

NILU : TR 1/96
REFERANSE : Q-303
DATO : JANUAR 1996
ISBN : 82-425-0736-8

Høyvolumprøvetaking, PUR-prøvetaker

Adler Mikalsen



NILU

Norsk institutt for luftforskning
Norwegian Institute for Air Research
Postboks 100 - N-2007 Kjeller - Norway

Innhold

	Side
1. Innledning	2
2. Gjennomføring	2
3. Analyse	2
4. Resultater	2
5. Diskusjon	8
6. Sammendrag/konklusjon	8
7. Referanser	9

Høyvolumprøvetaking, PUR-prøvetaker

1. Innledning

PUR-prøvetakeren har vært brukt i en årrekke til prøvetaking av polysykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) og klororganiske forbindelser i luft. Prøvetakerens virkemåte, oppsamlingseffektivitet m.m. er beskrevet i tidligere rapporter (se referanselista).

Hensikten med denne undersøkelsen var å få testet prøvetakerens reproduserbarhet.

2. Gjennomføring

Luftprøver ble samlet inn på taklaben i NILU-bygget, Elvegt. 52. Her var to PUR-prøvetakere montert ved siden av hverandre med prøveinntakene i samme høyde over taket og ca. 1 m fra hverandre. Dette gjorde det mulig å ta tilnærmedesvis identiske parallelle prøver.

Luftstrømmen gjennom prøvetakerne ble innstilt likt, slik at også sluttvolumene (prøvevolumet) ble svært like for de to prøvetakerne. Fem parallelle prøver ble samlet inn i løpet av mars måned 1994.

3. Analyse

Prøvene ble siden opparbeidet og analysert etter NILUs akkrediterte metode for bestemmelse av PAH (NILU-O-3). Etter denne metoden blir kvantifisering utført på gasskromatograf med flammeionisasjonsdetektor (FID).

4. Resultater

Analysering av prøvene var nødvendig for å få et kvantitativt sammenligningsgrunnlag. Derfor er analyseresultatene ikke bare et mål på prøvetakerens usikkerhet, men på hele analysemetoden, inklusiv prøvetaking.

Tabell 1 viser analyseresultatene. Parallellprøve 94/278 har et avvik på 30-60% for en del komponenter i partikkelfasen. Dette delvise symmetriske avvik, bare i partikkelfasen og ikke i gassfasen, tyder på at prøvetakingen ikke er årsak til avviket. Sannsynligheten er større for at avviket er fremkommet gjennom analyseprosedyren. For ikke å få et urealistisk stort utslag i den statistiske beregningen (bare fem prøver) er disse komponentene merket som "outliers" og utelatt i beregningene.

Tabell 1: PAH-analyseresultater angitt med konsentrasjonsenheten ng/m³.

