

NILU
Teknisk Notat nr 11/77
Referanse: IO 02474
Dato: November 1977

METODER FOR MANUELL BESTEMMELSE AV
NITROGENDIOKSYD (NO₂)
EN LITTERATUROVERSIKT

Jan Erik Hanssen

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

METODER FOR MANUELL BESTEMMELSE AV
NITROGENDIOKSYD (NO₂)
EN LITTERATUROVERSIKT

1 INNLEDNING

Av de gassformige forurensningskomponenter er nitrogendioksyd en av de det er gjort flest målinger av, men hvor det hersker størst tvil om riktigheten av de data som foreligger. Dette gjelder ikke bare målinger av lave konsentrasjoner i såkalte bakgrunnsområder, men helt generelt. Det problem som fortsatt står igjen, er å få en bedre metode for 24-timers prøver som skal analyseres i et sentralt laboratorium minst 2-3 døgn etter prøvetaking.

2 TIDLIGERE UNDERSØKELSER

Den eldste brukbare metode for NO₂ ble lansert av Saltzman (1) i 1954. Den har siden vært i bruk i forskjellige varianter, og er antakelig fortsatt den mest brukte.

Metoden baserer seg på en såkalt Griess-type reaksjon hvor NO₂⁻ reagerer med sulfanilsyre og danner et diazonium salt som inngår i en såkalt koblingsreaksjon med N-(1-naftyl)-etylen-diamin dihydroklorid under dannelse av et intens rødfarget azofargestoff.

Denne reaksjonstypen inngår i nesten samtlige publiserte metoder, mens sammensetningen av absorpsjonsløsningen varierer.

Den prinsipielle forskjell mellom Saltzmans metode og de fleste metoder som senere er foreslått, er at Saltzman lar NO₂ absorberes i en eddiksur oppløsning av de ovenfor nevnte reagenser slik at fargedannelsen skjer under prøvetakingen. Dette er grunnen til at man ikke har funnet denne brukbar for 24-timers prøvetaking

siden fargen blekes etterhvert, spesielt ved høye konsentrasjoner av SO_2 . På en annen side vil dette at fargen dannes direkte i absorpsjonsløsningen være en fordel for metodens følsomhet siden prøven ikke trenger å fortynnes ved tilsetning av reagenser. Prinsippet er derfor benyttet i "halv-kontinuerlige" måleinstrumenter der oppsamlingen kan skje over en kortere tidsperiode med automatisk registrering.

Forskjellige varianter av diazotering- og koblingsreagenser er brukt, likeledes forskjellige syrer (eddiksyre, fosforsyre og vinsyre).

NILUs Imcometer (Bran & Lübbe) virker etter dette prinsipp med bruk av et noe modifisert Saltzman-reagens (sulfanilamid istedetfor sulfanilsyre og med fosforsyre).

Det bør samtidig nevnes at Saltzmans metode av mange også benyttes som 24-timers metode på tross av at den anbefales for en prøvetakingstid under 1 time. Absorpsjonsløsningen må i så fall stå mørkt under prøvetakingen, og analysen må skje umiddelbart. Metoden har vært brukt ved Kontrollaboratoriet for Tilsynsutvalget for luftforurensningene i Nedre Telemark, og ble brukt ved siden av en kontinuerlig variant av Frankrike under WMOs workshop i desember 1974.

Et spesielt problem i forbindelse med Saltzmans metode er diskusjonen om den påståtte ustøkiometriske omdannelsen av NO_2 til NO_2^- (nitritt), altså at ikke et mol NO_2 absorbert gir et mol NO_2^- . Saltzman selv oppgir faktoren til å være 0.72 (the Saltzman factor), mens andre senere har foreslått alt fra 0.5 til 1.0. Denne faktoren er nylig diskutert i publikasjoner skrevet av Hartkamp og Nitz (2) og Huygen og Lanting (3) med etterfølgende kommentar av Kothny (4).

Da ønsket om en 24-timers prøvetakingsperiode og samtidig prøvetaking i områder fjernt fra laboratoriet gjorde seg gjeldende, ble alternativer til Saltzmans metode forsøkt. Den mest brukte inntil nå er Jacobs og Hochheisers metode (5). Denne baserer seg på absorpsjon i 0.1 N natriumhydroksyd med etterfølgende spektrofotometrisk bestemmelse av det dannede nitritt med diazotering og kobling, i dette tilfelle med sulfanilamid i ortofosforsyre og N-(1-naftyl)-etylen diamin dihydroklorid.

