

NILU
TEKNISK NOTAT NR 2 /80
REFERANSE: 23476, 02474
DATO: OKTOBER 1980

UTPRØVING AV TGS/ANSA-METODEN
FOR NO₂ VED NILU

AV
HANS LADEGÅRD

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

INNHALDFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING	3
2 TEST AV HYPODERMISKE NÅLER	4
3 BRUK AV PARALLELE PRØVETAKERE	5
4 KONTROLL AV OPPSAMLINGSEFFEKTIVITETEN	6
5 FORUNDERSØKELSER I FORBINDELSE MED TILBEREDNING AV STANDARD I (1000µg NO ₂ ⁻ /ml)	7
6 POLYPROPYLEN - POLYETYLEN	8
7 HOLBARHET FOR STANDARDER	9
8 HOLDBARHET AV H ₂ O ₂ -LØSNING OG FARGEFREMKALLINGS- REAGENSER	10
9 REFERANSER	10
FIGURER OG TABELLER	11

UTPRØVING AV TGS/ANSA-METODEN
FOR NO₂ VED NILU

1 INNLEDNING

Det har i lengre tid vært arbeidet med analysemetoder for NO₂ og i begynnelsen av 1970-tallet nedla f.eks. EPA (Environmental Protection Agency) i USA et stort arbeid i utprøving av forskjellige metoder. I 1976 beluttet man ved EPA å velge den kontinuerlig registrerende kjemiluminescensmetoden som referansemetode. Arsenit- og TGS-metoden (1) tok man sikte på å gi status som "equivalent methods". Det ble imidlertid understreket at man anså det for nødvendig å foreta ytterligere undersøkelser av disse metodene.

Før eventuell fremleggelse av TGS/ANSA-metoden som forslag til norsk standardmetode fant man det derfor høsten 1979 viktig å utprøve metoden ved NILU eksakt slik EPA har beskrevet den. (Vedlegg 2).

Som kjent er det tidligere gjort en del undersøkelser i forbindelse med metoden her på instituttet, men til nå har man kanskje først og fremst vært interessert i å tilrettelegge metoden for det allerede etablerte SO₂-boblere-systemet. I så måte har en enda ikke kommet fram til et tilfredsstillende resultat.

Undersøkelsene som nå er foretatt i forbindelse med EPAs forslag til metode, har tatt sikte på å undersøke hvorvidt en på NILU er i stand til å oppnå de samme resultatene som EPA. Viktige punkter har vært oppsamlingseffektiviteten og ikke minst påliteligheten av metoden i felt. Det siste punktet er blitt belyst ved å la to parallelle prøvetakere gå på uteluft over en to-måneders periode. I tillegg er det foretatt en del undersøkelser av standarder og fargefremkallingsreagenser blant annet i sammenheng med lagring.

Som nenvt ble det lagt vekt på å følge EPAs metode i detalj. Av viktige momenter i forbindelse med prøvetakingsmetoden bør nevnes absorpsjonsrør i foreskrevne dimensjoner og materiale, glass-bobler med riktig dimensjonerte spiss og ikke minst tilpassing av hypodermisk nål for regulering av luftstrømmen gjennom systemet (figur 1). I forbindelse med tilpassing av hypodermiske nåler ble det også lagt vekt på å komme fram til en pålitelig metode for måling av luftstrømhastighet ("flow").

2 TEST AV HYPODERMISKE NÅLER (INJEKSJONSKANYLER) (2)

Nål	A	B
"Flowmeter"	0.188 l/min ¹⁾ (14% under boblemeter)	0.208 l/min ²⁾ (1.4% under boblemeter)
Våtgassur ³⁾	0.226 l/min (3.7% over boblemeter)	0.219 l/min (3.8% over boblemeter)
Boblemeter	0.218 l/min	0.211 l/min

1) Flowmeter: F&P Co precision bore flowrator tube no. FP1/16-16-G-5/36

2) " " " " " " " " FP1/16-16-G-5/81

3) NILU reg. nr. 233

Som en ser ble to hypodermiske nåler (A og B) i dette forsøket testet med egnede "flowmetre", våtgassur og boblemeter. Boblemeteret utpeker seg umiddelbart som det sikreste måleinstrumentet da de to andre metodene er avhengig av nøyaktig utført kalibrering. En fant det derfor også viktig å kontrollere "flowmeter" og våtgassur, som i de fleste tilfeller er mest aktuelle ved måling av "flow", mot boblemeter. Som en ser viser våtgassuret systematisk 3-4% høyere "flow" enn boblemeteret. "Flowmeteret" som ble brukt til måling av nål B viser bra overvensstemmelse med boblemeter, mens "flowmeteret" brukt på A viser en del lavere "flow". Senere erfaringer med "flowmeterne" ga grunn for skepsis til bruk av dem. Det endelige resultat ble at boblemeteret ble brukt ved all måling under undersøkelsen.

3 BRUK AV PARALLELLE PRØVETAKERE

For å sikre mest mulig ensartede arbeidsbetingelser for de to prøvetakerne som skulle sammenlignes, ble det lagt vekt på identiske luftinntak som ble plassert nær hverandre. Dessuten ble det benyttet en felles pumpe som vist ved figur 2.

For hver prøvetaker ble to absorpsjonsrør koblet i serie, trinn 1 og trinn 2, slik at trinn 2 var en kontroll på absorpsjonsevnen til trinn 1.

I perioden 26.10-10.12 (tabell 1) ble det foretatt 23 sett målinger, hvert sett altså bestående av to paralleller hvorav en måling strakte seg over 4 døgn, tre over 3 døgn, en over 2 døgn, og det resterende antall over 1 døgn. Variasjonen i registrert middelverdi av NO_2 oppgitt i $\mu\text{g}/\text{m}^3$ lå i området mellom 3.6 og 45.7¹⁾.

