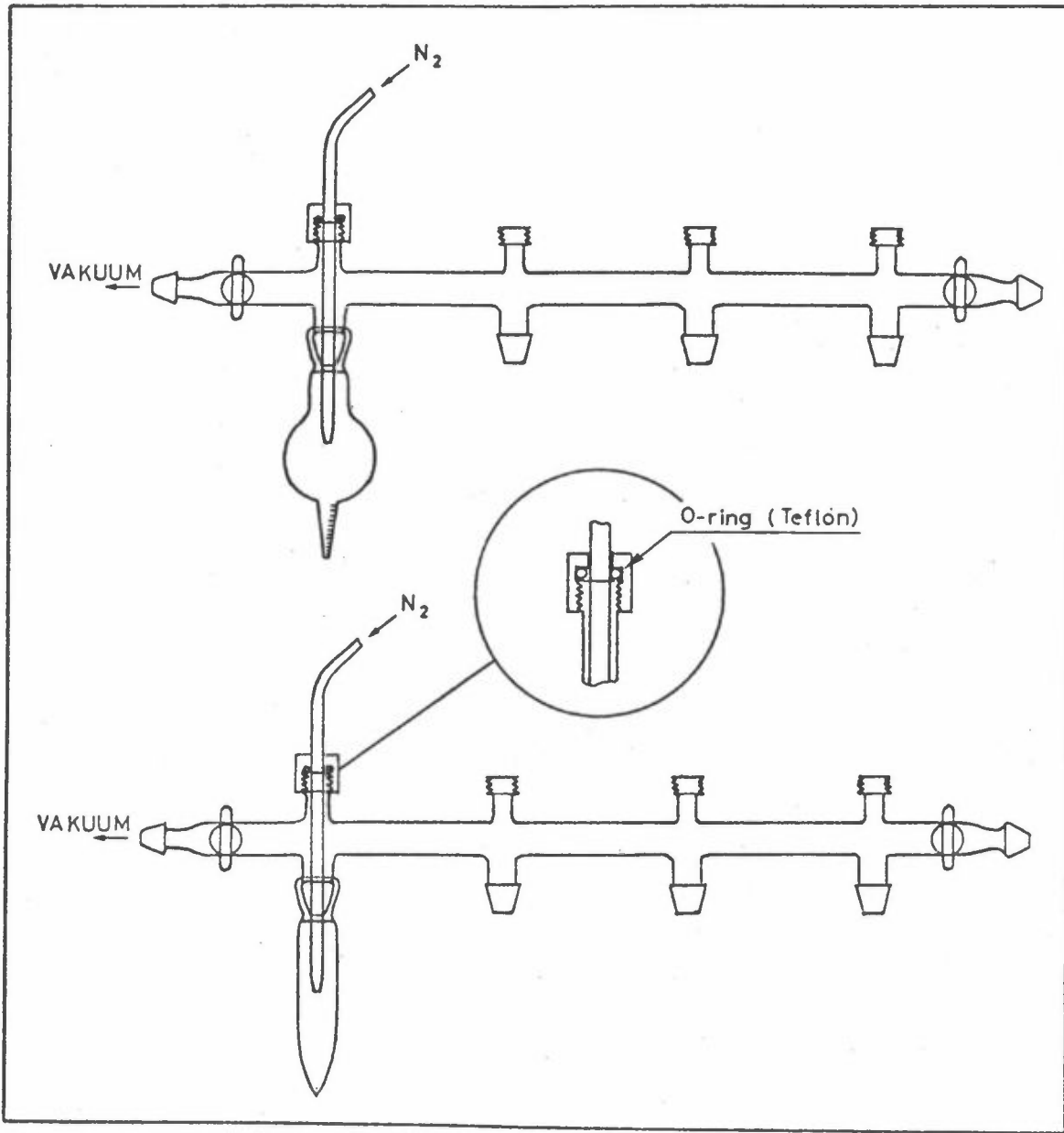
} bruk pinsett

Brett filterts eksponerte side mot hverandre og legg det i medfølgende konvolutt.