Jacobs og Hochheiser angir at oppsamlingseffektiviteten er over 90% med en luftgjennomgang på 1.3 l/min og med glassinter-bobler. Butanol ble brukt som skumdanner og det ble tilsatt hydrogenperoksyd før reagenstilsetningen for å hindre interferens fra SO₂.

Denne metode ble brukt i flere år i National Air Surveillance Network (NASN) i USA, men etterhvert ble man oppmerksom på at oppsamlingseffektiviteten var meget dårligere enn tidligere antatt. Allerede i 1967 hadde Morgan et al. (6) funnet at denne var ca. 50% avhengig av glassinterporøsitet og sinterets dybde i absorpsjonsløsningen.

Dette ledet til en revurdering av Jacobs og Hochheisers metode. Dette ble gjort av Purdue et al. (7) som konkluderte med en absorpsjonseffektivitet på 35%. Dette førte til at EPA i Federal Register (8) anbefalte denne metoden brukt med en faktor 0.35. Videre undersøkelser ved EPA (9) viste at oppsamlingseffektiviteten var varierende for forskjellige konsentrasjoner av NO₂ og at metoden hadde en positiv interferens fra NO. Dette førte til at EPA (10) fastslo at referansemetoden ikke var til å stole på, og presenterte tre forslag til metoder som skulle brukes som erstatning inntil videre.

I mellomtiden ble det gjort mange forsøk på å forbedre absorpsjonseffektiviteten ved tilsetning av forskjellige reagenser til den alkaliske absorpsjonsløsningen anbefalt av Jacobs og Hochheiser. Christie et al. (11) tilsatte natrium arsenitt og

sulfanilsyre og fant en effektivitet på 95%. Nash (12) brukte guajacol (2-metoksyfenol) og fant 99% effektivitet ved bruk av små mengder tilsetning og en enkel bobler med 0.6 l/min i luftgjennomstrømning.

Guajacol ble tilsatt fordi NO_2 er en god elektron-akseptor og fenolationet gir fra seg sitt elektron slik at NO_2^- (nitritt) dannes.

Av samme grunn forsøkte Huygen og Steerman (13) tilsetning av en rekke forbindelser med reaktive hydrogen-atomer i molekylet, og endte med å anbefale R-salt (2-naftyl-3.6-disulfonsyre-Na-salt) og trietanolamin som ga en absorpsjonseffektivitet på 95% med glassinter bobler.

Videre viste Levaggi (14) at trietanolamin i vann var et effektivt absorpsjonsmiddel for NO_2 både i løsning impregnert på et fast stoff.

Alle disse erfaringer ble det tatt hensyn til når EPA satte igang arbeidet med å komme fram til en ny 24-timers metode basert på et boblesystem.

En av de metodene som ble testet både i laboratoriet og i felt var den såkalte Natrium arsenitt-metoden (15, 16, 17). Denne baserte seg på omtrent samme absorpsjonsløsning og analyse som metoden lansert av Christie (11). Det ble konkludert med at NO hadde en viss positiv interferens, at oppsamlede prøver var stabile i minst 6 uker og at oppsamlingseffektiviteten var 82%. Prøvene ble oppsamlet i polypropylene rør gjennom et glassrør med utdratt spiss (0.2 - 0.8 mm indre diameter) og med en luftgjennomgang på ca. 0.2 l/min. (se figur 1).

En del resultater av sammenlikninger mellom arsenittmetoden, Jacobs og Hochheisers metode og kontinuerlig måling med chemiluminescence er presentert i tabell 1 (tabellen er hentet fra "Photochemical Oxidants in the Ambient Air of the United States", EPA-600/3-76-0.17, februar 1976 av B. Dimitriades).

Instrumentene har stått noe forskjellig plassert bortsett fra i de 5 understrekede byer. Tabell 2 viser ligningen for regresjonslinjene og korrelasjonskoeffisientene for de forskjellige sammenlikninger.