Om en tar for seg det gjennomsnittlige prosentvise avviket mellom prøvene i hvert sett i forhold til den høyest målte verdi pr sett får en 2.3% når alle 23 sett medregnes. Ser en bort fra uvanlig store avvik innen 3 av settene (9.5, 5.3 og 5.2%) blir det gjennomsnittlige prosentvise avviket 1.6%.

Det ser ikke ut til å være noen sammenheng mellom varigheten av prøvetakingen pr sett og avviket innen settet.

Konklusjonen på dette forsøket må bli at det er en meget god overensstemmelse mellom de parallelle målingene hvilket skulle indikere at metoden er stabil og sikker. En ser også at konsentrasjonen av NO_2 i trinn 2 er gjennomgående lav.

1) Disse verdiene er ikke korrigeret m.h.p. effektivitet.
(Jfr. avsnitt 4).

4 KONTROLL AV OPPSAMLINGSEFFEKTIVITETEN

Denne delen av undersøkelsen var tenkt belyst ved hjelp av såkalte diffusjonsrør (permeation tubes) som avgir kjente mengder NO₂ pr tid.

Det ble påmontert en T-skjøtt av plast på luftinntaket til prøvetakeren slik at den kontinuerlig avgitte mengde NO₂ fra diffusjonsrøret kunne tilføres via den ene åpningen og urensset fortynningsluft fra omgivelsene via den andre. Mengden av NO₂ i fortynningsluften viste seg ved kontroll å være neglisjerbar.

Det finnes for tiden tre diffusjonsrør for NO₂ på NILU, som er konstruert og kalibrert ved instituttet. Dessverre syntes bare kalibreringsresultatene for det ene av rørene å være pålitelige, og i oktober -79 lå konsentrasjonen av avgitt NO₂ pr time på ca 71 µg for dette røret. Når dette er nevnt bør det også nevnes at TGS/ANSA-metoden slik den er beskrevet av EPA er beregnet til målinger av NO₂ i luft i konsentrasjonsområdet 10 til 700 µg/m³ med en luftgjennomstrømning på 0.2 l/min. Dette skulle maksimalt tilsi et diffusjonsrør som avgir 8.4 µg NO₂ pr time. Videre betyr 71 µg NO₂ pr time at luften gjennom prøvetakeren har en NO₂-konsentrasjon svarende til 5800 µg/m³. Forutsetningene for denne undersøkelsen var med andre ord ikke ideelle.

Prøvene som ble tatt viste da også, som man vel kunne vente, svært varierende absorpsjonseffektivitet fra 72 til 96%. Det har liten hensikt å kommentere resultatene utover dette.

Et av diffusjonsrørene lå imidlertid innenfor det området av diffusjonsverdier som ville vært ideelt for metoden. Men de foreliggende kalibreringsresultatene tilsa dessverre som nevnt at noen eksakt verdi var vanskelig å bestemme. Noe som imidlertid kunne løse problemet var bruk av et kontinuerlig registrerende instrument til bestemmelse av diffusjonsverdien.

En konklusjon angående oppsamlingseffektiviteten bør en dog også kunne trekke utfra resultatene i tabell 1. Her fremgår det klart

at kun svært små mengder NO_2 er absorbert i trinn 2. Tallene ligger for døgnverdiens del helt nede ved deteksjonsgrensen. For målinger som har gått over flere døgn er det imidlertid mulig å sammenligne Tr. 1 og Tr. 2 verdiene direkte. Den prosentvise delen Tr.1 utgjør av summen av Tr. 1 og Tr. 2 vil være et brukbart mål for effektiviteten. Som en ser varierer tallet $n = \text{Tr. 1} \times 100 \times (\text{Tr. 1} + \text{Tr. 2})^{-1} \%$ mellom 92.2 og 97.1 og gjennomsnittsverdien er 95.8%. Den virkelige verdien for effektiviteten må beregnes å være noe lavere, da summen av Tr 1 og Tr 2 neppe utgjør hele den virkelige mengde av NO_2 . Resultatet skulle i alle fall være en god indikasjon på at EPAs tall for gjennomsnittlig oppsamlingseffektivitet på 93% er riktig.

5 FORUNDERSØKELSER I FORBINDELSE MED TILBEREDNING AV STANDARD-LØSNING I (1000 $\mu\text{g NO}_2^-$ /ml)

I EPAs forskrift foreslås NaNO_2 mengden som brukes i standard I tørket i 2 timer ved 110°C . En metode som har vært brukt ved NILU tidligere er tørking ved hjelp av eksikator.

En ønsket først å undersøke hvilke av disse to behandlingsmåtene som ga størst vektreduksjon, eller med andre ord fjernet mest av fuktigheten.

Ca 2 gram NaNO_2 ble tatt ut til hvert av forsøkene. Tørking i eksikator i 6 døgn ga en vektreduksjon tilsvarende omlag 0.2 o/oo. Den foreskrevne behandlingen i varmeskap ga 2.6 o/oo i reduksjon.

Innstilling av NaNO_2 mot KMnO_4 (3)

Molekylvekter: KMnO_4 : 158.026, NaNO_2 : 69.005

1 ml 1N $\text{KMnO}_4 \equiv 0.03451\text{g NaNO}_2$

25 ml 0.1N $\text{KMnO}_4 \equiv 0.8627\text{g NaNO}_2$

Det ble laget 3 løsninger (A,B og C) hvor ca 1 g NaNO_2 ble løst i destillert vann og fortynnet til 250 ml.

