

NILU : TR 6/98
REFERANSE : E-97052
DATO : JULI 1998
ISBN : 82-425-0995-6

**Passiv prøvetaker med
ionekromatografisk
bestemmelse av
eddiksyre og maursyre i
luft**

**Hovedfagsoppgave i analytisk
kjemi**

Katrine Aspmo



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

Forord

Hovedfagsoppgaven ble utført ved Norsk institutt for luftforskning (NILU), Kjeller, i perioden september 1996 til mai 1998.

Ekstern veileder har vært Dr. Oddvar Røyset, NILU. Veileder ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo, har vært 1. Amanuensis Grethe Wibetoe. Jeg vil benytte anledningen til å takke Grethe som formidlet oppgaven og for mange gode råd og tips under skrivingen, og ikke minst en kjempe takk går til Oddvar som har vært en engasjert veileder og en god støtte gjennom hele arbeidet.

Arve og Erik, hjertelig takk for all tålmodig opplæring og hjelp med IC'n. Uten dere hadde jeg vel lest manualer ennå. En spesiell takk går til Alf ved verkstedet som bygde eksponeringskammer, lagde prøvetakere i teflon og som ellers løste mange problemer av praktisk art. En kjempe takk til Jan Henriksen som organiserte prøvetaking ved Kongsveien og som formidlet kontakt med Historisk Museum. Takk til May som tålmodig hjalp til hver gang det dukket opp "wordske" problemer. Takk til Finn ved tegnekontoret som velvillig tegnet figurer, og til Hans som stilte glødeovnen til disposisjon en gang for mye...

En spesiell takk går til Torunn Klokkernes og medarbeidere ved Historisk Museum som ikke bare lot meg ta prøver i museet, men også var utrolig hjelpsomme med utføringen.

Jeg vil takke Tone og Chris for korrekturlesing av oppgaven, og Ove, Norbert og Chris (nok en gang) for mang en faglig nyttig samtale.

Ellers vil jeg takke alle NILUister generelt, og alle ved avdeling for kjemisk analyse spesielt, som har gjort det mulig å gjennomføre oppgaven og som har bidratt slik at trivselsfaktoren har vært svært høy.

Takk til trykkeriet ved NILU som velvillig trykket oppgaven.

Kjeller, mai 1998

Katrine Aspmo

Innhold

	Side
Forord	1
Sammendrag.....	5
Summary.....	7
1. Innledning.....	9
1.1 Mål og bakgrunn for oppgaven	9
1.2 Organiske syrer i atmosfæren.....	9
1.3 Dannelse og avsetning av organiske syrer i luft.....	10
1.4 Generelt om eddiksyre og maursyre	11
1.5 Analyse av organiske syrer i luft.....	12
1.5.1 Prøvetaking	12
1.5.2 Prøveopparbeidelse.....	13
1.5.3 Analysemetoder	13
1.6 Generelt om passiv prøvetaking.....	13
1.6.1 Fordeler og ulemper i forhold til tradisjonelle prøvetakingsmetoder.....	14
2. Utstyr og kjemikalier	15
2.1 Instrumentbeskrivelse	15
2.1.1 Analysebetingelser.....	17
2.2 Kolonner.....	17
2.3 Kjemikalier.....	18
2.4 Prøvetakingsutstyr.....	19
2.4.1 Passiv prøvetaker	19
2.4.2 Aktiv prøvetaker	19
2.4.3 Tenax-rør	20
2.5 Diffusjonsrør	20
2.6 Eksponeringskammer	21
2.7 Filtre	22
2.8 Generelt laboratorieutstyr.....	23
3. Diffusjonsteori	23
3.1 Generelt	23
3.2 Teori	23
3.3 Estimering av tykkelsen til det laminære grensesjiktet.....	25
3.4 Beregning av diffusjonskoeffisienten	26
4. Metode.....	26
4.1 Standarder	26
4.2 Preparering av prøvetaker	27
4.3 Prøvetaking	27
4.4 Prøveopparbeidelse	28
4.5 Analysemetode.....	28

5. Resultater og diskusjon	28
5.1 Utvikling av ionekromatografisk analysemetode	28
5.1.1 Forsøk på å redusere karbonatkonsentrasjonen	30
5.1.2 Gradient eluering på AS11 med borat	31
5.1.3 Isokratisk eluering på AS14-SC med karbonat/bikarbonat	31
5.1.4 Gradient eluering på AS4A-SC med NaOH.....	32
5.2 Valg av impregnering og filtertyper.....	35
5.3 'Overvåking' av blindverdier over tid	36
5.4 Stabilitet av standarder	37
5.5 Estimering av laminært grensesjikt.....	39
5.6 Validering av analysemetoden	40
5.6.1 Nøyaktighet og presisjon	40
5.6.2 Spesifisitet	41
5.6.3 Linearitet.....	41
5.6.4 Deteksjons- og kvantifiseringsgrense	42
5.7 Generelt om uttesting av passiv prøvetaker	43
5.7.1 Spesifisitet	43
5.7.2 Deteksjonsgrense	44
5.7.3 Vind	45
5.7.4 Trykk og temperatur	45
5.7.5 Luftfuktighet.....	46
5.8 Uttesting av passiv prøvetaker i kjent atmosfære	46
5.8.1 Dimensjonering av diffusjonsrør	46
5.8.2 Bestemmelse av diffusjonshastighet ved veiing.....	48
5.8.3 Bestemmelse av diffusjonshastighet ved beregning	49
5.8.3.1 Diffusjonshastighet ved beregning etter Altschuller og Choen, 1960.....	49
5.8.3.2 Diffusjonshastighet ved beregning gitt av diffusjonsteorien.....	50
5.8.4 Tester i eksponeringskammeret	51
5.9 Sammenlikning av aktiv og passiv prøvetaking på impregnerte filtre og passiv prøvetaking på Tenax-rør i innemiljø	52
5.10 Utemålinger med passiv prøvetaker.....	55
6. Konklusjon	56
7. Videre arbeid.....	56
8. Referanser.....	57
Vedlegg A Rådata for validering av analysemetoden.....	63
Vedlegg B Rådata for bestemmelse av laminært grensesjikt, uttesting av prøvetakeren og prøvetaking i uteluft.....	69
Vedlegg C Beregning ved dimensjonering av diffusjonsrør	75

Sammendrag

Arbeidet har bestått i å utvikle en passiv prøvetaker for oppfangning og bestemmelse av eddiksyre og maursyre i luft. Prøvetakingen baseres på absorpsjon av eddiksyre og maursyre på K_2CO_3 impregnerte kvartsfiberfiltre. Prøvetakeren ble vanligvis eksponert i 1-2 uker avhengig av forventet konsentrasjon. Etter endt eksponering ble filtrene ekstrahert med ionebyttet vann. Blindverdier har vist seg å være et problem, men med gode vaske- og renseprosedyrer var det mulig å holde disse på et akseptabelt nivå. Typiske blindverdier ble funnet å ligge rundt $1,0 \pm 0,7$ $\mu\text{g}/\text{filter}$ og $0,5 \pm 0,4$ $\mu\text{g}/\text{filter}$ for h.h.v. eddiksyre og maursyre.

Det ble utviklet en analysemetode, der analyttene bestemmes med ionekromatografi på en anionbytte kolonne, AS4A-SC, med en NaOH gradient. Metoden har en deteksjonsgrense, etter utvasking av filtrene, på 0,014 $\mu\text{g}/\text{ml}$ og 0,017 $\mu\text{g}/\text{ml}$ for h.h.v. eddiksyre og maursyre. Metodens nøyaktighet og presisjon ved 0,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ er h.h.v. 99 % og 2,4 % for eddiksyre og 102 % og 1,3 % for maursyre.

Det ble funnet at eksisterende passiv prøvetaker i polyeten ikke var hensiktsmessig for bestemmelse av eddiksyre og maursyre da dette plastmaterialet avga store mengder organiske syrer. Det ble utviklet en ny prøvetaker i teflon, som ved oppbevaring ikke viste signifikant økning i blindverdier.

Det ble bygget et eksponeringskammer for uttesting av prøvetakeren i kjent atmosfære, og det ble laget diffusjonsrør som genererte eddiksyre- og maursyregass. Tester av prøvetakeren i eksponeringskammeret gir en nøyaktighet og presisjon på h.h.v. 97 % og 14 % for eddiksyre og 97 % og 11 % for maursyre.

Prøvetakeren har en deteksjonsgrense, basert på 2 ukers prøvetaking, på 1,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for eddiksyre og 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for maursyre. Dette er ca 1/30 av deteksjonsgrensen for tidligere publiserte arbeider, basert på samme teknikk.

For prøvetaking i uteluft var blindverdiene ofte for høye og de hadde for stor spredning til å gi gode kvantifiserbare verdier innenfor fornuftige tidsrammer. Dette skyldes at konsentrasjonsnivået til eddiksyre og maursyre i uteluft ligger i omtrent det samme område som deteksjonsgrensen til prøvetakeren.

Prøvetakeren ble sammenliknet med aktiv prøvetaking på impregnerte filtre i innemiljø. Resultatene oppnådd med de to metodene var ikke signifikant forskjellige.

Metoden har gode muligheter for videreutvikling, slik at man kan få en universell prøvetaker for sure gasskomponenter i luft.

Stikkord: Passiv prøvetaker, ionekromatografi, eddiksyre, maursyre, luft, eksponeringskammer, diffusjonsrør.

Summary

This work describes the development of a diffusive sampler for sampling and determination of acetic and formic acid. The sampling is based on absorption of acetic and formic acid on K_2CO_3 impregnated filters. The sampler was usually exposed for 1-2 weeks, depending on the expected concentration. At ended sampling the filters were extracted with deionized water. Blanks have been a problem, but when operating with good cleaning procedures, the blanks are kept on an acceptable level. Typical levels for the blanks are often $1,0 \pm 0,7$ $\mu\text{g}/\text{filter}$ and $0,5 \pm 0,4$ $\mu\text{g}/\text{filter}$ for acetic and formic acid, respectively.

An analytical method has been developed, and the analytes are determined by ion chromatography on an anion exchange column, with NaOH gradient. The detection limit of the method is 0,014 $\mu\text{g}/\text{ml}$ and 0,017 $\mu\text{g}/\text{ml}$ for acetic and formic acid, respectively. The methods accuracy and precision at 0,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ is 99 % and 2,4 % for acetic acid and 102 % and 1,3 % for formic acid.

This report shows that the existing sampler made of polythene was not suitable for the determination of acetic and formic acid. This plastic material is a source of the analytes. A new sampler made of teflon was developed, and it showed no significant increase of the blanks.

An exposure chamber for the validation of the sampler in a defined atmosphere was built. Diffusions tubes, which generates acetic acid and formic acid vapours, were made. The sampler has been tested in the exposure chamber. Accuracy and precision found for the sampler is 97 % and 14 % for acetic acid and 97 % and 11 % for formic acid.

Based on a two week sampling period, the sampler has a detection limit of 1,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for acetic and formic acid, respectively. This detection limit is about 30 times lower than previous values reported, based on the same technique.

When sampling in remote areas, the level of the blanks and their standard deviation are often too high to give good quantification within reasonable exposure times. This is due to the level of acetic and formic acid, which is almost the same as the detection limit of the sampler.

Compared with active sampling on impregnated filters in indoor environment, the passive sampler show no significant deviation in respect of the results.

There are good possibilities regarding further development of the method, so that one can have an universal sampler for all the acidic gas components in ambient air.

Keywords: Diffusive sampler, ion chromatography, acetic acid, formic acid, ambient air, exposure chamber, diffusion tubes.

Passiv prøvetaker med ionekromatografisk bestemmelse av eddiksyre og maursyre i luft

Hovedfagsoppgave i analytisk kjemi

1. Innledning

1.1 Mål og bakgrunn for oppgaven

Målet med oppgaven var å utvikle en prøvetakings- og analysemetode for de organiske syrene eddiksyre og maursyre i luft. Det var ønskelig at metoden skulle være anvendbar for analyse av uteluft og innemiljø. Ved Norsk Institutt for Luftforskning (NILU) har det lenge vært interesse for å måle disse syrene. Man mener at også organiske syrer, i tillegg til de vanlige uorganiske mineralsyrene, er kilder til materialnedbrytning i innemiljø såvel som i utemiljø.

Innen luftforskning er det interesse for å måle organiske syrer generelt og eddiksyre og maursyre spesielt i forskjellige prøvetyper. I innemiljø er interessen tilstede for prøvetyper som f.eks. bygningsmaterialer og møbler, i uteluft for å identifisere nedbrytingsprodukter av flyktige organiske komponenter, VOC (Volatile Organic Components), og kartlegging av kilder for de lette organiske syrene. Atmosfærekjemikere, som forsker på hovedkomponenter i luft, har observert at det mangler en del anioner ved summering av alle kationer og anioner (Galloway et al., 1982). Spørsmålet er om avviket stammer fra organiske syrer. Målinger av karboksylsyrer i urbane og rurale strøk er også nødvendig for å få en bedre forståelse av atmosfæriske sykluser til organiske sporstoffer.

Det eksisterer forskjellige prøvetakingsmetoder for VOC i luft (CEN, 1997). Ingen av disse metodene er egnet til å bestemme eddiksyre og maursyre, fordi oppfangningseffektiviteten med disse prøvetakingssystemer ikke er tilfredsstillende. Av organiske syrer i luft er det størst mengder av eddiksyre og maursyre, og derfor var det viktig å finne et prøvetakingssystem og en analysemetode som kan bestemme disse to syrene.

Såvidt jeg har erfart er det kun en forskningsgruppe, Gibson et al., 1997b, som har publisert sitt arbeide der de beskriver bestemmelse av eddiksyre og maursyre med passiv prøvetaker på impregnerte filtre.

1.2 Organiske syrer i atmosfæren

Organiske syrer er allestedsnærværende kjemiske komponenter i den globale troposfæren (Lawrence, Koutrakis, 1994). Eddiksyre og maursyre er de mest dominante, og kan derfor gi et betydelig bidrag til sur nedbør, både i urbane og rurale strøk over hele verden. I bakgrunnsområder er det funnet at karboksylsyrene bidrar mest til regnvanns surhetsgrad (Guiang et al., 1984; Talbot, et al., 1990, Johnson et al; 1994).

Selv om karboksylsyrene er overalt i den globale troposfære, og det ikke er tvil om deres viktighet, er deler av deres biokjemiske kretsløp fortsatt ikke forstått (Khare et al., 1997b).

Det er rapportert karboksylsyrer i tåke, dugg, regn og snøprøver, og i urbane og marine aerosoler (Khwaja, 1995).

