

NILU

TEKNISK NOTAT NR 5 /78

REFERANSE: 02977

DATO: JUNI 1978

RAPPORT FRA INTERKALIBRERING
AV ANALYSE AV VINYLKLORID MELLOM
NORSK HYDRO OG NORSK INSTITUTT FOR
LUFTFORSKNING

AV

BENTE M. WATHNE

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

SAMMENDRAG

Det er utført en interkalibrering med standardprøver av vinylklorid (VCM) mellom Norsk Hydro (Hydro) og Norsk institutt for luftforskning (NILU). Når Hydro benytter sin analysemetode og sine karbonrør stemmer analyseresultatene godt overens med analyseresultatene fra NILU. NILUs karbonrør ser imidlertid ut til å være mindre egnet til bruk i Hydros metode som benytter varmedesorpsjon og "head-space"-teknikk. NILUs analysemetode som benytter desorpsjon med løsningsmiddel synes å egne seg like godt for begge typer karbonrør. Det er ikke funnet feil ved grunnlagsarbeidet for noen av metodene.

Prøvetakingen er ikke kontrollert i dette arbeidet.

RAPPORT FRA INTERKALIBRERING AV ANALYSE AV VINYLKLORID MELLOM NORSK HYDRO OG NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING

BAKGRUNN

I forbindelse med Bambleundersøkelsen ble det utført en interkalibrering (av prøvetaking og analyse av vinylklorid (VCM) mellom Norsk Hydro (Hydro) og Norsk institutt for luftforskning (NILU). Det var tildels store uoverenstemmelser i resultatene og flere usikkerhetsfaktorer var inne i bildet. På dette grunnlag ble det avtalt at interkalibreringsarbeidet skulle fortsette. I første omgang ble arbeidet konsentrert om standardprøver.

ANALYSEARBEID

Hvert laboratorium laget 10 karbonrør med standardprøver av VCM og 2 tomme karbonrør som blindprøver. Man beholdt 5 karbonrør og en blindprøve selv, mens 5 karbonrør og en blindprøve ble sendt til det andre laboratoriet.

Ved interkalibreringsarbeidet i forbindelse med Bambleprosjektet viste det seg at forskjeller i karbontyper og rør som benyttes ved Norsk Hydro og NILU ikke spilte noen rolle for resultatene med NILUs analysemetode. For Hydros analysemetode ble dette ikke kontrollert. Derfor ble det i tillegg til standardprøvene sendt 5 tomme karbonrør fra NILU hvor Hydro skulle sette på sin egen VCM-standard for å undersøke om forskjell i karbon- type og rør spilte noen rolle for resultatene ved bruk av deres analysemetode.

Dessuten sendte Hydro 10 av sine egne karbonrør til NILU hvor det ble satt på VCM-standard. Prøvene ble returnert til Hydro som analyserte dem etter sin egen metode.

I Hydros analysemetode benyttes varmedesorpsjon og "head-space"-teknikk. I NILUs analysemetode benyttes desorpsjon med løsningsmiddel (CS₂).

RESULTATER

Hydros del

Resultatene fra Hydros arbeid er beskrevet av J.A. Crowo i en rapport av 30.3.1978 (JAC:TO). For å sammenlikne resultatene beregnes en responsfaktor (RF) som er arealet av kromatogramtoppen dividert på beregnet mengde VCM i karbonrøret.

Tabell 1: VCM analyser med Hydros karbonrør og Hydros analysemetode.

Karbonrør-type	VCM std.	Påsatt av	Påsatt mengde VCM (µg)	RF (mm ² /µg VCM)	\bar{RF} (mm ² /µg VCM)
Hydro	Hydro	Hydro	5.1	6.3	
"	"	"	5.1	6.3	
"	"	"	5.1	6.7	6.4
Hydro	Hydro	Hydro	10.7	7.5	
"	"	"	10.7	6.9	7.2
Hydro	NILU	NILU	2.6	6.9	
"	"	"	2.6	7.3	
"	"	"	2.6	6.5	
"	"	"	2.6	5.8	
"	"	"	2.6	7.3	6.8

Tabell 1 viser at det er overenstemmelse mellom RF-verdier for Hydros karbonrør påsatt Hydros og NILUs standard, og påsatt av henholdsvis Hydro og NILU. Midlere RF-verdi (\bar{RF}) er satt opp for hvert delforsøk. Beregnes mengde VCM påsatt av NILU

på Hydros karbonrør utfra midlere RF for deres standardprøver får Hydro følgende resultat.

Tabell 2: VCM-analyse av NILUs standardprøver på Hydros karbonrør.

Teoretisk VCM (μg)	Analyseresultat (μg VCM)
2.6	2.7
2.6	2.8
2.6	2.5
2.6	2.2
2.6	2.8

Gjennomsnittlig verdi ut fra analyseresultatet blir 2.6 μg VCM som tilsvarer teoretisk beregnet mengde på 2.6 μg VCM.

Tabell 3: VCM analyser med NILUs karbonrør og Hydros analysemetode.