Vekt/behandlingsmåte NaNO ₂	Teoretisk titrervolum
Løsn. A: 1.00043g (110°C i 2 timer)	$v = \frac{250}{A}(0.08627) = \underline{21.56 \text{ ml}}$
Løsn. B: 1.00040g (eksikator 6 dager)	<u>21.56 ml</u>
Løsn. C: 1.00074g (ubehandlet)	<u>21.55 ml</u>

Titring

	Titrvolum	Avvik (%) fra teoretisk verdi
Løsn. A: 21.80 ml):	0.989 g NaNO ₂	1.1
Løsn. B: 21.95 ml):	0.983 g "	1.8
Løsn. C: 22.00 ml):	0.980 g "	2.0

Som en ser er den foreskrevne tørkemåte den mest effektive, men det ser ikke ut til at tørking er noen kritisk faktor.

6 POLYPROPYLEN - POLYETYLEN

EPA har tydeligvis i sine forsøk kun benyttet utstyr bestående av teflon, polypropylen eller glass, slik at f.eks. polyetylen utstyr sannsynligvis ikke har vært prøvet. Under forsøkene våre viste det seg snart praktisk å kunne lagre prøvene i polyetylenflasker, da antallet polypropylenrør var begrenset. For å få bekreftet hvorvidt polyetylen var brukbart ble en del prøver delt i to og lagret en tid i kjøleskap både på polyetylenflaske og polypropylenrør. Resultatene var så godt som identiske for samtlige av prøveparene.

Et lignende forsøk ble også gjort for slangene mellom luftinntaket og absorpsjonsrøret på prøvetakerne. Slangen på den ene av prøvetakerne ble byttet ut med en av polyetylen, noe som ikke så ut til å influere på overensstemmelsen mellom prøvetakerne.

Konklusjonen blir at polyetylen trygt kan brukes på lik linje med polypropylen.

7 HOLDBARHET FOR STANDARDER

Muligheten for oppbevaring av standarder i kjøleskap ble undersøkt gjentatte ganger ved å sammenligne nye og gamle standardrekker. Slik oppbevaring så ikke ut til å influere nevneverdig på NO_2^- -innholdet i standardene. Det ble imidlertid iaktatt en viss variasjon i absorbanverdiene fra gang til gang, men den gode overensstemmelsen mellom nye og gamle standarder tyder på at det er andre årsaker enn standardene selv som er skyld i variasjonen. Dette understreker viktigheten av å lage ny standardkurve hver gang analyser tas.

Lagring under ulike betingelser.

En standardrekke ble delt i 3 deler og hver serie ble kontrollert etter at de hadde stått en natt i kjøleskap.

Standarder ($\mu\text{g/ml}$)	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	1.80
S_1 (absorbansenheter)	0.034	0.056	0.106	0.250	0.510	0.91
S_2 " "	0.034	0.056	0.104	0.251	0.508	0.91
S_3 " "	0.033	0.054	0.104	0.252	0.512	0.91

Hver av seriene skulle nå lagres under forskjellige lys og temperaturforhold, og en var interessert i å undersøke effekten av dette. Serie 1 ble lagret i kjøleskap, serie 2 ved romtemperatur og under lyse forhold og serie 3 ved romtemperatur, men mørkt. Etter 16 dager ble seriene igjen undersøkt (figur 3).

Standarder ($\mu\text{g/ml}$)	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	1.80
S_1 (absorbansenheter)	0.036	0.056	0.110	0.257	0.494	0.89
S_2 " "	0.029	0.057	0.088	0.231	0.468	0.85
S_3 " "	0.034	0.054	0.096	0.235	0.486	0.89

Konklusjonen ser ut til å bli at lagring ved romtemperatur fører til en senkning av NO_2^- -nivået i standardene og spesielt lagring under lyse forhold ser ut til å resultere i en systematisk senkning av NO_2^- -nivået. En annen effekt som viste seg ved lagring under romtemperatur og spesielt under lyse forhold var en til-

tagende gulning av standardene. Standarder lagret i kjøleskap ser ut til å være stabile.

8 HOLDBARHET AV H₂O₂-LØSNING OG FARGEFREMKALLINGSREAGENSER

I metodebeskrivelsen anbefales holdbarhetstider for H₂O₂- og sulfanilamidløsningene på henholdsvis 1 måned og 2 uker. Koblingsreagenset anbefales laget nytt for hver dag. I enhver metodebeskrivelse er det selvfølgelig vanlig å operere med holdbarhetstider med god pålitelighetsmargin. Det var derfor av interesse å sammenligne resultater hvor både nye og gamle reagenser ble brukt I forsøket som ble utført var de gamle reagensene hele 6 måneder gamle.

Standarder (µg/ml)	Blind	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00	1.80
gamle reagenser (absorbansenheter)	-	0.034	0.054	0.109	0.258	0.514	0.92
nye reagenser (absorbansenheter)	0.013	0.037	0.060	0.106	0.258	0.516	0.93

Det ser altså ut til at reagensene ikke tar skade av å stå atskillig lenger enn foreskrevet bare de står mørkt og kjølig.