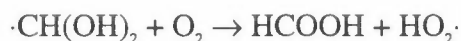
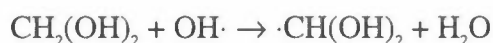
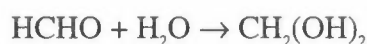
Det er store periodiske forskjeller i konsentrasjonsnivåene for karboksylsyrer. Konsentrasjonen når et maksimum i vekstsesongen, og det er foreslått at emisjon fra jord og vegetasjon kan være viktige kilder i denne perioden (Kesselmeier, 1993). De organiske syrene viser også døgnlige variasjoner i konsentrasjonen, med en konsentrasjonstopp midt på dagen (Andrae et al., 1988). Dette kan skyldes at når sollysets intensitet øker vil også aktiv fotokjemi øke, samtidig som det gjennom natten tapes eddiksyre og maursyre ved depositionsjon. Variasjoner i konsentrasjonen kan også skyldes meteorologiske forhold (Hartman et al., 1991).

Eddiksyre og maursyre har sterk korrelasjon, $r=0,95$. Det er derfor foreslått at de stammer fra samme kilder eller prosesser (Granby et al., 1997b).

1.3 Dannelse og avsetning av organiske syrer i luft

Kildene til de organiske syrene er mange og de er ennå ikke fullgodt forklart (Sanhueza et al., 1991, Granby et al., 1997a). Både direkte og indirekte utslipp i atmosfæren via antropogene og biogene aktiviteter, samt fotokjemisk oksidasjon av andre organiske komponenter, antropogene så vel som biogene, er foreslått. Direkte utslipp kan være antropogen forbrenning fra mobile og stasjonære kilder, fossilt brensel (Kawamura et al., 1985), biomasseforbrenning (Talbot et al., 1988), biogen emisjon (Morales et al., 1994), emisjon fra jord (Sanhueza og Andrae, 1991) og emisjon fra hav (Graedel og Weschler, 1981). Indirekte kilder kan være ufullstendige forbrenningsprodukter, fotokjemisk oksidasjon av hydrokarboner, særlig isoprener og terpener (Su et al., 1980) samt nedbryting av ulike forbindelser i gassfase, f.eks. alkoholer, aldehyder og ketoner (Madronich og Calvert, 1990).

Fotokjemisk nedbryting av hydrokarboner er en viktig kilde til organiske syrer i atmosfæren (Lawrence, Koutrakis, 1994). Spesielt er fotooksidasjon av isopren, emittert fra vegetasjon, en viktig kilde til maursyre. Oksidasjon av formaldehyd og acetaldehyd med OH-radikaler er en annen viktig kilde til omgivende eddiksyre og maursyre (Chameides, 1984). Foreslått mekanisme for maursyre:



For eddiksyre gjelder en tilsvarende mekanisme.

I innemiljø kan organiske syrer være sekundære reaksjonsprodukter fra O_3 /alken- og OH/alkenreaksjoner eller de kan stamme fra OH \cdot , HO $_2\cdot$ eller RO $_2\cdot$ oksiderte komponenter, slik som alkoholer, aldehyder og ketoner (Weschler og Shields, 1997).

Mikroorganismer kan produsere organiske syrer. Glukose i bakteriene oksideres til acetat i alkalisk miljø, slik at acetat er tilstede i alle levende organismer (Hansen et al., 1972; Jellum, 1977; Middleditch, 1989).

I mindre skala er plastmaterialer, særlig polyeten og polykarbonat, en kilde. Lettere organiske syrer er ofte benyttet i produksjonen av plastmaterialer (Hekmat, Smith, 1991).

Eddiksyre og maursyre i gassfase er kjent for å emittere fra treverk, maling, lim og lakk. Samme produkter brukes i fabrikasjon av trekabinetter til bruk i museer for oppbevaring av kunst og gjenstander av ulik art (Gibson et al., 1997b).

Selv om mange modeller for estimering av konsentrasjonsnivået til eddiksyre og maursyre eksisterer, og mange har estimert konsentrasjonsnivået til de organiske syrene, ser man ofte at modeller ikke dekker opp for den konsentrasjonen man faktisk måler. Målinger gir oftere høyere verdier enn estimerte (Grosjean, 1992, 1989).

Karboksylsyrer i gassfase fjernes fra atmosfæren enten ved tørr eller våt avsetning, reaksjoner med OH radikaler samt fotolyse (Talbot, et al., 1990). Hartman et al., 1991 estimerer en levetid for de organiske syrene på ca fem dager i tropiske strøk i perioden utenfor regntiden.

1.4 Generelt om eddiksyre og maursyre

Data indikerer at konsentrasjonsnivået for eddiksyre og maursyre ligger i nedre $\mu\text{g}/\text{m}^3$ området i urbane strøk (Schultz-Tokos et al., 1992, Talbot et al., 1988). Nivåene varierer gjennom sesongene, med et maksimum i vekstperioden (Sanhueza et al., 1991). Nivåene varierer også med tidspunkt på døgnet (Hartmann et al., 1991)

Begge syrene er sterkt etsende på øyne, hud og slimhinner, samtidig som de virker irriterende på luftveiene. De har en meget skarp og irriterende lukt. I tillegg kan maursyre forårsake lunge- og nyreskader. Administrativ norm for eddiksyre og maursyre er h.h.v. 25 og 9 mg/m^3 (Kartotek for Kjemiske Stoffer, 1991). I tabell 1 er det oppgitt noen fysikalske data for eddiksyre og maursyre.

Tabell 1: Fysikalske data for eddiksyre og maursyre

	Eddiksyre	Maursyre
Formel	CH_3COOH	HCOOH
Molekylvekt, g/mol	60,05	46,03
Smeltepunkt, °C	16,7	8,2
Kokepunkt, °C	118	101
Molar ledningsevne, $\text{S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$	40,9	54,6

1.5 Analyse av organiske syrer i luft

Prøvetaking og bestemmelse av gassfasekonsentrasjoner av organiske syrer, særlig eddiksyre og maursyre, har blitt gjort på mange ulike måter avhengig av prøvetype og forventet konsentrasjonsnivå.

1.5.1 Prøvetaking

De tradisjonelle prøvetakingsmetodene har vært å suge luft aktivt gjennom prøvetakeren. De mest anvendte metodene er gassvasking (prøvetaking med bobleflaske) og absorpsjon på impregnerte filtre. I tillegg til disse metodene har man også denudere, scrubbere og kryogene feller (Schilling og Klockow, 1993). Adsorpsjon til et fast materiale, en organisk polymer, aktivt kull eller silika, er også mulig, men ikke vanlig. Fordelen med alle disse former for prøvetaking er at det kan tas store prøvevolum på relativt kort tid. Ulempen er at mye av utstyret er tungt, avansert og dyrt. Sammenliknet med passiv prøvetaking er de tradisjonelle prøvetakingsmetodene tungvinte.

Ved gassvasking suges luften gjennom en absorpsjonsløsning, i de fleste tilfellene en basisk vandig løsning (Makkonen et al., 1997; OECD, 1964). Den største ulempen med denne typen prøvetaking er at gassvaskeflaskene er upraktiske å jobbe med i felt. Prøvetakingsteknikken har imidlertid god oppfangings-effektivitet, og det er mulig å oppnå lave blindverdier.

Ved prøvetaking på impregnerte filtre suges luften gjennom en filterholder der flere filtre er koplet i serie for dokumentasjon om gjennomslag (Grosjean, 1988, 1989). Ved rensing av filtre og impregneringsløsninger er det god mulighet for å oppnå lave blindverdier. Filterholderne er enkle å behandle i felt, og ved bruk av et reaktivt impregneringsreagens oppnås en høy oppfangings-effektivitet.

Prøvetaking av eddiksyre og maursyre med scrubber baserer seg på forstøving av vandig basisk løsning, der eddiksyre og maursyre ekstraheres over i væskefasen. Den største fordelen med denne typen prøvetaking er det store overflatearealet i forhold til volumet. Man oppnår en effektiv masseoverføring mellom gass og væskefase (Cofer et al., 1985).

Eddiksyre og maursyre i gassfase kan oppfanges med en denuder, belagt med en base. Dette er en prøvetaker med minst 95 % oppfangings-effektivitet for organiske syrer, og den er lite plaget av interferenser (Rosenberg et al., 1988).

Kryogen prøvetaking av eddiksyre og maursyre baserer seg på at en luft strøm ledes gjennom en kjølefelle, der gassene fryses ut. Den største fordelen med denne typen prøvetaking er at man får en relativt enkel matriks, så godt som fri for interferenser (Hofman et al., 1997). Prøvetakingssystemet er imidlertid komplisert og tungvint.

Ved prøvetaking på et fast adsorpsjonsmateriale suges luften gjennom et rør fylt med et egnet materiale. Metoden er praktisk til feltarbeid, men mange adsorpsjonsmaterialer inneholder forurensinger etter produksjonen, slik at blindverdiene kan bli for høye til at metoden er egnet for måling ved lave

konsentrasjoner. I mange tilfeller er ikke adsorpsjonen 100%, slik at adsorpsjonseffektiviteten må estimeres (OSHA, 1981; CEN, 1997).

Adsorpsjonsrørene kan også eksponeres passivt, det vil si at man istedenfor å benytte en pumpe lar komponentene diffundere inn til det faste materialet og adsorberes til dette. Tilbakediffusjon kan være et problem (Brown, 1993; CEN, 1997).

1.5.2 Prøveopparbeidelse

Prøveopparbeidelsen avhenger av hvilken prøvetakings og analysemetode som velges. Når det benyttes utvasking av gass eller scrubber som prøvetakingsmetode kan prøvene, uten videre prøveopparbeidelse, analyseres med ionekromatografi.

Ved bruk av impregnerte filtre eller denudere er det aktuelt med ekstrahering av de organiske syrene med ionebyttet vann, slik at de kan analyseres direkte med en ionekromatograf.

Ved bruk av adsorpsjonsrør blir syrene desorbert med egnede løsemidler eller de blir termisk desorbert. I begge tilfeller kan syrene derivatiseres for å oppnå ønsket detekterbarhet ved analyse med HPLC eller GC.

1.5.3 Analysemetoder

Den mest anvendte analysemetode er ionebytterkromatografi med ledningsevne detektor. Det er også mulig å benytte amperometri, potensiometri, UV/synlig absorpsjon, brytningsindeks (RI) og fluorescens som deteksjonsmetoder (Hekmat, Smith, 1991). Ioneeksklusjonskromatografi med ledningsevnedetektor kan også brukes. Separasjonsmekanismen er da stort sett Donnan eksklusjon, slik at de uorganiske mineralsyrene ikke retarderes på kolonna, men de elueres i en enkelt topp. I enkelte tilfeller benyttes HPLC med UV/synlig detektor eller GC/MS.

1.6 Generelt om passiv prøvetaking

En passiv prøvetaker kan ta gass eller damp prøver fra atmosfæren med en hastighet kontrollert av fysikalske prosesser, enten diffusjon gjennom et statisk lag eller ved permeasjon gjennom en membran.

Passiv prøvetaking i yrkesmiljø kan minst dateres tilbake til 1930-tallet, da kvalitativt utstyr ble beskrevet (Brown, 1993). De første vitenskapelige forsøkene på kvantitativ passiv prøvetaking kom i 1973 da Palmes beskrev en rørformet prøvetaker for svoveldioksyd (Palmes og Gunnison, 1973).

Teorien bak passiv prøvetaking er godt dokumentert. Diffusjon og permeasjon kan begge beskrives av Ficks 1. lov om diffusjon (se kapittel 3). Det resulterer i et uttrykk som relaterer masseopptaket for prøvetakeren til luftkonsentrasjonen, tiden prøvetakeren blir eksponert og prøvetakerens overflateareal som er eksponert til atmosfæren samt den totale lengde på diffusjonsveien for komponentene.

1.6.1 Fordeler og ulemper i forhold til tradisjonelle prøvetakingsmetoder

Prøvetakeren har mange fordeler i forhold til tradisjonelle prøvetakingsmetoder. Utstyret er enkelt, lett å håndtere og det er billig. Prøvetakeren har god presisjon ($\pm 10\%$) og nøyaktighet for NO_2 og SO_2 (Ferm, 1991; Røyset, 1998). Prøvetakeren kan brukes innendørs så vel som utendørs og den kan brukes i både urbane miljø og bakgrunnsområder. Den største forskjellen mellom innemiljø og utemiljø er at gassene av interesse som oftest er til stede i mye lavere konsentrasjoner i uteluft. I konvensjonell miljøovervåkingsteknologi er det vanlig å ta store prøvevolum, gjerne i størrelsesorden flere kubikkmeter, for å oppnå god nok følsomhet. Dette er kun mulig innenfor en fornuftig tidsramme for prøvetaking med pumpe. Til sammenlikning tar en passiv prøvetaker, utviklet av Ferm, 1991, luftvolumer i størrelsesorden 1 l/time. For å oppnå tilstrekkelig følsomhet ved denne type prøvetaking er det derfor nødvendig med god kontroll av rense- og vaskeprosedyrer, slik at blindverdiene blir lave. Ellers må man operere med eksponeringstider som overskrider det fornuftige. Ved lange eksponeringstider vil tidsoppløsningen i sluttresultatet bli dårlig.

Ved passiv prøvetaking kreves ingen strømdrevet pumpe, og det er derfor en stillegående prøvetaker. Dette fører til at den er mye brukt i innemiljømålinger og i arbeidsmiljømålinger (Yanagisawa og Nishimura, 1982). Prøvetakeren kan benyttes til å dokumentere spredningsmodeller, der prøvetakere settes ut i rutenett. Den er brukt i U-land nettopp fordi den er liten og billig i drift.

Prøvetakeren krever lange eksponeringstider (ikke uvanlig med 2-4 uker), særlig for bakgrunnsmålinger, og andre målinger der det forventes å finne lave konsentrasjoner. Av denne årsak kan prøvetakeren kun brukes til å finne middel konsentrasjoner. Ved ønske om å finne døgnlige variasjoner i konsentrasjonen er det bedre å benytte aktiv prøvetaking.

En annen ulempe med passiv prøvetaking er de høye blindverdiene man ofte har funnet for eddiksyre og maursyre (Gibson et al., 1997b). Disse blir særdeles signifikante fordi prøvetakeren ikke tar store prøvevolum. Deteksjonsgrensen for prøvetakeren blir høy i tilfeller der blindverdiene er høye.

2. Utstyr og kjemikalier

2.1 Instrumentbeskrivelse

Instrumentet som ble benyttet var en DIONEX 4000I ionekromatograf, utstyrt med gradient modul system bestående av følgende komponenter:

Mobilfasereservoar: Det ble benyttet to overtrykks mobilfasereservoar på 2 og 4 liter, som maksimalt tåler 10 psi (0,7 atm) overtrykk, samt et mobilfasefilter av teflon.