Prøve nr./betegnelse	94/273		94/274		94/275		94/276		94/278	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
PAH										
Naftalen	8,2	8,0	1,8	2,4	3,2	3,2	3,2	2,7	3,5	3,2
2-metylnaftalen	6,8	6,8	1,6	1,9	6,3	6,1	5,0	4,4	6,2	5,6
1-metylnaftalen	4,0	3,7	0,94	1,1	3,1	3,2	2,2	1,7	2,2	2,2
Bifenyl	4,7	4,5	1,0	1,2	7,0	7,2	3,7	3,4	4,3	3,9
Acenafytylen	7,2	6,9			7,6	8,3	4,5	5,2	3,2	2,7
Acenaften	2,1	2,0	0,63	0,70	2,3	2,4	1,4	1,3	2,2	1,7
Dibenzofuran	13,6	13,9	3,2	3,4	9,0	9,3	7,7	7,1	6,9	7,0
Fluoren	15,1	15,8	3,0	3,3	9,2	9,7	8,5	8,0	7,5	7,3
Dibenzotiofen										
Fenantren	26,2	24,8	5,3	5,4	14,5	15,2	14,9	14,5	12,4	11,5
Antracen	3,8	3,2			1,3	1,5	1,6	1,9	1,6	1,0
2-metylfenantren	4,9	4,3	0,99	0,96	2,4	2,5	2,5	2,8	2,1	2,1
2-metylantracen										
1-metylfenantren	i	(2.9)	0,62	0,53	(1.7)	i	1,7	1,8	1,3	1,2
Fluoranten	6,7	6,1	1,6	1,6	4,1	4,4	4,3	4,5	2,9	2,8
Pyren	6,2	5,7	1,2	1,2	3,8	3,9	3,9	3,9	2,7	2,4
Benzo(a)fluoren		(1.2)		(0.21)	(0.31)	i	0,29	0,30		
Reten		(0.51)		(0.10)	0,34	0,30	0,38	0,38		
Benzo(b)fluoren		(0.94)			(0.26)	i	0,23	0,26		
Benzo(ghi)fluoranten	1,1	1,0			0,78	0,88	0,65	0,67	* 0,54	0,32
Syklopenta(cd)pyren	0,78	0,78	0,37	0,33	0,73	0,83	1,1	1,5	* 0,86	0,44
Benz(a)antracen	0,72	0,61			0,52	0,61	0,41	0,45	* 0,51	0,22
Kryser/trifenylen	1,3	1,2	0,21	0,22	1,0	1,1	0,88	0,99	* 0,79	0,51
Benzo(b/j/k)fluorantener	2,5	2,2	0,33	0,26	1,8	1,8	1,5	1,5	0,79	0,79
Benzo(a)fluoranten	0,80	1,3								
Benzo(e)pyren	0,97	0,78			0,66	0,70	0,55	0,55	* 0,48	0,33
Benzo(a)pyren	0,62	0,52			0,53	0,54	0,41	0,41	* 0,45	0,18
Perylen										
Inden(1,2,3-cd)pyren	0,84	0,77			0,70	0,74	0,55	0,56	0,33	0,36
Dibenzo(ac/ah)antracen										
Benzo(ghi)perylen	1,8	1,5	0,11	0,11	1,3	1,4	1,1	1,1	* 1,0	0,69
Antantren										
Coronen	1,4	1,1			1,2	1,4	0,76	0,75	i	
Sum PAH:	122,33	117,46	22,9	24,61	83,36	87,2	73,91	72,62	60,12	58,44

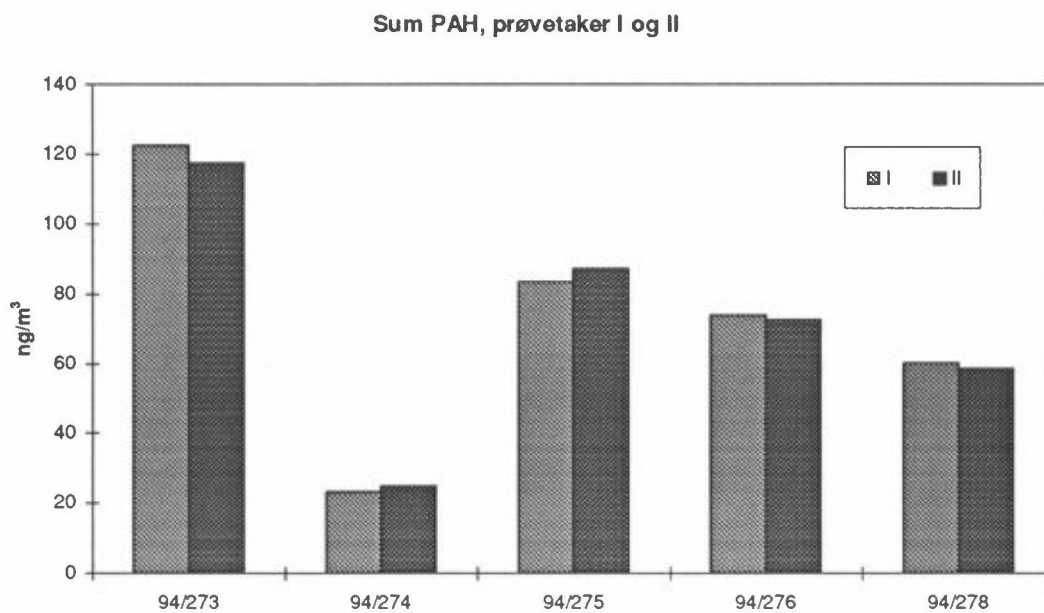
Gjenvinning i %, ISTD I										
Gjenvinning i %, ISTD II	50	49	43	44	54	58	48	40	52	52
Gjenvinning i %, ISTD III	59	59	53	54	68	69	60	50	58	63
Gjenvinning i %, ISTD IV										

