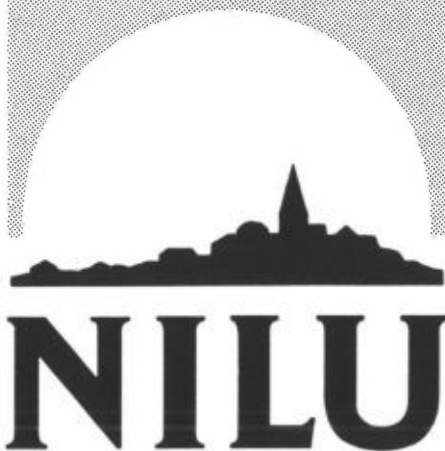
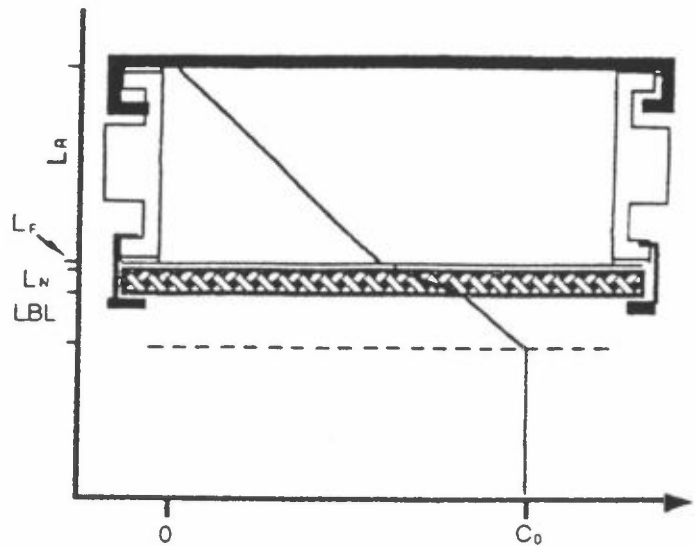


NILU TR : 10/91
REFERANSE : O-8208
DATO : OKTOBER 1991
ISBN : 82-425-0292-7

Passive prøvetakere (Sorpsjon av forurensnings- gasser i luft)

O. Anda



NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
Norwegian Institute For Air Research
POSTBOKS 64 — N-2001 LILLESTRØM — NORWAY

NILU TR : 10/91
REFERANSE: O-8208
DATO : OKTOBER 1991
ISBN : 82-425-0292-7

PASSIVE PRØVETAKERE

(Sorpsjon av forurensningsgasser i luft)

DEL 1: EN LITTERATURSAMMENFATNING

DEL 2: FORSØK MED NILUS FILTERHOLDER M/IMPREGNERT
FILTER SOM PASSIV PRØVETAKER

O. Anda

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 64, N-2001 LILLESTRØM
NORGE

INNHOOLD

	Side
SAMMENDRAG	3
DEFINISJONER OG FORKORTELSER	5
DEL 1: EN LITTERATURSAMMENFATNING	9
1 INNLEDNING	9
2 LITT HISTORIKK	10
3 PRINSIPPER	10
3.1 DS	11
3.2 Permeasjonsprøvetakere	15
4 RESULTATER OG ERFARINGER MED DIVERSE PASSIVE PRØVETAKERE	16
5 LUFTFUKTIGHET - DIFFUSJONSKOEFFISIENT (NO ₂)	25
6 RESPONSTID FOR DS	26
7 BLINDVERDITESTER FOR TEA-IMPREGNERTE FILTER (NO ₂)	26
8 PASSIVE PRØVETAKERE SOM AVSETNINGSMÅLERE	28
DEL 2: FORSØK MED NILUS FILTERHOLDER M/IMPREGNERT FILTER SOM PASSIV PRØVETAKER	33
1 INNLEDNING	33
2 FORSØK PÅ NILUS TAK SOMMEREN 1990	34
3 FRA PRØVETAKINGEN PÅ NIDAROS DOMKIRKE	36
4 FORSØK PÅ NILUS TAK SOMMEREN 1991	39
5 FREMTIDIGE UNDERSØKELSER	44
REFERANSER til del 1 og del 2	45

SAMMENDRAG

Passive prøvetakere blir stadig oftere anvendt. Viktigste årsaker til dette er kanskje at de er blitt sikrere i bruk, og dekker et bredere spekter av ulike stoffer enn tidligere. Erfaringen med de passive prøvetakerne er knappe 20 år, og har øket betydelig de siste årene. De er også blitt lettere tilgjengelige på det kommersielle marked.

NILU har spesielt i den senere tid brukt passive prøvetakere, og en kan regne med at anvendelsen vil øke i fremtiden. Det var derfor behov for en oppdatering av Vitols litteraturgjennomgang 1982.

Det finnes i dag passive prøvetakere for de fleste vanlige forurensningsgasser, og det kan dokumenteres at de viser utmerket samsvar med aktive prøvetakere.

Første del av rapporten gjennomgår litt teori samt metoder for beregning av konsentrasjon. En har videre beskrevet en rekke passive prøvetakere og de erfaringer en har høstet av disse. Det dreier seg for det meste om diffusjonsprøvetakere, men også noen permeasjonsprøvetakere er berørt. Ferm's diffusjonsprøvetaker er godt dokumentert og meget enkel i utforming og anvendelse. Denne er derfor behandlet noe mer utførlig.

En del oppskrifter for sorbenter er gitt for de vanligste forurensningsgassene (formaldehyd: sidene 20 og 21, SO_2 : sidene 20, 25 og 28, O_3 : sidene 21 og 23, NO_2 : side 25, NH_3 : side 25, organiske løsemidler: side 21. Trietanolamin er et adsorbent som kan brukes for flere gasser, og er omtalt på sidene 16, 19, 21, 27 og 34).

Andre del av rapporten omhandler forsøk med og anvendelse av NILUs egen filterholder som passiv prøvetaker. Hovedformålet med denne delen var å få samlet de erfaringer en nå har gjort i en beskrivelse som omfatter både forsøksoppleggene og data-massen. Vi har til nå bare anvendt trietanolamin som adsorbent.

Prøvetakerens substrat har blitt analysert på NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} og Cl^- , og resultatene er lovende. Men det gjenstår en rekke ubesvarte spørsmål som bare kan finne sine løsninger gjennom flere undersøkelser. Slike undersøkelser er listet opp i slutten av rapporten i kap. 5.

Vi har først og fremst søkt etter en prøvetaker for måling av tørravsetning, og som en kan se i sammenheng med materialnedbrytning. Det er også slik vi tror NILUs prøvetaker fungerer pga. substratets plassering (fritt eksponert i holderens åpning). Den kan altså ikke oppfattes som en diffusjonsprøvetaker som måler konsentrasjoner. Den fulle tolkning av mengdeverdiene prøvetakeren gir gjenstår derfor.

I Trondheim har en kjørt NILUs passive prøvetaker parallelt med en aktiv prøvetaker som måler konsentrasjon av NO_2 . Resultatet gir et rimelig godt samsvar. Resultatene våre viser for øvrig at trietanolamin som adsorbent kan gi en del problemer. Det er således neppe tilrådelig med eksponeringer utover en uke, og tilberedning og lagring av substratet har lett for å gi høye blindverdier. Dette er slutninger også andre har kommet frem til.

DEFINISJONER OG FORKORTELSER

ABSORPSJON	Opptak av stoff i et annet stoff på en slik måte at det stoff som opptas trenger inn i det andre stoffet som da kan kalles et absorpent. Eksempel på dette har en når en gass løses i en væske.
ADSORBAT	se ADSORPSJON.
ADSORBENT	se ADSORPSJON.
ADSORPSJON	er et overflatefenomen en har når et fast stoff, væske eller gass blir holdt tilbake på overflaten av et fast stoff eller væske. Stoff som blir adsorbent kalles adsorbat, og stoff som adsorberer betegnes adsorbent. Eksempler på det siste er "aktivt" kull, silisiumdioksid og vann.
DESORPSJON	er betegnelse på den motsatte prosessen av adsorpsjon eller absorpsjon, dvs. fjerning av sorbert stoff.
DIFFUSJON	av stoff beskriver det fenomen at molekyler av et stoff trenger inn i og sprer seg i et annet stoff. Dette kommer av at molekyler er i konstant bevegelse. Som regel øker diffusjonshastigheten med temperaturen. Fick's lov beskriver forholdet mellom gasskonsentrasjon og diffusjonshastighet.
DOSE	se EKSPONERING.
DS	= diffusjonsprøvetaker.
EKSPONERING	Anvendt i forurensning/helsesammenheng beskriver betegnelsen eksponering pr. definisjon det forhold at luftforurensninger kommer i kontakt med personers overflater ("physical boundary").

Uttrykket brukes ofte i veksling med dosebegrepet, som pr. definisjon er forbeholdt det fenomen en får når forurensninger gjennomtrenger "overflaten" og kommer inn i cellevevet.

FICK'S LOV

Diffusjonshastigheten av en gass gjennom et plan er proporsjonal med den diffunderende gass' konsentrasjonsforandring med negativt fortegn i retning perpendikulært på planet.

Ovenstående tekst uttrykker Fick's første lov:

$$F_1 = -D_{1,2} \cdot \frac{dc_1}{dz}$$

F_1 = mengden gass ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

$D_{1,2}$ = diffusjonskoeffisienten av gass₁ i gass₂ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

c_1 = konsentrasjonen av gass₁ i gass₂ (mol cm^{-3})

z = diffusjonslengden (cm)

Fick's annen lov beskriver konsentrasjonen av et stoff på diffusjonsstrekningen i f.eks. prøvetakerrøret (Hearl, Manning, 1980):

$$\frac{dc'}{dt} = D \frac{d^2 c'}{dz^2}$$

hvor t (tid) er angitt i sekunder.

KJEMISORPSJON er betegnelse for en kjemisk adsorpsjonsprosess hvor svake kjemiske bindinger dannes mellom gass- eller væskemolekyler og et fast stoffs overflate.

PDS = diffusjonsprøvetaker som bæres av person.

PERMEASJON	<p>er betegnelse på atomers, molekylers eller ioners gjennomtrengning av et porøst stoff (permeabelt stoff). Eksempel på slike stoffer er zeolitt og diverse membraner.</p> <p>I forbindelse med passive permeasjonsprøvetakere brukes polymere membraner.</p> <p>Tre uavhengige prosesser må en da regne med (Vitolis, 1982):</p> <ol style="list-style-type: none">1. Løsningen av gass/damp i membranen.2. Diffusjon gjennom membranen.3. Avdampning fra membranen (desorpsjon).
ppm-h	= deler pr. million-timesmiddel.
SORPSJON	er en fellesbetegnelse på fysiske/kjemiske prosesser som adsorpsjon, absorpsjon, desorpsjon, ionebytting, kjemisorpsjon, dialyse m.fl.
TEA	= trietanolamin.
TENAX	= en organisk polymerforbindelse med stor overflate som har stor adsorpsjonsevne for organiske gasser/damper.
VOC	= flyktige organiske forbindelser.

PASSIVE PRØVETAKERE

(Sorpsjon av forurensningsgasser i luft)

DEL 1: EN LITTERATURSAMMENFATNING

1 INNLEDNING

I forbindelse med studier av forurensningers virkning på ulike typer materialer er det et stort behov for et hendig, enkelt, billig og lite ressurskrevende utstyr for måling av forurensningskomponenter. Det er viktig at prøvetakingen skjer så nær det materialet en skal teste som mulig. Det kan være ønskelig å måle i områder hvor det ikke finnes tilgang på strøm for å drive instrumenter, og hvor også muligheten for tilstrekkelig ettersyn er liten. De krav som her stilles til slike målere kan langt på vei imøtekommes med såkalte passive prøvetakere.

Karakteristisk for en passiv prøvetaker er at den fungerer uten tilførsel av energi, og den vil følgelig være lydløs i drift. Dimensjonene på en slik prøvetaker er små.

De passive prøvetakere som er utviklet de siste 10-15 årene har vært innrettet for konsentrasjonsmålinger bygget på ulike gassers diffusjon i stillestående luft. Slike kan derfor kalles diffusjonsprøvetakere. NILU har anvendt passive prøvetakere på steinvegger på Nidaros Domkirke (Anda og Henriksen, 1991), men da mer som en tørravsetningsmåler hvor diffusjonen i selve prøvetakeren sannsynligvis er neglisjerbar. Siste del av denne rapport omhandler disse målingene sammen med diverse forsøk utført på NILU-byggets tak 1990/91 med disse målerne. En vil komme inn på tolkninger av målerresultatene og om muligheter for modifiseringer av prøvetakeren.