9 REFERANSER

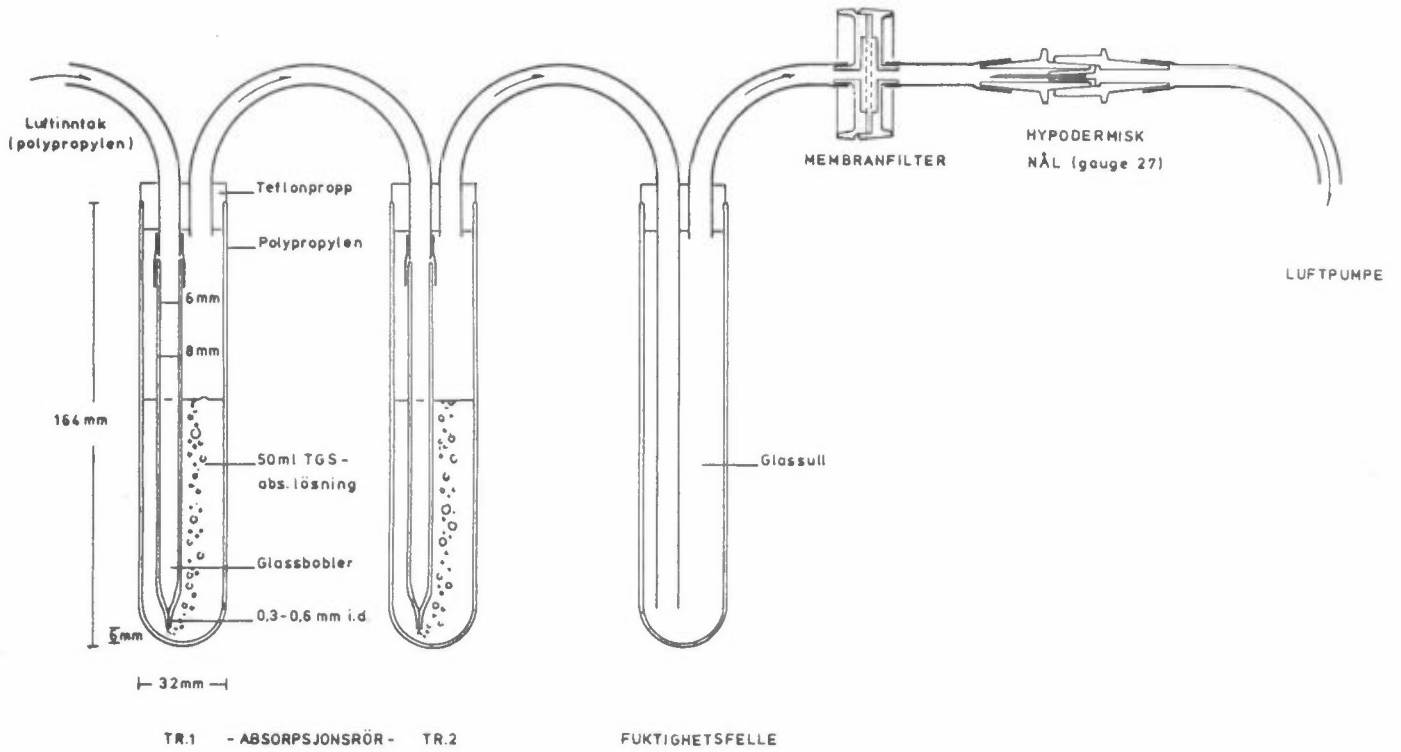
- (1) Purdue, L.J.,
Akland, G.G.,
Tabor, E.C. Comparison of methods for determination of nitrogen dioxide in ambient air. Research Triangle Park, N.C., EPA, 1975 (EPA-650/4-75-023) s. 45-59.
- (2) Lodge, jr. J.P.,
Pate, J.B.,
Ammons, B.E.
Swanson, G.A. The use of hypodermic needles as critical orifices in air sampling. *J. Air Poll. Contr. Ass.* 16, 197-200 (1966)*.
- (3) Vogel, A.I. A text-book of quantitative inorganic analysis. London, Lowe & Brydone Ltd, 1972, Ch. III, 58. Determination of nitrites, s. 297.

VEDLEGG 1
TABELL OG FIGURER

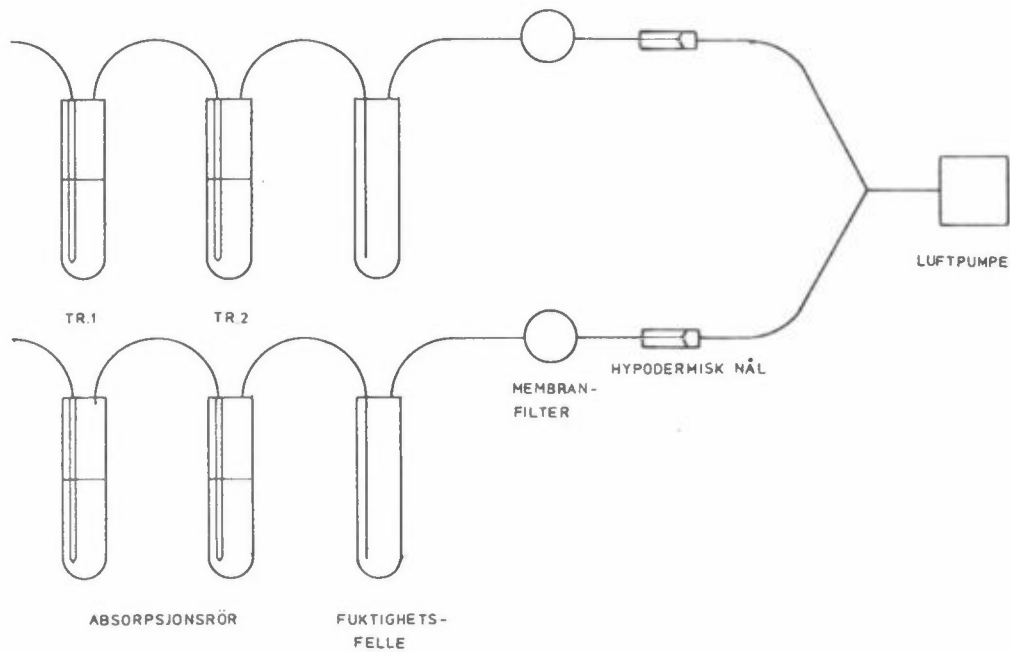
Tabell 1: Forsøk med parallelle to-trinns prøvetakere.

