

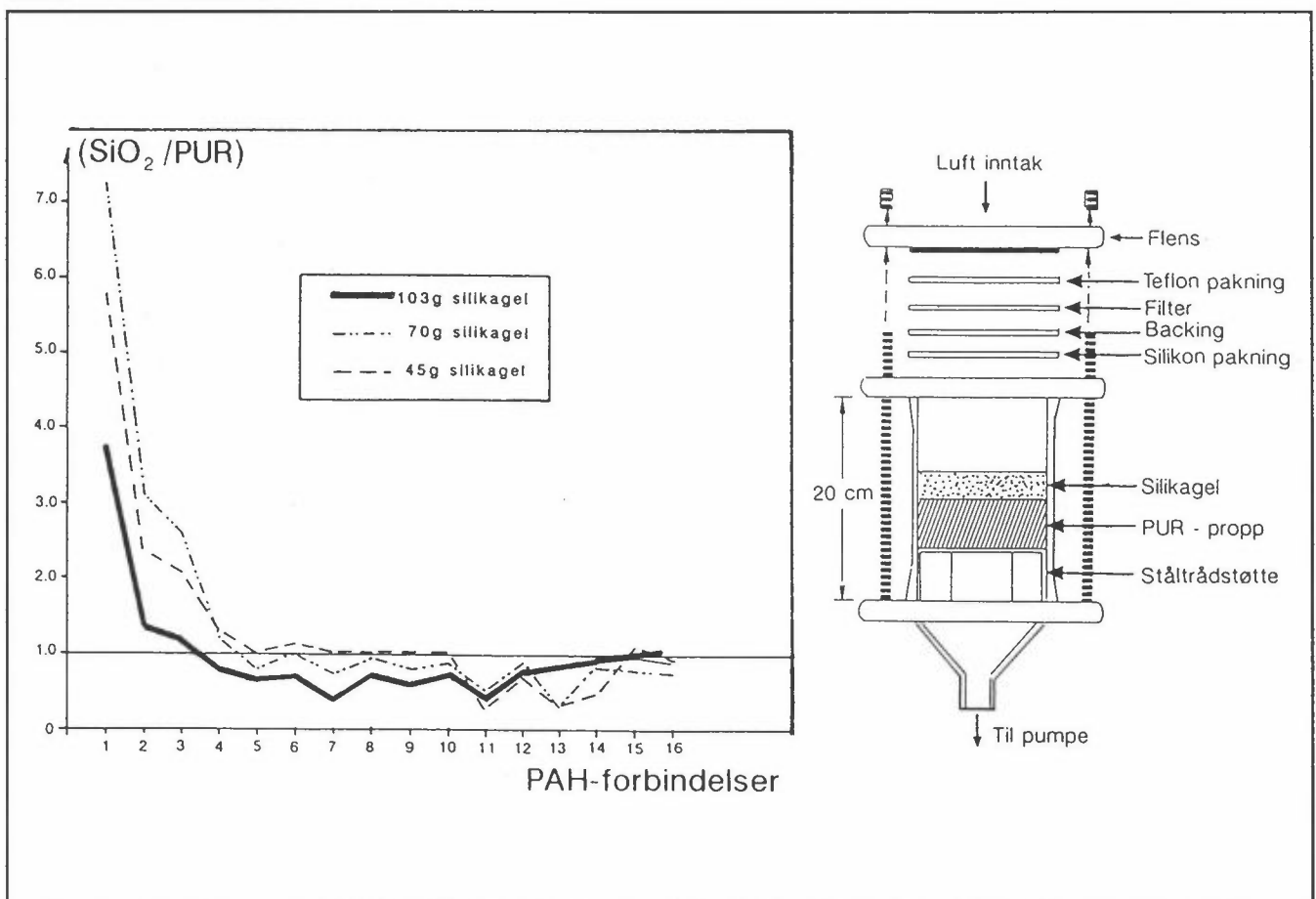


Rapport nr.: 390/90

Oppdragsgiver: Statens forurensningstilsyn

Deltakende institusjon: NILU

## Prøvetaking av organiske forbindelser ved hjelp av silikagel





## Statlig program for forurensningsovervåking

Det statlige programmet omfatter overvåking av forurensningsforholdene i

**luft og nedbør  
grunnvann  
vassdrag og fjorder  
havområder**

Overvåkingen består i langsiktige undersøkelser av de fysiske, kjemiske og biologiske forhold.