2 LITT HISTORIKK

De første diffusjonsprøvetakerne (= diffusion sampler, DS) ble utviklet for H_2O og SO_2 (Palmes og Gunnison, 1973). Så ble DS brukt av Palmes et al. (1976) for måling av NO_2 i inneluft. Det ble her brukt trietanolamin (= TEA) som absorpsjonsmiddel for NO_2 . Levaggi et al. (1972) hadde beskrevet bruk av TEA som absorpsjonsmedium ved "aktiv" prøvetaking i løsning og på fast absorbent. TEA har siden vært brukt som absorbent i mange varianter både passivt og aktivt.

Palmes første DS kunne bare brukes ved lave vindhastigheter og over korte prøvetakingsperioder. Problemet ble mindre ved innføring av et rustfritt stålnett som vindskjerm i den åpne enden av prøvetakeren (Ferm, 1986).

Et problem en hadde spesielt ved bruk av akrylathylse som DS-materiale, var høye blindverdier for NO_2 . En mener dette skyldes permeasjon fra uteluft gjennom akrylatet. Ved oppbevaring under vann har en også sett at en får desorpsjon av NO_2 fra akrylathylsen. Permeabiliteten er temperaturavhengig og hindres helt ved nedfrysing. Polyakrylonitril (Gair et al., 1991) eller rustfritt stål vil være et bedre hylsemiddel enn polyetylmetakrylat (akrylat). Anvendelse av permeasjon til passive prøvetakere ble først introdusert av Reiszner og West (1973).

3 PRINSIPPER

I diffusjons- og permeasjonsprøvetakere fungerer prinsipielt konsentrasjonsforskjeller som den drivende kraft og diffusjons- eller permeasjonsbarrieren som motstand (Vitols, 1982).

3.1 DS

Oppfanget gassmengde må være proporsjonal med konsentrasjonen av gassen i uteluften. I aktive prøvetakere imøtekommes dette ved at kjent luftmengde passerer adsorbenten med konstant hastighet. I DS transporteres gassen passivt ved laminær diffusjon. Diffusjonshastigheten er forsøkt gjort konstant ved å plassere det impregnerte filter inne i et rør som er relativt langt i forhold til arealet, eller på annen måte hindre turbulent avsetning (f.eks. Ferm, 1990). Filteret virker som et "sluk" i enden av diffusjonsdistansen.

Den laminære gasdiffusjonen er i følge Fick's lov:

$$F_1 = -D_{1,2} \frac{dc_1}{dz}$$

hvor F_1 er mengden gass i mol $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

$D_{1,2}$ er diffusjonskoeffisienten av gass₁ i gass₂, uttrykt i $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$

c_1 er konsentrasjonen av gass₁ i gass₂ (mol cm^{-3})

z er diffusjonslengden i cm.

Mengden transportert gass₁ Q (i mol) i t sekunder for en sylinder med radius r og lengde z , er beskrevet av disse to likninger:

$$Q = F_1 (\pi r^2) t \quad \text{og} \quad Q = -D_{1,2} (c_1 - c_0) (\pi r^2) \frac{t}{z}$$

$\frac{c_1 - c_0}{z}$ uttrykker konsentrasjonsgradienten langs sylinderlengden z .

c_0 settes lik null, da en forutsetter at konsentrasjonen er tilnærmet lik null ved substratoverflaten. $\pi r^2 = A$ (arealet i cm^2). Vi får da:

$$Q = -D A \frac{c_1}{z} t \quad) : c_1 = \frac{Q \cdot z}{-DA t}$$

Uttrykket $\frac{D \cdot A}{z}$ gir prøvetakingshastigheten til DS, og er uttrykt $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ (Vitols, 1982).

c_1 uttrykt i mol pr. cm^3 er $\frac{10^6 \mu\text{g}}{MV}$, der MV er molvekt for gass.

Setter vi inn dette i ovennevnte formel, får vi:

$$\frac{10^6 \mu\text{g}}{MV \cdot \text{m}^3} = \frac{10^6 \mu\text{g}}{MV} \cdot \frac{z}{-\text{Dat}}$$

Dette gir:

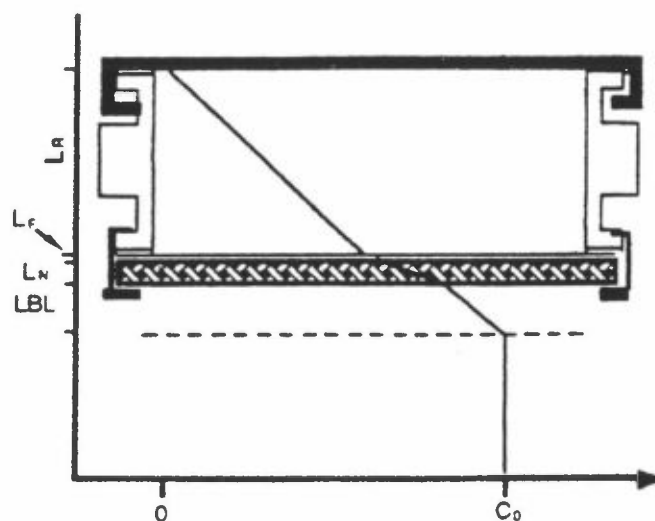
$$\begin{aligned} \mu\text{g cm}^{-3} &= \frac{z \mu\text{g}}{-\text{Dat}} \text{ eller} \\ \mu\text{g m}^{-3} &= \frac{z \mu\text{g} \cdot 10^6}{-\text{Dat}} = - \frac{z \cdot 10^6}{\text{DA}} \cdot \frac{\mu\text{g}}{(24 \cdot 3600)\text{d}} = \\ &= - \frac{11,6 z}{\text{DA}} \cdot \frac{\mu\text{g}}{\text{d}} \text{ hvor d er antall eksponerte døgn.} \end{aligned}$$

Ettersom diffusjonslengden blir mindre og antallet skjermer (hindringer) øker, kan det være aktuelt å innføre korreksjonsfaktorer i beregningsformelen.

I figur 1 er vist en slik DS, hvor en har anskueliggjort konsentrasjonsgradienten på utsiden og innsiden av prøvetakeren (Ferm, 1990). Det er et tynt, stillestående luftlag på utsiden av prøvetakeren hvor det er laminær diffusjon og ikke turbulent diffusjon. Tykkelsen på laget er i figuren merket $L_{L B L}$, og er fra 1 til 2 mm avhengig av vindhastighet og turbulens i omgivende luft. Tykkelsen av stålnett og filter er merket henholdsvis L_N og L_F . L_R er lengden av plasthylsen. Arealet er merket A. Konsentrasjonen, c_0 , av en gass kan beregnes ved å summere alle konsentrasjonsdifferanser over alle tverrsnittene slik:

$$c_0 = \frac{X}{t \cdot D} \left(\frac{L_R}{A_R} + \frac{L_F}{A_F} + \frac{L_N}{A_N} + \frac{L_{L B L}}{A_R} \right) \quad (1)$$

hvor X er mengde oppfanget gass på substratet.



Figur 1: Konsentrasjonsgradienten på utsiden og innsiden av prøvetakeren, som her vises med bunnen øverst og hvor en finner det aktive substratet.

A_F er arealet av alle porene i filteret (fluoropore filter har 85% porøsitet og tykkelse $175 \mu\text{m}$). Stålnettets tykkelse er $0,16 \text{ mm}$ med porøsitet 13%.

Tykkelsen på det laminære grenselaget kan som et gjennomsnitt settes til $1,5 \text{ mm}$, men det kan også bli målt under aktuell prøveperiode. En bruker da et ekstra impregnert filter som eksponeres direkte til luften. For å hindre kontaminering er det bra å plassere et teflonfilter over det impregnerte filteret og således måle de tre siste termene i ovenstående likning. Hvis absorbert gassmengde på dette filteret betegnes Y , får vi

$$c_0 = \frac{Y}{tD} \left(\frac{L_F}{A_F} + \frac{L_N}{A_N} + \frac{L_{LBL}}{A_R} \right) \quad (2)$$

c_0 fåes av formel (1) og (2) slik:

$$c_0 = \frac{XL_R}{tDA_R} \left(\frac{Y}{Y-X} \right) \quad (3)$$

Tykkelsen på det laminære grenselaget beregnes så ut fra formel (2).

Diffusjonskoeffisienter ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) kan beregnes (Gilliland, 1934; Palmes, 1976) eller måles eksperimentelt.

Beregnete koeffisienter:

NO_2 : $1,54 \cdot 10^{-5}$ (21°C) (Palmes et al., 1976)

SO_2 : $1,32 \cdot 10^{-5}$ (20°C) (Fish, Durham, 1971)

NH_3 : $2,54 \cdot 10^{-5}$ (25°C) (Coulson, Richardson, 1954)

Eksempel på anvendelse:

En tenker seg brukt en DS av typen vist på figur 1 med diameter og lengde på henholdsvis 2 og 1 cm. En bruker ytterst et fluoropore-filter som turbulensdemper. Filteret har tykkelse 0,0175 cm og et poreareal på 85%. Det laminære grenselaget (LBL på figur 1) settes til 0,15 cm.

En får da ut fra formel: $c_0 = \frac{X}{t \cdot D} \left(\frac{L_R}{A_R} + \frac{L_F}{A_F} + \frac{L_{LBL}}{A_R} \right)$

$$c_0 = \frac{X}{(24 \cdot 3600)d \cdot 0,154_{\text{NO}_2}} \cdot \left(\frac{1}{\pi} + \frac{0,0175}{\pi \cdot 0,85} + \frac{0,15}{\pi} \right)$$

hvor X er μg totalt på filter (i dette tilfellet NO_2) og d er eksponeringens varighet i døgn.

$$c_0(\text{NO}_2) = \frac{X}{d \cdot 1,33 \cdot 10^4} \cdot 0,373 \text{ cm}^{-3} \quad) : \quad \underline{\underline{28 \cdot \frac{X}{d} \text{ m}^{-3}}}$$

For SO_2 og NH_3 får en tilsvarende, men da med konstantleddene henholdsvis 32,7 og 17.

En må være oppmerksom på at det finnes en del forhold som kan influere på prøvetakingen og som vanskelig kan forutsies på teoretisk grunnlag. Dette inkluderer fuktighetsendringer, sorbentets- og turbulensdempers stabilitet og "levetid", utgassing (eller diffusjon i utilsiktet retning), oppdagelse av metningsgrenser for substrat, responsens linearitet og tilstedeværelsen av komplekse gass- og dampblandinger. Disse problemene kan stort sett løses empirisk for den enkelte DS-type (Vitols, 1982).

3.2 PERMEASJONSPRØVETAKERE

Det er likheter mellom diffusjons- og permeasjonsprosessene. Men mens gasstransporten i DS hovedsakelig syres av diffusjon, vil en i permeasjonsprøvetakeren måtte ta hensyn til tre uavhengige prosesser i en polymer membran. Det dreier seg om løsning av gass/damp i polymeren, diffusjon gjennom og avdampning fra membranen.

Responstiden avhenger av hvor hurtig likevekt inntreffer mellom disse tre prosesser. Tider fra 0,5 til 10 min. er rapportert (Vitols, 1982). Permeasjonsprøvetakerne har altså en atskillig langsommere respons enn DS (se kapittel 6).

Konsentrasjonen (c_1) ($\mu\text{g m}^{-3}$) i uteluften kan beregnes fra formel:

$$c_1 = \frac{Q \cdot k}{t}$$

hvor Q = oppsamlet gassmengde (μg)
 k = permeasjonskonstanten, og
 t = tiden i sekunder.

k er en funksjon av permeabiliteten og membranens areal og tykkelse. Permeabiliteten er avhengig av membranmaterialets egenskaper og type gjennomtrengende gass.

k bestemmes empirisk i standardisert atmosfære ($k = \frac{ct}{Q}$).

Polare gasser som NO_2 , SO_2 , H_2S og CO_2 penetrerer polymere membraner mye raskere enn eksempelvis NO , CO , N_2 og O_2 . NO_2 vil penetrere 12 ganger raskere enn NO , og gir således mulighet for selektiv penetrering for NO_2 (Ferber et al., 1976).

Ved bruk av silikon polymermembraner kan en nesten eliminere effekten av temperaturen, som ellers lett kan influere på permeasjonen (Reiszner, West, 1973; Ferber et al., 1976). Permeasjonsprøvetakere påvirkes for øvrig lite av ytre vind og

luftfuktighet (Nelms et al., 1977; West, 1980). Bærbare passive prøvetakere av permeasjonstypen har den fordel framfor DS at en også kan bruke væske som sorbent. Det skyldes den tette pakkingen en har i denne prøvetakertypen. En bruker jo her ikke noe åpent luftrom for diffusjon.