i = interferens

Resultater innenfor () er utelatt i beregningene

*Outliers, er utelatt i beregningene

Figur 1 viser sum PAH som stolpediagram for prøvetaker I og II for hver parallellprøve.



Figur 1: Sum PA, prøvetaker I og II.

Tabell 2 viser forholdet prøvetaker I/II for enkeltkomponentene med utregnet middel, standardavvik og avvik i %. Syv komponenter har et avvik på 15-20%. For ni komponenter er avviket 10-14% og for de resterende ni komponentene er avviket 5-9%. Dette gir et gjennomsnittsavvik på 11,7% for enkeltkomponentene. Avviket for sumPAH (gjennomsnittsverdier) er 4,9%.

Tabell 2: Forholdet prøvetaker I/II for enkeltkomponenter med angitt middelvei, standardavvik og standardavvik i %.

Prøve nr./betegnelse	94/273	94/274	94/275	94/276	94/278	Middel	SD	Avvik
PAH	I/II	I/II	I/II	I/II	I/II	I/II	I/II	%
Naftalen	1,03	0,75	1,00	1,19	1,09	1,01	0,16	16,1
2-metylnaftalen	1,00	0,84	1,03	1,14	1,11	1,02	0,12	11,3
1-metylnaftalen	1,08	0,85	0,97	1,29	1,00	1,04	0,16	15,8
Bifenyl	1,04	0,83	0,97	1,09	1,10	1,01	0,11	10,9
Acenaftalen	1,04	-	0,92	0,87	1,19	1,00	0,14	14,3
Acenaften	1,05	0,90	0,96	1,08	1,29	1,06	0,15	14,3
Dibenzofuran	0,98	0,94	0,97	1,08	0,99	0,99	0,05	5,5
Fluoren	0,96	0,91	0,95	1,06	1,03	0,98	0,06	6,4
Dibenzotiofen	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenantren	1,06	0,98	0,95	1,03	1,08	1,02	0,05	5,1
Antracen	1,19	-	0,87	0,84	* 1,60	0,97	0,19	20,0
2-metylfenantren	1,14	1,03	0,96	0,89	1,00	1,00	0,09	9,1
2-metylantracen	-	-	-	-	-	-	-	-
1-metylfenantren	-	1,17	-	0,94	1,08	1,07	0,11	10,7
Fluoranten	1,10	1,00	0,93	0,96	1,04	1,00	0,07	6,6
Pyren	1,09	1,00	0,97	1,00	1,13	1,04	0,07	6,3
Benzo(a)fluoren	-	-	-	0,97	-	-	-	-
Reten	-	-	1,13	1,00	-	1,07	0,09	8,8
Benzo(b)fluoren	-	-	-	0,88	-	-	-	-
Benzo(ghi)fluoranten	1,10	-	0,89	0,97	* 1,69	0,99	0,11	10,9
Syklopenta(cd)pyren	1,00	1,12	0,88	0,73	* 1,95	0,93	0,17	17,8
Benzo(a)antracen	1,18	-	0,85	0,91	* 2,32	0,98	0,17	17,8
Krysen/trifenylen	1,08	0,95	0,91	0,89	* 1,55	0,96	0,09	9,1
Benzo(bj/k)fluorantener	1,14	1,27	1,00	1,00	1,00	1,08	0,12	11,2
Benzo(a)fluoranten	* 0,62	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(e)pyren	1,24	-	0,94	1,00	* 1,45	1,06	0,16	15,0
Benzo(a)pyren	1,19	-	0,98	1,00	* 2,50	1,06	0,12	11,0
Perylen	-	-	-	-	-	-	-	-
Inden(1,2,3-cd)pyren	1,09	-	0,95	0,98	0,92	0,98	0,08	7,7
Dibenzo(ac/ah)antracen	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(ghi)perylene	1,20	1,00	0,93	1,00	* 1,45	1,03	0,12	11,3
Antantren	-	-	-	-	-	-	-	-
Coronen	1,27	-	0,86	1,01	-	1,05	0,21	20,0
Sum PAH:	1,04	0,93	0,96	1,02	1,03	0,99	0,05	4,9
Gjennomsnitt:						1,02	0,12	11,72

* Outliers, er utelatt i beregningene.