Karbonrør-type	VCM std.	Påsett av VCM (μg)	Påsett mengde VCM (μg)	RF ($\text{mm}^2/\mu\text{g}$ VCM)	$\bar{\text{RF}}$ ($\text{mm}^2/\mu\text{g}$ VCM)
NILU	NILU	NILU	2.6	4.8	
"	"	"	2.6	4.0	
"	"	"	2.6	3.9	
"	"	"	2.6	3.9	
"	"	"	2.6	3.9	4.1
NILU	Hydro	Hydro	10.2	2.7	
"	"	"	10.2	2.6	
"	"	"	10.2	2.4	2.6

Disse forsøkene gir RF-verdier på et annet nivå enn i tabell 1. Dessuten er det dårlig samsvar mellom de to verdiene. Benyttes midlere RF-verdi (4.1) fra NILUs standarder til å beregne påsett mengde Hydrostandard får man en middelvei på 6.3 μg VCM som er ca 60% av teoretisk verdi.

Resultatene er satt opp i tabell 4.

Tabell 4: VCM analyse med NILU-rør og Hydros analysemetode.

Teoretisk VCM (μg)	Analyseresultat ($\mu\text{g VCM}$)
10.2	6.8
10.2	6.3
10.2	5.8

NILUs del

Ved første interkalibrering viste det seg at forskjell i kulltype og rør ikke spilte noen rolle for resultatene med NILUs analysemetode. Derfor ble det ikke laget standardprøver for spesielt å kontrollere dette punktet.

NILUs egne rør med påsatt NILU-standard ble analysert, og responsfaktoren kan regnes ut på samme måte som hos Hydro. NILU har benyttet høyden av kromatogramtoppen dividert på teoretisk beregnet mengde VCM i karbonrøret som responsfaktor. Resultatet er vist i tabell 5.

Tabell 5: VCM-analyse med NILU-rør og NILUs analysemetode.

Påsatt mengde VCM (μg)	RF ($\text{mm}/\mu\text{g VCM}$)
2.6	26
2.6	24
2.6	24
2.6	25
2.6	24

Midlere responsfaktor blir 25 $\text{mm}/\mu\text{gVCM}$.

Standardprøvene laget på Hydro ble analysert med samme metode som benyttet på NILUs standardprøver. Da disse prøvene ble analysert hadde vi imidlertid problemer med den nymonterte "back-flush"-ventilen på gasskromatografen. Da ventilen ble aktivert etter at VCM-toppen var eluert blåste flammen i detektoren ut, slik at den måtte tennes mellom hver prøveinjeksjon. Dette ga dårligere analyseforhold enn normalt. Resultatet er satt opp i tabell 6.

Tabell 6: VCM-analyse av Hydros standardprøver på Hydros karbonrør.

VCM (μg)	Analyseresultat (μgVCM)
10.2	10.2
10.2	10.3
10.2	11.0
10.2	11.5
10.2	10.5

Gjennomsnittlig verdi ut fra analyseresultatet blir 10.7 μgVCM som gir et avvik på +4.9% fra teoretisk beregnet mengde.

Etter en muntlig diskusjon av resultatene fra interkalibreringsarbeidet utførte Hydro forsøk med varmedesorpsjon av VCM fra den karbontype NILU benytter til VCM-analysen. Påsatt mengde VCM var 10.2 μg etter Hydros vanlige metode. Resultatene viste at likevekten mellom VCM adsorbent på karbonet og VCM i gassfase innstilte seg like raskt som når Hydros karbon ble benyttet. RF lå imidlertid lavere enn angitt for Hydros karbon-type i tabell 1. Resultatene er satt opp i tabell 7.

Tabell 7: Forsøk med varmedesorpsjonsmetode for NILUs kulltype.

Tid (timer)	RF (mm ² /μgVCM)
1.5	4.0
2.0	3.6
2.5	3.2
3.0	3.2
3.5	3.2
4.0	3.2
4.5	3.2
5.0	2.8
5.5	3.2
6.0	3.2
24.0	3.2
24.5	3.2

DISKUSJON AV RESULTATENE

Hydros del

Det viser seg at Hydros tilberedning av standardprøver og analysemetode gir riktige verdier når Hydros karbonrør benyttes. RF beregnet fra Hydros standardprøver er benyttet til å finne mengde VCM påsatt av NILU på Hydros karbonrør med helt korrekt resultat. Benyttes Hydros analysemetode på NILUs karbonrør gir det imidlertid et dårlig resultat. Nivåforskjellen i responsfaktor kan skyldes at NILUs karbonrør (mengde og type karbon) ikke egner seg så godt til bruk i Hydros analysemetode. Metoden er ikke optimalisert med hensyn på dette. Forskjellen i RF ved analyse av standardprøver med henholdsvis 2.6 og 10.2 μgVCM kan likevel ikke forklares (se tabell 2).

NILUs del

NILUs analysemetode har vist seg å gi riktige verdier uavhengig av karbontype og rør. Standardprøver på NILUs karbonrør er benyttet til å beregne VCM-innholdet i Hydros standardprøver med til-

fredstillende resultat. Resultatet viste et avvik fra det teoretisk beregnede på +4.9%, men tatt i betraktning problemene med "back-flush"-ventilen synes dette å være tilfredstillende.

KONKLUSJON

Når Hydro benytter sin analysemetode og sine karbonrør stemmer analyseresultatene for standardprøvene godt overens med analyseresultatene fra NILU. Det er ikke funnet feil ved tilberedning av standardprøver, standardgass eller ved analysemetodene når arbeidet ved de to laboratoriene utføres slik som det ble gjort under Bambleundersøkelsen. NILUs karbonrør ser ut til å være mindre egnet til bruk i Hydros analysemetode, mens NILUs analysemetode synes å egne seg like godt for begge typer karbonrør. Prøvetakingen er ikke kontrollert i dette arbeidet.