Hovedmålsettingen med overvåkingsprogrammet er å dekke myndighetenes behov for informasjon om forurensningsforholdene med sikte på best mulig forvaltning av naturressursene.

Hovedmålet spenner over en rekke delmål der overvåkingen bl.a. skal:

**gi informasjon om tilstand og utvikling av forurensningssituasjonen på kort og lang sikt.**

**registrere virkningen av iverksatte tiltak og danne grunnlag for vurdering av nye forurensningsbegrensende tiltak.**

**påvise eventuell uheldig utvikling i resipienten på et tidlig tidspunkt.**

**over tid gi bedre kunnskaper om de enkelte vannforekomsters naturlige forhold.**

Sammen med overvåkingen vil det føres kontroll med forurensende utslipp og andre aktiviteter.

Overvåkingsprogrammet finansieres i hovedsak over statsbudsjettet. Statens forurensningstilsyn er ansvarlig for gjennomføring av programmet.

Resultater fra de enkelte overvåkingsprosjekter publiseres i årlige rapporter.

Henvendelser vedrørende programmet kan i tillegg til de aktuelle institutter rettes til Statens forurensningstilsyn, Postboks 8100 Dep, 0032 Oslo 1, tlf. 02 - 65 98 10.

NILU OR : 9/90  
REFERANSE: O-8912  
DATO : FEBRUAR 1990  
ISBN : 82-425-0107-6

PRØVETAKING AV ORGANISKE FORBINDELSER  
VED HJELP AV SILIKAGEL

Adler Mikalsen

Utført etter oppdrag av  
Statens forurensningstilsyn

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 64, 2001 LILLESTRØM

## SAMMENDRAG

Silikagel er blitt utprøvd som prøvetakingsmateriale for organiske forbindelser (PAH) i gassfase. NILUs PUR-prøvetaker ble brukt til undersøkelsen og oppsamlingseffektiviteten til silikagel ble sammenlignet med PUR (polyuretanskum). For de mest flyktige PAH-forbindelsene (naftalenene) hadde silikagel en mye bedre oppsamlingseffektivitet enn PUR (for naftalen helt opp til 7 ganger bedre) som viste gjennombruddet i dette området. For de øvrige forbindelser i gassfase var det PUR som gav høyere konsentrasjoner. Dette beror med største sannsynlighet på dårligere ekstraksjonseffektivitet for silikagel enn for PUR. Lengre ekstraksjonstid for silikagel vil sannsynligvis utligne denne forskjellen.

## INNHOOLD

	Side
SAMMENDRAG .....	1
1 INNLEDNING .....	3
2 GJENNOMFØRELSE .....	3
2.1 Prøvetaking .....	4
2.2 Forbehandling/rensing av PUR og silikagel .....	5
2.3 Flowrestriksjon, silikagel/PUR .....	6
2.4 Analyse .....	6
3 RESULTATER OG DISKUSJON .....	7
3.1 Oppsamlingseffektivitet .....	7
4 KONKLUSJON .....	11
5 REFERANSER .....	11
VEDLEGG 1: Analyseresultater, PAH .....	12

## PRØVETAKING AV ORGANISKE FORBINDELSER VED HJELP AV SILIKAGEL

### 1 INNLEDNING

Organiske forbindelser i uteluft forekommer både i gassfase og bundet til partikler beroende av flyktighet/damptrykk av den enkelte forbindelse. Derfor vil noen forbindelser bare forekomme i gassfase, andre både i gassfase og partikkelbundet, og noen bare partikkelbundet (adsorbent/kondensert på partikler).

Ved prøvetaking av gassformige forbindelser er det ofte nødvendig å ta store prøvevolumer slik at konsentrasjonene blir høye nok for sikker deteksjon og kvantifisering. Samtidig må prøvetakingsmaterialet ha så stor adsorpsjonskapasitet at gjennombrudd (tap) av de mest flyktige forbindelsene unngås.