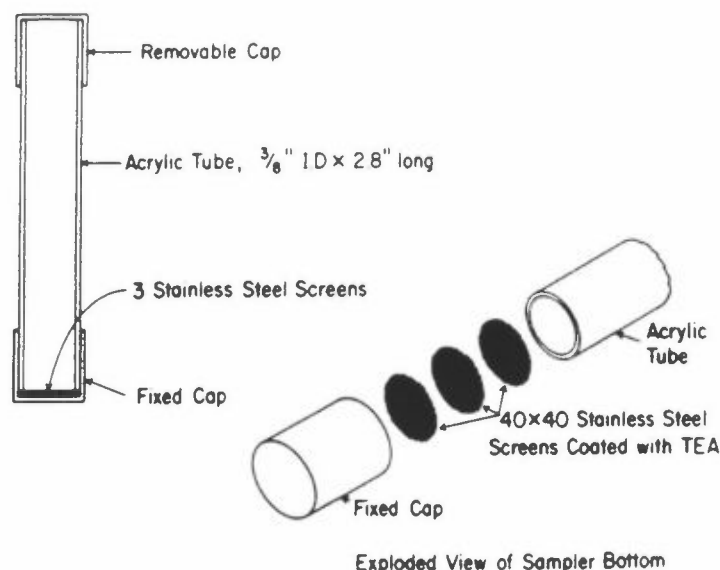
4 RESULTATER OG ERFARINGER MED DIVERSE PASSIVE PRØVETAKERE

Palmes' (1976) "personal diffusion sampler" (PDS) er vist på figur 2. Den ble konstruert som en bærbar innretning med klips for måling av NO₂ med trietanolamin (= TEA) som adsorbent. Prøvetakerens proporsjoner var:

$$\frac{0,71 \text{ cm}^2 \text{ (areal)}}{7,1 \text{ cm (lengde)}} = \underline{0,1 \text{ cm}}$$

En brukte 3 rustfrie stålnett (Ø = 0,25 mm) som substrat for TEA i bunnen av et akrylathylster som også hadde et lokk under nettene (se figur 2). Gassdiffusjonen er gravitetsuavhengig. Eksponeringsflaten kan derfor og bør bæres med eksponeringsflate vendt nedover. På grunn av Brownske bevegelser vil også støvpartikler diffundere mot substratet, men hastigheten er her meget lav. Før stålnettene ble impregnert ble de enten dyppet i kromsyre eller i ultralydbad tilsatt rensemiddel. Deretter fulgte rensing med destillert vann og tørking i ovn ved 125°C, videre avkjøling og dypping i en 50%-ig TEA-acetonløsning (volum%). Til slutt skjedde tørkingen i ca. 10-15 min. på papir. En fikk på denne måten totalt 19 µmol TEA på 3 nett. Dette representerer et stort overskudd forutsatt at NO₂-mengden som skal adsorberes er under 100 nanomol (dvs. 4,6 µg).

Det er vist at andelen NO₂ overført til nitritt øker når konsentrasjonen av innfanget NO₂ avtar. Konsentrasjonen av NO₂ ved substratet vil være nær null, og følgelig vil transformasjonen NO₂ → NO₂⁻ være tilnærmet kvantitativ.



Figur 2: PDS for NO_2 -gass.

Ueksponert prøvetaker er funnet meget stabil under lagring (> 1 mnd.). Også det dannede TEA- NO_2 -komplekset har god stabilitet. Variasjoner i trykk og temperatur synes å ha liten virkning på konsentrasjonsutregningene. Det er gjort forsøk under vind, og betydningen er liten ved normale vindstyrker. Analysen av prøven skjer ved hjelp av en Griess-reaksjon (Fox, 1979), i litteraturen også gjerne kalt Saltzman's metode. Et reagens (2,1 ml) beskrevet nedenfor, helles direkte i den eksponerte prøvetaker, blandes og leses av på kolorimeter etter 10 til 30 min. ved λ 540 nm.

[Reagens: Til 1 del vann, tilsett 1 del sulfanilamid-reagens (2 g sulfanilamid + 5 ml konsentrert H_3PO_4 fortynnet til 100 ml med vann) og 1/10 del N-1-naftyletylendiamindihydroklorid (NEDA) reagens (70 mg NEDA løst i 50 ml vann). Det kombinerte reagenset er stabilt i flere uker i kjøleskap. Dersom eventuell SO_2 -interferens forventes, er det mulig å tilsette H_2O_2 før reagenset. Dette bør en imidlertid etterprøve, da Saltzman-metoden her er modifisert.]

Med utgangspunkt i Ficks lov kan konsentrasjonen av NO_2 regnes ut fra formel:

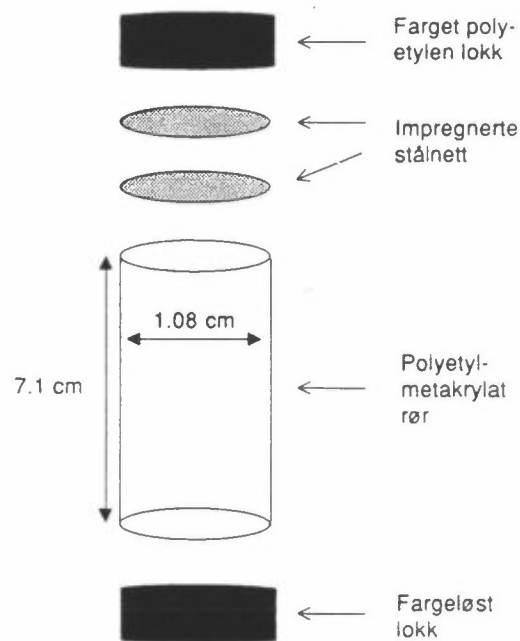
$$\text{NO}_2 \text{ (mol)} = 23 \cdot \text{PF} \cdot \text{NO}_2 \text{ (ppm)} \cdot t \text{ (timer eksp.)} \cdot 10^{-9}$$

$$\text{NO}_2 \text{ (ppm)} = \frac{\text{NO}_2 \text{ (mol)}}{2,3 \cdot t \cdot 10^{-9}}$$

hvor PF = prøvetakerens proporsjonsfaktor, som i dette tilfellet var 0,1 (se side 16).

Dette vil si at ved å eksponere prøvetakeren for en konsentrasjon på 1 ppm NO₂ i 1 time, får en samlet 2,3 nanomol NO₂.

Gair et al. (1991) har brukt Palmes DS på ukesbasis med midlere NO₂-konsentrasjoner < 0,5 ppbv (ekvivalent til 84 ppb-h), se figur 3.



Figur 3: Diffusjonsprøvetaker (Palmer type) orientert i operativ stilling.

Det er vist at NO₂-konsentrasjonen (Y, ppbv) for denne prøvetakeren er:

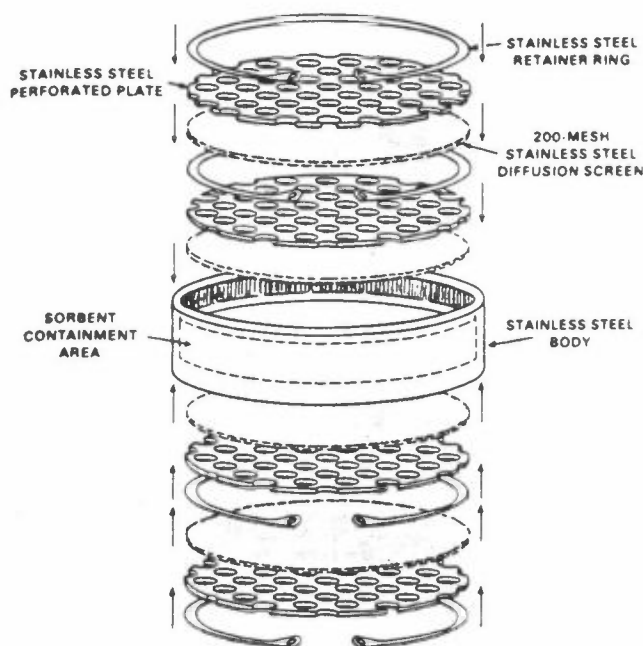
$$Y = \frac{7,3099 \cdot W \cdot X}{t} \text{ ppbv}$$

hvor W er volum løsning (ml) brukt for å løse ut eksponert TEA, X er konsentrasjonen av NO₂⁻ i TEA-løsningen (ppbm) og t er

eksponeringstid i timer. Temperatureffekten synes å være ~ 1% økning av Y for hver 5°C økning i temperatur. Blindverdier bør fremskaffes fra prøver som har undergått aktuell transport og behandling. Eksponeringssignalet bør være 4x blindverdisignalet. En har funnet lite interferens av PAN (< 6% for ekvivalente mengder).

Under impregneringen er substratet plassert i prøvetakerens kork. En tilsetter 25 µl av en 20% (volum) TEA/vann-løsning. Befuktningmiddel (eksempelvis 25 µl Brij-35) kan tilsettes TEA-løsningen. En får da en mer viskøs væske.

Figur 4 viser en PDS som først ble brukt for måling av flyktige forbindelser (VOC) (Lewis, Mulik, 1985).



Figur 4: Passiv prøvetaker for termisk desorpsjon.

Kommersielt tilgjengelige PDS for VOC har ofte brukt aktivt kull som adsorbent. CS₂ alene eller i blandinger med metanol brukes da som desorbent før analyse. Oppkonsentrering ved avdampning er upraktisk for VOC, og følgelig blir disse prøvetakerne lite følsomme.

Lewis beskriver imidlertid en langt mer følsom PDS beregnet for termisk desorpsjon. Materialet i prøvetakeren er rustfritt stål, ytre \varnothing 3,8 cm og høyde 1,2 cm. Indre \varnothing : 3,5 cm (reduisert til 3 cm i sentrum). Vekten er 36 g. Par av 200 mesh (33,6% åpent areal) trådnett og perforerte plater (\varnothing hull: 1 mm, 35 hull/cm², 28% åpent areal) plasseres på hver side av sorben-tet og fungerer som diffusjonsbarrierer. Selve metall-legemet (hylsteret) fylles med 0,4 g TENAX GC (Enka NV, Nederland).

Utstyret bør ikke anvendes ved vindstyrker $< 15 \text{ cm s}^{-1}$, dvs. personen med PDS bør være i bevegelse. Aktivt kull taper adsorpsjonseffektivitet $v/RH > 80\%$, men det gjør ikke TENAX.

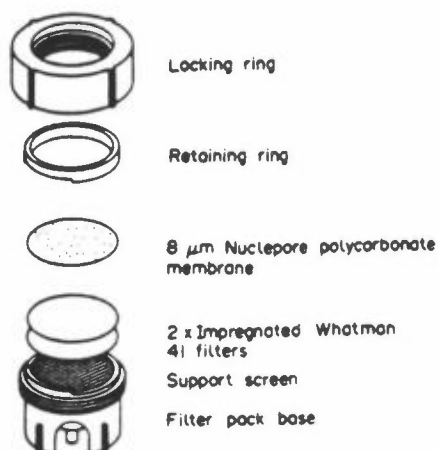
Ovennevnte prøvetaker er også anvendt for NO₂ med TEA-impreg-nerte Whatman glass mikrofiberfilter (Mulik et al., 1989; Moschandreas et al., 1990). Deteksjonsgrensen for timesverdier var rundt 30 ppb ($\sim 60 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Ved lave temperaturer ($< 0^\circ\text{C}$) underestimeres NO₂-nivåene. Dette kan muligens skyldes vann-avsetninger (ising) på diffusjonsskjermene til PDS, slik at gasstilførselen hemmes.

Metoden kan også brukes for formaldehyd (Mulik et al., 1989). Filtrene impregneres da med 2,4-dinitrofenyl hydrazin.

Den passive prøvetakeren vist på figur 5 er anvendt av Orr et al. (1987) for måling av konsentrasjon og avsetning av SO₂ og er en permeasjonsprøvetaker. Substratet er 2 stk. Whatman-fil-tere impregnert med K₂CO₃ (25 vekt-%) og glyserol (10 volum-%). Et polykarbonat membranfilter som turbulensdemper er plassert ovenpå og i kontakt med Whatman-filtrene.

Konklusjonen var at prøvetakeren kan anvendes hvor månedlig SO₂-konsentrasjon kunne ventes å ligge $> 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Med en eksponeringstid på 1 mnd. kan en da forvente en nøyaktighet på $\pm 50\%$.

Denne passive prøvetakeren ble funnet å ha permeasjonskonstant (k) på $1,3 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. $k = \frac{Q}{ct}$ hvor Q er mengde absorbert SO₂, c er konsentrasjonen i omgivende luft og t er eksponerings-tiden.