Tabellene viser at Jacobs og Hochheisers metode alltid bortsett fra et tilfelle gir høyere verdier enn de andre, 2-3 ganger høyere. Kjemioluminenscens-metoden gir gjennomgående lavere verdier enn arsenitt-metoden. Ved vurdering av data som er kommet fram ved bruk av Jacobs og Hochheisers metode, skal man huske på at de er på forhånd korrigerert med en faktor på 0.35, det vil si det opprinnelige resultat ved analysen er dividert med 0.35 for å kompensere for den påståtte absorpsjonseffektiviteten på 35%.

Tabell 1: Konsentrasjonen av nitrogendioksyd i forskjellige byer i USA i 1972 målt med forskjellige metoder (aritmetisk middelverdi for måleperioden).

City	NO ₂ concentration, µg/m ³		
	Jacobs-Hochheiser	Arsenite	Chemiluminescence
Los Angeles, Cal.	252	182	118
Chicago, Ill. ^a	238	117	121
Salt Lake City, Utah	159	62	114
Denver, Colo. ^a	106	42	110
New York-New Jersey	182	100	65
Baltimore, Md.	159	96	64
Washington, D.C. ^a	146	88	64
San Jose, Cal. ^a	193	85	84
Louisville, Ky.	184	87	68
Springfield, Mass.	125	82	73
Phoenix, Ariz.	159	80	69
Atlanta, Ga.	183	80	62
Detroit, Mich.	180	80	60
St. Louis, Mo. ^a	123	79	58
Pittsburgh, Pa.	177	78	64
Dallas, Texas	145	76	47
Columbus, Ohio	149	68	52
Memphis, Tenn.	148	64	31
Houston, Texas	137	64	66
San Diego, Cal.	136	63	76
Dayton, Ohio	158	64	53
Indianapolis, Ind.	107	61	56
Omaha, Neb.	113	60	30
Lancaster, Pa.	132	60	36
Grand Rapids, Mich.	127	59	44
Richmond, Va.	171	58	37
Canton, Ohio	126	57	53
Miami, Fla.	120	55	53
Tampa, Fla.	156	56	52
Toledo, Ohio	139	54	38
Reading, Pa.	158	52	60
Rochester, N. Y.	98	48	26
Seattle, Wash.	134	47	51
Providence, R. I.	98	45	--
Philadelphia, Pa.	197	83	84
Corpus Christi, Texas	85	43	43
Cincinnati, Ohio	156	73	61
Buffalo, N. Y.	76	32	49
Dubuque, Iowa	70	30	23
Worcester, Mass.	120	71	--
Chattanooga, Tenn.	125	53	38
Boston, Mass.	132	74	--
Milwaukee, Wis.	124	76	--
Johnstown, Pa.	--	25	64

Tabell 2: Regresjonslinjer og korrelasjonskoeffisienter (r) for sammenligninger av tre NO₂-metoder. USA 1972.