Siden 1977 har NILU benyttet polyuretanskum (PUR) til "high volume"-prøvetaking av forbindelser som delvis foreligger i gassfase som PAH, PCB, Pesticider og i senere år også til dibenzo-p-dioxiner og dibenzofuraner. Metoden for PAH er vel dokumentert (Thrane et al., 1982) og er tidligere blitt brukt som referansem metode i undersøkelse av XAD-2 (et polystyren-divinylbenzenkopolymer) som prøvetakingsmateriale (Mikalsen, 1985).

I denne undersøkelsen er silikagel (Kieselgel 60, 35-70 mesh) blitt utprøvd som prøvetakingsmateriale med PUR som referansem metode. Undersøkelsen er finansiert gjennom Statens forurensningstilsyn (SFT) med midler fra "Statlig program for forurensningsovervåking - metodeutvikling".

### 2 GJENNOMFØRELSE

For å teste adsorpsjonsevnen av silikagel er luftprøver med relativt høye konsentrasjoner av gassformige forbindelser best egnet. Derfor ble PAH-forbindelser valgt siden disse til en stor del foreligger i

gassfase. Dessuten har NILU en rutinemetode for bestemmelse av PAH basert på høy volumprøvetaking med PUR.

I april-mai 1989 foregikk luftkvalitetsmålinger i Vålerengatunnelen hvor det også inngikk høy volumprøvetaking med PUR. Under denne perioden var det mulig å få tatt 4 parallellprøver med silikagel og PUR. På grunn av stor støvmengde i luften som tettet filteret, måtte prøvetakingstiden begrenses til 3-4 timer. I mai måned var det ganske høye utelufttemperaturer, og ved målestedet (ca. 40-50 m inne i tunnelen regnet fra utløpet) ble det registrert opptil 20<sup>0</sup>C.

## 2.1 PRØVETAKING

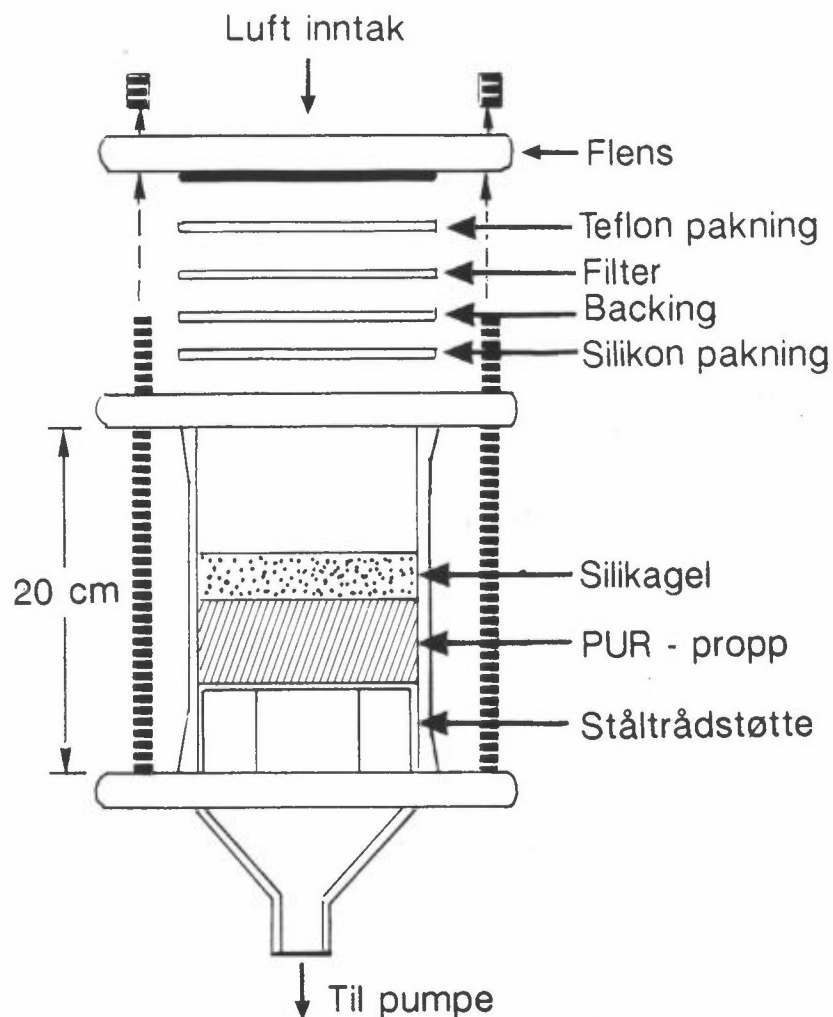
NILUs prøvetaker (se figur 1) består av et glassrør som holder 2 PUR-propper på plass i luftstrømmen. Prøveluften passerer først en filterholder med et glassfiberfilter (Gelman type A/E, 142 mm) som tar opp partiklene (partikkelfraksjonen).

