

NILU  
Oppdragsrapport nr 24 /77  
Referanse: 22577  
Dato: oktober 1977

## RETNINGSLINJER FOR LUFTKVALITET

REFERANSEMETODER FOR MÅLING AV  
SVOVELDIOKSYD, SOT, SVEVESTØV,  
NITROGENDIOKSYD OG FLUORID

Jørgen Schjoldager  
Jan Erik Hanssen

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM  
NORGE

FORORD

Norsk institutt for luftforskning (NILU) fikk i juli/august 1977 i oppdrag av Statens forurensningstilsyn (SFT) å utarbeide forslag til målemetoder for svoveldioksyd, sot, svevestøv, nitrogendioksyd og fluorid. Bakgrunnen var at SFT på oppdrag fra Miljøverndepartementet (MD) var igang med å utarbeide retningslinjer for luftkvalitet (dvs. veiledende grenseverdier) for de samme stoffene.

Denne rapporten, som ble oversendt SFT 31. august 1977, foreligger som vedlegg til SFTs notat "Retningslinjer for luftkvalitet". Notatet m/vedlegg ble vedtatt av Røykskaderådet 19. september 1977, og er oversendt MD til endelig godkjenning.

RETNINGSLINJER FOR LUFTKVALITET  
REFERANSEMETODER FOR MÅLING AV  
SVOVELDIOKSYD, SOT, SVEVESTØV,  
NITROGENDIOKSYD OG FLUORID

1 INNLEDNING

Ved fastsettelse av retningslinjer for luftkvalitet er det viktig at en angir målemetoder for de aktuelle stoffene. Det pågår et utstrakt arbeid i flere land med å forbedre metoder for prøvetaking og analyse, og flere nye teknikker er utviklet i de siste årene. Samtidig pågår arbeid med å standardisere målemetodene internasjonalt.

I 1970 opprettet den internasjonale standardiseringsorganisasjonen (ISO) en teknisk komité, TC-146, som skal utarbeide standardmetoder for måling av luftforurensninger. NILU har deltatt i komitéen og en del av dens arbeidsgrupper. ISO har ennå ikke (september 1977) vedtatt noen metoder for måling av luftforurensninger, men det foreligger forslag for flere komponenter, blant annet svoveldioksyd og nitrogendioksyd.

I 1976 ble det opprettet både en norsk og en nordisk komité for luftanalyser. I den nordiske komitéen skal en undergruppe arbeide med utendørs luft. Heller ikke på nordisk basis har en ennå vedtatt standardmetoder.

Verdens helseorganisasjon (WHO) har vurdert målemetoder for luftforurensninger, og et utvalg av alternative metoder ble utgitt i 1976 (1).

De anbefalte metodene er utarbeidet på grunnlag av det foreløpige arbeidet i de ovenfor nevnte komitéer og organisasjoner. Hvis framtidige internasjonale standardmetoder

avviker fra det som her foreslås, må det vurderes om de norske metodene skal endres slik at de samsvarer med de internasjonale.

En har valgt å kalle de anbefalte metodene for referansemetoder. Det vil si at retningslinjene for luftkvalitet skal referere seg til disse metodene. I praksis kan det i visse tilfeller være aktuelt å bruke andre metoder. Det er da viktig at disse vurderes i forhold til referansemetodene.

Målestedenes plassering vil være avhengig av en rekke faktorer, blant annet utslippstype, lokal meteorologi, folketetthet og hvilke effekter en ønsker å studere. Hvis hensikten er å undersøke om retningslinjer for luftkvalitet overskrides, bør målestedene velges der en venter de høyeste konsentrasjonene, innenfor de områdene retningslinjene gjelder. En oversikt over prinsipper for stasjonsplassering og prøve-taking er gitt i (2).

## 2 ANBEFALTE MÅLEMETODER FOR DE ENKELTE KOMPONENTENE

### 2.1 Svoveldioksyd (SO<sub>2</sub>)

#### Midlingstid 1 time

Det foreslås at en som referansemetoder nytter kontinuerlig registrerende instrumenter, basert på coulometri eller flammetometri, og som er kalibrert ved hjelp av SO<sub>2</sub>-diffusjonsrør. Middelerverdier over 1 time beregnes fra den kontinuerlige registreringen, og dette kan skje enten manuelt eller automatisk. Kravet til de kontinuerlig registrerende instrumentene er at de på 24-timers basis gir samme middelerverdi som referansemetoden for 24-timers midlingstid beskrevet nedenfor. Eksempler på kontinuerlig registrerende instrumenter basert på coulometri eller flammefotometri er gitt i (3) og (4).