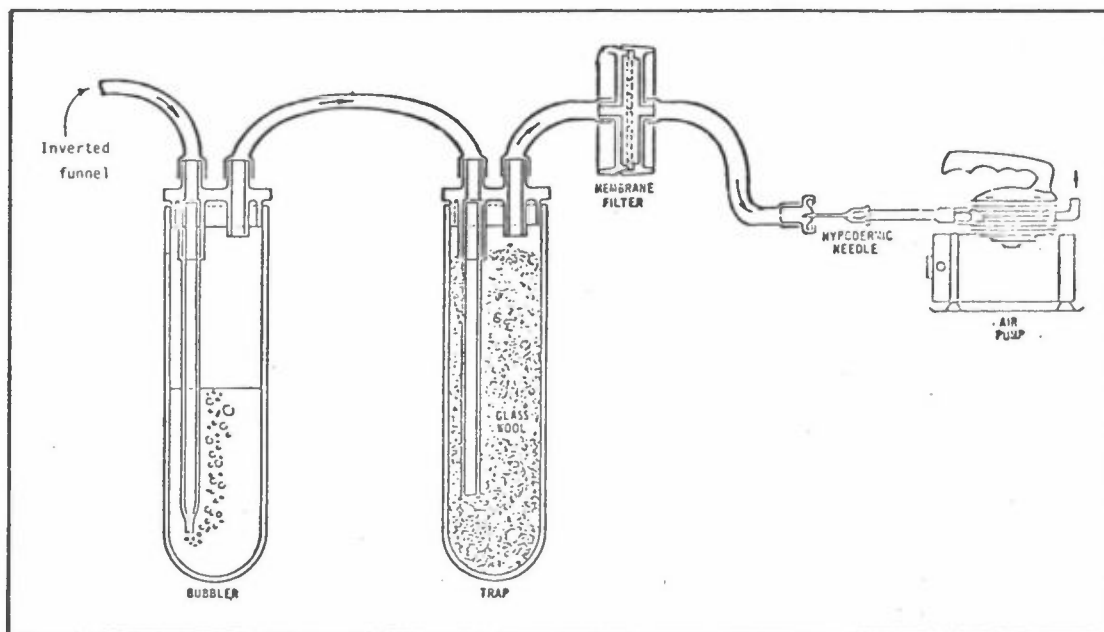
Jacobs - Hochheiser (x) Arsenitt (y)	Jacobs - Hochheiser (x) Kjemiluminescens (y)	Arsenitt (x) Kjemiluminescens (y)
$y = 0.54x - 8.2$ $r = 0.81$	$y = 0.38x + 4.9$ $r = 0.61$	$y = 0.64x + 30.4$ $r = 0.58$

Av denne grunn kan det altså ofte hende at metoden gir for høye verdier selv om absorpsjonseffektiviteten er forholdsvis dårlig, nemlig hvis den virkelige effektivitet er større enn 35%.

3 TGS-ANSA-METODEN

En annen metode som EPA har testet er TGS-ANSA-metoden (15, 18, 19). Denne metode baserer seg på erfaringer gjort av Levaggi et al. (14), Nash (12) og Huygen og Steerman (13) og absorpsjonsløsningen består av trietanolamin, guajacol og natrium metabisulfitt (natriumpyrosulfat). Det siste reagens ble tilsatt for å øke stabiliteten av absorpsjonsløsningen. Videre er koblingsreagenset N-(1-naphtyl) etylendiamin dihydroklorid (NEDA) erstattet med 8-anilino-1-naftalensulfonsyre (ANSA), dette på grunn av at sulfitt bleket NEDA-fargestoffet og fordi naftylaminer er mistenkt for å være carsinogene.

Mulik et al. (18) konkluderer med at TGS-ANSA-metoden passer meget godt for absorpsjon av NO₂ med senere analyse av nitritt i laboratoriet. Ved bruk av testatmosfærer fra "permeation-tubes" finner de en oppsamlingseffektivitet på 93% med en luftgjennomgang på 0.2 l/min, ingen tilsynelatende interferens, god stabilitet både før og etter absorpsjonen av NO₂, og de bruker billige boblere med utdratt spiss. (Se figur 1).



Figur 1: Prøvetakingssystem for TGS- og Natriumarsenitt-metoden (EPA).

4 SAMMENLIKNINGSMÅLINGER

Etter at alle de foreslåtte metoder for en ny referansem metode i USA var utprøvd i laboratoriet, ble det gjort felt-sammenlikninger ved EPA. Fire metoder: natriumarsenitt-metoden, TGS-ANSA-metoden, chemiluminescence-metoden og den kontinuerlige kolorimetrisk varianten av Saltzmans metode ble brukt ved siden av hverandre ved målinger i uteluft. I tillegg ble det også i endel tilfelle tilsatt kjente mengder NO_2 for å få målinger i et større konsentrasjonsområde. For de kontinuerlige metodene ble det laget døgn-midler og disse ble sammenliknet med resultatene fra de manuelle 24-timers metodene.

Resultatet av disse målingene er beskrevet i (15). Et sitat fra Abstract i denne rapport gjengis her: "The most important conclusion drawn from the study was that the four NO_2 methods, when used by skilled technicians under carefully controlled conditions, are capable of producing data that are in remarkably good agreement".