Pumpe: En dobbelthodet stempelpumpe for gradient eluering, GP40, ble benyttet. Pumpen kan operere under trykk på opptil 4000 psi (272 atm) og den har et stempelvolum på 300 μ l. Væskeshastigheten kan varieres lineært fra 0,1 til 9,9 ml/min. Pumpen tillater fra 0% til 100% blanding av mobilfaser fra 4 separate mobilfasereservoar.

Injektor: Det ble benyttet en konstant volum injektor koplet til en Gilson autosampler, Model 222, for injeksjon av prøver og standarder. Dette er en autosampler som kan håndtere fra 1 til 300 prøver. Injeksjonsvolumet er avhengig av volumet til injeksjonsloopen, og den velges ut fra hvilken følsomhet som behøves. Til å frakte prøven til injeksjonsventilen ble det benyttet en Gilson Minipuls 4 slangers peristaltisk pumpe med teflon slanger.

Injeksjonsprinsipp: Det ble benyttet en treveisventil, det vil si at mobilfasen ledes gjennom en bypassloop når injeksjonsloopen fylles.

Supressor: Det ble benyttet en DIONEX ASRS-II mikromembran selv regenererende elektrolytisk supressor.

Arbeidsprinsipp: Supressoren senker ledningsevnen til mobilfasen samtidig som ledningsevnen til analytten økes. Supressoren består av tre kanaler som er adskilt med to kationbyttmembraner. Mobilfasen passerer i den midterste kanalen og i de to ytterste kanalene foregår en kontinuerlig elektrolyse av vann ved en anode og katode. Membranene er permeable for H^+ og andre kationer. H^+ ionene beveger seg gjennom membranene og kombineres med OH^- i mobilfasen slik at det dannes vann, samtidig som også analyttionene kombineres med H^+ . Na^+ fjernes fra mobilfasen ved at Na^+ tiltrekkes katoden og beveger seg gjennom kationbyttmembranen, slik at ionebalansen i mobilfasen opprettholdes. Når mobilfasen har passert detektoren ledes den tilbake til supressoren og er en vannkilde for den kontinuerlige elektrolysen.

Supressoren har et dødvolum som er mindre enn 50 μ L og følgende parametere kan varieres innenfor områder som angitt nedenfor:

Strømstyrke:	50-500 mA
Spenning:	85-265 V
Temperatur:	10-40 °C

Detektor: Det ble benyttet en DIONEX mikroprosessordrevet presisjonsledningsevne detektor. Cellen har et aktivt volum på 1,5 µl og består av et kjemisk inert materiale. Elektrodene er laget av passivert 316 rustfritt stål og de blir pulset med en variabel frekvens for å unngå elektrolyse og dannelse av elektriske dobbeltlag. Detektoren opererer under et arbeidstrykk på 300 psi (20 atm), og har en deteksjonsgrense, med supressor, ned til ca 1 ng/ml for acetat og formiat. Det lineære området for detektoren er opp til 500 µg/ml (injisert). Følgende parametere kan varieres av operatør innenfor områder som angitt nedenfor:

Arbeidsområde:	0,001-10.000 µS
Temperaturområde:	10-40°C
Auto offset:	0,0-10.000 µS
Temperatur kompensasjon:	0,0-9,9 % /°C

Integrator (PC): For bearbeiding av data ble Nelson software system, levert av Perkin Elmer, benyttet.

Skriver: Det ble benyttet en NEC pinwriter P6 for utskrift av data.

Kolonner: Det ble under kromatograferingen benyttet tre forskjellige kolonner, alle med ulike funksjoner.

Anion Trap Column; ATC-1: Dette er en kolonne på OH form, med høy kapasitet og lav effektivitet. Den fjerner sporforurensinger, hovedsakelig karbonat, fra mobilfasen, og hindrer forurensningene i å nå guard- og separasjonskolonnen. Kolonnen plasseres foran injektor slik at systemtopper fjernes under gradient eluering.

Anion Trap kolonnen har en lengde på 24 mm, en indre diameter på 9 mm, og en partikkelstørrelse på 400 µm. Partiklene består av et overflate sulfonert etylvinylbensen resin og er kryssbundet med 8 % divinylbensen. Kolonnen har en kapasitet på 22 meq og har kvaternære ammonium grupper som funksjonelle grupper.

Anion Guard Column, solvent compatible; AG4A-SC: Dette er en kolonne med samme egenskaper (pakkemateriale og funksjonelle grupper) som hovedkolonnen (beskrevet nedenfor), men den er noe kortere, det vil si 50 mm. Guard kolonnen beskytter hovedkolonnen mot forurensinger og plasseres foran hovedkolonnen.

Anion Separator Column, solvent compatible; AS4A-SC: Dette var hovedkolonnen, som er en latexbasert anionbyttekolonne. Latexlaget består av aminerte porøse kuler med høy kapasitet. Kolonnen tåler trykk opptil 4000 psi, og den er kompatibel med følgende løsningsmidler: acetonitril, metanol, etanol og isopropanol. Det vil si at kolonnen tåler fra 0-100 % blanding med de nevnte løsningsmidler og 0-20 % blanding med tetrahydrofuran.

2.1.1 Analysebetingelser

Under kromatograferingen ble det benyttet analysebetingelser som oppgitt i tabell 2.

Tabell 2: Analysebetingelser

Parameter	Verdi
Kolonne temperatur:	Rom temperatur, ca 22 °C
Mobilfase:	Gradient eluering: 5-100 mM NaOH i vann
Mobilfasehastighet	2,0 ml/min
Injeksjons volum:	120 µL
Supressorens strømstyrke	300 mA
Detektor følsomhet:	0,0-3,0 µS

Mobilfasen ble degasset med helium i 30 min før analyse.

2.2 Kolonner

I arbeidet ble tre ulike kolonner testet. Kolonnene AS4A-SC, AS11 og AS14-SC er noe forskjellige i utforming og egenskaper. Alle kolonnene består av et overflate sulfonert etylvinylbensen basert resin, kryssbundet med 55% divinylbensen (DVB).

På det mikroporøse resinet til AS4A-SC og AS11 er det elektrostatisk bundet små monodisperse latexpartikler, hvor de funksjonelle gruppene, alkanol kvaternære ammonium grupper, er bundet.

På det makroporøse resinet til AS14 er det kjemisk bundet et tynt pellikulært anionbyttelag på overflaten. Dette ionebyttelaget består av alkyl kvaternære ammonium grupper.

Egenskaper for de tre kolonnene, AS11, AS14-SC og AS4A-SC, er oppsummert i tabell 3.

Tabell 3: Sammenlikning av egenskaper til de testede separasjonskolonnene

Parameter	AS11	AS4A-SC	AS14-SC
Partikkelstørrelse	13 µm diameter	13 µm diameter	9 µm diameter
Porestørrelse	Mikroporøs	Mikroporøs	100 Å
Partiklenes kryssbindingsgrad	55% DVB	55% DVB	55% DVB
Latex diameter	85 nm diameter	160 nm diameter	Intet latex lag
Latex karakteristikk	Veldig hydrofil	Hydrofil	---
Latex kryssbinding	6,0 %	0,5 %	---
Funksjonell gruppe	Alkanol kvaternær ammonium gruppe	Alkanol kvaternær ammonium gruppe	Alkyl kvaternær ammonium gruppe
Funksjonell gr karakteristikk	Ikke oppgitt	Ikke oppgitt	Hydrofil
Kapasitet	45 µeq	20 µeq	65 µeq
pH område	0-14	0-14	2-11

2.3 Kjemikalier

I arbeidet ble det benyttet kjemikalier som angitt i tabell 4:

Tabell 4: Benyttede kjemikalier

Reagens	Kvalitet	Leverandør
Metansyre (Maursyre)	pro analyse (p.a.) 98-100%	Merck
Etansyre (Eddiksyre)	p.a. 100%	Merck
Oktan-sulfonsyre	Ionsep reagent, 0,1 M	DIONEX
Saltsyre	p.a. 37%	Merck
Svovelsyre	p.a. 95-97%	Merck
Natriumformiat	p.a. >99%	Merck
Natriumacetat	p.a. >99%	Merck
Natriumhydroksid	p.a. 49-51%	Merck
Natriumtetraborat	p.a. Min 98,0 %	Merck
Kaliumhydroksid	p.a. Min 85,0 %	Merck
Kaliumkarbonat	p.a. Min 99,9%	Merck
Natriumhydroksid	p.a. Min 99,0 %	Merck
Natriumkarbonat	p.a. 99,9 %	Merck
Kloroform (triklormetan)	p.a. 99-99,4%	Merck
Glyserol	p.a. 87 %	Merck
Vann		

Vann

Det ble benyttet avionisert vann levert fra et Millipore omvendt osmose anlegg (Millipore MilliRX 45). Før bruk ble alt vann videre rensert i et Millipore Milli-Q Plus ionebytteinlegg som også var utstyrt med et aktivt kullfilter og et partikkelfilter for fjerning av partikler større enn 0,1 µm.

Etter rensing på Milli-Q Plus enheten hadde vannet, i følge instrumentets spesifikasjoner, følgende kvalitet:

Tungmetaller: < 0,01 µg/ml

Silikater: < 0,01 µg/ml

Totalt organisk karbon (TOC): < 0,05 µg/ml

Mikroorganismer: < 1,0 cfu/ml

Spesifikk motstand (ved 25°C): 18,2 Mohm-cm

Alt vann som ble benyttet ble tappet fra Milli-Q Plus enheten.

2.4 Prøvetakingsutstyr

2.4.1 Passiv prøvetaker

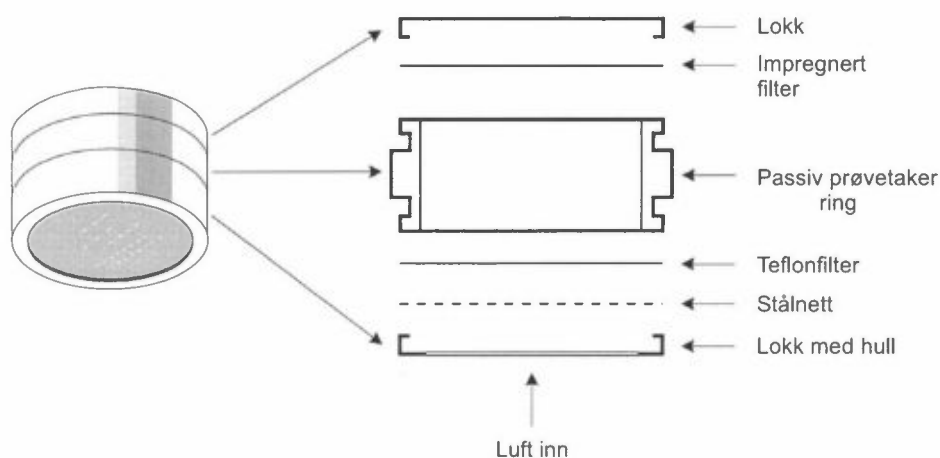
En passiv prøvetaker består av følgende enheter:

- Ring med lengde på 10 mm og indre diameter på 20 mm
- Lokk med hull, hvor hullet har en indre diameter på 20 mm. Lokket plasseres i fronten av prøvetakeren
- Lokk uten hull i enden av prøvetakeren
- Stålnett med tykkelse på 0,16 mm og porøsitet på 13%
- Teflonfilter med tykkelse på 0,175 mm og porøsitet på 85 %.

Det benyttes i tillegg ett impregnert filter som festes i enden av prøvetakeren. Dette filtret har en diameter på 25 mm.

Prøvetakeren legges i gass- og lystette transportbokser i glass med teflonseptum i korken.

En prinsippskisse av en passiv prøvetaker er gitt i figur 1.



Figur 1: Prinsippskisse av passiv prøvetaker

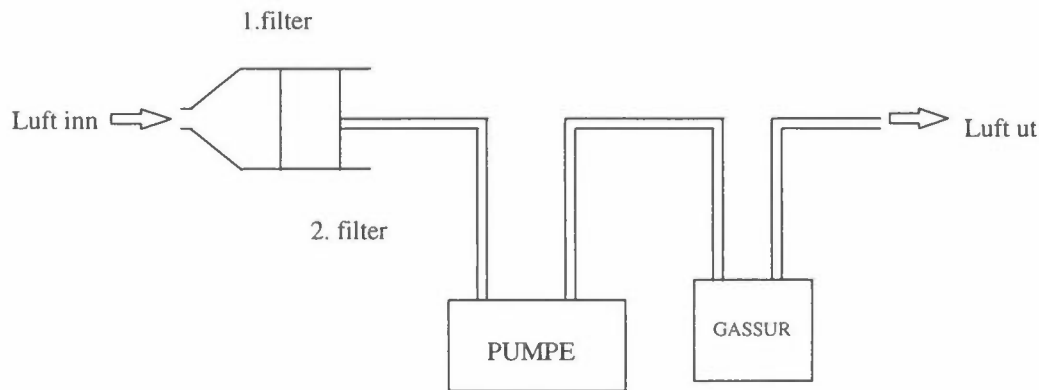
2.4.2 Aktiv prøvetaker

En aktiv prøvetaker består av følgende enheter:

- Filterholder utviklet på NILU, laget i polykarbonat
- Pumpe: Gast Corp, modell DOA-p101-BN
Kapasitet: ~26 L/min (uten belastning)
- Gassur: Contador Gas, Remus 3 G1, & Compania de Contadores Industries
Måleområde: 0,24-41 L/min
Nøyaktighet: $\pm 3\%$

I tillegg monteres to impregnerte filtre, med diameter på 47 mm, i filterholderen.

En prinsippskisse av aktiv prøvetaking er gitt i figur 2.

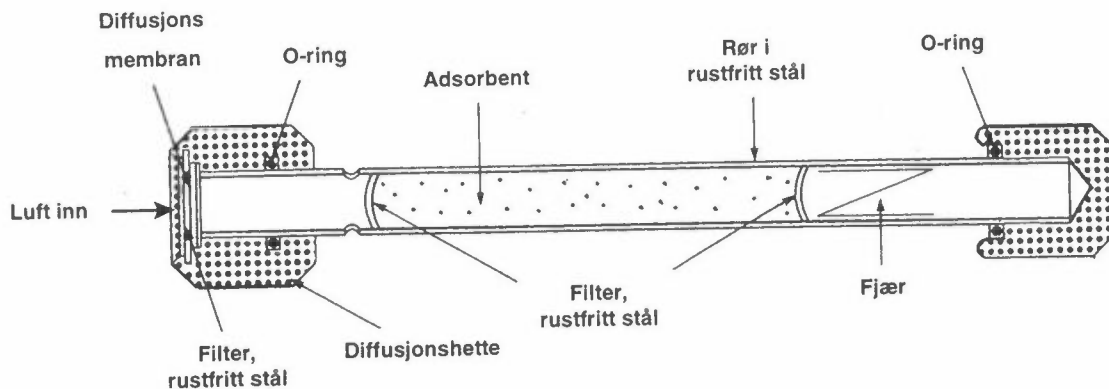


Figur 2: Prinsippskisse av aktiv prøvetaking med pumpe

2.4.3 Tenax-rør

Prøvetakeren består av et rør i rustfritt stål med indre diameter på 5 mm og lengde på 95 mm. Røret fylles med en organisk polymer, 2,6-difenylloksid, som kalles Tenax TA. Polymeren er egnet til å adsorbere VOC (Volatile Organic Components) fra luft og væsker. Prøvetakeren er kommersielt tilgjengelig og leveres av Perkin Elmer. Prøvetakeren kan eksponeres aktiv med pumpe eller passivt.