#### Midlingstid 24 timer

Thorin-metoden anbefales som referansemetode. Den baserer seg på absorpsjon av SO<sub>2</sub> i en gassvaskeflaske som inneholder en sur løsning av hydrogenperoksyd. Derved oksyderes svoveldioksyd til sulfat, som felles som bariumsulfat ved tilsats av en kjent mengde bariumperklorat i overskudd. Overskuddet av bariumioner blir bestemt spektrofotometrisk ved å sette til Thorin-indikator og måle lysabsorpsjonen ved 520 nm. Mengden av SO<sub>2</sub> bestemmes ut fra en kalibreringskurve. Før absorpsjonen av SO<sub>2</sub> må sulfatpartikler i lufta fjernes med et filter.

Analysemetoden kan utføres både manuelt og automatisk. Prøvetaking av SO<sub>2</sub> og analyse ved Thorin-metoden er nærmere beskrevet i (5).

#### Midlingstid 6 måneder

Her anbefales at en bruker påfølgende verdier av 24-timers prøver analysert ved Thorin-metoden, og midler disse over 6 måneder.

### 2.2 Sot

#### Midlingstid 24 timer

"OECD-metoden" anbefales som referansemetode. Den er nærmere beskrevet i (1) og baserer seg på oppsamling av små partikler på filter og reflektometrisk bestemmelse av svertningsgraden. Metoden er enkel, men ikke spesifikk idet partikler av forskjellig farge får ulik innflytelse på resultatet. Metoden er bare egnet der mesteparten av svevestøvet stammer fra forbrenning. Mengden av sot bestemmes ut fra en kalibreringskurve. Forskjellige kalibreringskurver må brukes, avhengig av filtertype, filterstørrelse, reflektometertype og luftvolum. Resultatet angis som "internasjonal standardrøyk" (international standard smoke).

For 24-timers prøvetaking anbefales et luftvolum på 1-2.5 l/min avhengig av filtertype og filterstørrelse.

#### Midlingstid\_6\_måneder

En anbefaler at 6-måneders verdier beregnes ut fra 24-timers prøver analysert etter OECD-metoden.

### 2.3 Totalt svevestøv

#### Midlingstid\_24\_timer

Det anbefales oppsamling på filtre med "høy-volum" prøvetaker og veing av filterene. Metoden er nærmere beskrevet i (1). Luftvolum på 1-2 m<sup>3</sup>/min suges gjennom et filter som oppsamlar partikler med diameter 0.1 - 100 µm. Strømningshastigheten holdes konstant ved hjelp av en regulator. På grunn av det store luftvolumet får en avsatt langt mer materiale enn ved OECD-metoden for sotbestemmelse. Derved kan en bestemme partikkelmengden ved veing, noe som ikke er mulig ved OECD-metoden.

#### Midlingstid\_6\_måneder

En anbefaler at 6-måneders verdier beregnes ut fra 24-timers prøver analysert som beskrevet ovenfor.

### 2.4 Nitrogendioksyd (NO<sub>2</sub>)

#### Midlingstid\_1\_time

En anbefaler kontinuerlig registrerende instrumenter basert på kjemiluminescens. Metoden er nærmere beskrevet i (1).

NO<sub>2</sub> reduseres til NO, hvoretter NO reagerer med ozon tilbake

til  $\text{NO}_2$ . Ved denne reaksjonen dannes en viss fraksjon av  $\text{NO}_2$  i eksitert elektronisk tilstand, som sender ut lysstråling som måles ved 590 nm. Prøvetaking og analyse skjer automatisk, og kalibrering bør foretas med  $\text{NO}_2$ -diffusjonsrør.

Som oftest foreligger NO i atmosfæren sammen med  $\text{NO}_2$ , og en måler NO samt summen av NO og  $\text{NO}_2$ . Konsentrasjonen av  $\text{NO}_2$  regnes ut som en differanse. 1-times verdier regnes ut som middelveidier fra den kontinuerlige registreringen.