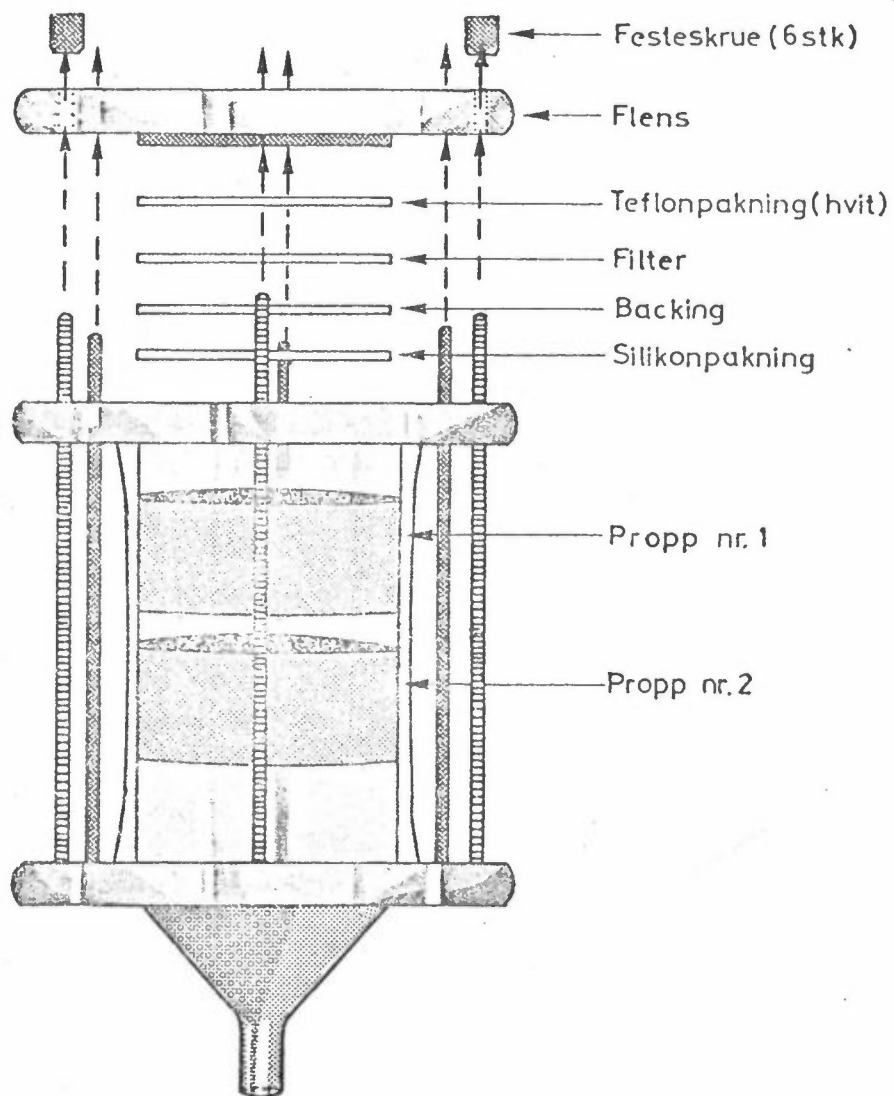
HUSK: ALL BEHANDLING AV PROPPER UTFØRES MED ENGANGSHANSKER.
EKSPONERTE PROPPER OG FILTER MA OPPBEVARES SÅ KALDT
SOM MULIG STRAKS ETTER PRØVETAKINGENS SLUTT.



Figur 1: Apparat for destillasjon av løsningsmidler.
1 og 2 viser detaljer for utelukkelse av støv ved
oppsamling av rensede løsningsmidler i skilletrakt.



Figur 2: Manifold for inndamping av ekstrakt under nitrogenstrøm.



Figur 3: PUR-prøvetaker