For at prøvetakeren skulle kunne brukes til prøvetaking med silikagel måtte den modifiseres litt. Et sjikt med silikagel ble lagt på en PUR-propp som tettet mot glassveggen på grunn av at PUR-proppens diameter er noe større enn glassylinderens diameter. PUR-proppen ble plassert på en støtte av ståltråd.

I tillegg til funksjonen som bærer for silikagelet fungerer PUR-proppen som en kontrolladsorbent som tillater å sjekke eventuelle gjennombrudd av forbindelser gjennom silikagelen.

To prøvetakere, en for PUR og en for silikagel, var plassert like inntil hverandre. Høyden på luftinntaket (prøveinntaket) var noe forskjellig da silikagelprøvetakeren sto inne i en målebu mens PUR-prøvetakeren sto ute på asfalten. Denne høydeforskjellen ble ikke tilregnet noen betydelse for gassfaseforbindelsene.

PUR-proppene var av standardstørrelse med diameter 11 cm og tykkelse 5 cm. Mengden silikagel brukt til prøvetaking varierte fra 45 g til 103 g.



Figur 1: PUR-prøvetaker modifisert for prøvetaking med silikagel.

## 2.2. FORBEHANDLING/RENSING AV PUR OG SILIKAGEL

Silikagel av typen kieselgel 60, 35-70 mesh, ble levert fra Merck. Gelen ble varmet opp til 600°C og "baked out" i 20 timer ved denne temperatur. Polyuretanskum ble levert fra Ekornes fabrikk, type blå med tetthet 25 kg/m<sup>3</sup>. PUR-proppene ble rensed som beskrevet i NILUs analyseprosedyre for bestemmelse av PAH (Thrane et al., 1982). Først ble proppene rensed i varm toluen (100°C) og deretter soxhletekstrahert i min. 8 timer først i aceton og deretter i sykloheksan.



### 2.3 FLOWRESTRIKSJON, SILIKAGEL/PUR

Polyuretanskum, har en "åpen" cellestruktur. To PUR-propper med totaltykkelse 10 cm gir derfor en meget liten flowrestriksjon ved et normalflow på 25 m<sup>3</sup>/h. Silikagel gir derimot en betydelig flowrestriksjon avhengig av sjiktykkelsen. Tabell 1 viser flowreduksjonen ved økende mengde/sjiktykkelse av silikagel.

Tabell 1: Flowreduksjon med forskjellige mengder silikagel.

	Vekt g	Tykkelse cm	Flow m <sup>3</sup> /h		Flow reduksjon	
			"Innstilt" flow*	Avlest flow	m <sup>3</sup> /h	%
1 PUR-propp	-	5	31	31	-	-
Silikagel (+ PUR)	~ 45	~1	31	17	14	~45
Silikagel (+ PUR)	~ 70	~2	31	18	13	~40
Silikagel (+ PUR)	~100	~3	18	7	11	~60

\* Oppjustert i forhold til forrige eksperiment (se tekst).

Først innstilles/avleses flow med PUR-proppen montert. Så ble et 1 cm tykt lag med silikagel lagt over PUR-proppen hvilket ga en flowreduksjon fra 31 til 17 m<sup>3</sup>/h. Ny innstilling til 31 m<sup>3</sup>/h (med 1 cm silikagel) og ytterligere 1 cm silikagel ble pålagt (totalt 2 cm). Ved 18 m<sup>3</sup>/h (2 cm silikagel) kunne ikke flowet justeres opp til 31 m<sup>3</sup>/h da silikagelet begynte å "lekke" gjennom PUR-proppen langs glassveggen. Med bedre ("tettere") bærer for silikagelet er pumpekapasiteten sannsynligvis stor nok til å øke flow fra 7 m<sup>3</sup>/h til ~25-30 m<sup>3</sup>/h med et 3 cm tykt lag av silikagel.