Siden analysemetoden med stor sannsynlighet bidrar mest til avviket for enkeltkomponenter, vil en inndeling i komponentgrupper etter flyktighet (antall benzenringer) gi et noe mer "rettferdig" bilde av prøvetakerens nøyaktighet.

Tabell 3 viser gruppeinndeling i fem grupper og sum PAH for hver gruppe og prøvetaker.

Tabell 3: Sum PAH for gruppe I, II, III, IV og V angitt med konsentrasjonsenheten ng/m³.

Prøve nr./betegnelse	94/273		94/274		94/275		94/276		94/278		
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
PAH											
Naftalen											
2-metylnaftalen	I										
1-metylnaftalen											
Bifenyl		23,7	23,0	5,34	6,60	19,6	19,7	14,1	12,2	16,2	14,9
Acenaftylen	II										
Acenaften											
Dibenzofuran											
Fluoren											
Dibenzotiofen	38,0	38,6	6,83	7,40	28,1	29,7	22,1	21,6	19,8	18,7	
Fenantren	III										
Antracen											
2-metylfenantren											
2-metylantracen											
1-metylfenantren											
Fluoranten											
Pyren	47,8	44,1	9,71	9,69	26,1	27,5	28,9	29,4	23,0	21,0	
Benzo(a)fluoren	IV										
Reten											
Benzo(b)fluoren											
Benzo(ghi)fluoranten											
Syklopenta(cd)pyren											
Benz(a)antracen											
Krysen/trifenylen											
Benzo(b/j/k)fluorantener											
Benzo(a)fluoranten		7,20	7,09	0,91	0,81	5,17	5,52	5,44	6,05	* 3,49	2,28
Benzo(e)pyren		V									
Benzo(a)pyren											
Perylen											
Inden(1,2,3-cd)pyren											
Dibenzo(ac/ah)antracen											
Benzo(ghi)perylene											
Antantren											
Coronen	5,63		4,67	0,11	0,11	4,39	4,78	3,37	3,37	* 2,26	1,56
Sum PAH:	122,3	117,5	22,9	24,6	83,4	87,2	73,9	72,6	59,0	58,4	

*Outliers, er utelatt i beregningene

Tabell 4 viser forholdet prøvetaker I/II og standardavvik for sum PAH fra hver gruppe. Her varierer avviket fra 5,6% (gruppe II) til 12,8% (gruppe I). Avviket er størst i gruppe I og i gruppe V. Dette kan forklares rent analyseteknisk. I gruppe I finner vi de mest flyktige ("lette") komponentene som vil gi varierende tap under prøveopparbeidelsene. Gruppe V inneholder de minst flyktige ("tyngste") komponentene som også kan gi tap på grunn av adsorpsjon til glassutstyret. I kromatogrammet vil komponentene i gruppe I og V komme henholdsvis først og sist og "lengre bort" fra de valgte internstandardene enn komponentene i de øvrige gruppene. Dette medfører større variasjon i responsfaktorene for komponentene i gruppe I og V sammenlignet med