5 NY REFERANSEMETODE

I 1976 ble endelig avgjørelsen tatt om en erstatning for den referansemetoden som ble trukket tilbake (20). EPA valgte den kontinuerlige kjemiluminescens-metoden, blant annet med den begrunnelse at korttids målinger av NO_2 ville være nyttige f.eks. i forbindelse med måling av oksydanter og hvis en for fremtiden ville fastsette en korttidsnorm for NO_2 . (USA har idag bare norm for årsmiddelverdi). Den endelige versjon av beskrivelsen av måleprinsippet og kalibreringsprosedyren er beskrevet i (21). Samtidig blir det understreket at det vil bli gjort ytterligere undersøkelser av Arsenitt- og TGS-metoden med sikte på å gi disse status som "equivalent methods".

6 ABSORPSJONS AV NO_2 PÅ IMPREGNERT MATERIALE

Alle metoder som er diskutert ovenfor baserer seg på absorpsjon av NO_2 i en absorpsjonsløsning. En annen måte å absorbere NO_2 på som vil kunne gi mulighet for måling av lavere NO_2 -konsentrasjoner er bruk av impregnerte filter eller annet fast materiale. Grunnen til at dette er en metode for lave konsentrasjoner er at det vil være mulig å få samme mengde NO_2 i et mindre væskevolum enn ved tilsvarende absorpsjon i oppløsning; selve analysemetoden vil være den samme. Levaggi (14) prøvde dette ved å bruke en kolonne av "molecular sieve" impregnert med trietanolamin, men muligheten for utvasking i et lite volum, f. eks. ved å benytte oppløsninger av de reagenser som framkaller fargen ble ikke utnyttet. Det absorberte NO_2 ble derimot vasket ut i et volum vann tilsvarende det som ble benyttet for absorpsjon i løsning, og de nødvendige reagenser ble deretter tilsatt.

Ved "The 11. International Colloquium on Atmospheric Pollution", i Paris, mai 1974 (22), ble det lagt fram et arbeid basert på Levaggis bruk av trietanolamin som impregneringsmiddel. Det ble

brukt to tykke filtre i serie impregnert med trietanolamin, glycerol og aceton. Filterne som ble brukt var stive cellulose filtre, såkalte "support pads", av Millipore fabrikat. Etter prøvetakingen ble filterne ekstrahert med en blanding av sulfanilsyre og naftyl-etylendiamin slik at fargen direkte ble framkalt under ekstraksjonen. Volumet for ekstraksjonen var også her såpass stort (75-100 ml) at metodens mulige følsomhet ikke helt ble utnyttet.

Absorpsjonseffektiviteten ble med denne metoden funnet til å være 95-100% med en luftgjennomstrømning på ca. 0.5 l/min (30 l/h).

Også det franske arbeidet diskuterer overgangen NO_2 til NO_2^- (Saltzman faktor) og kommer fram til at faktoren er avhengig av totalt $\mu\text{g NO}_2$ på filteret. Det konkluderes med at under 27.5 $\mu\text{g NO}_2$ er faktoren 1, altså fullstendig overgang NO_2 til NO_2^- , og at over 35.5 $\mu\text{g NO}_2$ er faktoren 0.84. Dette er et noe spesielt resultat, men har ennå ikke vært kommentert i litteraturen. Denne metode ble også sendt inn av Frankrike, med grundig bakgrunnsinformasjon, som forslag til ISO/TC 146/WG3 i 1975 (23).

7 KONKLUSJON

Litteraturundersøkelser viser at det fortsatt er diskusjon om manuelle bestemmelser av nitrogendioksyd etter absorpsjon i forskjellige oppløsninger.

Foruten problemet med en ikke-støkiometrisk overgang fra NO_2 til NO_2^- , er det klart at NO_2 er meget vanskeligere å absorbere enn f.eks. SO_2 .

Forat de metoder som er nevnt skal være følsomme nok for lave NO_2 -konsentrasjoner, er det viktig å kunne bruke en større luftgjennomgang enn de fleste har undersøkt og absorpsjonseffektivitetens avhengighet av denne er en kritisk faktor.

Bruk av enkle typer boblere, i motsetning til glass-sinter er å foretrekke, men dette influerer også på absorpsjonseffektiviteten.

Bruken av impregnerte filtre virker lovende, men også her er absorpsjonseffektiviteten problemet, samtidig med usikkerheten om overgangen fra NO_2 til NO_2^- .