En prinsippskisse av et Tenax-rør er gitt i figur 3.



Figur 3: Prinsippskisse av Tenax-rør.

2.5 Diffusjonsrør

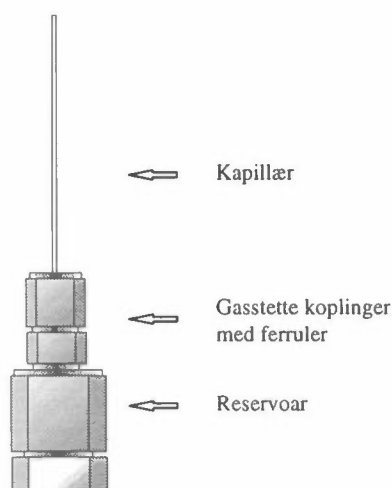
Et diffusjonsrør er et væskefylt reservoar med et kapillær montert på reservoaret. Diffusjonen ut av kapillæret og inn i en gasstrøm er forutsigbar og konstant. Ved å måle vekttapet over tid kan man oppnå en nøyaktig primær standard, forutsatt konstant temperatur ($\pm 0,1$ °C). Denne formen for standardgenerering er vanlig for kalibrering av instrumenter og validering av prøvetakingsutstyr (Diff. Tube Standards, 1983). Diffusjonshastigheten kan også bestemmes teoretisk.

Diffusjonshastigheten er bestemt av lengde og indre tverrsnitt av kapillæret og temperaturen. Den drivende kraften er konsentrasjonsgradienten til gassen gjennom kapillæret. Temperaturen bestemmer partialtrykket av gassen over væsken. Når diffusjonsrørene er plassert i en termostatert atmosfære, og luft med kjent flow passerer over diffusjonsrørene, kan gasskonsentrasjonen i luftstrømmen bestemmes. Ved å variere lengden og/eller tverrsnittet på kapillæret eller temperaturen, kan man oppnå ulike diffusjonshastigheter. Ved å variere flowen over diffusjonsrørene kan man oppnå forskjellige gasskonsentrasjoner.

Diffusjonsrørene ble laget av følgende enheter:

Swagelok GC koplinger med ferruler; 1/16" og 1/4" av komponenten SS-100-R-4, og 1/4" av komponenten SS-400-C.
 1/16" til 0,5 mm reduserende vespel ferruler fra Alltech Associated, Inc.
 Udekt, deaktivert fused silika GC kapillærkolonne med indre diameter på 0,32 mm levert av Teknolab A/S.

Det ble laget et diffusjonsrør for eddiksyre og et for maursyre, og de så ut som vist i figur 4.



Figur 4: Prinsippkisse av diffusjonsrør basert på utstyr fra Swagelok.

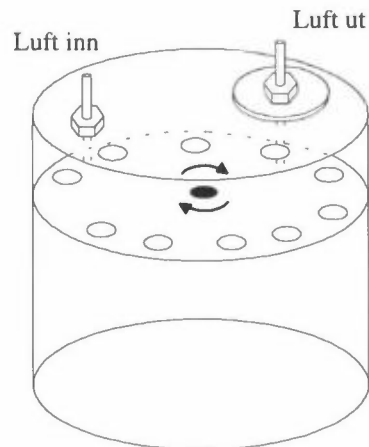
2.6 Eksponeringskammer

Et eksponeringskammer er et kammer konstruert for å oppnå kjent atmosfære. Hensikten er å kunne teste ut prøvetakerne under definerte betingelser.

Det benyttede eksponeringskammeret ble utviklet på NILU, spesielt for denne oppgaven. Det består av en sirkulær boks med et volum på ca 3 liter og en diameter på 20 cm. Det har et innløp der en luftstrøm med kjente mengder av en eller flere komponenter kommer inn med konstant flow, og et utløp. Prøvetakerne plasseres inne i eksponeringskammeret på en roterende skive. Skiven ble drevet av en likestrømsmotor for å simulere en reell vind. Skiven roterer 1,1 omdreining i sekundet slik at det oppnås en vinkelhastighet på kanten av skiven på 0,7 m/s. Midt i eksponeringskammeret er det diagonalt plassert en "baffle" (ledeplate), som

gjør at det alltid er en homogen atmosfære inne i kammeret. Eksponeringskammeret har kapasitet til 10 prøvetakere om gangen., slik som vist i figur 5.

Prøvetakerene sitter inne i eksponeringskammeret en gitt tid, avhengig av hvilke forsøksbetingelser en ønsker å studere.



Figur 5: Eksponeringskammer for uttesting av passiv prøvetaker for eddiksyre og maursyre.

Diffusjonsrørene, plassert i et termostatert miljø, og eksponeringskammeret ble koplet sammen med teflon slanger, samt at det ble koplet til en pumpe som blåste luft gjennom systemet med flow på 200 l/time (se figur 16). Oppsettet besto av følgende komponenter, i tillegg til de allerede nevnte komponentene for diffusjonsrørene og eksponeringskammeret:

- Pumpe
- Varmebad, $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$
- Varmeveksler i glass
- Diverse slanger i teflon.

2.7 Filtre

Følgende filtre ble benyttet til både aktiv og passiv prøvetaking:

- Kvartsfiberfiltre: 25 mm og 47 mm diameter, Whatman, QM-A grade
- Teflonfiltre: 25 mm diameter, Fluoropore membranfiltre, Millipore
- Glassfiberfiltre: 47 mm diameter, Micron Separations Inc
- Cellulosefiltre: 47 mm diameter, Whatman, grade 40

2.8 Generelt laboratoriestyr

Utstyr til prøveopparbeidelse

Reagensrør i glass, 15 ml
 Polyeten plastkorker
 Ultralydbad
 Sentrifuge, 5000 omdreininger per minutt

Annet:

I tillegg til allerede nevnt utstyr ble følgende benyttet:

DIONEX OnGuard-H ionebytter kolonner for prøveopparbeidelse
 Glødeovn
 Automat pipetter
 Autodispenser, plasthandsker, reagensrør i plast
 Vekt, Mettler AE240 med måleusikkerhet på 20 µg, levert av Bergman
 Generelt glassutstyr

3. Diffusjonsteori

3.1 Generelt

Passiv prøvetaking baserer seg på å bestemme mengden av en gass som transporteres inn til en sorbent ved laminær molekylær diffusjon, over en gitt eksponeringstid. Molekylene diffunderer fra et område med høy konsentrasjon til et område med lavere konsentrasjon. Det forutsettes at et effektivt oppfangingsmedium er plassert i den ene enden av prøvetakeren og at den andre enden er eksponert for atmosfæren. På utsiden av prøvetakeren er det turbulent diffusjon og på innsiden etterstrebes laminær diffusjon. Mengden gass per tidsenhet som transporteres gjennom prøvetakeren til adsorpsjonsmediet er bestemt ved diffusjonskoeffisienten (D) til gassen, den omgivende gasskonsentrasjon (c_0) og geometrien til prøvetakeren, lengden og arealet (L/A). Når man har et sorpsjonsmedie med høy sorpsjonseffektivitet, en diffusjonskoeffisient som er kjent og en prøvetaker med passende tverrsnitt og lengde, kan man samle gass innenfor en passende tidsramme, slik at mengden av gass som er oppsamlet kan bestemmes med den valgte analysemetoden (Palmes et al., 1976).

3.2 Teori

Gassmolekylenes bevegelse gjennom prøvetakeren beskrives av Ficks 1. lov fra termodynamikken, som sier at fluxen, ϕ , er proporsjonal med konsentrasjonsgradienten (Palmes et al., 1973, 1976; Ferm, 1991; Gair et al., 1991; Moore, 1986; UNEP/WHO, 1994):

$$\phi_a = -D_{ab} \cdot \frac{dc_a}{dL} \quad (1)$$

ϕ_a	flux av specie a (mol/cm ² s)
D_{ab}	diffusjonskoeffisient for komponent a gjennom komponent b (cm ² /s)
c_a	konsentrasjon av specie a (µg/cm ³)
L	diffusjonslengden (cm)
$\frac{dc_a}{dL}$	konsentrasjonsgradienten som er negativ i flow retning.

Mengde gass, x , som transporteres gjennom prøvetakeren med tverrsnitt A i t sekunder er gitt ved:

$$x = \phi_a A t \quad (2)$$

Ved å integrere Ficks 1. lov får man:

$$\phi_a = -D_{ab} \frac{\Delta c_a}{\Delta L} \quad (3)$$

Innsetting gir:

$$\frac{x}{A \cdot t} = -D \frac{\Delta c_a}{\Delta L} \quad (4)$$

Ved å løse likning 4 med hensyn på Δc_a får man:

$$-\Delta c_a = \frac{x}{D \cdot t} \cdot \frac{\Delta L}{A} \quad (5)$$

Δc_a kan også uttrykkes ved:

$$\Delta c_a = c_1 - c_0 \quad (6)$$

c_1	konsentrasjon på filteroverflaten
c_0	konsentrasjon i omgivende luft
ΔL	diffusjonslengden til gassen, i praksis lengden av prøvetakeren.

Det antas at gasskonsentrasjonen på filteroverflaten er lik null. Denne verdien oppnås ved en høyeffektiv sorbent, og man får en lineær konsentrasjonsgradient inne i prøvetakeren. Dette gir følgende:

$$c_0 = \frac{x}{t} \cdot \frac{L}{A \cdot D} \quad (7)$$

Prøvetakingen er bestemt av de tre konstantene L , A og D og variabelen t .

Gassenene må gjennom forskjellige hindringer på sin vei inn til filtret. Disse hindringene er teflonfiltret, stålnettet og et tynt stagnerende luftlag (det laminære

grensesjiktet). Hvis det ikke korrigeres for disse hindringene vil det bli beregnet en lavere luftkonsentrasjon enn den reelle (M. Ferm. 1991).

Det er et tynt stillestående luftlag på utsiden av prøvetakeren, der gassene transporteres ved laminær diffusjon istedenfor turbulent diffusjon. Lengden av dette såkalte laminære grenselaget er avhengig av den omgivende vindhastighet, turbulensen i luften og den eksterne geometrien til prøvetakeren (Feigly et al., 1994). Den totale geometri faktoren blir da:

$$\frac{L_{TOT}}{A_{TOT}} = \frac{L_R}{A_R} + \frac{L_T}{A_T} + \frac{L_N}{A_N} + \frac{L_{LG}}{A_{LG}} \quad (8)$$

L_R	Lengden av selve prøvetakeren
L_T	Tykkelsen/lengden av teflonfiltret
L_N	Tykkelsen/lengden av stålnettet
L_{LG}	Lengden av det laminære grensesjiktet
A_R	Tverrsnitt av prøvetakeren
A_T	Areal av porevolum i teflonfiltret
A_N	Areal av porevolum i stålnettet
A_{LG}	Tverrsnitt av det laminære grensesjiktet, som er det samme som for prøvetakeren, A_R .

Under prøvetakingen er fluxen gjennom alle leddene lik. Luftkonsentrasjonen, c_0 , finnes ved å addere konsentrasjonsdifferansen i alle leddene:

$$c_0 = \frac{x}{t \cdot D} \left(\frac{L_R}{A_R} + \frac{L_T}{A_T} + \frac{L_N}{A_N} + \frac{L_{LG}}{A_{LG}} \right) \quad (9)$$

Tykkelsen på det laminære grensesjiktet for passiv prøvetaker utviklet av Ferm er estimert til 1,5 mm (Ferm, 1991), men det kan også måles gjennom prøvetakingsperioden.

3.3 Estimering av tykkelsen til det laminære grensesjiktet

En ekstra prøvetaker med et impregneret filter direkte eksponert i luft, plasseres ved siden av en vanlig prøvetaker. Dette filtret vil lett kontamineres av partikkeldeposisjon, så det settes derfor bak et stålnett og et teflonfilter. Diffusjonsveien for gassene vil bli kortere og geometrifaktoren mister et ledd. Hvis mengde gass som samles på dette filtret betegnes y , vil luftkonsentrasjonen i dette tilfellet kunne beregnes ut fra følgende:

$$c_0 = \frac{y}{t \cdot D} \left(\frac{L_T}{A_T} + \frac{L_N}{A_N} + \frac{L_{LG}}{A_{LG}} \right) \quad (10)$$

c_0 finnes ved å sette likningene 9 og 10 inn i hverandre og løse med hensyn på c_0 . Dette gir:

$$c_0 = \frac{x \cdot L_R}{t \cdot D \cdot A_R} \cdot \frac{y}{(y-x)} \quad (11)$$

Lengden av det laminære grensesjiktet kan beregnes ut fra likning 9 eller 10.

3.4 Beregning av diffusjonskoeffisienten

Diffusjonskoeffisienten kan beregnes eller måles eksperimentelt (Gilliand, 1934; Wilke og Lee, 1955; Chen og Othmer, 1962; Ferm, 1991; Gibson et al., 1997a).

$$D = \frac{0,0043 \cdot T^{3/2} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}}}{\left(V_A^{1/3} + V_B^{1/3}\right)^2 \cdot P} \quad (12)$$

T	absolutt temperatur i K
M_A	gjennomsnittlig molekylvekt for luft; 29,0 g (Frem, 1991)
M_B	molekylvekten til den gassen diffusjonskoeffisienten skal beregnes
V_A	molvolum til luft i væskefase ved normalt kokepunkt; 29,9 ml (Frem, 1991)
V_B	molvolumet i væskefase ved normalt kokepunkt til den gassen det skal bestemmes diffusjonskoeffisient for.
P	totaltrykk, atm.