### 2.4 ANALYSE

Glassfiberfiltrene ble veid for å sjekke overensstemmelsen (partikkel-fraksjonen) mellom de to prøvetakerne. PUR-proppene og silikagelen ble ekstrahert, opparbeidet og analysert som beskrevet i NILUs analyseprosedyre for bestemmelse av PAH (Thrane et al., 1982). Analyseresultatene er presentert i vedlegg 1.

### 3 RESULTATER OG DISKUSJON

Tabell 2 viser støvmengden som er avsatt på glassfiberfilteret. Prøvene er tatt ca. 40-50 m inne i tunnelen (regnet fra utløpet) og resultatene viser at støvnivået er høyt i tunnelen.

Tabell 2: Støvmengde på filter, mg totalt og  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , for de to prøvetakerne merket "SiO<sub>2</sub>" og "PUR".

Prøvedato	Støvmengde, mg		Støvmengde, $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Forhold SiO <sub>2</sub> /PUR
	"SiO <sub>2</sub> "	"PUR"	"SiO <sub>2</sub> "	"PUR"	
26.4.	120,3	140,8	1 542	1 853	0,83
3.5.	195,3	203,0	2 872	3 222	0,89
10.5.	88,7	87,3	1 454	1 364	1,07
23.5.	69,4	66,1	1 157	1 189	0,97
15.6.	16,4	23,5	820	904	0,91

I fire av de fem målingene har PUR-prøvetakeren de høyeste støvkonsentrasjonene. Dette var ventet da PUR-prøvetakeren hadde noe lavere prøveinntak enn SiO<sub>2</sub>-prøvetakeren. For gassfasen skulle dette være uten betydning.

#### 3.1 OPPSAMLINGSEFFEKTIVITET

Noen parametre som har stor innflytelse på oppsamlingseffektiviteten:

- Lufttemperaturen (prøvetakingstemperaturen):

Ved høye temperaturer (sommer) øker damptrykket og dermed konsentrasjonen i gassfase av de forbindelser som både finnes i gassfasen og som partikkelbundet. Ved lave temperaturer (vinter) avtar gassfaseandelen. For rene gassfaseforbindelser (Bi- og trisykliske PAH) øker retensjonen. PUR samler derfor mere opp om vinteren på grunn av mindre gjennombrudd.

- Flowhastighet og prøvetakingstid:  
Disse parameterne bestemmer det totale prøvevolumet som er avgjørende for gjennombrudd av forbindelser.
- Adsorpsjonseffektiviteten ("retention behaviour") av prøvetakingsmaterialet.