REFERANSEN

- (1) Saltzman, B.E. Colorimetric Micro Determination of Nitrogen Dioxide in the Atmosphere.
Anal.Chem. 26, 1949-1955 (1954).
- (2) Hartkamp, H., Nitz, G. Beiträge zum Problem des "Saltzman"-Faktor bei der Messung von Stickstoffdioxid- Immissionen.
Staub, 34, 439- 442 (1974).
- (3) Huygen, C., Lanting, R.W. On the Saltzman Factor
Atm. Envir. 9, 1027-1029 (1975).
- (4) Kothny, E.L. On the Saltzman Factor. Discussion.
Atm. Envir., 10, 169 (1976).
- (5) Jacobs, M.B., Hochheiser, S. Continous Sampling and Ultramicro-determination of Nitrogen Dioxide in Air.
Anal. Chem. 30, 426-428 (1958).
- (6) Morgan, G.B., Golder, C., Tabor, E.C. New and Improved Procedures for Gas Sampling and Analysis in the National Air Sampling Network.
J.Air Poll. Contr. Ass., 17, 300-304 (1967).
- (7) Purdue, L.J. et.al Reinvestigation of the Jacobs-Hochheiser Procedure for Determining Nitrogen Dioxide in Ambient Air.
Envir. Sci. Techn., 6, 152-154 (1972).
- (8) *Federal Register*, 36, 8200-8201, (1971).
- (9) Hauser, T.R., Shy, C.M. NO_x - measurement.
Envir. Sci. Techn., 6, 890-894 (1972).
- (10) *Federal Register*, 38, 15174-15180, (1973).
- (11) Christie, A.A., Lidzey, R.G., Radford, D.W.F. Field Methods for the Determination of Nitrogen Dioxide in Air.
Analyst , 95, 519-524 (1970).

- (12) Nash, T. An Efficient Absorbing Reagent for Nitrogen Dioxide. *Atm. Envir.*, 4, 661-665 (1970).
- (13) Huygen, C., Steerman, P.H. The Determination of Nitrogen Dioxide in Air after Absorption in a Modified Alkaline Solution. *Atm. Envir.*, 5, 887-889 (1971).
- (14) Levaggi, D.A., Siu, W., Feldstein, J. A New Method for Measuring Average 24-hour Nitrogen Dioxide Concentrations in the Atmosphere. *J. Air Poll. Contr. Ass.*, 23, 30-33 (1973).
- (15) Purdue, L.J., Akland, G.G., Tabor, E.C. Comparison of Methods for Determination of Nitrogen Dioxide in Ambient Air. Research Triangle Park, N.C., EPA, 1975 (EPA-650/4-74-023).
- (16) Beard, M.E., Margeson, J.H. An Evaluation of the Arsenite Procedure for the Determination of Nitrogen Dioxide in Ambient Air. Research Triangle Park, N.C., EPA 1974. (EPA-650/4-74-048).
- (17) Margeson, J.H., Bard, M.E., Sugges, J.C. Evaluation of the Sodium Arsenite Method for Measurement of NO₂ in Ambient Air. *J. Air Poll. Contr. Ass.*, 27, 553-556. (1977).
- (18) Mulik, J. et. al. Development and Optimization of Twenty-Four Hour Manual Methods for the Collection and Colorimetric Analysis of Atmospheric NO₂. *Intern. J. Env. Anal. Chem.*, 3, 333-348, (1974).
- (19) Fuerst, R.G., Margeson, J.H. An Evaluation of the TGS-ANSA Procedure for the Determination of Nitrogen Dioxide in Ambient Air. Research Triangle Park, N.C., EPA, 1974. (EPA-650/4-74-047).
- (20) *Federal Register*, 41, 11258-11265 (1974).
- (21) *Federal Register*, 41, 52686-52695. (1976).

- (22) Alary, J. et al Sur une nouvelle methode de dosage du dioxyde d'azote present dans les atmospheres polluees, derivee de la methode de Griess-Saltzman. *Water, Air and Soil Poll.*, 3, 555-562, (1974).
- (23) ISO Pollution Atmospherique Teneur de l'air Atmospherique en Dioxyde d'azote Methode de dosage par captation sur filtre impregne de Triethanolamine. Working Draft ISO/TC 146/WG3 65F.