PRØVE	AVVIK %	KONSENTRASJON $\mu\text{g}/\text{m}^3$		PRØVE	AVVIK %	KONSENTRASJON $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
		TR 1	TR 2			TR 1	TR 2
26-27.10 C	5.3	3.6	<2.4	22-23.11 C	0.8	26.3	<3.2
" D		3.8	<2.5	" D		26.5	<3.2
29-30.10 C	1.1	9.3	<3.1	23-26.11 C	2.4	33.2 (96.7)	1.1
" D		9.2	<3.1	" D		34.0 (97.1)	1.0
30-31.10 C	1.2	8.1	<3.3	26-27.11 C	5.2	29.4	<3.2
" D		8.0	<3.2	" D		31.0	<3.0
31.10 - 1.11 C	1.4	7.4	<3.0	27-28.11 C	1.9	36.2	<3.0
" D		7.3	<2.9	" D		36.9	<3.0
1-3.11 C	2.9	13.6	<1.5	28-29.11 C	1.1	45.2	<3.2
" D		14.0	<1.5	" D		45.7	3.0
7-8.11 C	2.4	41.7	<2.5	29-30.11 C	2.2	27.6	<3.0
" D		40.7	<2.5	" D		27.0	<3.0
8-12.11 C	2.8	28.4 (97.3)	0.8	30.11- 3-12 C	1.7	36.3 (95.8)	1.6
" D		27.6 (97.5)	0.7	" D		35.7 (95.7)	1.5
13-14.11 C	1.7	29.8	<2.8	3-4.12 C	1.5	32.3	<3.0
" D		30.3	<2.8	" D		32.8	<3.0
14-15.11 C	1.9	26.4	<3.8	4-6.12 C	1.4	28.7	<3.2
" D		26.9	<3.6	" D		29.1	<3.0
15-16.12 C	9.5	9.5	<3.2	6-7.12 C	1.6	31.3	<3.2
" D		10.5	<3.0	" D		31.8	<3.0
20-21.12 C	1.4	41.8 (92.9)	3.2	7-10.12 C	0.5	36.3 (95.8)	1.6
" D		41.2 (93.2)	3.0	" D		36.5 (96.0)	1.5
21-22.12 C	0.3	37.3	<3.2				
" D		37.2	<3.0				

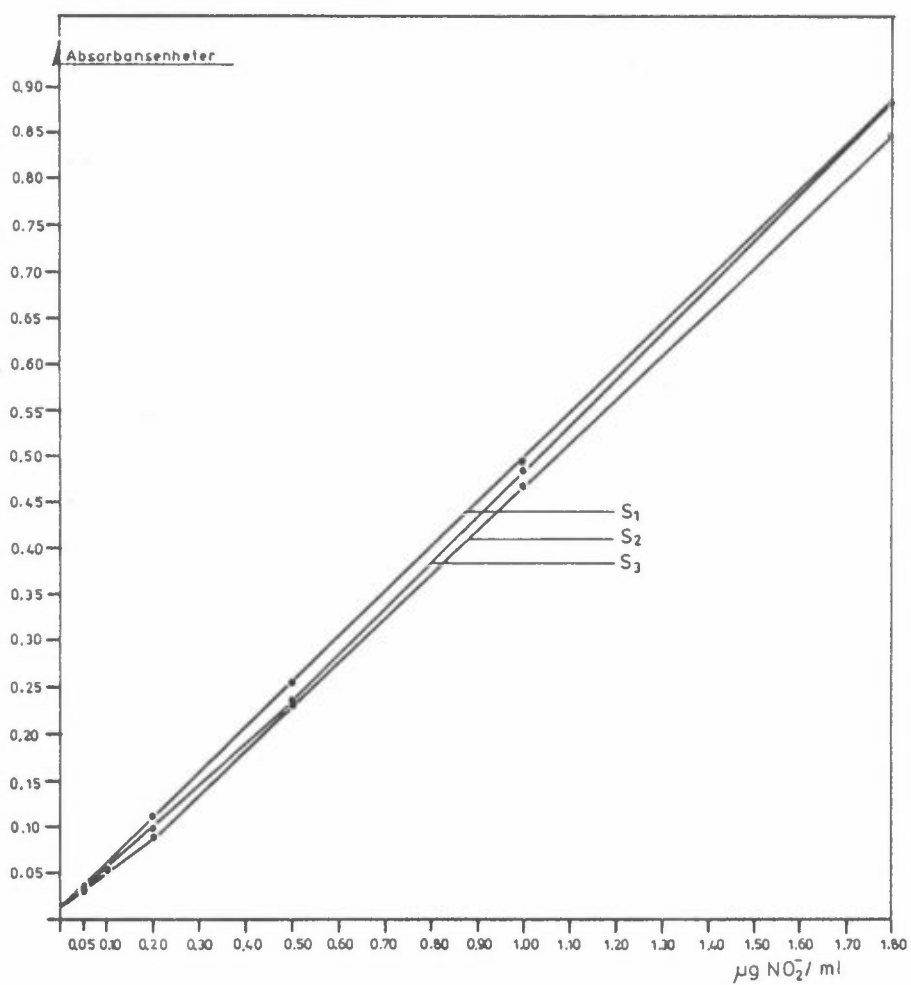
Tabellen inneholder NO_2 -verdier for TR 1 og TR 2 for hver prøvetaker (C og D). Dessuten er avviket mellom TR 1-verdiene for prøvetakerne C og D oppgitt i prosent (%). Tall i parentes viser NO_2^- -innholdet i TR 1 i prosent av summen av innholdet i TR 1 og TR 2.



Figur 1: TGS-prøvetakeren som ble benyttet, var forsynt med et ekstra absorpsjonsrør (TR 2) for kontroll.



Figur 2: To prøvetakere tilkoblet samme luftpumpe.



Figur 3: Effekt av lagring av standardrekker under ulike betingelser.