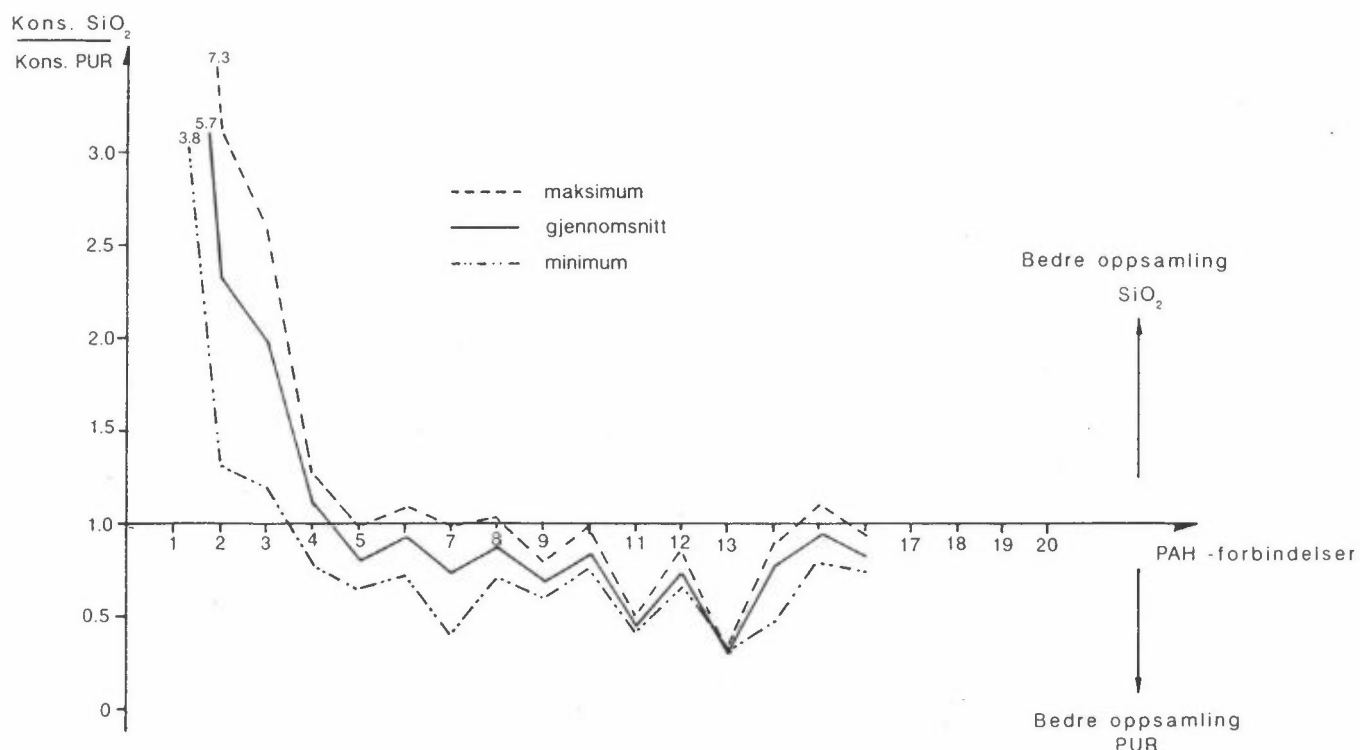
Tidligere undersøkelser (Thrane et al., 1982) har vist at PUR gir gjennombrudd av de mest flyktige forbindelsene (bisykliske forbindelser). Undersøkelsen (Mikalsen, 1985) viste at PUR hadde mellom 60-90% mindre oppsamlingseffektivitet av bisykliske forbindelser sammenlignet med XAD-2.

Denne undersøkelsen viser at silikagel har en lignende oppsamlingseffektivitet som XAD-2 har i forhold til PUR. Figur 2 viser konsentrasjonsforholdet for hver enkel PAH-forbindelse mellom silikagel og PUR i de 4 prøvene fra Vålerengatunnelen.

Av figur 2 fremgår det tydelig at de mest flyktige forbindelsene (naftalenene) viser størst forskjell i oppsamlingseffektivitet. Resultatene indikerer en korrelasjon mellom gjennombruddsvolumet av PUR og lufttemperaturen. For naftalen (forbindelse nr. 1) skriver minimumsverdien (konsentrasjonsforholdet 3,8) seg fra prøven tatt 26. april hvor temperaturen var ca. 5<sup>o</sup>C. Maksimumsverdien på 7,3 er fra 23. mai med en temperatur omkring 20<sup>o</sup>C. Gjennombruddsvolumet for PUR i % av silikagel (= 100%) for de 3 naftalenforbindelsene er:

- Naftalene : 73-86%
- 2-metylnaftalen: 25-68%
- 1-metylnaftalen: 15-62%

For de mindre flyktige forbindelsene (fra og med acenaftylen til og med pyren) ser det ut til at PUR har den beste oppsamlingseffektiviteten. Dette er neppe sannsynlig. Ifølge NILUs analyseprosedyre blir PUR-proppene ekstrahert i 8 timer. For silikagel er samme ekstraksjonstid brukt, og dette er antakelig for kort tid for en like effektiv ekstraksjon som for PUR på grunn av den meget fine porestrukturen av silikagelen.



Figur 2: Oppsamlingseffektivitet for enkelte PAH-forbindelser uttrykt som konsentrasjonsforholdet silikagel/PUR.

1 = Naftalen, 2 = 2-metylnaftalen, 3 = 1-metylnaftalen,  
 4 = Bifenyl, 5 = Acenaftylen, 6 = Acenaften,  
 7 = Dibenzofuran, 8 = Fluoren, 9 = Dibenzotiofen,  
 10 = Fenantren, 11 = Antracen, 12 = 2-metylfenantren,  
 13 = 2-metylantracen, 14 = 1-metylfenantren, 15 = Fluoranten  
 16 = Pyren.