Instrumentene har stått noe forskjellig plassert bortsett fra i de 5 understrekede byer. Tabell 2 viser ligningen for regresjonslinjene og korrelasjonskoeffisientene for de forskjellige sammenlikninger.

Tabellene viser at Jacobs og Hochheisers metode alltid bortsett fra et tilfelle gir høyere verdier enn de andre, 2-3 ganger høyere. Kjemiluminenscens-metoden gir gjennomgående lavere verdier enn arsenitt-metoden. Ved vurdering av data som er kommet fram ved bruk av Jacobs og Hochheisers metode, skal man huske på at de er på forhånd korrigert med en faktor på 0.35, det vil si det opprinnelige resultat ved analysen er dividert med 0.35 for å kompensere for den påståtte absorpsjonseffektiviteten på 35%.

Tabell 1: Konsentrasjonen av nitrogendioksyd i forskjellige byer i USA i 1972 målt med forskjellige metoder (aritmetisk middelværdi for måleperioden).

City	NO ₂ concentration, µg/m ³		
	Jacobs-Hochheiser	Arsenite	Chemiluminescence
Los Angeles, Cal.	252	182	118
Chicago, Ill. ^a	238	117	121
Salt Lake City, Utah	159	62	114
Denver, Colo. ^a	106	42	110
New York-New Jersey	182	100	65
Baltimore, Md.	159	96	64
Washington, D.C. ^a	146	88	64
San Jose, Cal. ^a	193	85	84
Louisville, Ky.	184	87	68
Springfield, Mass.	125	82	73
Phoenix, Ariz.	159	80	69
Atlanta, Ga.	183	80	62
Detroit, Mich.	180	80	60
St. Louis, Mo. ^a	123	79	58
Pittsburgh, Pa.	177	78	64
Dallas, Texas	145	76	47
Columbus, Ohio	149	68	52
Memphis, Tenn.	148	64	31
Houston, Texas	137	64	66
San Diego, Cal.	136	63	76
Dayton, Ohio	158	64	53
Indianapolis, Ind.	107	61	56
Omaha, Neb.	113	60	30
Lancaster, Pa.	132	60	36
Grand Rapids, Mich.	127	59	44
Richmond, Va.	171	58	37
Canton, Ohio	126	57	53
Miami, Fla.	120	55	53
Tampa, Fla.	156	56	52
Toledo, Ohio	139	54	38
Reading, Pa.	158	52	60
Rochester, N. Y.	98	48	26
Seattle, Wash.	134	47	51
Providence, R. I.	98	45	--
Philadelphia, Pa.	197	83	84
Corpus Christi, Texas	85	43	43
Cincinnati, Ohio	156	73	61
Buffalo, N. Y.	76	32	49
Dubuque, Iowa	70	30	23
Worcester, Mass.	120	71	--
Chattanooga, Tenn.	125	53	38
Boston, Mass.	132	74	--
Milwaukee, Wis.	124	76	--
Johnstown, Pa.	--	25	64

^aCommon site for all instruments.

Tabell 2: Regresjonslinjer og korrelasjonskoeffisienter (r) for sammenligninger av tre NO₂-metoder. USA 1972.