#### Midlingstid 24 timer

For tiden (september 1977) er ingen metode basert på 24-timers prøvetaking tilstrekkelig utprøvd til å kunne anbefales som referansem metode. Det foreslås derfor at en nytter døgn-middelveidier basert på 1-timesverdier målt som nevnt ovenfor.

Blant manuelle 24-timers metoder som kan være aktuelle, skal det nevnes to, nemlig natriumarsenitt-metoden og "TGS-ANSA"-metoden (6). Den første er basert på absorpsjon av  $\text{NO}_2$  i en løsning av natriumhydroksyd og natriumarsenitt.  $\text{NO}_2$  omdannes til nitritt som reagerer med sulfanilamid og N-(1-naftyl)-etylendiamin og måles spektrofotometrisk ved 540 nm. Den andre metoden er basert på absorpsjon av  $\text{NO}_2$  i en løsning av trietanolamin, o-metoksyfenol og natriummetabisulfitt.  $\text{NO}_2$  omdannes til nitritt som reagerer med sulfanilamid og 8-anilin-1-naftalensulfonsyre og måles spektrofotometrisk ved 550 nm. Begge disse metodene har gitt resultater som samsvarer godt med kjemiluminescens-målinger.

#### Midlingstid 6 måneder

Disse beregnes ved å ta middelveidier over 6 måneder av målinger beskrevet ovenfor.

## 2.5 Fluorid

### Midlingstid 24 timer

Gassformig fluorid bestemmes ved en "to-filter" metode beskrevet av Jahr (7). Den baserer seg på at partikulært fluorid oppsamles på et membranfilter, mens gassformig fluorid oppsamles på et cellulosefilter impregnert med natriumformiat. Det gassformige fluorid som eventuelt absorberes på membranfilteret, overføres til det impregnerte filteret ved svak oppvarming av filterholderen før filterene tas ut for analyse. Det impregnerte filter analyseres ved bruk av en fluorid ionespesifikk elektrode etter ekstraksjon med en buffer. Metoden er ikke egnet hvis luften inneholder alkaliske partikler og konsentrasjonen av disse varierer mye over døgnet.

Totalt fluorid kan samles opp på et papirfilter impregnert med natriumhydroksyd. Filteret ekstraheres med en egnet buffer, og fluorid bestemmes med en fluorid ionespesifikk elektrode. Metoden er beskrevet i (8). Alternativt kan totalt fluorid bestemmes ved "to-filter" metoden ved at også membranfilteret ekstraheres og analyseres med hensyn på fluorid.

### Midlingstid 6 måneder

Disse beregnes ved å midle 24-timersverdier målt som beskrevet ovenfor over 6 måneder.



LITTERATURLISTE

- (1) Verdens helse-organisasjon Selected methods of measuring air pollutants. Geneve 1976. (WHO Offset Publication No. 24.)
- (2) Ott, W.R. Development of Criteria for Siting Air Monitoring Stations. *Journ. Air Poll. Contr. Ass.* 27, 543-547 (1977).
- (3) Philips SO<sub>2</sub> Monitor PW 9700/00. Instruction manual.
- (4) Stevens, R.K., O'Keefe, A.E. Modern Aspects of Air Pollution Monitoring. *Anal. Chem.* 42, 143A-148A (1970).
- (5) Larsen, J.B. Spektrofotometrisk bestemmelse av sulfat ved Thorin-metoden. Analyse av SO<sub>2</sub> i luft og SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i nedbør. Norsk institutt for luftforskning, 1975. (NILU Forskrift FUG-1.71, revidert utgave.)
- (6) Purdue, L.J., Akland, G.G., Tabor, E.C. Comparison of Methods for Determination of Nitrogen Dioxide in Ambient Air. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, North Carolina, 1975. (EPA-650/4-75-023).
- (7) Jahr, J. Eine neue Doppelfiltermethode zur separaten Bestimmung von Fluorwasserstoff und staubförmigen Fluoriden in der Luft. *Staub-Reinhalt. Luft* 32, 248-252 (1972).
- (8) Skjelmoen, J.E. Bestemmelse av fluorid i luft ved hjelp av impregnerte filtre og fluoridelektrode. Norsk institutt for luftforskning, 1975. (NILU Forskrift FUG-2.72, revidert utgave.)