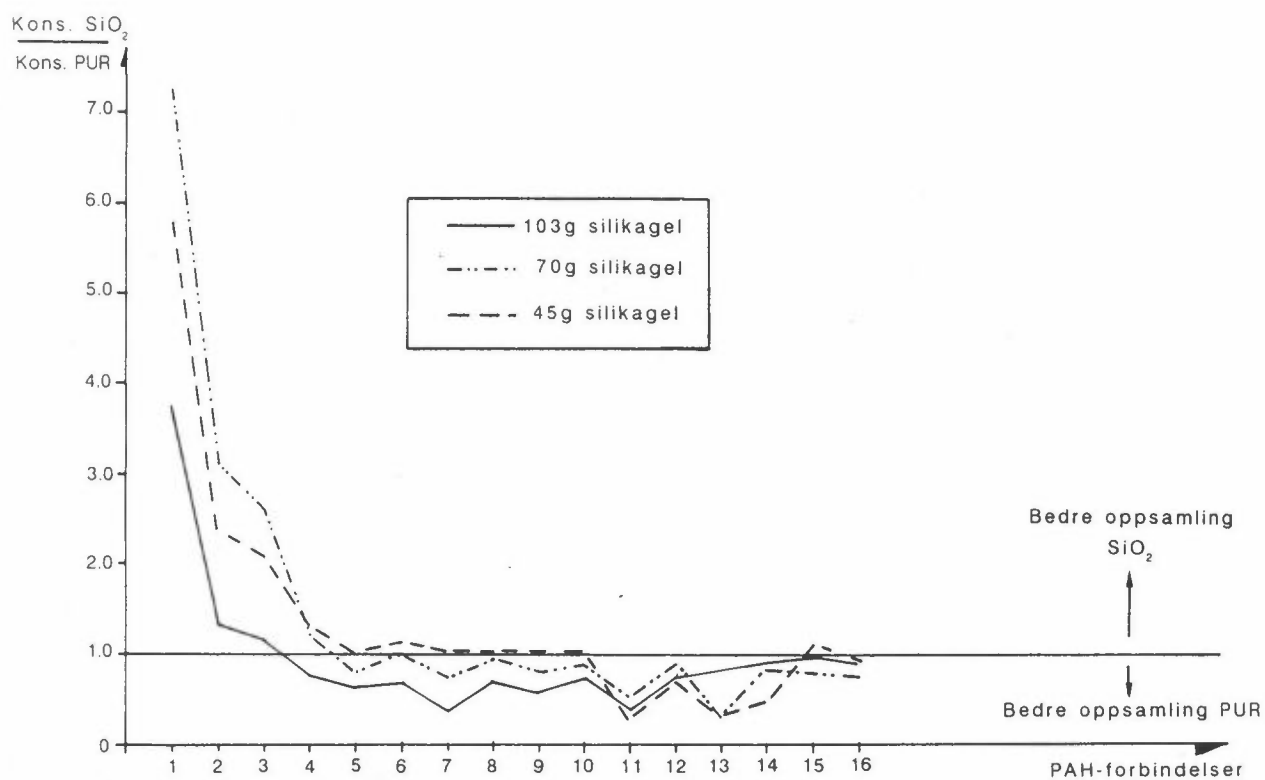
I ovenstående sammenligning mellom PUR og silikagel ble det forutsatt at oppsamlingseffektiviteten av silikagelen er 100%. For å kontrollere et eventuelt gjennombrudd ved bruk av silikagel ble PUR-proppen (brukt som bærer for silikagelen, figur 1) ekstrahert og analysert. Tabell 3 viser resultatene.

Tabell 3: Kontroll av eventuelt gjennombrudd av PAH-forbindelser ved bruk av silikagel som prøvetakingsmateriale.