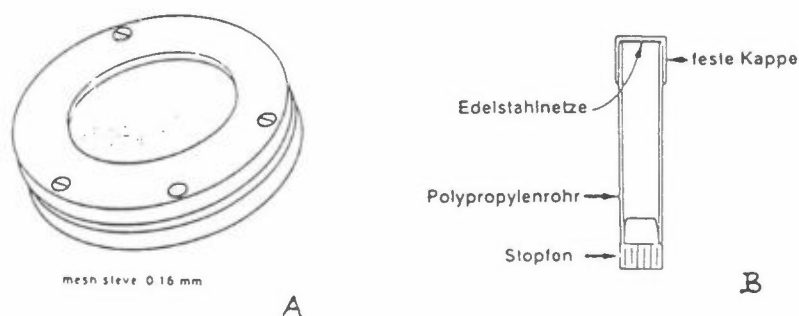
Figur 5: Passiv permeasjonsprøvetaker.

Hangartner (1990) har gjort en rekke forsøk med ulike passive prøvetakere og måling av ulike gassers konsentrasjoner. Han har brukt diffusjonsprøvetaker av Palmes type og en permeasjonsprøvetaker (se figur 6). For NO_2 og SO_2 ble brukt DS med Ø 1 cm og lengde 7,4 cm. For O_3 ble lengden redusert til 5 cm for å øke fluksen. Måling av formaldehyd foregikk med prøvetakere med Ø 2,4 cm og lengde 9,5 cm.

I alle disse tilfeller ble anvendt glassfiberfilter som substrat, og som absorpsjonsmidler ble brukt TEA (NO_2 , SO_2), dipyridyletylen (O_3) og natriumdisulfitt (formaldehyd). Diffusjonskoeffisienten for formaldehyd ble satt til $0,298 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Prøvetakeren for benzen, toluen og xylen var en permeasjonsprøvetaker bestående av en aluminium beholder hvor det var festet 2 stålsikter av tykkelse 0,5 mm og hullstørrelse 0,16 mm. 780 mg aktivt kull ble anvendt som absorpsjonsmiddel.

Ved permeasjonsprøvetakere må gassens overgang fra luft til en mellomliggende permeabel grenseflate på absorpsjonsmediet å tas hensyn til. For å beregne gasskonsentrasjonen må en bestemme permeasjonskonstanten eksperimentelt.



Figur 6: Hangartners anvendte passive prøvetakere.
a) Permasjonstype og b) DS av Palmes type.

Tabellene 1 og 2 nedenfor viser resultater av undersøkelsene. En savner her kanskje karbonmonoksid (CO). CO er imidlertid en av de få vanlige forurensningsgasser hvor en fremdeles ikke har noen tilfredsstillende passiv prøvetaker (Vitols, 1982).

For beregning av konsentrasjoner benyttes formelen:

$$F = \frac{-DA}{z} = \frac{Q \cdot MG}{c_1 \cdot t}$$

hvor F er fluksen (ml/min), D er diffusjonskoeffisienten, A og z er areal og diffusjonslengde, Q er mengde absorbert stoff, MG er molekylvekt, c_1 er konsentrasjonen og t er eksponeringstid. Se for øvrig side 15.

Alexander et al. (side 5-6, 1991) beskriver en enkel passiv avsetningsprøvetaker for ozon. Absorpsjonen bygger på en reaksjon som har vært meget lenge kjent:



Schönbein utviklet allerede i 1840 et KJ-stivelsespapir for påvisning av ozon. For å forhindre oksidasjon av jodid til jod pga. SO_2 , NO_2 og PAN m.fl. gjøres absorpsjonsløsningen passelig alkalisk, f.eks. med K_2CO_3 . Det er viktig at en bruker en lett-løselig stivelse for å få prøvetakeren brukbar.

Tabell 1: Mengde (fluks), område, midlere relativ spredning av paralleller og deteksjonsgrense for de ulike gasser målt med passive prøvetakere på ukesbasis. Anbefalt maksimal eksponeringstid er også tatt med.

Komponent	Fluks (ml/min.)	Område (mg·h/m ³)	Rel. spredning	Deteksjons- grense (µg/m ³)	Egnet eksp.tid (uker)
Nitrogendioksid	0,89	1-33	6%	3	1
Svoveldioksid	0,67	3-30	10%	5	1
Ozon	0,85	2-27	7%	3	1
Formaldehyd	9,0	6-80	25%	5	1-2
Benzen	285	1-30	12%	3,5	} 1-2
Toluen	258	1-30	9%	0,4	
Xylen	237	1-30	8%	0,4	

Tabell 2: Oppbevaringstid før og etter eksponering og maksimal tillatt lagringstemperatur RT = romtemperatur).

Komponent	Før eksp.	Etter eksp.	Temperatur
Nitrogendioksid	4 mndr.	3 mndr.	37°C
Svoveldioksid	4 mndr.	14 dager	4°C
Ozon	1 mnd.	1 mnd.	4°C
Formaldehyd	1 mnd.	1 mnd.	RT
Benzen	1 mnd.	1 mnd.	RT
Toluen	1 mnd.	1 mnd.	RT
Xylen	1 mnd.	1 mnd.	RT

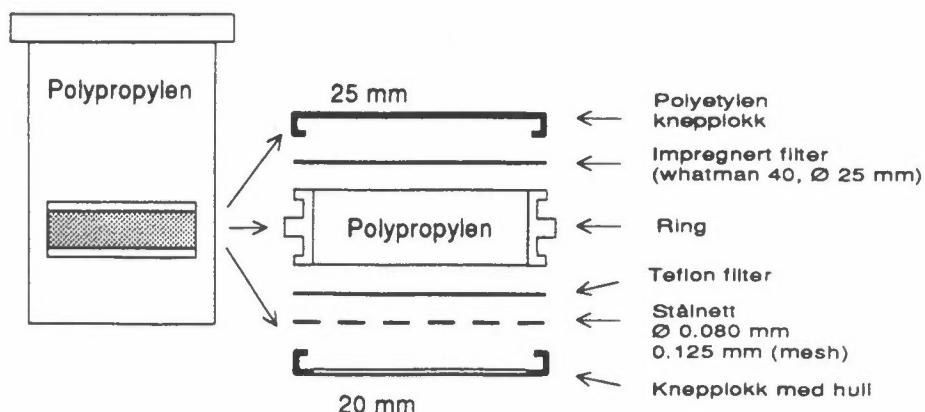
Alexander et al. brukte et stivelsesfritt glassfiberfilter (f.eks. Schleicher & Schull GF92) som substrat med diameter 50 mm. Filteret legges i en petriskål (60/15 mm) og tilsettes 1 ml absorpsjonsløsning bestående av 100 ml vann tilsatt i denne rekkefølge: 5 g stivelse (Merck 1257), 1 g K₂CO₃ p.a. og 10 g KJ p.a. Tørking av petriskålen med filter skjer ved 60°C. For å holde filteret på plass anvendes en klemring i plast.

Ved prøvetaking vendes skålen oppned med deksel over for å hindre soloppvarming. Lagring av eksponerte prøver skjer ved nedkjøling. Ved analyse utlutes filteret og måles fotometrisk ved $\lambda = 575 \text{ nm}$.

Eksponeringstiden kan være fra 1 time til 1 uke og enda noe lengre ved små justeringer.

Alexander et al. (side 307-308, 1991) mener at meteorologiske forhold (vindhastighet, temperatur og fuktighet) har liten innflytelse på beskrevne målemetode.

Ferm (1991) har utviklet en følsom DS for bruk i uteluft. Figur 7 viser denne sammen med oppbevaringsbeholder. For å unngå turbulent diffusjon innenfor prøvetaker, er inntaksåpningen dekket av en tynn porøs membran (teflonfilter, fluoropore FALP Ø 25 mm). Gassen transporteres også ved molekylær diffusjon i det laminære grensesjiktet foran membranen. Sjiktets tykkelse er ikke uvesentlig sammenliknet med prøvetakerlengden, og kan måles ved å bruke en ekstra prøvetaker med impregnert filter direkte eksponert til omgivende luft (se pkt. 3). En kan imidlertid regne med en midlere sjikthykkelse på 1,5 mm.



Figur 7: Skisse av Ferm's DS til høyre. Til venstre er avtegnet prøvetakerens oppbevaringsbeholder.

Før impregnering av filter (eksempelvis Whatman 40) utvaskes disse 1 time i deionisert vann og tørkes. 50 μ l absorpsjonsvæske tilsettes hvert filter i eksikator som deretter evakueres i 5 min. Etter denne tørkingen kan filtrene lagres i en beholder eller brukes umiddelbart. Etter eksponering blir impregnert filter lagt i oppbevaringsbeholder som inneholder 4 ml løsning. Prøvene ristes i ca. 15 min. før analyse.

For kjemisorpsjon av SO_2 anbefalte Huygen (1962) 20% KOH og 10% glyserol i vann. Dette har også blitt brukt for oppfangning av maursyre og eddiksyre. Ferm har brukt 4% K_2CO_3 i vann. Utvaskingen av eksponert filter skjer i 4 ml 0,03%-ig H_2O_2 . Blindverdi av impregnert filter er ca. 4 nmol, dvs. nær verdien for uimpregnert filter.

For NH_3 brukes 2% sitronsyre i aceton til impregnering av filtrene. Blindverdi for impregnert filter er ca. 15 nmol, som bare er litt høyere enn for uimpregnert filter.

Som impregneringsmiddel for NO_2 har Ferm brukt 10 g KI, 1 g NaAsO_2 og 5 g etylenglykol i 84 g metanol. Blindverdien av impregnert filter er ca. 1 nmol.

Ovennevnte absorpsjonsmiddel for NO_2 (Possanzini et al., 1984) har god effektivitet og stabilitet, men kjemisorpsjonen er noe treg og det impregnerte filter vil således ikke representere en ideell "sink" for NO_2 . Metoden kan derfor ikke brukes når hurtig absorpsjon er nødvendig.

For de beskrevne metoder kan prøvetakingen utmerket anvendes med eksponeringstid 1 mnd. En får da følgende måleområder: 0,05-70 $\mu\text{g NO}_2 \text{ m}^{-3}$, 0,3-200 $\mu\text{g SO}_2 \text{ m}^{-3}$ og 0,2-20 $\mu\text{g NH}_3 \text{ m}^{-3}$.

5 LUFTFUKTIGHET - DIFFUSJONSKOEFFISIENT (NO_2)

Boleij et al. (1986) har ved anvendelse av Palmes DS foretatt studier av den relative luftfuktighetens (RH) betydning for

NO₂'s diffusjonskoeffisient i luft. Forsøkene tyder på at RH har en ganske stor innvirkning på diffusjonshastigheten. Koeffisienten varierte fra under 0,105 til 0,124 ettersom fuktigheten steg fra under 5% til 100%. Det kreves imidlertid mer forskning på området før en kan uttale seg sikkert om effekten av RH. En anbefalte derfor fortsatt å bruke den teoretiske diffusjonskoeffisienten på 0,154 cm²s⁻¹ ved NO₂-beregningen.

6 RESPONSTID FOR DS

En viktig funksjon for alle typer prøvetakere er evnen til å takle store men kortvarige konsentrasjonsendringer, dvs. prøvetakerens responstid. Et mål for responstiden er gjennomsnittlig oppholdstid for gassen/dampen innenfor diffusjonsdistansen. Hvis substratets oppsamlingseffektivitet er 100%, kan oppholdstiden (t_r) beregnes fra (Lautenberger et al., 1980):

$$t_r = \frac{z^2}{2D}$$

Responstiden for DS er normalt i størrelsesorden av sekunder.

7 BLINDVERDITESTER FOR TEA-IMPREGNERTE FILTER (NO₂)

Det er problemer med å holde blindverdien nede for TEA-impregnerte filter beregnet for NO₂-absorpsjon. Minimumsdeteksjonsgrensen for NO₂ med Palmes DS er tidligere rapportert til 300 ppb-h, dvs. basert på timesmidler (1 ppb NO₂ tilsvarer 1,91 µg m⁻³). Blindverdiene går ned til 100 ppb-h (Colls, 1986). Normal eksponeringstid er 1 uke.

Utilsiktet kontaminering av filtrene skyldes (Miller, 1988) eksponering under impregneringsoperasjonen, kontaminering under behandlingen av filtrene, absorpsjon og desorpsjon av NO₂ ved bruk av f.eks. akrylat i prøvetakerhylsen, samt lagringshistorien til ueksponerte og eksponerte prøvetakere.

En kan ikke fjerne NO_2 permanent fra luften omkring da den termodynamiske likevektskonsentrasjonen av NO_2 i likevekt med N_2 og O_2 i luft er ca. 0,2 ppb (gjennomsnittsverdier i landdistrikter er ca. 1 ppb).

Miller fant at gjennomsnittsverdier for blindprøver av stålnett impregnert med TEA og umiddelbart plassert i et tørkekammer gjennomluftet kontinuerlig av rensset N_2 -gass var < 7 ppb-h, hvilket var svært nær ionekromatografens støynivå. Ved å erstatte akrylhylsene i Palmes DS med rustfritt stål kunne en oppnå en deteksjonsgrense på ca. 30 ppb-h dersom den totale lagringstid var under en uke.