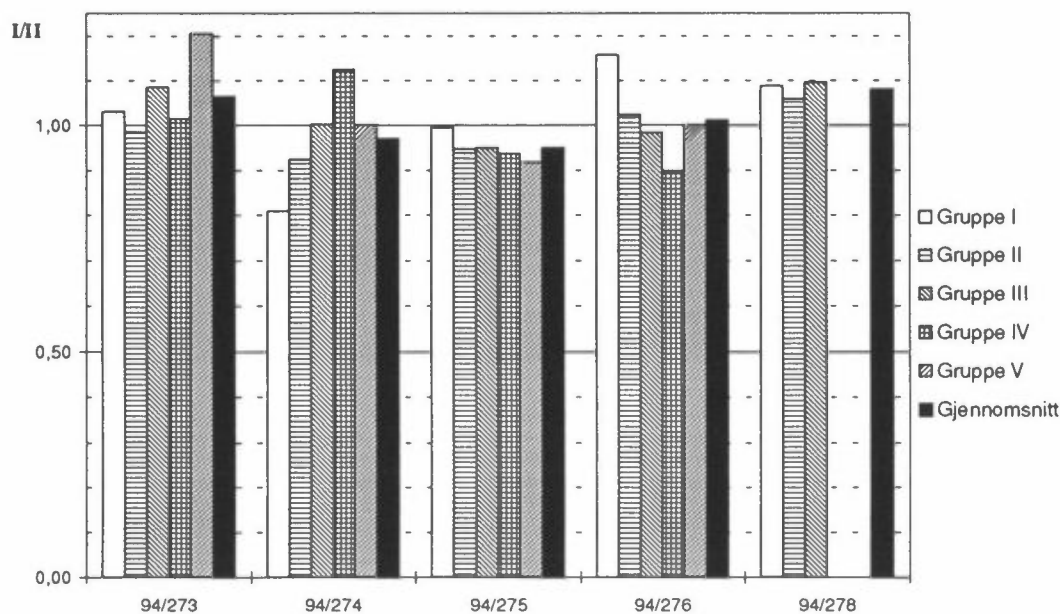
komponentene i gruppe II, III og IV. Gjennomsnittsavviket for alle gruppene er 9,3%.

Tabell 4: Forholdet prøvetaker I/II for sum PAH i gruppe I-V med angitt middelvei, standardavvik og standardavvik i %.

Prøve nr./betegnelse	94/273	94/274	94/275	94/276	94/278	Middel	SD	Avvik								
PAH	I/II	I/II	I/II	I/II	I/II	I/II	I/II	%								
Naftalen	I															
2-metylnaftalen																
1-metylnaftalen																
Bifenyl									1,03	0,81	0,99	1,16	1,09	1,02	0,13	12,8
Acenaftylen	II															
Acenaften																
Dibenzofuran																
Fluoren																
Dibenzotiofen	0,98	0,92	0,95	1,02	1,06	0,99	0,06	5,6								
Fenantren	III															
Antracen																
2-metylfeantren																
2-metylantracen																
1-metylfeantren																
Fluoranten																
Pyren	1,08	1,00	0,95	0,98	1,10	1,02	0,06	6,3								
Benzo(a)fluoren	IV															
Reten																
Benzo(b)fluoren																
Benzo(ghi)fluoranten																
Syklopenta(cd)pyren																
Benz(a)antracen																
Kryser/trifenylen																
Benzo(b/j/k)fluorantener																
Benzo(a)fluoranten									1,02	1,12	0,94	0,90	* 1,53	0,99	0,10	10,0
Benzo(e)pyren									V							
Benzo(a)pyren																
Perylen																
Inden(1,2,3-cd)pyren																
Dibenzo(ac/ah)antracen																
Benzo(ghi)perylen																
Antantren																
Coronen	1,21	1,00	0,92	1,00	* 1,45	1,03	0,12	11,9								
Forhold sum PAH I/II:	1,04	0,93	0,96	1,02	1,01	0,99	0,05	5,3								
Gjennomsnitt I-V:	1,06	0,97	0,95	1,01	1,08	1,01	0,09	9,3								

*Outliers, er utelatt i beregningene

Figur 2 viser stolpediagram over forholdet prøvetaker I/II for hver gruppe og gjennomsnitt for alle gruppene.



Figur 2: Forholdet prøvetaker I/II for sum PAH i de 5 gruppene (I-V) og gjennomsnitt for hver gruppe.