Ved beregning av V_B ble tetthet ved standard trykk og temperatur, 1 bar og 25 °C, benyttet. Dette gir følgende molvolumer for eddiksyre og maursyre: $V_{\text{eddiksyre}}=57,2$ ml; $V_{\text{maursyre}}=37,7$ ml. Innsetting i (12) gir $D_{\text{eddiksyre}}=0,103$ cm²/s, og $D_{\text{maursyre}}=0,126$ cm²/s, ved 25 °C. Litteraturverdi for diffusjonskoeffisienten til h.h.v. eddiksyre og maursyre ved 25 °C er 0,124 cm²/s og 0,153 cm²/s (Lugg, 1968). Gibson et al., 1996 opererer med diffusjonskoeffisienter for h.h.v. eddiksyre og maursyre på 0,11 cm²/s og 0,12 cm²/s. Ved beregning av konsentrasjonen til eddiksyre og maursyre i luft ble det benyttet diffusjonskoeffisientverdier oppgitt av Gibson et al., 1996. Dette skyldes at disse verdiene var de eneste tilgjengelige verdiene.

4. Metode

4.1 Standarder

Standarder ble laget av de konsentrerte syrene i væskefase og natriumsaltene til syrene. Standarder av de konsentrerte syrene ble laget ved fortykning av de konsentrerte syrene. Saltene til standarder laget av natriumsaltene til syrene ble tørket i varmeskap ved 150 °C i en time før saltene ble veid inn, slik at det ikke

skulle være nødvendig å ta hensyn til eventuelt vannopptak. Vekttapet ved denne tørkemetode er mindre enn 0,5 %.

For begge metoder å lage standarder, ble det laget en stamløsning på 1,00 M av hver av komponentene. Denne stamløsningen ble fortynnet til en mellomstandard på 100 µg/ml, som videre ble fortynnet til passende standardkonsentrasjoner. Det ble laget fem standarder i området 0,10-1,5 µg/ml. (0,10; 0,25; 0,50; 1,0 og 1,5).

4.2 Preparering av prøvetaker

Alle deler tilhørende passiv prøvetaker og alt utstyr som ble benyttet ble vasket i en 0,1 M løsning av enten NaOH eller K_2CO_3 , etterfulgt av skylling i ionebyttet vann. Vaskeløsning ble laget av 50% NaOH-løsning eller glødet K_2CO_3 .

Cellulose filtre ble rensed ved vasking i 0,1 M Na_2CO_3 etterfulgt av gjentatte skyllinger i ionebyttet vann. Kvartsfiber- og glassfiberfiltre ble rensed ved gløding i glødeovn ved 500 °C i 3 timer.

Saltene KOH, K_2CO_3 og Na_2CO_3 ble uttestet med tanke på impregnering av filterne. KOH-pellets ble vasket i metanol, mens K_2CO_3 og Na_2CO_3 ble rensed ved gløding i glødeovn ved 500 °C i 3 timer.

Det ble laget 1,0 M løsninger av impregneringsreagensene. KOH ble løst i ionebyttet vann eller metanol. KOH løst i metanol ble i enkelte tilfeller tilsatt 10% (v/v) glyserol som fuktemiddel. Etter avkjøling ble K_2CO_3 og Na_2CO_3 løst i ionebyttet vann.

Cellulosefiltre med diameter på 47 mm og kvartsfiberfiltre med diameter på 25 mm ble impregnert med 200 µl impregneringsløsning, mens glassfiber- og kvartsfiberfiltre med diameter på 47 mm ble impregnert med 1000 µl. Alle filtre ble tørket i 20 min ved 60°C i varmeskap, før de ble montert i prøvetakeren.

4.3 Prøvetaking

Passive prøvetakerne ble plassert med åpningen ned, slik at partikkeldeposisjon ble unngått. Prøvetakerne ble eksponert en gitt tid, avhengig av hvilken konsentrasjon av syrene det var antatt å finne. Prøvetakerne har en opptakshastighet på tilnærmet 25 liter i døgnet. Prøvetakerne har også en kapasitetsbegrensing. Det er antatt at kapasiteten til prøvetakerne ligger på minimum 10% av mengde impregnert, det vil si at kapasiteten til prøvetakere impregnert med 200 µl 1,0 M løsning er på minimum 20 µmol totalt absorbert.

Ved aktiv prøvetaking på impregnerte filtre var det nødvendig å pakke inn filterholderne i aluminiumsfolie for å unngå fotokjemisk nedbryting av absorbert materiale i de lystransparente filterholderne.

Etter endt prøvetaking ble de passive prøvetakerne oppbevart i gass- og lystette beholdere. Filterholdere for aktiv prøvetaking ble påmontert skrukorker for å stoppe lufttilførselen. Prøvetakerne ble oppbevart ved 4°C i kjøleskap frem til prøveoppbevaring.

4.4 Prøveopparbeidelse

Ionekromatografi er en analysemetode der det som oftest kreves lite prøveopparbeidelse sammenliknet med andre kromatografiske prinsipper.

Absorbert materiale ble ekstrahert fra filterene med 10 ml ionebyttet vann. Prøvene ble satt på ultralydbad i 10 minutter for å ekstrahere ut alt absorbert materiale i filterene, etterfulgt av sentrifugering i 5 minutter ved 5000 omdreininger/minutt.

Prøvene ble opparbeidet og analysert i løpet av en uke etter at de hadde returnert til laboratoriet.

4.5 Analysemetode

Eddiksyre og maursyre bestemmes h.h.v. som acetat og formiat ved hjelp av ionekromatografi. Det ble under arbeidet testet ut flere kolonner, se kapittel 2.2. De ulike kolonnene krever forskjellig mobilfase for å oppnå grunnlinjeseparasjon av acetat og formiat. De uttestede kolonnene med tilhørende mobilfase er oppgitt i tabell 5.

Tabell 5: Benyttede anionbyttekolonner med anvendt mobilfase

Kolonne	Mobilfase
AS11	Gradient eluering med 0,1-6,75 mM NaOH
AS14-SC	Eluering med en blanding av 3,5 mM Na ₂ CO ₃ og 1,0 mM HNaCO ₃
AS4A-SC	Gradient eluering med 5-100 mM NaOH

Deteksjon ble gjort ved hjelp av en ledningsevne detektor. Det ble kvantifisert på areal og det var tilnærmet lineær respons på detektor ($r= 0,996$) innenfor det aktuelle konsentrasjonsområdet.

5. Resultater og diskusjon

5.1 Utvikling av ionekromatografisk analysemetode

Arbeidet startet med å utvikle en analysemetode. Fra 5 mM til 100 mM NaOH i ionebyttet vann ble benyttet som mobilfase på en AS11 ionebyttekolonne. Gradientprogrammet for elueringen er oppgitt i tabell 6. AS11 er en kolonne produsert av DIONEX, og den er utviklet for raske analyser av uorganiske anioner og organiske syreanioner med hydroksid gradienteluering. Kolonnen var antydnet å ha gode separasjonsegenskaper og høy effektivitet.

Tabell 6: Gradientprogram for NaOH på AS11

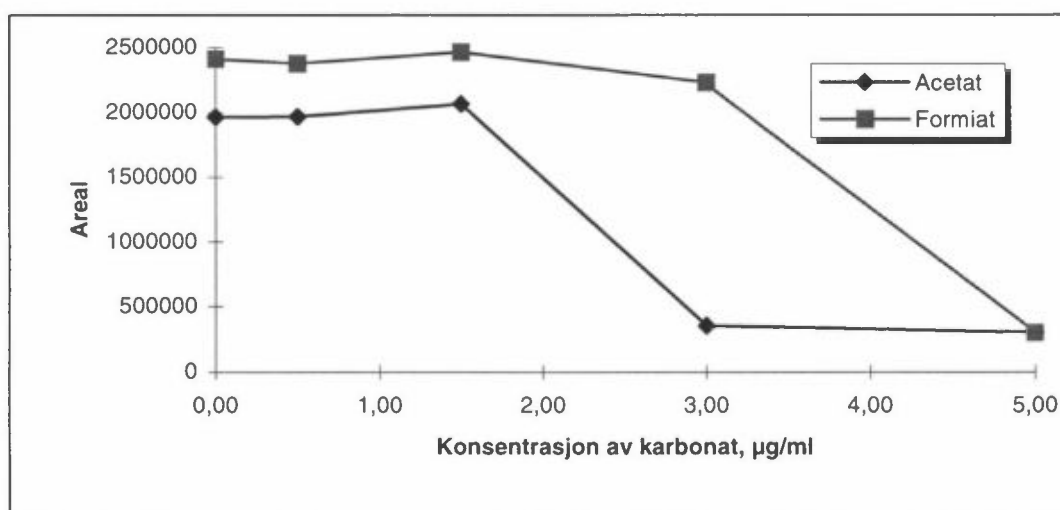
Tid, minutter	lonebyttet vann, %	5 mM NaOH, %	100 mM NaOH, %
0-2	80	20	0
2-5	80→0	20→100	0
5-15	0	100→65	0→35
15-30	80	20	0

Det ble antatt en matriks bestående av 5 mM KOH i vandig løsning etter utvasking av filtrene. Ved å ta utgangspunkt i et basisk absorpsjonsmedium vil, i tillegg til de organiske syrene, også CO₂ absorberes på filtret. Det ble i tillegg antatt at cellulosefiltre impregnert med 50 µL 1,0 M KOH var egnet til absorpsjon av eddiksyre og maursyre. Når disse filtrene blir impregnert vil det kunne absorberes inntil 50 µmol CO₂:



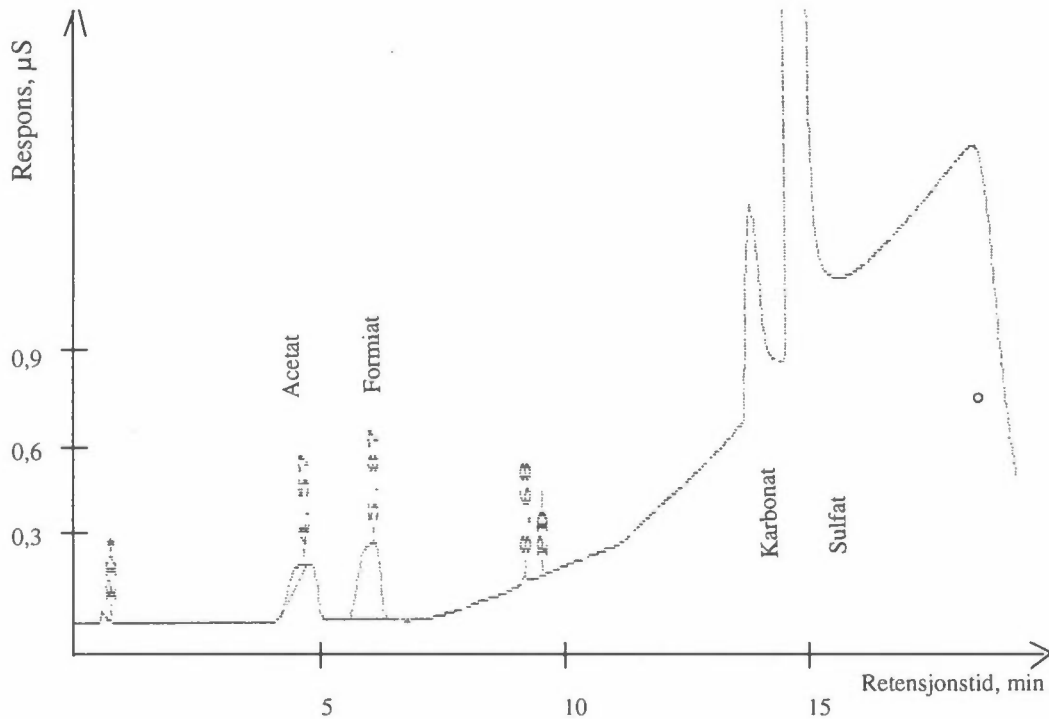
Dette vil tilsvare en konsentrasjon av HCO₃⁻ i løsning, etter utvasking av filtrene med 10 ml ionebyttet vann, på 5 mM (300 µg/ml). Tilsvarende vil den forventede konsentrasjon av acetat og formiat være mindre enn 1 µg/ml. Dette tilsvarer en konsentrasjon i luft på ca 30 µg/m³, forutsatt en prøvetakingstid på 14 dager. Den store forskjellen i konsentrasjonen mellom komponentene ble antatt å være et problem.

Med dette som utgangspunkt ble det injisert 1µg/ml acetat og formiat med varierende konsentrasjon av bikarbonat på kolonnen. Det var åpenbart at økende bikarbonatkonsentrasjon påvirket toppformen til de organiske anionene. Arealet under toppene ble mindre med økende karbonatkonsentrasjon, som vist i figur 6. Kvantifisering av de organiske anionene ble umulig, som vist i figur 6 og 7. Det kunne se ut som kolonnen ble overbelastet av karbonat, som førte til at den mistet effektiviteten p.g.a. for høy ionestyrke i matriks. Retensjonstiden for de organiske anionene avtok med økende mengde bikarbonat, noe som er vanlig når man har komponenter med høy konsentrasjon tilstede i prøvene. Det var derfor nødvendig å bli kvitt minimum 90% av karbonationene.



Figur 6: Areal av acetat og formiat med økende karbonatkonsentrasjon på AS11 med NaOH gradienteulering.

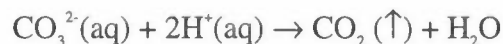
Figur 7 viser separasjon av acetat og formiat på ionebyttekolonnen AS11, der komponentene er eluert med 0,1-6,75 mM NaOH, som oppgitt i tabell 4.



Figur 7: Separasjon av acetat og formiat i 5 mM karbonat på AS11 med NaOH gradient.

5.1.1 Forsøk på å redusere karbonatkonsentrasjonen

Det ble forsøkt ulike metoder for å redusere mengden karbonat i løsning. Prøvene ble surgjort med ulike syrer (H_2SO_4 , HCl og oktansulfonsyre) for å redusere karbonat til CO_2 , og siden drive av denne med ultralyd:



Dette lot seg ikke gjøre og det var fortsatt like umulig å kvantifisere acetat og formiat.

En ionebytter kolonne, DIONEX OnGuard-H, ble også testet ut. Dette er en kolonne for prøveopparbeidelse bestående av et 16% kryssbundet polystyrenbasert sulfonsyre resin på hydrogen form. Dette resinet har høy selektivitet for polyvalente kationer og det er laget spesielt for å fjerne blant annet karbonat fra prøvematriks. Kolonnen ble kondisjonert med 10 ml ionebyttet vann før prøven ble eluert. Resinet hadde funksjonelle grupper som forsynte karbonat med H^+ slik at H_2CO_3 ble dannet. Prøven ble surgjort, H_2CO_3 spaltet, og CO_2 drevet av ved hjelp av ultralyd. Det viste seg å være mulig å fjerne karbonat med denne metoden, men 3 ml av prøven må kastes hvilket er lite heldig da man kun har 10 ml prøve tilgjengelig. Kolonnene var tungvinte å jobbe med og det var ingen mulighet for automatisering.