Standardrekke	Lagringsforhold
S ₁	Kjøleskap
S ₂	Romtemp., lyst
S ₃	Romtemp., mørkt

VEDLEGG 2

TGS/ANSA-METODEN FOR
BESTEMMELSE AV NO₂

APPENDIX A - 4.
TENTATIVE METHOD (TGS-ANSA PROCEDURE)
FOR DETERMINATION OF NITROGEN DIOXIDE IN ATMOSPHERE

TGS-ANSA PROCEDURE

1. Principle and Applicability

1.1 Nitrogen dioxide (NO_2) collected by bubbling air through a solution of triethanolamine (T), *o*-methoxyphenol (guaiacol) (G), and sodium metabisulfite (S).¹ The nitrite ion (NO_2^-) produced during sampling is determined colorimetrically by reacting the exposed absorbing reagent with sulfanilamide and 8-anilino-1-naphthalenesulfonic acid ammonium salt (ANSA).

1.2 The method is applicable to the collection of 24-hour samples in the field and subsequent analysis in the laboratory.

2. Range and Sensitivity

2.1 The range of the analysis is 0.025 to 4.0 $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$. Beer's law is obeyed throughout this range. With 50 ml of absorbing reagent and a sampling rate of 200 cm^3/min for 24 hours, the range of the method is 20 to 700 $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$.

2.2 A concentration of 0.025 $\mu\text{g NO}_2/\text{ml}$ will produce an absorbance of approximately 0.025 using 1-cm cells.

3. Interferences

3.1 At a NO_2 concentration of 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, the following pollutants, at the levels indicated, do not interfere: ammonia, 205 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; carbon monoxide, 154,000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; formaldehyde, 750 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; nitric oxide, 734 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; phenol, 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; ozone, 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; and sulfur dioxide, 439 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

3.2 A temperature of 40°C during collection of sample had no effect on recovery.

4. Precision and Accuracy

4.1 On making measurements from standard nitrogen dioxide atmospheres, prepared by using permeation devices, a relative standard deviation of 2 percent and a collection efficiency of 93 percent were determined throughout the range of the method.

4.2 Stability

4.2.1 The absorbing reagent is stable for 3 weeks before sampling, and the collected samples are stable for 3 weeks after sampling.

5. Apparatus

5.1 Sampling. A diagram of a suggested sampling apparatus is shown in Figure A-3.

5.1.1 Probe. A Teflon, polypropylene, or glass tube with a polypropylene or glass funnel at the end.

5.1.2 Absorption tube. Polypropylene tubes 164-x 32-mm equipped with polypropylene two-port closures. Rubber stoppers cause high and varying blank values and should not be used. A glass tube restricted orifice is used to disperse the gas. The tube, approximately 8 mm O.D. and 6 mm I.D., should be 152 mm long with the end drawn out to 0.3 to 0.6 mm I.D. The tube should be positioned so as to allow a clearance of 6 mm from the bottom of the absorber.

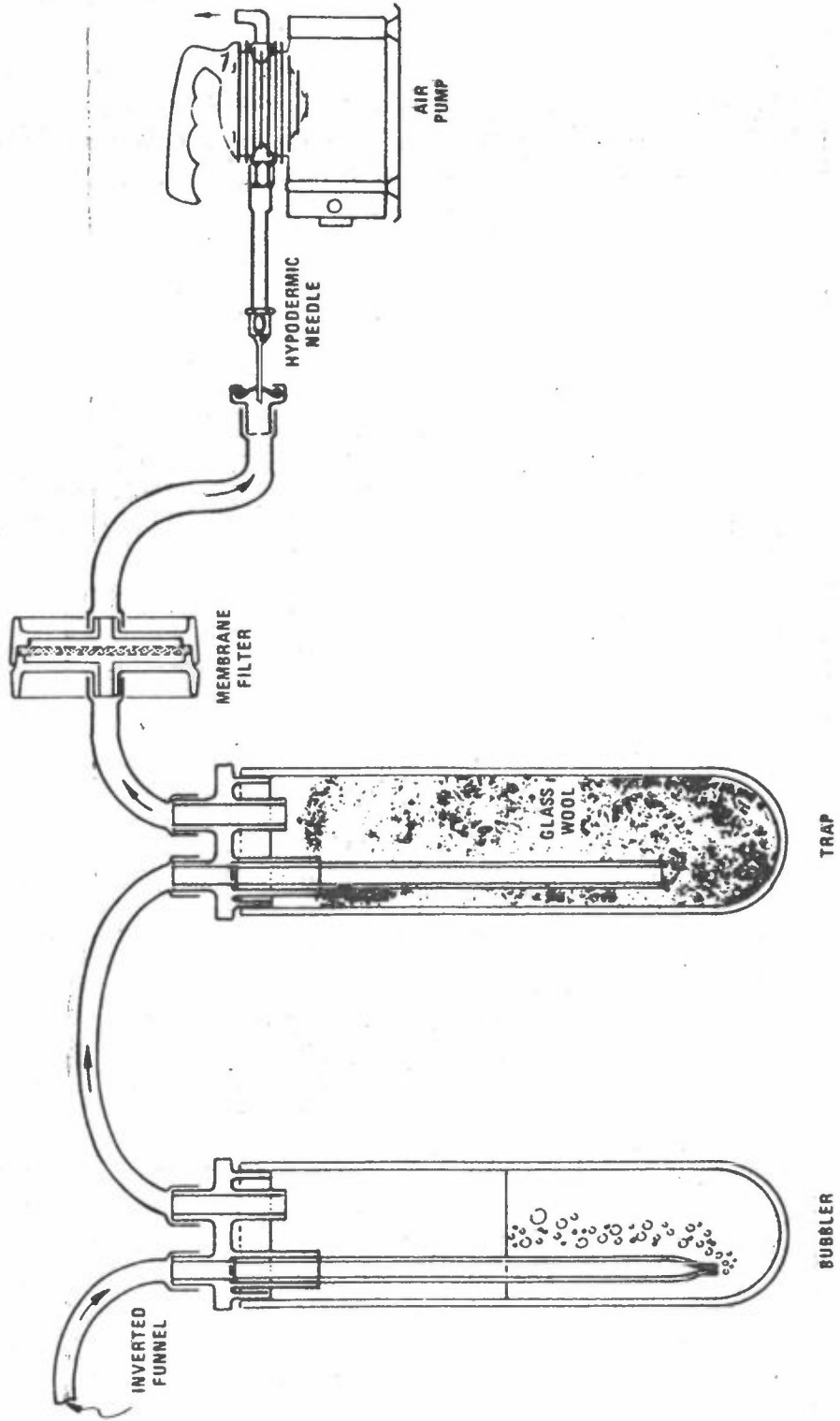


Figure A-3. Sampling train for TGS - ANSA method.