5. Diskusjon

Ettersom dette er en reproduserbarhetstest på hele metoden, prøvetaking og analyse, hadde det vært en fordel med mer konsentrerte prøver. Dette ville resultert i mindre variasjoner i analyseresultatene og gitt et nøyaktigere bilde av prøvetakerens reproduserbarhet. For mange av komponentene var konsentrasjonene $<0,5 \text{ ng/m}^3$ og ved så lave konsentrasjoner er avviket (%) normalt størst. At analysemetoden, som er ganske omfattende, er ansvarlig for største delen av det avvik som fremkommer i forholdet mellom prøvetakerne, er det stor sannsynlighet for. Det var likevel nyttig å få testet metoden i dette relativt lave konsentrasjonsnivået.

Det statistiske grunnlaget blir noe spinkelt ved bare fem prøver, hvor variasjoner i en prøve vil gi uforholdsmessig stort utslag i avviksberegningene.

6. Sammendrag/konklusjon

Høy volum prøvetaking har blitt utført med PUR-prøvetakeren for å teste prøvetakerens nøyaktighet. Fem parallellprøver ble tatt på taklaben i NILU-bygget, Elvegt. 52. Prøvene ble analysert for PAH og variasjonene statistisk fremstilt som standardavvik.

For enkeltkomponenter varierte standardavviket mellom 5% og 20% med et gjennomsnittlig avvik på 11,7%.

Ved å dele inn PAH-komponentene i fem flyktighetsgrupper, fra to benzenringer og opp til syv ringer, varierte standardavviket fra 5,6% til 12,8% for de ulike gruppene med et gjennomsnittlig avvik på 9,3%.

De beregnede standardavvikene gjelder for hele PAH-metoden, prøvetaking og analyse. Analysemetodens (NILU-O-3) nøyaktighet er angitt til $\pm 10-15\%$ og det er med stor sannsynlighet herfra de største utslagene i variasjonene stammer fra. Ettersom de beregnete avvik stort sett ligger innenfor denne nøyaktigheten, er det grunnlag for å betegne PUR-prøvetakerens nøyaktighet/reproduserbarhet som god.

7. Referanser

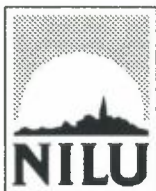
Mikalsen, A. (1979) Prøvetaking av flyktige PAH-forbindelser ved bruk av polyuretanskum. Lillestrøm (NILU 11/79).

Thrane, K.E., Mikalsen, A. og Stray, H. (1982) Utvikling av målemetode for utvalgte organiske luftforurensninger. Lillestrøm (NILU OR 28/82).

Thrane, K.E., Mikalsen, A. and Stray, H. (1985) Monitoring Method for Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 23, 111-134.

Mikalsen, A. (1985) Prøvetaking av flyktige komponenter i luft. Lillestrøm (NILU OR 26/85).

Mikalsen, A. (1990) Prøvetaking av organiske forbindelser ved hjelp av silikagel. Lillestrøm (NILU OR 9/90).



Norsk institutt for luftforskning (NILU)
Postboks 100, N-2007 Kjeller

RAPPORTTYPE TEKNISK RAPPORT	RAPPORT NR. TR 1/96	ISBN-82-425-0736-8	
DATO 30/1-96	ANSV. SIGN. P. Berg	ANT. SIDER 9	PRIS NOK 15,-
TITTEL Høyvolumprøvetaking, PUR-prøvetaker		PROSJEKTLEDER Adler Mikalsen	
		NILU PROSJEKT NR. Q-303	
FORFATTER(E) Adler Mikalsen		TILGJENGELIGHET * A	
		OPPDRAKSGIVERS REF.	
OPPDRAKSGIVER NILU			
STIKKORD Prøvetaking	PUR	PAH	
REFERAT PUR-prøvetakerens usikkerhet er regnet ut ved hjelp av fem parallelle døgnprøver som er analysert med hensyn på PAH. Den beregnede usikkerheten på ca. 10% gjelder således hele PAH-metoden, prøvetaking og analyse.			
TITLE High volume sampling of air using "PUR-sampler"			
ABSTRACT			

* Kategorier: A Åpen - kan bestilles fra NILU
B Begrenset distribusjon
C Kan ikke utleveres