5.1.2 Gradient eluering på AS11 med borat

Det ble forsøkt å omgå problemet med karbonat ved å benytte andre mobilfaser. AS11 tåler også mobilfaser basert på borat. Den anvendte mobilfasen besto av 50 mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ i ionebyttet vann, og det benyttede gradientprogrammet er oppgitt i tabell 7.

Tabell 7: Gradientprogram for borat på AS11

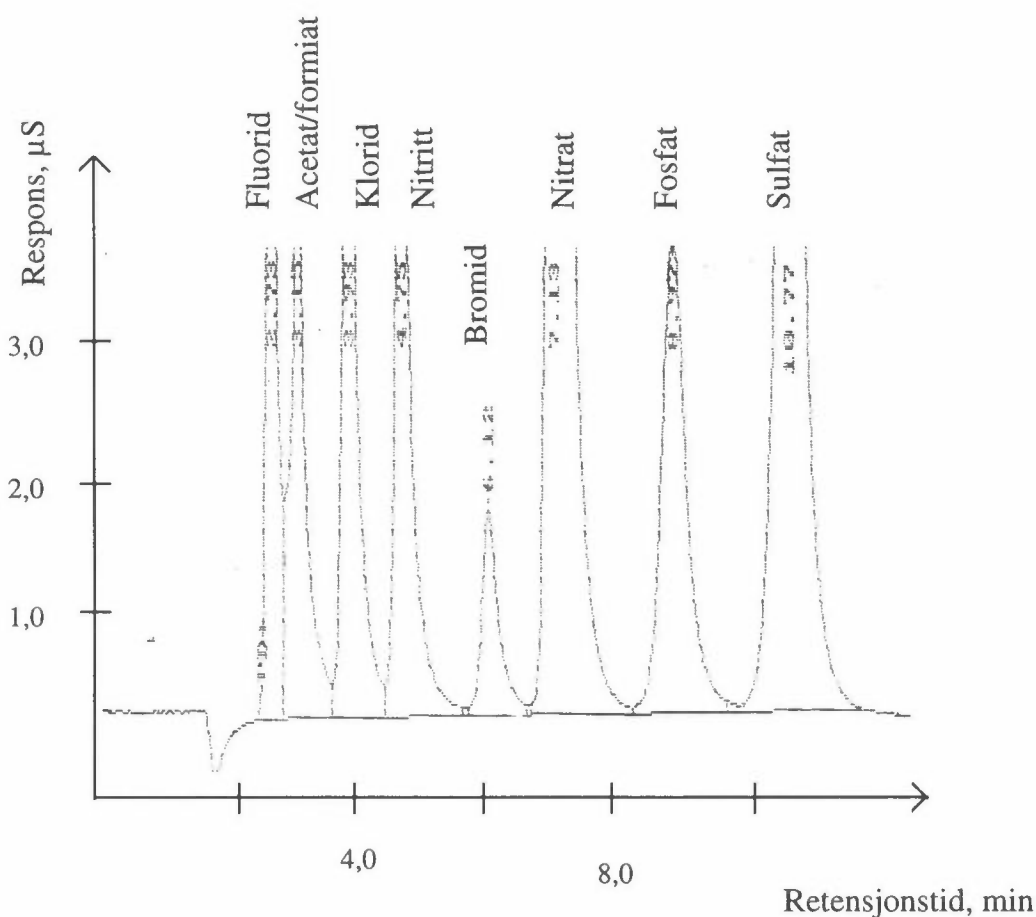
Tid, minutter	Ionebyttet vann, %	50 mM $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, %
0-6	96	4
6-18	96→70	4→30
18-40	96	4

Det viste seg at bakgrunnsledningsevnen til borat var mye høyere enn for NaOH. I tillegg tok det lang tid for kolonna å komme i likevekt med mobilfasen etter at gradientprogrammet var ferdig. Dette førte til uakseptabelt lang analysetid, d.v.s. 40 minutter pr prøve.

Toppformen til acetat og formiat endret seg ikke nevneverdig selv om det var betydelige mengder (10 mM) karbonat tilstede. Topphøyden og arealet ble allikevel redusert med 25%.

5.1.3 Isokratisk eluering på AS14-SC med karbonat/bikarbonat

Dette er en forholdsvis ny kolonne fra DIONEX som skal gi god separasjon mellom standard uorganiske anioner, samt at den skal ha god separasjon mellom fluorid, acetat og formiat. En løsning med uorganiske anioner (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^- og SO_4^{2-}), samt fluorid, acetat og formiat ble eluert isokratisk på AS14-SC med en mobilfase bestående av 3,5 mM karbonat og 1,0 mM bikarbonat. Kromatogrammet er vist i figur 8.



Figur 8: Separasjon av standard uorganiske anioner samt acetat og formiat på AS14-SC med isokratisk karbonateluering ($3,5 \text{ mM CO}_3^{2-}$ og $1,0 \text{ mM HCO}_3^-$).

Det viste seg at acetat og formiat ikke ble separert fra hverandre med de betingelser som ble benyttet, som vist i figur 8.

5.1.4 Gradient eluering på AS4A-SC med NaOH

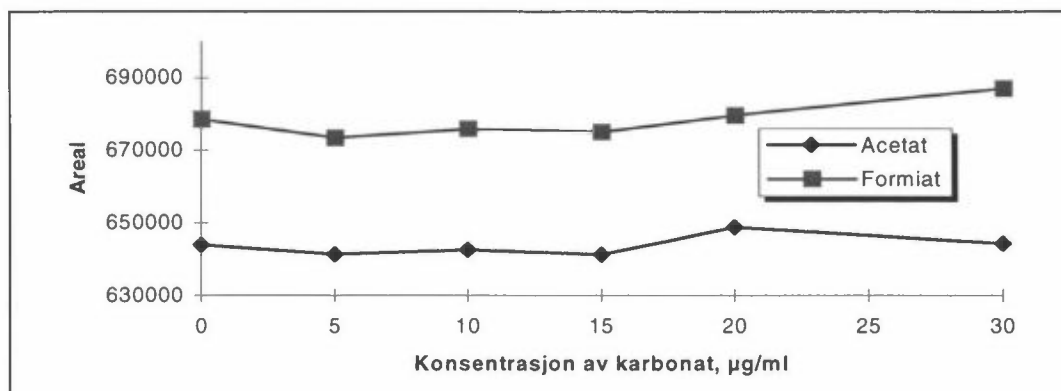
Kolonnene AS11 og AS14-SC ble oppgitt til fordel for AS4A-SC, som er en kolonne av eldre dato også fra DIONEX, utviklet for separasjon av standard uorganiske anioner (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} og SO_4^{2-}).

Det ble benyttet et gradientprogram for separasjon av acetat og formiat på AS4A-SC som oppgitt i tabell 8.

Tabell 8: Gradientprogram for NaOH på AS4A-SC

Tid, minutter	5 mM NaOH, %	100 mM NaOH, %
0-3	100	0
3-6	100→90	0→10
6-8	0	100
8-20	100	0

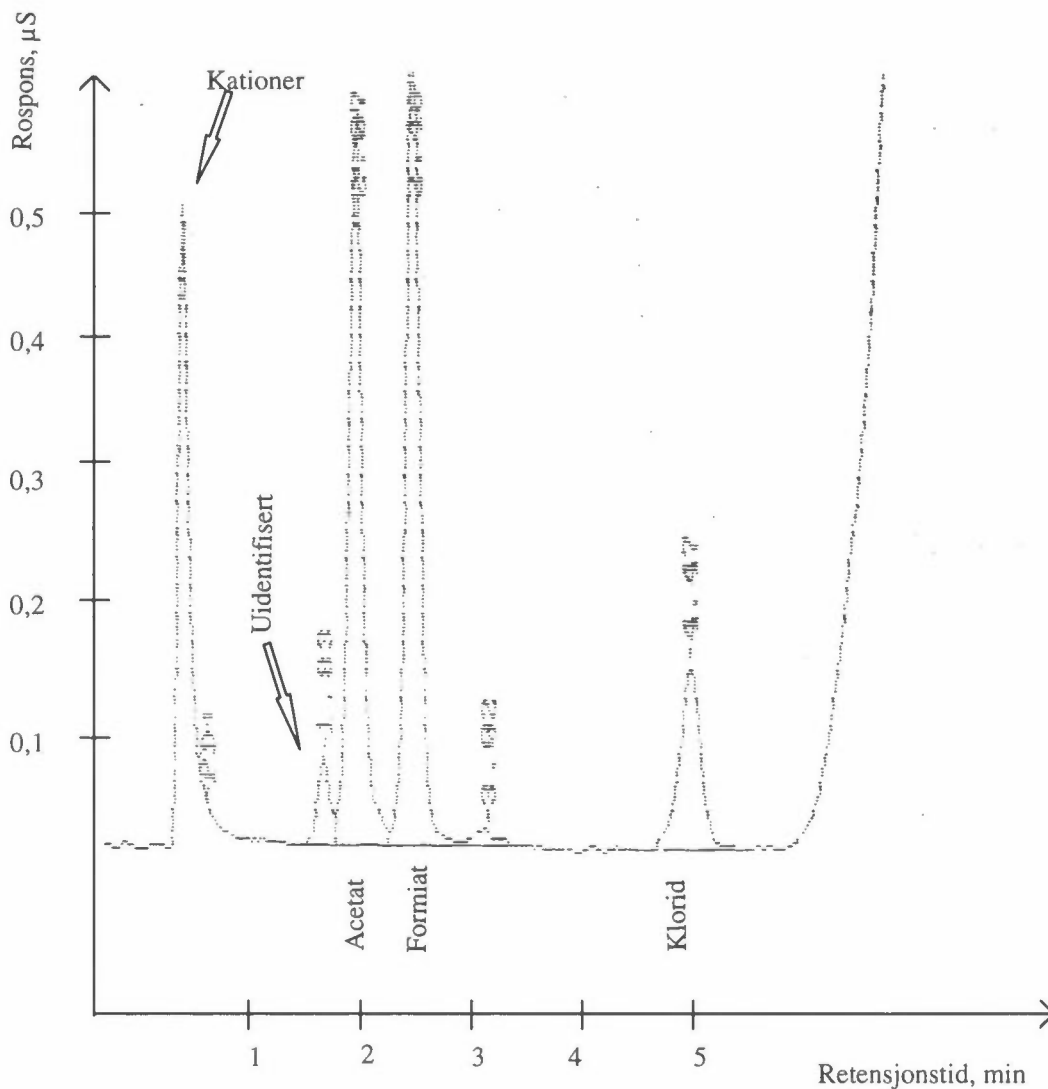
Det ble også på AS4A-SC forsøkt å injisere økende mengder karbonat til samme nivå av organiske anioner, d.v.s. 1 µg/ml. Resultatet av denne testen er vist i figur 9.



Figur 9: Areal av acetat og formiat med økende karbonat konsentrasjon på AS4A-SC.

Ved sammenlikning av figur 6 og 9 ser man at karbonatkonsentrasjonen på AS4A-SC er 6 ganger høyere enn på AS11. Dette påvirker allikevel ikke arealet i nevneverdig grad. De variasjonene man ser for AS4A-SC skyldes mest sannsynlig ikke at kolonnen lar seg påvirke av økende karbonat konsentrasjon, men analytisk usikkerhet. Variasjonene i areal for acetat og formiat er h.h.v. 1,7% og 2,0%. Av dette ser man at AS4A-SC er mye mer robust kolonne som tåler høyere ionestyrke i matriks enn AS11.

I figur 10 er det vist separasjon av acetat og formiat i 20 mM karbonat på AS4A-SC med NaOH.



Figur 10: Separasjon av acetat og formiat i 20 mM karbonat på AS4A med 5-100 mM NaOH.

Ved bruk av en svak luteluent, 5-100 mM NaOH i vann, på AS4A-SC oppnås grunnlinjeseparasjon mellom acetat og formiat, som vist i figur 10, og bakgrunnsledningsevnen blir lav. Det ble benyttet isokratisk eluering av de organiske anionene. Etter separasjon og deteksjon av acetat og formiat ble elueringsstyrken økt 20 ganger, slik at andre absorberte sure komponenter (f.eks SO_2 som bestemmes som SO_4^{2-}), med lang retensjonstid på kolonna, ble eluert innen en fornuftig tidsramme. Totalt tar hver analyse 20 minutter med mobilfasehastighet på 2,0 ml/min.

Arbeidet i denne oppgaven viser at AS4A-SC med en svak lutgradient er den mest hensiktsmessige kolonnen og mobilfasen med hensyn på kvantifisering, separasjonsegenskaper og tidsforbruk. Den separerer godt både de organiske anionene og ionene til mineralsyrene, hvilket er gunstig med tanke på videre utvikling av metoden.

5.2 Valg av impregnering og filtertyper

Ved prøvetaking av sure gasser i luft er det vanlig å benytte et basisk absorpsjonsmedium. Mediet må oppføre seg som en perfekt "sink", ellers vil man underestimere konsentrasjonen i luften. Det er vanlig å bruke kalium- eller natriumlut eller karbonat. K-saltene er mer hygroskopiske enn Na-saltene, slik at selv ved lav relativ fuktighet oppnås en mer effektiv prøvetaking ved bruk av K-salter. Ved bruk av karbonat fremfor lut har man et medium som er nærmere sluttproduktet til lut eksponert i luft, fordi lut tar opp CO_2 fra luften og resultatet blir et karbonatsalt.

Litteraturstudier viser at det er vanlig å bruke cellulosefiltre impregnert med KOH eller Na_2CO_3 løst i en lett flyktig alkohol, med 10% (v/v) glyserol (Gibson et al., 1997b). Det ble funnet høye blindverdier i både cellulosefiltrene, KOH, glyserol og metanol. KOH-pellets ble forsøkt vasket i metanol, men den benyttede metanolløsningen var kontaminert, slik at resultatet ikke ble bra nok.

Det er mange typer filtre og filterprodusenter å velge mellom. Glassfiber- og kvartsfiberfiltre ble testet. Dette er filtre som tåler høyere temperaturer enn cellulosefiltrene, slik at de kan renses ved gløding, se kapittel 4.2. Det ble funnet lavest blindverdi i kvartsfiberfiltrene, derfor ble disse valgt for videre arbeide.

Na- og K-karbonat ble testet med hensyn til blindverdier. Dette er salter som har smeltepunkt over 800°C , slik at de også er enkle å rense ved gløding. Det ble funnet lavest blindverdi for K_2CO_3 . I tillegg er K-salter mer hygroskopiske enn Na-salter, som tidligere nevnt, noe som er en fordel siden det ikke er aktuelt å bruke glyserol som fuktemiddel, da det viste seg at denne inneholdt store mengder eddiksyre og maursyre.