Krochmal og Gorski (1991) testet ulike substratmaterialer i en DS som synes å likne den typen Ferm har beskrevet. Den DS som er brukt, er imidlertid ikke beskrevet i teksten. De fant generelt ved bruk av TEA for absorpsjon av NO_2 at oppsamlingseffektiviteten var lavere enn beregnet ut fra Fick's lov, uansett substratmateriale. Dette mener de kan skyldes at substratet ikke absorberer raskt nok i forhold til konsentrasjonsvariasjonene, hvilket igjen kan henge sammen med utilstrekkelig overflate og begrenset absorpsjonshastighet pga. TEA's viskositet eller eventuelt lave reaksjonshastighet med NO_2 . Her mener imidlertid Palmes et al. (1976) at transformasjonen $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^-$ er nær 100% ved substratoverflaten. Krochmal og Gorski fant lineær sammenheng mellom oppsamlet NO_2 på substrat og konsentrasjonen i uteluft. Siden prøveopptakshastigheten ikke kunne beregnes teoretisk, introduserte de en empirisk koeffisient P som ble definert som mengden (masse) av NO_2^- oppsamlet etter 24 timers eksponering ved uteluftkonsentrasjon av NO_2 på $100 \mu\text{g m}^{-3}$ ved 20°C (293°K og $101,3 \text{ kPa}$). Middelskonsentrasjonen c (i $\mu\text{g m}^{-3}$) i eksponeringsperioden blir da:

$$c = 1,44 \cdot 10^5 \frac{Qt}{P},$$

hvor Q er oppsamlet mengde NO_2^- og t er eksponeringstid i min.

En fant ingen interferens av SO_2 selv med SO_2 -konsentrasjoner opp til $1\ 000\ \mu\text{g m}^{-3}$.

8 PASSIVE PRØVETAKERE SOM AVSETNINGSMÅLERE

Det er konstatert at for enkelte materialer som f.eks. stål er målemetoder som reflekterer avsetningshastigheter bedre relatert til korrosjon enn konsentrasjonsmålinger (Noël et al., 1989).

Det er særlig såkalte "sulfation plates" og nå også "nitration plates" som har vært brukt til dette formålet. Utstyret er kommersielt tilgjengelig og består av petriskåler (~ 4,8 cm Ø) som er dekket av PbO_2 eller TEA for absorpsjon av henholdsvis SO_2 og NO_2 .

Sickles et al. (1987) har gjort undersøkelser av disse. De viktigste resultatene gjengis nedenfor. Undersøkelsene har foregått i laboratoriet.

"Sulfation plates", her kalt PbO_2 -skåler, er upåvirket av NO_2 . Derimot tar TEA-skålene også opp SO_2 i tillegg til NO_2 . Eksperimenter hvor både TEA- og PbO_2 -skåler ble eksponert for SO_2 , viste sammenliknbare SO_2 -avsetninger i begge skålene. Eksponeringene hadde varighet av 6 til 15 dager.

Etter 9 mndr. lagring i romtemperatur før analyse fikk en et tap på ~ 11% SO_4^{2-} og 32% NO_2^- for TEA-skålene. Det skjedde lite med PbO_2 -skålene under samme lagringsforhold. Meget viktig for disse prøvetakerne er kalibreringsfaktoren (CF), som er konsentrasjonen i omgivende luft ($\mu\text{g m}^{-3}$) dividert på absorbert mengde gass pr. tidsenhet ($\mu\text{g cm}^{-2}\ \text{dag}^{-1}$).

Resiprok verdi av CF (dvs. $\frac{1}{\text{CF}}$) er proporsjonal med avsetningshastigheten.

Avsetningshastigheten for SO_2 varierte fra 0,35 til 2,4 cm s^{-1} . Den var sammenliknbar for både PbO_2 - og TEA-skåler. Den økte med vindhastighet, men ved simulert konstant vindhastighet var den uavhengig av SO_2 -konsentrasjonen. Avsetningshastigheten for NO_2 var 0,04 til 0,48 cm s^{-1} . Den er sterkt avhengig av vindhastighet og temperatur og også av NO_2 -konsentrasjonen. Avsetningshastigheten økte med avtakende NO_2 -konsentrasjon og med økende temperatur. En temperaturreduksjon fra 27°C til 5,6°C gav 78% reduksjon i avsetningshastighet ved vindhastighet 4,7 m s^{-1} og 66% ved vindhastighet 0,67 m s^{-1} (temperaturfølsomheten kan reflektere faseforandring fra væske til fast stoff som inntreffer rundt 21°C for TEA).

Økende RH reduserer CF, dvs. økte avsetningshastigheten. En økning av RH med en faktor 4 økte avsetningshastigheten for NO_2 og SO_2 ca. 50%.

CF for SO_2 for begge skåltypene var relativt uavhengig av SO_2 -konsentrasjonen og temperatur, men er avhengig av vindhastighet og RH. Når den simulerte vindhastigheten ble redusert fra 4,7 til 0,67 m s^{-1} , økte CF for SO_2 med faktorene 3,1 og 4,5 for henholdsvis PbO_2 - og TEA-skålene.

Noël et al. (1989) har utført målinger i felt med utstyr av liknende type som nevnt ovenfor. Absorpsjonsflaten var 18 cm^2 . De observerte god korrelasjon mellom svovel avsatt på metall og SO_4^{2-} -mengde absorbert på skåler som var impregnert med blyperoksidpasta. Også reproduserbarheten var god. En må imidlertid være oppmerksom på at blindverdiene kan være høye.

Forsøkene med TEA-skåler var mislykket. Disse skålene gav ingen eller liten absorpsjon i felt de første ukene, og parallellene var heller dårlige. Det samme var additivitetstestene. TEA, som i starten var fuktig, ble tørt etter 2-3 uker, og en fant ikke noen forklaring på hva som skjedde med impregneringsmidlet. En frarådet derfor bruk av TEA som absorpsjonsmedium ved atmosfæriske korrosjonsstudier.

Det synes ganske klart at i den grad en er interessert i konsentrasjonsmålinger over lengre tid, kan passive prøvetakere anvendes med sine mange fordeler framfor aktive prøvetakere. Det krever noe forarbeid for å finne den best tilpassede beregningsformel.

Skal en anvende passive prøvetakere som avsetningsmålere, er forholdet langt mindre utredet. Et nødvendig spørsmål blir hva en skal bruke resultatene til. Dersom en skal korrelere dem mot nedbrytningsparametere for materialer, kreves det at en kjenner noe til forholdet mellom det aktuelle materialets overflate-respons på avsetninger og prøvetakerens respons på samme type avsetning. En "prøve og feile"-metode kan være veien å gå i noen tilfeller. Et hovedproblem er at mens det i en passiv prøvetaker stort sett råder relativt konstante absorpsjonsmekanismer, eksempelvis løsning og kjemisorpsjon, vil avsetningsmekanismene på materialflater stadig kunne endres pga. meteorologiske forhold, kontaminering med påfølgende kjemiske overflateforandringer, biologisk virksomhet og aldring.

Relativ fuktighet og vindhastighet og turbulensnivå er primære parametere som kontrollerer SO_2 -avsetningen på mange materialer. Den viktigste materialeegenskapen er reaktiviteten med H_2SO_4 og H_2SO_3 . Dersom løselige reaksjonsprodukter som kan tjene som buffer ikke dannes, vil pH i det fuktige overflatelaget synke så lavt at SO_2 -opptak fra atmosfæren hemmes. Noe forenklet kan en derfor si at SO_2 avsettes lettest på materialer som lettest blir angrepet.

NO_2 avsettes langsommere enn SO_2 pga. lav løselighet i vann, unntatt under tørre forhold, da avsetningshastigheten for begge gassene er lav.

Tabell 3 gir en oversikt over eksperimentelt bestemte avsetningshastigheter for SO_2 (Lipfert, 1989).

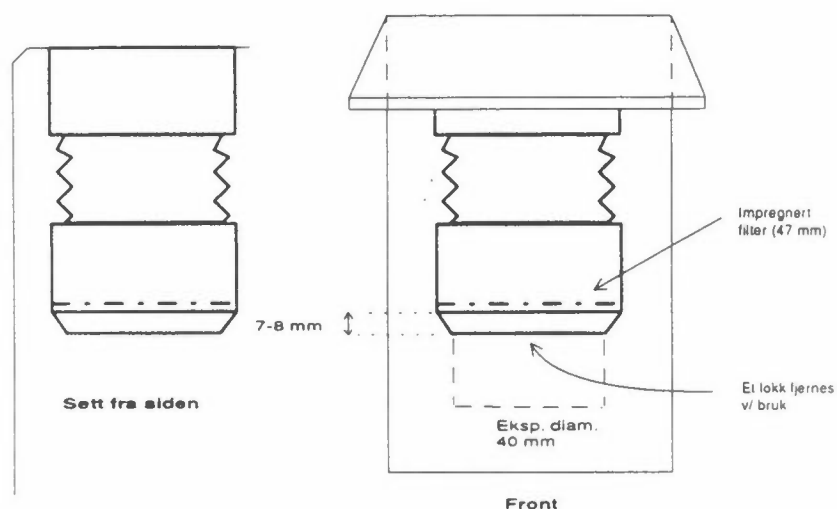
Tabell 3: Eksperimentelt bestemt avsetningshastighet, V_d (cm s^{-1}) av SO_2 på ulike underlag (Lipfert, 1989).

Forfatter	Materiale	Miljø	Lufthastighet (m/s)	RH (%)	V_d			
Sickles & Michie (1984)	PbO_2	chamber	4,7 0,66	44-79 44-79	1,43 0,42			
	TEA (triethanol- amine)	chamber	4,7 0,66	44-79 44-79	1,96 0,44			
Spedding (1972)	sea water	100ml flask	low (475 ach*) high (8280 ach)		0,2-0,4 1,44			
Adema et al. (1986)	water	wind tunnel	0,5-6	-	0,5-4,8			
Edney et al. (1986)	zinc	chamber	3,0	100	0,9			
Duncan & Spedding (1974)	lead foil	chamber	low	45-100	0,014-0,028			
Duncan & Spedding (1973)	iron (new)	chamber	0,008	100	0,04			
	iron (rusty)		0,008	65	0,001			
	zinc		0,008	86	0,38			
				10	0,27			
Sydberger & Vanneberg (1972)	(pre-exposed) iron	chamber	0,04	70-80	0,01-0,015			
				98	0,14			
				85	0,01			
	zinc			90-95	0,11			
				80	0,08			
				60	0,03			
	copper			90-95	0,07			
				85	0,01			
	aluminium			90-95	0,07			
				85	0,07			
Spedding (1969)	limestone	chamber	?	11-13	0,09-0,16			
				79-81	0,83-1,26			
Judeikis & Stewart (1976)	cement	cyl. flow reactor	0,01	28-50	-			
	stucco			-				
	soil			-				
	asphalt			-				
Gilardi (1966)	(wet) mortar	chamber	low (39 ach*)	~100	0,21			
					brick	0,21		
					sandstone	0,20		
					limestone	0,21		
					marble	0,13		
	(dry) mortar				granite	0,02		
					chamber	low (39 ach*)	50-60	0,14
						brick	0,02	
						sandstone	0,15	
						limestone	0,14	
						marble	0,03	
						granite	0,01	
Braun & Wilson (1970)	limestones	London chamber	?	-80-82	0,26-0,33			
					NaCO_3	85	0,35	
					CaSO_4		0,007	
					limestone		0,15-0,20	
					limestone	x6	1,9	
Walsh et al. (1977)	paint (gloss)	chamber	low (2 ach*)	40-50	0,03			
	paint (latex)				0,13			
Spedding (1972)	wood	sealed room	low	55-65	0,02-0,05			
Leaderer et al. (1987)	latex paint	chamber	20 ach*	75	0,6			
	(33% CaCO_3) carpeting				1,2			

* ach = air volume changes per hour

DEL 2: FORSØK MED NILUs FILTERHOLDER M/IMPREGNERT FILTER SOM PASSIV PRØVETAKER

1 INNLEDNING



Figur 1: NILUs tørravsetningsprøvetaker.

NILU startet høsten 1990 en miljøundersøkelse rundt Nidaros domkirke (Anda, Henriksen, 1991). Det var da ønskelig med passive prøvetakere (spesielt for NO_2), slik at en kunne plassere disse ut på ulike steder på kirkeveggene. Selv om passive prøvetakere i dag er tilgjengelig på markedet, ville vi prøve vårt eget utstyr som brukes i andre sammenhenger.