5.1.3 Moisture Trap. A polypropylene tube equipped with a two-port closure. The entrance port of the closure is fitted with tubing that extends to the bottom of the trap. The unit is loosely packed with glass wool to prevent moisture entrainment.

5.1.4 Membrane Filter. A filter of 0.8 to 2.0 micrometers porosity.

5.1.5 Flow Control Device. Any device capable of maintaining a constant flow through the sampling solution between 180 and 220 cm³/min is acceptable. A typical flow control device is a 27-gauge hypodermic needle,² 3/8 inch long. (Most 27-gauge needles will give flow rates in this range.) The device used should be protected from particulate matter. A membrane filter is suggested. Change the filter after collecting 10 samples.

5.1.6 Air Pump. A pump capable of maintaining a pressure differential of at least 0.6 - 0.7 of an atmosphere across the flow control device. This value includes the minimum useful differential, 0.53 atmospheres², plus a safety factor to allow for variations in atmospheric pressure.

5.1.7 Calibration Equipment. A flowmeter for measuring airflows up to 275 cm³/min within \pm 2 percent, a stopwatch, and a precision wet test meter (1 liter/revolution).

5.2 Analysis

5.2.1 Volumetric Flasks. Two 250-ml flasks, two 1000-ml flasks, three 200-ml flasks, seven 100-ml flasks, and one 500-ml flask.

5.2.2 Volumetric Pipets. One each, 2-, 3-, 9-, 10-, 20-, and 50-ml pipets; seven 5-ml pipets.

5.2.3 Serological Pipets. One each 1-, 5-ml pipets graduated in 1/10 ml divisions.

5.2.4 Test Tubes. Each approximately 20 x 150 mm.

5.2.5 Spectrophotometer. Capable of measuring absorbance at 550 nm.

5.2.6 Graduated cylinder. One 50-ml cylinder.

6. Reagents

6.1 Sampling

6.1.1 Triethanolamine [N(C₂H₄OH)₃]. Reagent grade.

6.1.2 *o*-Methoxyphenol (o-CH₃OC₆H₄OH). Also known by its trivial name, guaiacol. Reagent grade. Melting point 27-28°C. (CAUTION: Technical grade material will not meet this specification and should not be used).

6.1.3 Sodium Metabisulfite (Na₂S₂O₅). ACS reagent grade.

6.1.4 Absorbing Reagent. Dissolve 20 g of triethanolamine, 0.5 g of *o*-methoxyphenol, and 0.250 g of sodium metabisulfite consecutively in 500 ml of distilled water. Dilute to 1 liter with distilled water. Mix thoroughly. The solution should be colorless. This solution, if kept refrigerated, is stable for 3 weeks.

6.2 Analysis

6.2.1 Hydrogen Peroxide [H_2O_2]. ACS reagent grade, 30 percent.

6.2.2 Sulfanilamide [$4-(H_2N)C_6H_4SO_2NH_2$]. Melting point 165-167°C.

6.2.3 8-Anilino-1-naphthalenesulfonic acid ammonium salt (ANSA) ($8-C_6H_5NH-1-C_{10}H_6SO_3-NH_4^+$). Minimum analysis, 98 percent.

6.2.4 Sodium Nitrite, [$NaNO_2$]. ACS reagent grade, assay of 97 percent $NaNO_2$ or greater.

6.2.5 Methanol, absolute [CH_3OH]. ACS reagent grade.

6.2.6 Hydrochloric acid, [HCl]. Concentrated. ACS reagent grade.

6.2.7 Hydrogen Peroxide Solution. Dilute 0.2 ml of 30 percent hydrogen peroxide to 250 ml with distilled water. This solution, if protected from light and refrigerated, can be used for 1 month.

6.2.8 Sulfanilamide Solution (2 percent in 4N HCl). Dissolve 2.0 g of sulfanilamide in 53 ml of concentrated HCl and dilute to 100 ml with distilled water. Mix. This solution, if refrigerated, can be used for 2 weeks.

6.2.9 ANSA Solution. 0.1 percent weight per volume (wt/v) Dissolve 0.1 g ANSA in 50 ml of absolute methanol. Dilute to 100 ml with absolute methanol in a volumetric flask. Mix. Keep stoppered when not in use to minimize evaporative losses. Prepare fresh daily. (CAUTION: Older reagent may result in lower absorbance).

6.2.10 Standard Nitrite Solution. Dissolve sufficient desiccated sodium nitrite and dilute with distilled water to 1000 ml to obtain a solution containing 1000 $\mu g NO_2^-$ /ml. The amount of $NaNO_2$ to use is calculated as follows:

$$G = \frac{1.500}{A} \times 100 \quad (A-8)$$

where: G = Amount of $NaNO_2$, g

1.500 = Gravimetric factor in converting NO_2^- into $NaNO_2$

A = Assay, percent

7. Procedures

7.1 Sampling. Assemble the sampling apparatus, as shown in Figure A-3. Components upstream from the absorption tube may be connected, where required, with Teflon or polypropylene tubing; glass tubing with dry ball joints; or glass tubing with butt-to-butt joints with tygon, Teflon, or polypropylene. Add exactly 50 ml of absorbing reagent to the calibrated absorption tube (8.1.3). Disconnect the funnel, insert the calibrated flow meter (8.1.1) into the end of the probe, and measure the flow before sampling. Denote rate as F_1 . If the flow rate before sampling is between 180 and 220 cm^3/min , replace the flow controlling device and/or check the system for leaks. Start sampling only after obtaining an initial flow rate in this range. Sample for 24 hours and measure the flow after sampling by again inserting a calibrated flowmeter into the probe, after removing the funnel. Denote rate as F_2 .