Filtrene ble vasket ut i 10 ml ionebyttet vann. For kun impregneringsløsninger gjelder 200 μl (50 μl for cellulosefiltre) 1,0 M løsning til 10 ml ionebyttet vann.

Resultater fra de ulike testene er listet opp i tabell 9, og oppgitt verdi er gjennomsnittet av 3 replikater.

Tabell 9: Blindverdinivåer i ulike matrikser.

Matriks	Eddiksyre, $\mu\text{g/ml}$	Maursyre, $\mu\text{g/ml}$
Cellulosefilter impregnert med KOH løst i metanol med 10 % (v/v) glyserol	2,7 \pm 0,13	2,4 \pm 0,12
KOH løst i metanol med glyserol	1,4 \pm 0,071	1,5 \pm 0,081
KOH løst i metanol	0,10 \pm 0,005	0,05 \pm 0,01
Cellulosefilter	1,0 \pm 0,046	0,9 \pm 0,03
Glyserol	2,2 \pm 0,11	1,4 \pm 0,056
Metanolvasket KOH	0,015 \pm 0,005	0,008 \pm 0,0006
Glødet glassfiberfilter	0,020 \pm 0,0009	0,015 \pm 0,009
Glødet kvartsfiberfilter	0,004 \pm 0,0002	0,001 \pm 0,00003
Glødet Na_2CO_3 løst i ionebyttet vann	0,01 \pm 0,0006	0,008 \pm 0,0004
Glødet K_2CO_3 løst i ionebyttet vann	0,006 \pm 0,004	0,003 \pm 0,0001
K_2CO_3 impregnert kvartsfiltre	0,09 \pm 0,004	0,05 \pm 0,001

Det har vist seg at blindverdiene varierer mye mellom hver gang det prepareres filtre, impregneringsløsning og prøvetakere, og de er tildels høye. Det er ikke uvanlig med variasjoner opptil 60 %. Den generelle trenden er som oppgitt i tabell 9.

Man kan se av resultatene i tabellen ovenfor at K_2CO_3 -impregnert kvarstfiberfilter ga høyere verdi enn glødet K_2CO_3 og glødet kvartsfiberfilter til sammen. Det kan komme av at noe som kan omdannes til acetat og formiat inne i filtret ikke blir ekstrahert ut før filtrene blir impregnert.

5.3 'Overvåking' av blindverdier over tid

Det ble testet på hvordan blindverdiene utviklet seg over tid. 5 prøvetakere ble preparert, lagt i gass- og lystette transportbokser og oppbevart i eksikator ved romtemperatur. På bunnen av eksikatoren lå glødet K_2CO_3 . Etter 9 døgn, som er et minimum av hva man kan regne som reell oppbevaringstid, var blindverdiene økt med 5,7 $\mu\text{g}/\text{filter}$ og 2,2 $\mu\text{g}/\text{filter}$ for h.h.v. eddiksyre og maursyre. Hvis disse resultatene beregnes som om prøvetakerne ble eksponert i 9 dager, som tilsvarer et luftvolum på ca 0,2 m^3 , vil dette tilsvare en konsentrasjon for eddiksyre og maursyre i luft på h.h.v. 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ og 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Det var naturlig å mistenke at transport boksen til prøvetakeren ikke var gasstett, men med tanke på at det var store mengder absorpsjonsmiddel på bunnen av eksikatoren, så var det ikke særlig sannsynlig at kontamineringen kom utenfra. Andre mulige alternativer var at prøvetakeren selv var en kilde. Prøvetakeren var laget i polyeten. Polyeten er en plast der det brukes organiske syrer i produksjonen (Hekmat; Smith, 1991).

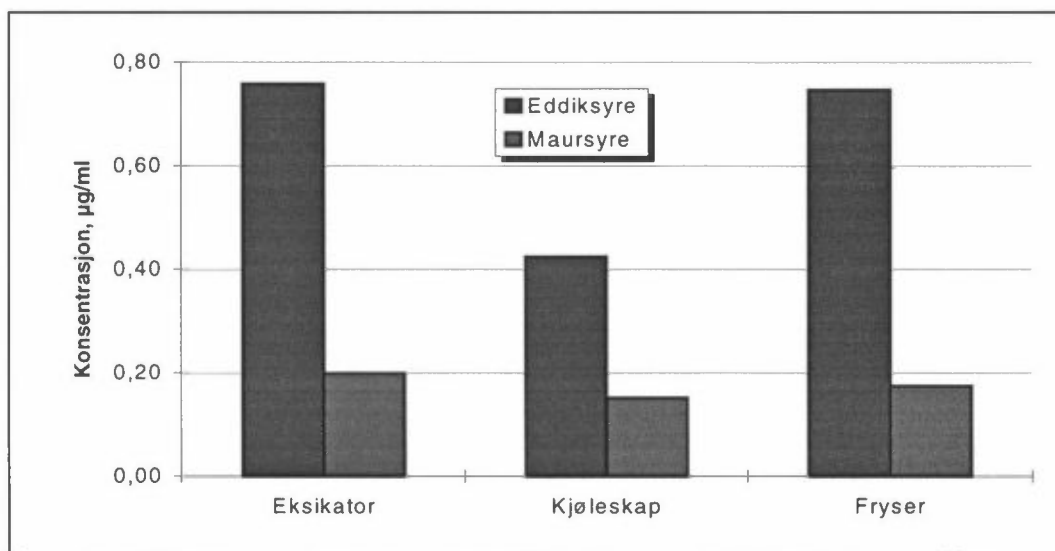
Det ble gjort forsøk der fem rensede prøvetakere ble lagt i glassbeholdere med 50 ml 0,1 M K_2CO_3 i 2 uker. Det ble også laget en blindprøve, det vil si en tilsvarende glassbeholder med 50 ml 0,1 M K_2CO_3 . Beholderne ble pakket inn i aluminiumsfolie, for å unngå eventuell bakteriell nedbryting av syrene, og lagt i samme eksikator som tidligere nevnt.

For analyse ble det tatt ut 5 replikater fra hver beholder på 2 ml, som ble fortynnet til 10 ml med ionebyttet vann for å oppnå en så lik matriks som mulig i forhold til reelle prøver. Etter å ha korrigert for blindprøven (som var ca 10 ganger lavere enn prøvene) ble det funnet ved beregning at hver av prøvetakerne hadde avgitt 6,7 μg eddiksyre og 15,5 μg maursyre i løpet av 14 dager.

Prøvetakerne kan bare inneholde en endelig mengde organiske syrer. Dersom man kan ekstrahere ut alt av organiske syrer vil man være kvitt problemet. I stedet for denne metoden ble det valgt å lage helt nye prøvetakere, der alle deler ble laget av teflon.

Teflon-prøvetakeren med impregnerte filtre ble også testet for blindverdier. Prøvetakere ble preparert og oppbevart i eksikator i 14 dager. t-test ved 95 % konfidensnivå ga ikke signifikant økning i blindverdiene i løpet av testperioden. Det ble også testet på hva som ville være det mest hensiktsmessige stedet for oppbevaring av prøvetakere. Fem prøvetakere ble oppbevart i eksikator (samme

som tidligere nevnt), i kjøleskap ved 4°C og i fryser ved -18°C. Resultater fra denne testen er presentert i figur 11.



Figur 11: Blindverdier i filtrene etter 3 ukers oppbevaring under ulike betingelser. Filtrene ble vasket ut i 10 ml ionebyttet vann, og acetat og formiat ble bestemt ved ionekromatografi. Det er ikke korrigert for blindverdier i filtrene før testen startet.

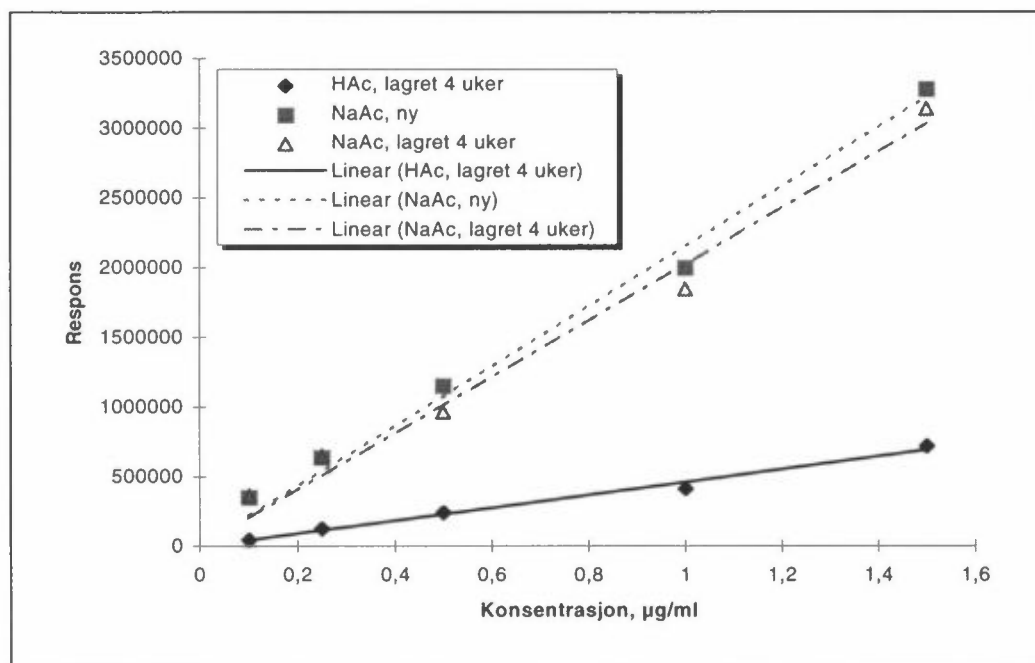
Varians analyse (ANOVA) ble brukt til sammenlikning av gjennomsnittsverdien til de forskjellige stedene for oppbevaring. Det ble funnet, ved 95 % konfidensnivå, for maursyre at det ikke er signifikant forskjell for hvor prøvetakerne blir oppbevart. For eddiksyre derimot var det en signifikant forskjell.

I tillegg til de ovennevnte blindverdiene var det store problemer med blindverdier i reagensrørene. Det ble brukt plastrør av polykarbonat og polyeten. Polykarbonat var tilfredsstillende med hensyn til blindverdier i reagensrøret, men dette materialet tåler ikke kloroform, slik at de ikke kan brukes når man velger å konservere prøvene. Polyeten tåler kloroform, men der var det til gjengjeld store problemer med blindverdier i reagensrøret, muligens av samme årsak som for prøvetakerne. Valget falt til slutt på glass, selv om det også her var en del blindverdi-problemer. Nye glassoverflater så ut til å være mer aktive enn gamle, ved at eddiksyre og maursyre i gassfase ble adsorbert til glassoverflaten på de nye glassene. Dette var allikevel et problem som kunne overvinnes ved at rørene i tillegg til å bli vasket i basisk løsning og skylt i ionebyttet vann også ble ultralydbehandlet. Resultatet ble reagensrør med ubetydelige blindverdier.

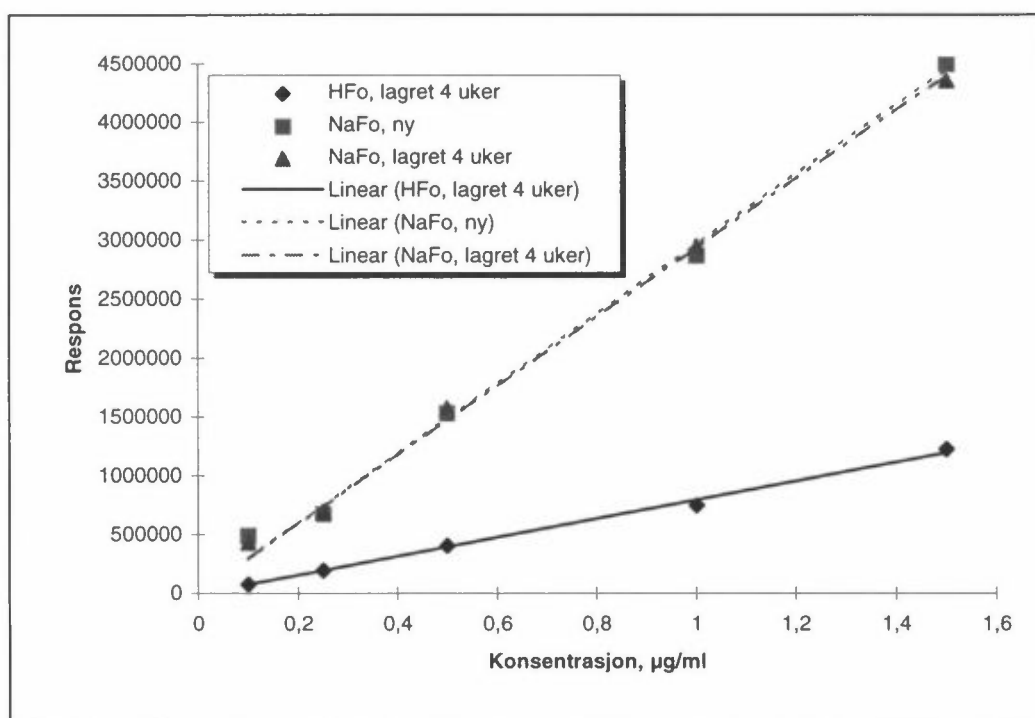
5.4 Stabilitet av standarder

Eddiksyre og maursyre er utsatt for bakteriell og fotokjemisk nedbrytning, samt fordamping fra vannfase. Derfor var det nødvendig å se hvor lenge standardene kunne lagres.

Standarder laget av konsentrerte syrer ble testet for stabilitet mot standarder laget av Na-saltene til syrene. Det var ønskelig å se om stabiliteten til de to typene standarder var forskjellig. Det ble laget 1,00 M løsninger fra de konsentrerte syrene og Na-saltene. Denne løsningen ble fortynnet til 100 µg/ml, som det siden ble laget 5 standarder av i konsentrasjonsområdet 0,10-1,5 µg/ml. Standardene ble analysert rett etter tillaging og etter oppbevaring i 1 uke og 4 uker. Standarder av konsentrerte syrer ble oppbevart på en laboratoriebank ved romtemperatur, mens standarder av Na-saltene ble oppbevart i kjøleskap. Et utvalg av resultatene er vist i figurene 12 og 13.



Figur 12: Standardkurver for acetat basert på standarder laget av konsentrert eddiksyre og Na-saltet til eddiksyre. Standardene ble analysert rett etter tillaging og etter oppbevaring i 4 uker.



Figur 13: Standardkurver for formiat basert på standarder laget av konsentrert maursyre og Na-saltet til maursyre. Standardene ble analysert rett etter tillaging og etter oppbevaring i 4 uker.