PAH-forbindelse	Silikagel, ng/m <sup>3</sup>			PUR (bærer), ng/m <sup>3</sup>			Gjennombrudd, %		
	26.4.	10.5.	23.5.	26.4.	10.5.	23.5.	26.4.	10.5.	23.5.
Naftalen	4 068	4 054	3 530	24,7	68,3	124	0,6	1,7	3,4
1-metylnaftalen	1 881	2 225	2 041	5,0	-	31,1	0,3	-	1,5
2-metylnaftalen	947	1 090	985	1,7	-	15,2	0,2	-	1,5

Også for silikagel ser vi at økende temperatur (fra 26.4. til 23.5.) gir mindre oppsamlingseffektivitet for naftalen. Konsentrasjonene er imidlertid så små at det er usikkert om det er et reelt gjennombrudd. Dette kan også skyldes en lekkasje langs glassveggen av prøvetakeren hvor "kontakten" med silikagelen ikke er like god som i midten av prøvetakeren.

Figur 3 viser oppsamlingseffektiviteten ved forskjellig mengde silikagel. Den tilsynelatende bedre oppsamlingseffektiviteten ved bruk av minste mengde silikagel er antakeligvis også her forårsaket av at ekstraksjonseffektiviteten avtar med økende mengde silikagel.



Figur 3: Oppsamlings-/ekstraksjonseffektivitet ved forskjellig mengde silikagel i prøvetakeren.

#### 4 KONKLUSJON

Silikagel synes å være et egnet prøvetakingsmateriale for organiske forbindelser i gassform som har et damptrykk som tilsvarer det for PAH med 2-4 ringsystemer. Silikagel har en betydelig bedre oppsamlings-effektivitet for naftalener, enn det PUR har. En silikagelmengde på 50-70 g synes å være nok til en kvantitativ oppsamling. For de andre forbindelsene i gassfase virker det som om ekstraksjonstiden av silikagel (8 timer) er for kort til å oppnå samme ekstraksjonseffektivitet som for PUR. Hvis silikagel blir tatt i bruk som prøvetakingsmateriale bør ekstraksjonstidens innvirkning på gjenvinningen undersøkes nærmere. Før en imidlertid kan anbefale dette prøvetakingsmaterialet til rutinebruk, bør det anvendes til et større antall prøver.

NILUs PUR-prøvetaker kan brukes til prøvetaking med silikagel etter mindre modifikasjoner. Den gir imidlertid større flowmotstand med silikagel enn med PUR.

#### 5 REFERANSER

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

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

## VEDLEGG 1

Analyseresultater, PAH

KONSENTRASJON AV PAH I LUFT, ng/m<sup>3</sup>

Sample No.	26.4.1989		05.05.1989		10.05.1989		23.05.1989	
	SiO <sub>2</sub>	PUR	SiO <sub>2</sub>	PUR	SiO <sub>2</sub>	PUR	SiO <sub>2</sub>	PUR
Naphthalene	4 069	1 081	3 913	645	4 054	699	3 530	482
2-methylnaphthalene	1 881	1 416	2 238	899	2 225	933	2 041	645
1-methylnaphthalene	947	803	1 080	503	1 090	512	985	374
Biphenyl	215	282	265	243	278	219	278	231
Total identified bicyclic	7 111	3 582	7 496	2 290	7 647	2 363	6 834	1 732
Polycyclic aromatic hydrocarbons								
Acenaphthylene	205	328	212	253	206	208	174	220
Acenaphthene	224	312	339	365	303	274	370	364
Dibenzofuran	119	325	205	243	178	176	248	330
Fluorene	194	287	278	342	242	235	310	330
Dibenzothiophene	60,0	104		(163)	(57,9)		107	135
Phenanthrene	282	380	405	557	329	337	437	498
Anthracene	26,9	68,6		(101)	(25,5)		45,3	86,4
2-methylphenanthrene	78,6	108	117	183	96,6	142	136	158
2-methylanthracene		(21,7)		(181)	8,0	25,6	14,2	45,4
1-methylphenanthrene	39,9	44,0	59,3	66,5	42,5	89,8	64,3	77,7
Fluoranthene	34,0	35,5	45,3	53,8	40,5	35,7	48,8	63,6
Pyrene	33,0	38,2	39,0	52,1	37,2	39,2	48,9	65,1
Benzo(a)fluorene								
Retene								
Benzo(b)fluorene								
Total identified PAH	1 296	2 030	1 700	2 115	1 483	1 562	2 004	2 373
Total identified bicyclic and polycyclic aromatic hydrocarbons	8 407	5 612	9 196	4 405	9 130	3925	8 838	4 105

( ) ikke medregnet i totalen. SiO<sub>2</sub> = silikagel