Den øvre delen av NILUs to-filter-holder så ut til å kunne brukes til dette. Den hadde solid "backing" for impregnert filter og var lett å forsegle i begge ender ved transport. Avstanden fra substrat (impregnert filter) til fri luft var liten (7-8 mm), slik at en kanskje tilnærmet kunne betrakte substratet som fritt eksponert og målingene således lite influert av diffusjon i prøvetakeren. En diffusjonsavhengighet vil reflektere konsentrasjoner i omgivende luft. Vi var i dette

tilfellet mer interessert i flatens belastning (fluksen mot et fritt eksponert substrat). Vi vet imidlertid ikke på nåværende tidspunkt hva avstanden 7-8 mm betyr for resultatet i forhold til en avstand tilnærmet lik null. Substratet, et Whatman 41 papirfilter, ble tilsatt trietanolamin (TEA). [25 g TEA + 4 g etylenglykol løses i 25 ml aceton og det hele fortynnes til 100 ml med destillert vann. Filter dyppes raskt i løsningen, taes opp og tørkes i romtemperatur. Det er mulig at denne tørkeprosedyren bør forbedres.] Ekstrahert filter ble analysert med ionekromatograf på stoffene SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- og NO_2^- . Det er ikke mulig med sikkerhet å si noe om hvor kvantitativt stoffene adsorberes. Både partikler og gasser vil trolig delta, og videre vil salter tilføres løst i regnvannsdråper som virvles inn på substratet under særlig turbulente forhold. Siden eksponert flate vender nedover, kan en ikke se bort fra at en kan miste stoff, særlig ved sterk vind og tørre forhold.

Ved å sammenlikne blindprøveverdien for NO_2 i tabell 1 og 3, ser en at de er langt høyere i dag (4 x) enn ved første forsøk på NILUs tak sommeren 1990. Det er overveiende sannsynlig at blindprøvene den gangen representerte nypreparert TEA, hvilket ikke har vært tilfelle for Nidaros-prøvene.

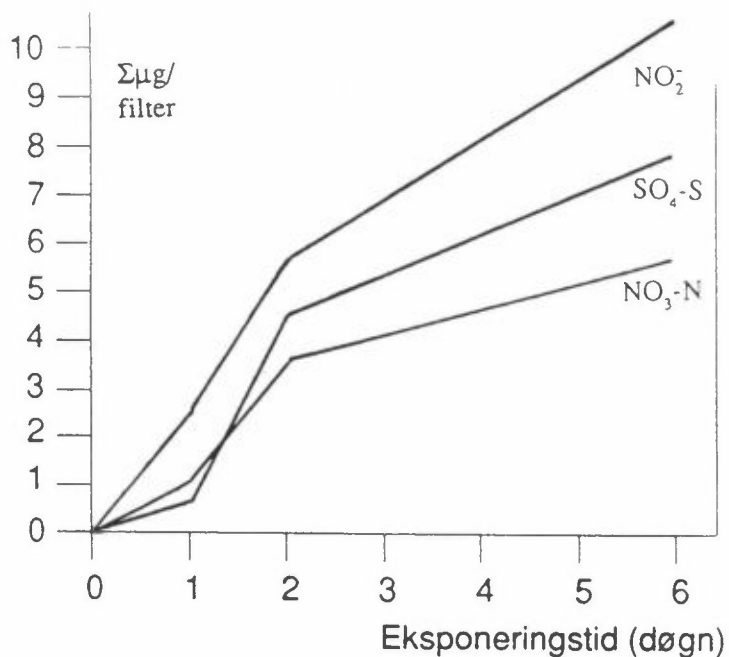
2 FORSØK PÅ NILUS TAK SOMMEREN 1990

NILUs filterholdere (figur 1) ble her brukt for første gang som passiv tørravsetningsmålere. De ble plassert ute i friluft, men under tak. Eksponert substrat vendte oppover. Alle prøver ble satt ut samme dag (30.5.90), og to til tre prøver ble tatt inn etter 1, 2 og 6 døgn.

Resultatene er vist i tabell 1 og figur 2.

Tabell 1: Resultater fra forsøk på NILUs tak sommeren 1990.
Tallene er ikke korrigert for blindverdi.

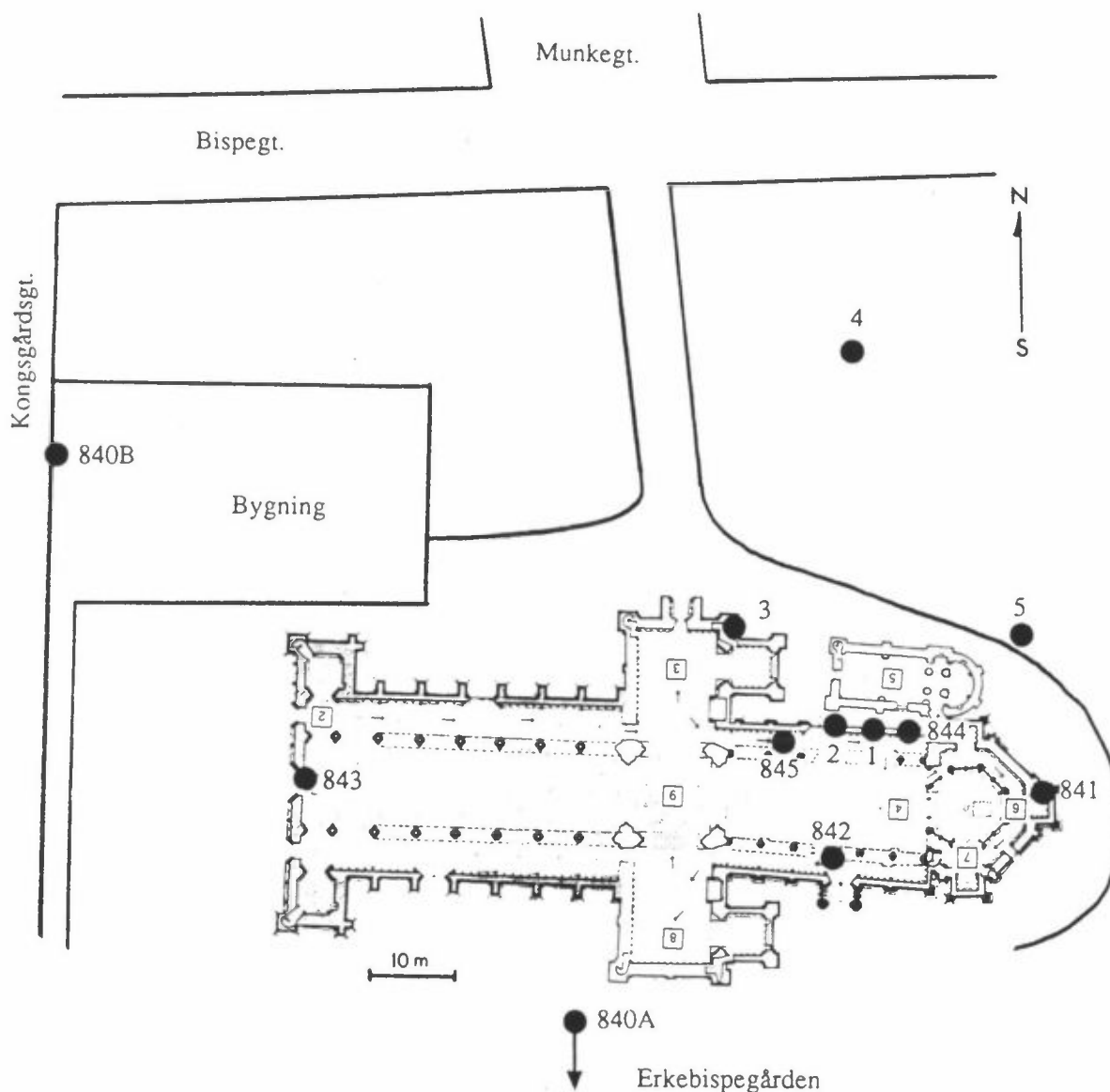
Eksp.døgn (antall)	$\Sigma \mu\text{g}/\text{filter}$ (middel)		
	NO_2^-	$\text{NO}_3\text{-N}$	$\text{SO}_4\text{-S}$
1	2,4 2,5 (2,45)	1,2 (1,1) 1,2	0,8 (0,8) 0,8
2	5,7 (5,6) 5,5	3,6 (3,6) 3,6	5,1 (4,7) 4,3
6	11,8 10,1 (10,6) 10,0	6,0 5,4 (5,7) 5,6	8,2 7,2 (7,9) 8,2
Blindverdier	0,2 0,2 0,2	<0,1 0,1 <0,1	<0,1 0,1 <0,1



Figur 2: Middelerdiene fra tabell 1 er her vist grafisk for NO_2^- , $\text{NO}_3\text{-N}$ og $\text{SO}_4\text{-S}$.

3 FRA PRØVETAKINGEN PÅ NIDAROS DOMKIRKE

Prøvetakerne er plassert som vist på figur 3.



Figur 3: Målepunktens plassering på og ved Nidaros domkirke.

Målepunkt 845 på vegg er plassert noen meter høyere enn målepunktene 844-0 (merket bare 844) og 844-1 og 844-2 (merket henholdsvis 1 og 2). 840A og 840B tilhører hovedstasjonen (referansestasjonen) og er plassert henholdsvis på bakken og på trehusvegg (snekkerverksted) ut mot Kongsgårdsgt. Kirkens fyranlegg er lokalisert ved Kapittelhuset mellom pkt. 3 og 5.

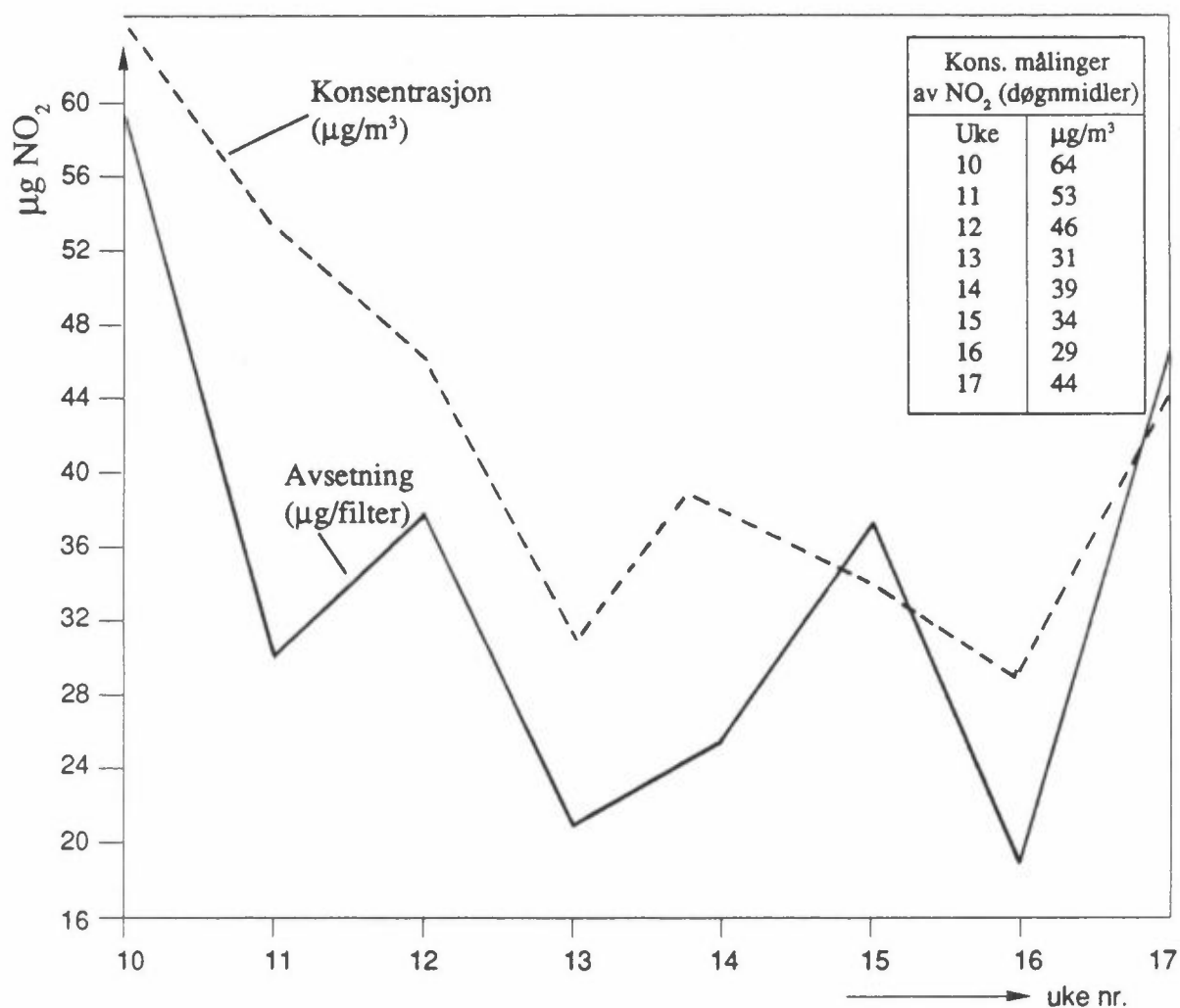
Punktene merket med enkeltsiffer representerer en spesiell gruppe punkter plassert rundt fyranlegget for å studere eventuelle utslipp fra dette. Punktene er lokalisert på kirkeveggen og trestammer i parken.