7.2 Analysis. Replace any water lost by evaporation during sampling by

adding distilled water up to the calibrated mark on the absorption tube. Mix well. Pipet 5 ml of the collected sample into a test tube, add 0.5 ml of the peroxide solution, and mix vigorously for approximately 15 seconds. Add 2.7 ml of sulfanilamide solution and mix vigorously for about 30 seconds. Then pipet 3 ml of the ANSA solution; mix vigorously for about 30 seconds. The ANSA solution must be added within 6 minutes of mixing the sulfanilamide solution.

(CAUTION: Longer time intervals will result in lowered absorbance values).

Prepare a blank in the same manner using 5 ml of unexposed absorbing solution.

The absorbance of the blank should be approximately the same as the y-intercept in the calibration curve (Section 8.2). Determine absorbance at 550 nm with distilled water in the reference cell using 1-cm cells. The color can be read anytime from 1 to 40 minutes after addition of the ANSA. Read $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$ from the calibration curve (Section 8.2).

7.3 Spectrophotometer cells must be rinsed thoroughly with distilled water and acetone, and dried; otherwise a film will build up on the cell walls.

8. Calibration and Efficiencies

8.1 Sampling

8.1.1 Calibration of Flowmeter. (See Figure 2). Using a wet test meter and a stopwatch, determine the rates of air flow (cm^3/min) through the flowmeter at a minimum of four different ball positions. Plot the ball position versus the flow rate.

8.1.2 Flow Control Device. The flow control device provides a constant rate of air flow through the absorbing solution and is determined in 7.1.

8.1.3 Calibration of Absorption Tube. Calibrate the polypropylene absorption tube, (Section 5.1.2) by first pipeting in 50 ml of water or absorbing reagent. Scribe the level of the meniscus with a sharp object, go over the area with a felt-tipped marking pen, and rub off the excess.

8.2 Calibration Curve. Dilute 5.0 ml of the 1000 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$ solution to 250 ml with absorbing reagent. This solution contains 20 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$. Dilute 5.0 ml of the 20 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$ standard to 200 ml with absorbing reagent. This solution contains 0.50 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$. Prepare calibration standards by pipeting the indicated volume of the standard into volumetric flasks and diluting to the mark with absorbing reagent.

<u>Volume of Standard</u>	<u>Final Volume, ml</u>	<u>Concentration $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$</u>
10 ml of 0.50 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$	100	0.05
20 ml of 0.50 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$	100	0.10
2 ml of 20 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$	200	0.20
Use 0.50 $\mu\text{g/ml}$ Standard Directly	-	0.50
5 ml of 20 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$ Standard	100	1.00
9 ml of 20 $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$ Standard	100	1.80

Run standards, plus a blank, as instructed in 7.2. Plot absorbance versus $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$. A straight line should be obtained with a slope of approximately 0.50 absorbance units per $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$, and a y-intercept (i.e., zero $\mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$) of approximately 0.01 absorbance units. The absorbance is linear up to a concentration of $4.0 \mu\text{g NO}_2^-/\text{ml}$, absorbance of 1.9. Therefore, if the samples exceed the absorbance of the highest calibration standard and the above absorbance is within the range of the spectrometer, the calibration curve can be extended by including higher concentration standards. If a higher absorbance range is not available, samples must be diluted with absorbing reagent until the absorbance is within the range of the highest standard.

8.3 Efficiencies. An overall average efficiency of 93 percent was obtained from test atmospheres having a nitrogen dioxide concentration of 20 to $700 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

9. Calculation

9.1 Sampling

9.1.1 Calculate volume of air sampled:

$$V = \frac{F_1 + F_2}{2} \times T \times 10^{-6} \quad (\text{A-9})$$

where: V = Volume of air sampled, m^3

F_1 = Measured flow rate before sampling, cm^3/min

F_2 = Measured flow rate after sampling, cm^3/min

T = Time of sampling, min

10^{-6} = Conversion of cm^3 to m^3

9.1.2 Uncorrected Volume. The volume of air sampled is not corrected to standard temperature and pressure because of the uncertainty associated with 24-hour average temperature and pressure values.

9.2 Calculate the concentration of nitrogen dioxide as $\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3$:

$$\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3 = \frac{(\mu\text{g NO}_2/\text{ml}) \times 50}{V \times 0.93} \quad (\text{A-10})$$

where: 50 = Volume of absorbing reagent used in sampling, ml

V = Volume of air samples, m^3

0.93 = Overall efficiency of method

9.2.1 If desired, the concentration of nitrogen dioxide may be calculated as ppm NO_2 :

$$\text{ppm} = (\mu\text{g NO}_2/\text{m}^3) \times 5.32 \times 10^{-4} \quad (\text{A-11})$$

10. References for Appendix A-4

- Mulik, J. D., R. G. Fuerst, J. R. Meeker, M. Guyer and E. Sawicki. A Twenty-Four Hour Method for the Collection and Manual Colorimetric Analysis of Nitrogen Dioxide. (Presented at 165th American Chemical Society National Meeting, Dallas, April 8-13, 1973.)

2. Lodge, J. P., Jr., J. B. Page, B. E. Ammons, and G. A. Swanson. The Use of Hypodermic Needles as Critical Orifices in Air Sampling. J. Air Pol. Control Association. 16:197-220, 1966.