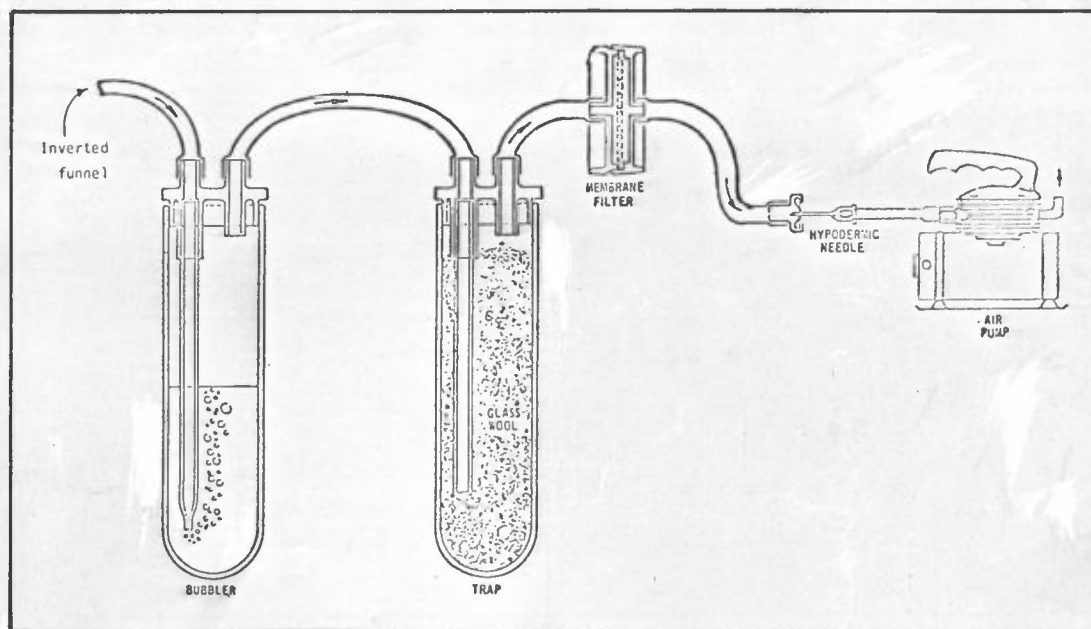
Jacobs - Hochheiser (x) Arsenitt (y)	Jacobs - Hochheiser (x) Kjemiluminescens (y)	Arsenitt (x) Kjemiluminescens (y)
$y = 0.54x - 8.2$ $r = 0.81$	$y = 0.38x + 4.9$ $r = 0.61$	$y = 0.64x + 30.4$ $r = 0.58$

Av denne grunn kan det altså ofte hende at metoden gir for høye verdier selv om absorpsjonseffektiviteten er forholdsvis dårlig, nemlig hvis den virkelige effektivitet er større enn 35%.

3 TGS-ANSA-METODEN

En annen metode som EPA har testet er TGS-ANSA-metoden (15, 18, 19). Denne metode baserer seg på erfaringer gjort av Levaggi et al. (14), Nash (12) og Huygen og Steerman (13) og absorpsjonsløsningen består av trietanolamin, guajacol og natrium metabisulfitt (natriumpyrosulfat). Det siste reagens ble tilsatt for å øke stabiliteten av absorpsjonsløsningen. Videre er koblingsreagenset N-(1-naphtyl) etylendiamin dihydroklorid (NEDA) erstattet med 8-anilino-1-naftalensulfonsyre (ANSA), dette på grunn av at sulfitt bleket NEDA-fargestoffet og fordi naftylaminer er mistenkt for å være carsinogene.

Mulik et al. (18) konkluderer med at TGS-ANSA-metoden passer meget godt for absorpsjon av NO₂ med senere analyse av nitritt i laboratoriet. Ved bruk av testatmosfærer fra "permeation-tubes" finner de en oppsamlingseffektivitet på 93% med en luftgjennomgang på 0.2 l/min, ingen tilsynelatende interferens, god stabilitet både før og etter absorpsjonen av NO₂, og de bruker billige boblere med utdratt spiss. (Se figur 1).



Figur 1: Prøvetakingssystem for TGS- og Natriumarsenitt-metoden (EPA).

4 SAMMENLIKNINGSMÅLINGER

Etter at alle de foreslåtte metoder for en ny referansemetode i USA var utprøvd i laboratoriet, ble det gjort felt-sammenlikninger ved EPA. Fire metoder: natriumarsenitt-metoden, TGS-ANSA-metoden, chemiluminescence-metoden og den kontinuerlige kolorimetrisk varianten av Saltzmanns metode ble brukt ved siden av hverandre ved målinger i uteluft. I tillegg ble det også i endel tilfelle tilsatt kjente mengder NO_2 for å få målinger i et større konsentrasjonsområde. For de kontinuerlige metodene ble det laget døgn-midler og disse ble sammenliknet med resultatene fra de manuelle 24-timers metodene.

Resultatet av disse målingene er beskrevet i (15). Et sitat fra Abstract i denne rapport gjengis her: "The most important conclusion drawn from the study was that the four NO_2 methods, when used by skilled technicians under carefully controlled conditions, are capable of producing data that are in remarkably good agreement".