Tabell 2 viser resultatene for mars og april 1991. Det er ikke korrigert for blindverdier. Eksponeringsflaten vender nedover og er således beskyttet mot nedbør. Evnen til å fange opp partikler er imidlertid redusert.

På figur 4 har en sammenliknet tørravsetningsmålingene med konsentrasjonsmålinger utført med aktiv prøvetaker for NO_2 . Prøvetakerne har stått nesten ved siden av hverandre ut mot Kongsgårdsgate. En bør her sammenholde resultatene med rådende værforhold, og da særlig vindstyrke.

Tabell 2: Resultater fra tørravsetninger på Nidaros domkirke, senvinteren og våren 1991. Verdiene er i μg totalt på substratet samlet over 1 uke.

	MÅLEPUNKTENE												UKE
	840A	840B	841	842	843	844-0	1	2	3	4	5	845	
SO₄-S													
04.-11.03.	13,0	9,3	0,4	8,6	14,2	6,4	9,6	12,8	8,5	11,5	9,6	9,9	10
11.-18.03.	8,5	6,3	14,5	6,7	8,1	6,3	10,7	12,8	12,8	13,0	10,2	13,0	11
18.-25.03.	6,5	4,3	8,3	4,1	6,7	5,6	8,1	5,8	9,5	7,8	8,2	12,5	12
25.03.-01.04.	4,5	3,1	1,5	2,8	35,6	3,7	2,9	8,6	5,3	4,2	3,1	3,8	13
01.-08.04.	5,3	4,1	2,8	2,9	6,9	1,6	2,7	5,2	3,7	5,3	4,3	4,0	14
08.-15.04.	7,9	6,7	3,9	4,5	11,0	3,4	3,9	7,7	6,1	9,1	7,7	5,0	15
15.-22.04.	6,4	3,0	1,4	1,7	12,8	2,9	2,3	5,5	4,1	3,5	8,7	2,6	16
22.-29.04.	6,6	5,8	4,2	5,1	8,5	3,4	4,8	7,5	5,4	8,3	6,5	4,1	17
29.04.-06.05.	8,9	5,9	4,3	4,9	11,3	4,1						6,7	18
C1													
04.-11.03.	5,2	4,8	7,1	7,5	10,1	5,9	9,0	7,0	5,3	7,1	7,7	5,6	10
11.-18.03.	6,9	8,3	7,7	6,9	5,6	8,5	4,8	5,0	5,5	7,2	4,7	5,7	11
18.-25.03.	6,4	8,6	6,2	6,6	6,3	4,8	5,6	8,0	5,6	7,2	7,0	5,2	12
25.03.-01.04.	35,3	11,5	5,8	8,2	719,2	10,0	8,7	57,8	55,2	20,8	18,2	16,0	13
01.-08.04.	6,8	9,5	5,3	5,6	10,4	5,6	5,0	9,6	6,5	10,8	6,7	4,4	14
08.-15.04.	8,4	6,9	9,7	9,8	36,0	6,9	8,3	9,5	9,5	10,9	8,9	6,7	15
15.-22.04.	47,5	9,3	11,0	7,0	169,3	19,0	16,2	30,3	21,5	24,7	68,4	11,2	16
22.-29.04.	9,6	4,4	3,6	4,2	5,1	3,1	9,7	9,1	8,0	7,7	10,0	0,4	17
29.04.-06.05.	6,6	6,7	4,8	4,9	12,5	4,5						5,2	18
NO₃-N													
04.-11.03.	2,5	1,5	0,5	1,4	1,9	1,5	3,5	6,1	1,4	3,2	2,0	1,6	10
11.-18.03.	2,0	1,1	2,3	1,1	1,1	0,8	0,9	1,1	1,6	1,5	1,6	1,1	11
18.-25.03.	1,6	1,1	0,9	1,1	1,4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,2	1,0	12
25.03.-01.04.	1,9	1,5	1,2	1,0	1,8	0,9	1,1	2,1	1,6	2,4	1,1	1,1	13
01.-08.04.	1,9	1,5	1,3	1,5	2,4	0,9	1,5	2,6	1,7	2,5	2,2	1,7	14
08.-15.04.	2,6	2,1	1,5	2,1	3,8	1,1	1,2	2,1	2,3	2,6	2,8	1,5	15
15.-22.04.	1,4	0,9	1,0	0,8	1,2	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,8	0,7	16
22.-29.04.	1,9	2,0	1,7	1,6	2,2	1,4	1,4	1,6	1,4	1,6	1,7	1,4	17
29.04.-06.05.	3,3	2,1	2,2	2,0	3,5	1,7					0,1	2,3	18
NO₂													
04.-11.03.	40,5	58,8	1,5	56,7	58,5	51,0	57,9	61,5	42,2	46,6	41,8	54,8	10
11.-18.03.	15,5	30,1	70,1	36,4	32,1	42,3	37,2	39,7	27,6	21,0	18,4	41,7	11
18.-25.03.	32,4	37,5	33,6	29,7	40,2	38,4	41,9	34,5	48,4	39,9	33,8	40,3	12
25.03.-01.04.	15,6	20,8	18,7	18,5	16,1	21,6	22,7	23,5	18,1	19,0	16,0	22,4	13
01.-08.04.	22,1	25,4	22,4	16,9	26,7	25,2	28,6	37,5	27,6	30,5	27,4	47,4	14
08.-15.04.	31,6	36,8	29,8	24,9	17,7	34,6	37,0	43,2	36,0	37,2	34,1	36,1	15
15.-22.04.	15,8	18,8	18,5	13,9	29,1	19,2	22,9	26,1	17,2	21,3	18,5	18,8	16
22.-29.04.	28,1	46,4	39,0	24,1	48,8	51,6	43,8	48,5	37,5	41,0	37,0	40,0	17
29.04.-06.05.	34,7	49,3	37,8	37,6	52,7	47,9					10,7	57,2	18



Figur 4: Sammenligning mellom konsentrasjons- og avsetningsmålinger av NO₂.

4 FORSØK PÅ NILUS TAK SOMMEREN 1991

Eksponeringsforsøkene strakte seg over 14 dager. Prøvetakerne vendte med eksponert flate nedover, og i alle tidsintervallene ble det brukt 3 parallelle prøvetakere. Ved start ble det satt opp prøvetakere basert på henholdsvis døgn, uke og 14 dagers eksponering. Etter en uke ble nye ukessprøvetakere satt opp. Hensikten med dette var å sammenlikne summen av det absorberte stoff fra de kortere eksponeringstider med resultatet fra sammenhengende eksponering i samme tidsrom.

Tabell 3 viser analyser av blindverdier. Høyre kolonne representerer bare impregneringsløsningen. De andre er ueksponerte filter m/impregneringsmiddel.

Tabell 3: Blindverdier.

	Paralleller (total mengde i μg)						Middel	Impr.middel
SO ₄ -S	0,4	0,6	0,9	0,4	0,4	0,2	0,5	0,5
Cl	1,5	1,5	1,6	-	-	1,4	1,5	1,5
NO ₃ -N	0,5	0,7	1,1	0,4	0,3	0,4	0,5	0,4
NO ₂ ⁻	0,7	1,0	0,7	0,6	0,9	<0,1	0,8	0,9

Tabell 4a), b), c) og d) viser analyseresultatene med hensyn på henholdsvis SO₄-S, Cl, NO₃-N og NO₂. Tallene representerer totale mengder pr. filter, og de er korrigert for blindverdi.

Værholdene under forsøket (vindretning nevnt først):

- 12.-13.6.: SØ. Regn om ettermiddagen.
- 13.-14.6.: S. Regnbyger.
- 14.-17.6.: S. Regnbyger m/torden.
- 17.-18.6.: SV. Mest oppholdsvær.
- 18.-19.6.: Skiftende vind. Pent vær.
- 19.-21.6.: V. Lite regn.
- 21.-23.6.: S. Litt regn.
- 23.-26.6.: Skiftende vind. Regnbyger.

Som en ser av tabellen synes prøvene å ha en tendens til å gi høyere S-mengde dess lengre eksponeringstiden er. En mulig forklaring på dette kan være at substratet endrer litt på adsorpsjonsegenskapene ved henstand i fuktig uteluft. Det kan nevnes at været under forsøksperioden var til sine tider særdeles fuktig med hyppige og kraftige sommerbyger.

Tabell 4a: Målt tørravsetning SO₄-S (µg).

Dato	Anal. verdi	Korrigert for blindverdi (middel)	Dato	Anal. verdi	Korrigert for blindverdi (middel)
12.-13.6.	1,5 1,4 (2,8)	1,0 0,9 (1,0) 2,3)	19.-21.6.	0,7 0,9 0,6	0,2 0,4 (0,2) 0,1
13.-14.6.	1,5 0,8 0,9	1,0 0,3 (0,6) 0,4	21.-23.6.	1,2 1,6 1,3	0,7 1,1 (0,9) 0,8
14.-17.6.	0,8 0,9 1,0	0,3 0,4 (0,4) 0,5		1,2 1,2 1,6	0,7 0,7 (0,8) 1,1
17.-18.6.	0,7 0,7 0,7	0,2 0,2 (0,2) 0,2			
18.-19.6.	0,5 0,5 0,5	0 0 0			
Σ(middel)		(2,2)			(1,9)
Σ lavest og høyest		(1,7-2,7)			(1,5-2,6)
12.-19.6. (første uke)	3,0 2,9 (6,8)	2,5 2,4 (<u>2,5</u>) 6,3)	19.-26.6. (andre uke)	2,8 3,1 2,7	2,3 2,6 (<u>2,4</u>) 2,2
12.-26.6. (14 dgr.)	6,3 5,9 6,2	5,8 5,4 (<u>5,6</u>) 5,7	Summen av 1. og 2. uke gir 2,5 + 2,4 = <u>4,9</u>		

Med så lavt S-nivå vil blindverdien bety mye og muligheten for feil blir stor. Så langt må forsøkene karakteriseres som lovende. Ved neste forsøksserie bør en således ha i minne følgende:

1. En må velge et område med høyere S-konsentrasjoner, eller
2. En kan eksponere over lenger tid, minst 14 dager.
3. Hvor store deler av det som adsorberes er gass/partikler, SO₂/SO₄ m.m.?

Tabell 4b: Målt tørravsetning Cl (μg).

Dato	Anal. verdi	Korrigert for blindverdi (middel)	Dato	Anal. verdi	Korrigert for blindverdi (middel)
12.-13.6.	2,0 2,0 2,1	0,5 0,5 (0,5) 0,6	19.-21.6.	1,5 2,1 1,7	0 0,6 (0,4) 0,2
13.-14.6.	2,8 2,4 2,1	1,3 0,9 (0,9) 0,6	21.-23.6.	2,7 3,1 2,5	1,2 1,6 (1,3) 1,0
14.-17.6.	1,8 1,9 1,7	0,3 0,4 (0,3) 0,2	23.-26.6.	2,1 2,4 2,3	0,6 0,9 (0,8) 0,8
17.-18.6.	2,0 2,1 2,0	0,5 0,6 (0,5) 0,5			
18.-19.6.	1,9 2,2 1,5	0,4 0,7 (0,5) 0			
Σ (middel)		(2,7)			(2,5)
Σ lavest og høyest		(2,2-3,6)			(1,8-3,1)
12.-19.6. (første uke)	3,8 4,0 (8,6)	2,3 2,5 (2,4) 7,1	19.-26.6. (andre uke)	3,8 4,0 4,4	2,3 2,5 (2,6) 2,9
12.-26.6. (14 dgr.)	6,0 5,5 6,2	4,5 4,0 (4,4) 4,7	Summen av 1. og 2. uke gir $2,4 + 2,6 = \underline{5,0}$		

Også for Cl er analyseverdiene lave, og nøyaktigheten blir spesielt liten når blindverdien utgjør en så stor del av det hele. En bør følgelig også her velge område med høyere konsentrasjoner av Cl, eller eksponere over lengre tid.

Det er noe usikkert hvilke stoffer en får med på filteret. Nidaros-prosjektet har imidlertid vist at substratet tar opp klorid fra regnvannsdråper. Ellers må en sannsynligvis til med klimaskapstester for å studere hvor effektivt substratet er overfor de ulike klorforbindelsene.

Testene har virket lovende også for klorid.

Tabell 4c: Målt tørravsetning NO₃-N (µg).

Dato	Anal. verdi	Korrigert for blindverdi (middel)	Dato	Anal. verdi	Korrigert for blindverdi (middel)
12.-13.6.	0,8 0,7 0,7	0,3 0,2 (0,2) 0,2	19.-21.6.	1,3 1,1 0,9	0,8 0,6 (0,6) 0,4
13.-14.6.	1,0 0,9 0,9	0,5 0,4 (0,4) 0,4	21.-23.6.	1,0 1,0 1,1	0,5 0,5 (0,5) 0,6
14.-17.6.	0,8 1,0 1,0	0,3 0,5 (0,4) 0,5	23.-26.6.	1,3 1,3 1,3	0,8 0,8 (0,8) 0,8
17.-18.6.	0,8 0,8 0,7	0,3 0,3 (0,3) 0,2			
18.-19.6.	1,2 1,1 0,8	0,7 0,6 (0,5) 0,3			
Σ(middel)		(1,8)			(1,9)
Σ lavest og høyest		(1,4-2,3)			(1,7-2,2)
12.-19.6. (første uke)	1,7 2,0 (5,1)	1,2 1,5 (1,4) 4,6)	19.-26.6. (andre uke)	2,0 1,8 2,0	1,5 1,3 (1,4) 1,5
12.-26.6. (14 dgr.)	3,1 3,3 3,3	2,6 2,8 (2,7) 2,8	Summen av 1. og 2. uke gir 1,4 + 1,4 = <u>2,8</u>		

Når det gjelder NO₃-N-målingen er også her konsentrasjonsnivået for lavt i uteluften i forhold til blindverdi for filter i prøvetaker. Ukes- og 14-døgns-prøver viser god overensstemmelse, men er noe lavere enn døgnprøvene skulle tilsi, så det er mulig at en kan miste stoff under langtidseksposering. Dette kan skje dels ved dryssing, dels ved avdampning. Klimaskapstester vil kunne kaste mer lys over dette.

Tabell 4d: Målt tørravsetning NO_2^- (μg).

Dato	Anal. verdi	Korrigert for blindverdi (middel)	Dato	Anal. verdi	Korrigert for blindverdi (middel)
12.-13.6.	2,7 2,5 2,7	1,9 1,7 (1,8) 1,9	19.-21.6.	3,6 4,0 3,8	2,8 3,2 (3,0) 3,0
13.-14.6.	3,3 2,4 2,5	2,5 1,6 (1,9) 1,7	21.-23.6.	5,3 5,4 5,9	4,5 4,6 (4,7) 5,1
14.-17.6.	7,4 6,4 7,2	6,6 5,6 (6,2) 6,4	23.-26.6.	4,8 3,9 4,4	4,0 3,1 (3,6) 3,6
17.-18.6.	3,8 4,5 4,1	3,0 3,7 (3,3) 3,3			
18.-19.6.	2,5 3,1 2,8	1,7 2,3 (2,0) 2,0			
Σ (middel)		(15,2)			(11,3)
Σ lavest og høyest		(13,6-17,0)			(10,4-12,3)
12.-19.6. (første uke)	15,3 14,9 14,4	14,5 14,1 (14,1) 13,6	19.-26.6. (andre uke)	10,4 10,6 10,8	9,6 9,8 (9,8) 10,0
12.-26.6. (14 dgr.)	17,8 19,1 18,5	17,0 18,3 (17,7) 17,7	Summen av 1. og 2. uke gir $14,1 + 9,8 = \underline{23,9}$		

Tallene viser en fallende tendens for NO_2^- ettersom eksponeringstidene blir lengre. En eksponeringstid lenger enn en uke er neppe tilrådelig.

5 FREMTIDIGE UNDERSØKELSER

Det er en rekke forhold ved bruk av passive prøvetakere vi vet for lite om, og som NILU burde undersøke nærmere. Viktige problemstillinger som grunnlag for videre undersøkelser er følgende (uprioritert rekkefølge):

1. Standardisering av impregneringsmetodikken, lagringen før eksponering og etter eksponering. Formålet er å oppnå minimale blindverdier.
2. Sammenlikning av NILUs prøvetaker med Ferm's prøvetaker, som er en kommersielt tilgjengelig prøvetaker med mange gode egenskaper. Det er mulig her også å trekke inn NILUs aerosolfelle.
NILUs prøvetaker bør testes som permeasjonsprøvetaker og Ferm's prøvetaker som "ren" avsetningsprøvetaker, dvs. med substratet ytterst uten beskyttelse. Ferm's prøvetaker kan også utstyres med et substrat i hver ende og en får dermed øket kapasiteten.
3. Det bør lages en oversikt over aktuelle impregneringsmidler ved prøvetaking av de ulike gasser. Her bør også inngå hvilke prøvetakere som skal brukes og hvordan en skal regne ut og presentere analysetallene.
4. Undersøke prøvetakernes (Ferm's type, NILUs type og aerosolfelle) respons på ekstreme klimaforhold.
5. Se nærmere på hensiktsmessigheten av å bruke TEA som absorpsjonsmiddel for Cl og NO₃-N.
6. Sammenlikne ulike impregneringsmidler.
7. Prøve nye adsorpsjonsmidler, særlig med tanke på prøvetaking av flere komponenter ved bruk av samme substrat.

REFERANSER

Alexander, J., Träm, R., Drücke, M. and Rumpel, K.J. (1991) Ein Verfahren zur flächendeckenden integralen Bestimmung von Ozon mit SAM. Staub-Reinhalt. Luft, 51, 5-6.

- Alexander, J., Träm, R., Drücke, M. and Rumpel, K.J. (1991) Ozon-Messungen mit SAM - Kein Einfluss meteorologischer Grössen. Staub-Reinhalt. Luft, 51, 307-308.
- Anda, O. og Henriksen, J.F. (1991) Miljømålinger på Nidaros domkirke. Lillestrøm (NILU OR 9/91).
- Boleij, J.S.M., Lebret, E., Hoek, F., Noy, D. and Brunekreef, B. (1986) The use of Palmes diffusion tubes for measuring NO₂ in homes. Atmos. Environ., 20, 597-600.
- Colls, J.J. (1986) Measurement of nitrogen dioxide profiles by diffusion tubes within a barley canopy. Atmos. Environ., 20, 239-242.
- Coulson, J.M. and Richardson, J.F. (1954) Chemical Engineering, London, Pergamon Press. Vol. 1, p. 239.
- Ferber, B.I., Sharp, F.A. and Freedman, R.W. (1976) Dosimeter for oxides of nitrogen. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 37, 32-36.
- Ferm, M. (1991) A sensitive diffusional sampler. Göteborg, Swedish Environmental Research Institute (IVL-rapport L91-172).
- Fish, B.R. and Durham, J.L. (1971) Diffusion coefficient of SO₂ in air. Environ. Lett., 2, 13-21.
- Fox, J.B. jr. (1979) Kinetics and Mechanisms of the Griess Reaction. Anal. Chem., 51, 1493-1502.
- Gair, A.J., Penkett, S.A. and Oyola, P. (1991) Development of a simple passive technique for the determination of NO₂ in remote continental locations. Atmos. Environ., 25A, 1927-1939.
- Gilliard, E.R. (1934) Diffusion coefficient in gaseous systems. Ind. Eng. Chem., 26, 681-685.
- Hangartner, M. (1990) Einsatz von Passivsammlern für verschiedene Schadstoffe in der Aussenluft: Kolloquium Heidelberg (VDI Berichte 838).

- Hearl, F.J. and Manning, M.P. (1980) Transient response of diffusion dosimeters. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 41, 778-783.
- Huygen, C. (1962) The sampling of SO₂ in air with impregnated filter paper. Anal. Chim. Acta, 28, 349-360.
- Krochmal, D. and Gorski, L. (1991) Determination of nitrogen dioxide in ambient air by use of a passive sampling technique and triethanolamine as adsorbent. Environ. Sci. Technol., 25, 531-535.
- Lautenberger, W.J., Kring, E.V. and Morello, J.A. (1980) A new personal badge monitor for organic vapours. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 41, 737-747.
- Levaggi, D.A., Siu, W. and Feldstein, M. (1972) Quantitative separation of NO from NO₂ at atmospheric concentration ranges. Environ. Sci. Technol., 6, 250-252.
- Lewis, R.G., Mulik, J.D., Coutant, R.W., Wooten, G.W. and McMillin, C.R. (1985) Thermally Desorbable Passive Sampling Device for Volatile Organic Chemicals in Ambient Air. Anal. Chem., 57, 214-219.
- Lipfert, F.W. (1989) Dry deposition velocity as an indicator for SO₂ damage to materials. J. Air Poll. Contr. Ass., 39, 446-452.
- Miller, D.P. (1988) Low-level determination of nitrogen dioxide in ambient air using the Palmes tube. Atmos. Environ., 22, 945-947.
- Moscandreas, D.J., Relwani, S.M., Taylor, K.C. and Mulik, J.D. (1990) A laboratory evaluation of a nitrogen dioxide personal sampling device. Atmos. Environ., 24A, 2807-2811.
- Mulik, J.D., Lewis, R.G. and McClenny, W.A. (1989) Modification of a high-efficiency passive sampler to determine NO₂ or formaldehyde in air. Anal. Chem., 61, 187-189.
- Nelms, L.H., Reiszner, K.D. and West, P.W. (1977) Personal vinyl chloride monitoring device with permeation technique for sampling. Anal. Chem., 49, 994-998.

- Noël, D., Hechler, J.J. and Roberge, H. (1989) Performance of sulfation and nitration plates used to monitor atmospheric pollutant deposition in a real environment. Atmos. Environ., 23, 603-609.
- Noël, D., Roberge, H. and Hechler, J.J. (1989) Single-column ion chromatography of passive monitors for atmospheric pollution. Anal. Chim. Acta, 217, 135-147.
- Orr, D.B., Hipfner, J.C., Chan, W.H., Lysis, M.A. and Hunt, J.E. (1987) The application of a passive permeation device for the measurement of ambient sulfur dioxide. Atmos. Environ., 21, 1473-1475.
- Palmes, E.D. and Gunnison, A.F. (1973) Personal monitoring device for gaseous contaminant. Am. Ind. Hyg. Ass. J., 34, 78-81.
- Palmes, E.D., Gunnison, A.F., DiMattio and Tomczyk (1976) Personal sampler for NO₂. Am. Ind. Hyg. Ass. J., 37, 570-577.
- Possanzini, M., Febo, A. and Cecchini (1984) Development of a KI annular denuder for NO₂ collection. Anal. Lett., 17, 887-896.
- Reiszner, K.D. and West, P.W. (1973) Collection and determination of sulfur dioxide incorporating permeation and West-Gaeke procedure. Envir. Sci. Technol., 7, 526-532.
- Sickles, J.E. II and Michie, R.M. (1987) Evaluation of the performance of sulfation and nitration plates. Atmos. Environ., 21, 1385-1391.
- Vitols, V. (1982) On the suitability of "badge" air samplers for human exposure assessment. Lillestrøm (NILU OR 1/82).
- West, P.W. (1980) Passive monitoring of personal exposure to gaseous toxins. Am. Laboratory, July, 35-39.

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING (NILU)
 NORWEGIAN INSTITUTE FOR AIR RESEARCH
 POSTBOKS 64, N-2001 LILLESTRØM

RAPPORTTYPE TEKNISK RAPPORT	RAPPORTNR. TR 10/91	ISBN-82-425-0292-7	
DATO OKTOBER 1991	ANSV. SIGN. <i>Stowland</i>	ANT. SIDER 48	PRIS NOK 75,-
TITTEL Passive prøvetakere (Sorpsjon av forurensningsgasser i luft). Del 1: En litteratursammenfatning Del 2: Forsøk med NILUs filterholder m/impregnert filter som passiv prøvetaker		PROSJEKTLEDER J.F. Henriksen	
		NILU PROSJEKT NR. O-8208	
FORFATTER(E) O. Anda		TILGJENGELIGHET * A	
		OPPDRAGSGIVERS REF.	
OPPDRAGSGIVER (NAVN OG ADRESSE) Norsk institutt for luftforskning Postboks 64 2001 Lillestrøm			
STIKKORD Passive prøvetakere Tørravsetning Litteraturovers.			
REFERAT Det er gitt en oversikt (litteratursammenfatning) over anvendbarhet av og erfaring med passive prøvetakere (diffusjons- og permeasjonsprøvetakere). I andre del er samlet data fra forsøk med NILUs egen filterholder anvendt som passiv prøvetaker. En har også vist resultater fra bruk av denne prøvetaker på Nidaros domkirke.			
TITLE Passive samplers. Sorption of gaseous pollutants from the air.			
ABSTRACT			

* Kategorier: Åpen - kan bestilles fra NILU A
 Må bestilles gjennom oppdragsgiver B
 Kan ikke utleveres C