Det var ikke signifikant avvik mellom standarder laget av konsentrerte syrer og Na-saltene rett etter tillaging. Etter oppbevaring i 4 uker var det opplagt at det hadde skjedd en nedbryting av eddiksyre og maursyre i standarder laget av konsentrerte syrer, mens standardene laget av Na-saltene var stabile over den tidsperioden det ble testet for. Forskjellen i stabilitet mellom de to typene standarder skyldes mest sannsynlig pH. Acetat og formiat er mest stabile i basisk miljø. Man kunne justert pH i standardene av de konsentrerte syrene slik at holdbarheten hadde økt. På den annen side er ikke denne type standarder enkle å jobbe med, da det må tas hensyn til vannopptak ved oppbevaring og fordamping under innveiging for å oppnå en nøyaktig standard.

Samme type test burde også vært gjort for prøvene. Matriks til prøvene er basisk, så det er grunn til å tro at holdbarheten til prøvene er tilnærmet den samme som for standarder laget av Na-saltene til syrene.

5.5 Estimering av laminært grensesjikt

Tykkelsen på det laminære grensesjiktet varierer med vindhastigheten og turbulensen i luften (Feigly, 1994), og Ferm, 1991 fant at tykkelsen på det laminære grensesjiktet er mellom 1 og 2 mm.

Tykkelsen på det laminære grensesjiktet ble bestemt ved metode angitt i kapittel 3.3. Resultatene er oppgitt i tabell 10.

Tabell 10: Estimering av tykkelsen på det laminære grensesjiktet

	Eddiksyre	Maursyre
Prøvetakingstid	25 døgn	25 døgn
x, ordinært filter	1,3 µg/filter	0,7 µg/filter
y, direkte eksponert filter	5,5 µg/filter	3,2 µg/filter
Laminært grensesjikt	1,6 mm	1,4 mm
Laminært grensesjikt estimert av Ferm, 1991	1,5 mm	1,5 mm

(For rådata, se vedlegg B, tabell 1)

Som det fremgår av tabell 10 er det god overensstemmelse mellom tykkelsen på det laminære grensesjikt bestemt av Ferm, 1991 og det som ble funnet i denne oppgaven.

5.6 Validering av analysemetoden

Før en analysemetode kan tas i bruk må den testes med hensyn til en rekke parametere (Dixon et al., 1984). Metoden ble validert etter Tønseth og Døhl, 1996.

5.6.1 Nøyaktighet og presisjon

Nøyaktighet og presisjon for analysemetoden ble funnet ved å måle h.h.v. prosent gjenfinning og repeterbarhet. Det ble laget en løsning bestående av 0,0500, 0,500 eller 1,75 µg/ml acetat og formiat, tilsatt 20 mM K₂CO₃. Nøyaktigheten ble funnet fra følgende likning:

$$\text{Nøyaktighet (\%)} = \frac{\text{målt verdi}}{\text{teoretisk verdi}} \cdot 100\% \quad (13)$$

Resultatene for h.h.v. acetat og formiat er oppsummert i tabell 11 og tabell 12.

Tabell 11: Parametere for bestemmelse av nøyaktighet og presisjon for acetat med ionekromatografisk bestemmelse ved 0,0500, 0,500 og 1,75 µg/ml.

Teoretisk verdi, µg/ml	0,0500	0,500	1,75
Målt, µg/ml	0,0491	0,4946	1,73
Antall replikater	10	11	10
Konfidensintervall ved 95 %	0,0462-0,0520	0,4877-0,5015	1,66-1,80
SD, µg/ml	0,0047	0,0117	0,114
RSD, %	9,6	2,4	6,6
Nøyaktighet som gjenfinning, %	98,2	98,9	98,9
Konfidensintervall ved 95 %	92,4-104	97,54-100,3	94,9-103
Avvik, %	1,02	1,08	1,10

(For rådata, se vedlegg A, tabell 1)

Tabell 12: Parametere for bestemmelse av nøyaktighet og presisjon for formiat med ionekromatografisk bestemmelse ved 0,0500, 0,500 og 1,75 µg/ml.

Teoretisk verdi, µg/ml	0,0500	0,500	1,75
Målt, µg/ml	0,0510	0,5088	1,78
Antall replikater	10	11	10
Konfidensintervall ved 95 %	0,0455-0,0565	0,5049-0,5127	1,75-1,80
SD, µg/ml	0,0088	0,0066	0,0392
RSD, %	17,3	1,3	2,2
Nøyaktighet som gjenfinning, %	102	102	101
Konfidensintervall ved 95 %	91,0-113	101-103	100-103
Avvik, %	-2,0	-2,0	-1,0

(For rådata, se vedlegg A, tabell 1)

5.6.2 Spesifisitet

Interferenser ved ionekromatografisk bestemmelse av acetat og formiat kan oppstå ved mangelfull separasjon fra acetat og formiat. Dette gjelder blant annet for ionene til propansyre og butansyre som ikke separeres fra acetat. Ved å tilsette en organisk modifikator, f.eks. metanol eller acetonitril, i mobilfasen vil det kunne være mulig å oppnå grunnlinjeseparasjon mellom acetat og f.eks. propionat, ved at andre retensjonsmekanismer også virker inn. Alifatiske karboksylsyrer, som propansyre og butansyre er tilstede i atmosfæren i lave konsentrasjoner, det vil si ca 10 % av konsentrasjonen til eddiksyre og maursyre (Kawamura et al., 1985), slik at denne interferensen ikke regnes som noe stort problem.

5.6.3 Linearitet

Metoden har blitt undersøkt med hensyn til linearitet med hjelp av LINEST-funksjonen i Excel. Standardkurver ble trukket på bakgrunn av likninger med formen; $y = ax + b$, og tabell 13 oppgir de parametere analysemetoden er validert med hensyn på.

Tabell 13: Regresjonsparametere for analyse av linearitet

Parameter	Acetat	Formiat
Intercept, b	0,0078	-0,0039
SD til b	0,0097	0,0085
Konfidensintervall til b, 95%	0,0031-0,0124	-0,0080-0,0002
Stigning, a	0,9794	1,3017
SD til a	0,0111	0,0097
Konfidensintervall til a, 95%	0,9741-0,9847	0,12971-1,3063
Antall frihetsgrader	15	15
Korrelasjonskoeffisient, r^2	0,9981	0,9992
S_{xx}	0,0239	0,0160

(For rådata, se vedlegg A, tabell 2)

Standardkurver og residualplot for acetat og formiat er presentert i vedlegg A, figur 1-3.

Metoden viser god lineær sammenheng innenfor området 0,1-1,5 µg/ml.

5.6.4 Deteksjons- og kvantifiseringsgrense

Deteksjonsgrense (DL) og kvantifiseringsgrense (QL) er gitt ved følgende uttrykk:

$$\frac{k \cdot SD_b}{a} \quad (14)$$

k konstant som er 3 for DL og 10 for QL
 SD_b standardavviket til blindverdien
 a stigningen til regresjonslinjen/standardkurven

Deteksjons- og kvantifiseringsgrensen ble bestemt i tre ulike matiksener. Disse matiksene er:

blindsignal i kun ionebyttet vann
 blindsignal i matrix, som er 200 µL 1,0 M K₂CO₃ i 10 ml ionebyttet vann
 blindsignal i impregnerte filtre, ekstrahert med 10 ml ionebyttet vann som er med på å bestemme blindverdien i måleperioden.

Blindverdien i filtrene varierer mye, slik at deteksjonsgrensen vil variere tilsvarende. Deteksjons- og kvantifiseringsgrenser ved de gitte matiksene er oppsummert i tabell 14.

Tabell 14: Deteksjons- og kvantifiseringsgrenser for analysemetoden

DL	Prøvematriks	Acetat, µg/ml	Formiat, µg/ml
	Antall replikater, n	3	3
	lonebyttet vann	0,0014	<0,001
	Matrix	0,0021	<0,001
	Filtre	0,0138	0,0165
QL			
	Antall replikater, n	3	3
	lonebyttet vann	0,0048	<0,001
	Matrix	0,0070	<0,001
	Filtre	0,0459	0,0548

(For rådata, se vedlegg A, tabell 3 og 4)

5.7 Generelt om uttesting av passiv prøvetaker

Før prøvetakeren kan tas i bruk må den undersøkes med hensyn på nøyaktighet, presisjon, spesifisitet og deteksjonsgrense. Prøvetakeren monteres direkte på et passende sted, f.eks en lyktestolpe, et veiskilt eller en vegg, og den tar prøver direkte i atmosfæren. Derfor skal ifølge CEN, 1997, en passiv prøvetaker også uttestes med hensyn til følgende:

- vindhastighet
- temperatur
- trykk
- luftfuktighet

Prøvetakeren ble testet for nøyaktighet og presisjon i kjent atmosfære som beskrevet i kapittel 5.8, og den ble testet for de samme parameterne mot en kjent allerede uttestet metode som beskrevet i kapittel 5.9.

5.7.1 Spesifisitet

Det er hevdet at sterkt basiske oppfangingsmiljøer er utsatt for interferenser. Slike miljø vil favorisere oksidasjon gjennom dannelsen av frie radikaler på filteroverflaten (Johnson et al., 1994).

Peroksyacetylnitrater, spesielt peroksyacetylnitrat (PAN), vil kunne hydrolysere til de korresponderende syrene i basisk miljø. Hydrolysen er fullstendig i 0,005 M KOH (Fung, 1987). PAN dannes fra acetylradikaler med O_2 og NO_2 , og opptrer som en akselerator for dannelsen av fotokjemisk smog. PAN er tilstede i praktisk talt alle typer atmosfærer (bakgrunnskonsentrasjon ca $0,25 \mu g/m^3$). Ved målinger i ekstremt forurenset miljø vil PAN være en interferens.

Aldehyder, spesielt formaldehyd og acetaldehyd, er vanligvis tilstede i urbane miljø. Disse aldehydene kan fanges på filteroverflaten og reagere med ozon, O_3 , eller hydrogenperoksid, H_2O_2 , og danne de korresponderende syrene. Denne reaksjonen er pH avhengig. Jo høyere pH, desto mindre sannsynlig blir reaksjonen.

Flyktige estere av eddiksyre og maursyre vil interferere dersom de fanges opp av en basisk absorbent og deretter hydrolyserer. Hydrolysen er avhengig av basestyrken og type ester. Estere av maursyre hydrolyserer raskt. Disse komponentene er vanligvis ikke tilstede i store mengder i atmosfæren, men enkelte, særlig butylacetat, benyttes som løsningsmidler i for eksempel maling. Dersom prøvetakeren benyttes til innemiljømålinger der det er nymalt, og der avdamping av løsemidler i malingen er stor, vil butylacetat kunne bidra med en betydelig usikkerhet i målingene. Butylacetat som interferens er også beskrevet i kapittel 5.9.

5.7.2 Deteksjonsgrense

Deteksjonsgrensen bestemmes av nivået og spredningen til blindverdiene og eksponeringstiden. Blindverdiene varierer mye mellom hver gang det prepareres filtre. I tabell 15 er det antydnet nivå og spredning for blindverdiene.

Tabell 15: Typiske blindverdier for beregning av deteksjonsgrense til passiv prøvetaker

	Eddiksyre	Maursyre
Gjennomsnittlig blindverdi	1,0 µg/filter	0,50 µg/filter
SD	0,15 µg/filter	0,055 µg/filter
RSD	15 %	11 %
3xSD til blindverdien	0,45 µg/filter	0,165 µg/filter

Med gjennomsnittlige blindverdier som oppgitt i tabell 15, vil man oppnå deteksjonsgrenser som oppgitt i tabell 16, avhengig av prøvetakingstiden.

Tabell 16: Deteksjonsgrense, i enheten µg/m³ med passiv prøvetaker for eddiksyre og maursyre, sammenliknet med Gibson et al., 1997b.

Eksponeeringstid	Eddiksyre (µg/m ³)	Maursyre (µg/m ³)
1 time	468	157
1 døgn	20	6,6
1 uke	2,8	0,94
2 uker	1,4	0,47
Gibson et al., 1997b, 2 uker	44	13

Gibson et al., 1997b, som også bestemmer eddiksyre og maursyre i innemiljø med passiv prøvetaking, benytter impregnerte cellulosefiltre og en prøvetaker som kalles Palmes-tube. Denne prøvetakeren er 7,1 cm lang og har en indre diameter på 1,1 cm, slik at opptakshastigheten blir tilnærmet 1,5 l/døgn. Bare ved å se på geometrien til prøvetakerne, vil prøvetakeren utviklet av Ferm, 1991 oppnå ca 20 ganger lavere deteksjonsgrense enn Palmes-tube. Ved å se på deteksjonsgrensen Gibson et al. 1997b oppgir og samtidig tar i betraktning at de opererer med en presisjon for prøvetakeren på 5 % (for begge komponenter) kan det beregnes at de har blindverdier per filter som er ca 5 ganger høyere enn hva som er funnet i denne oppgaven. Disse to forholdene gir til sammen en deteksjonsgrense som er ca 30 ganger lavere for prøvetakeren utviklet av Ferm, 1991 enn hva som ble funnet av Gibson et al. 1997b.

5.7.3 Vind

Vindhastighet og retning rundt prøvetakeren kan påvirke egenskapene til prøvetakeren på grunn av endringer i det laminære grensesjiktet.

Viktigheten av det laminære grensesjiktet er avhengig av den interne geometrien til prøvetakeren. I praksis vil det si diffusjonslengden i forhold til tverrsnittet. Med kort diffusjonsvei og stort tverrsnitt vil det laminære grensesjiktet bidra mye på diffusjonsveien, slik det er tilfellet med prøvetakeren utviklet av Ferm, 1991.

Ved lave vindhastigheter, mindre enn 0,1 m/s, vil tykkelsen av det laminære grensesjiktet øke. Hvis det ikke tas hensyn til dette, vil man bestemme en lavere komponentkonsentrasjon enn den reelle, fordi diffusjonsveien til komponentene forlenges. Utendørs faller sjelden vindhastigheten under 0,1 m/s og for målinger innendørs kan denne feilkilden elimineres ved å plassere en liten vifte i nærheten av prøvetakeren.

Ved høye vindhastigheter kan man få turbulens inne i prøvetakeren slik at effektiv diffusjonslengde blir kortere og en overestimering av luftkonsentrasjonen er resultatet. Dette kan korrigeres ved å sette et stålnett og et teflon filter i fronten av prøvetakeren.

For å unngå effekter med hensyn til vindretninger, bør prøvetakeren monteres vertikalt med åpningen vendt ned. Da unngår man også at regn, smeltet snø og partikkeldeposisjon kan blokkere overflaten av prøvetakeren.

5.7.4 Trykk og temperatur

Diffusjonskoeffisienten er trykk og temperatur avhengig (Diff. Tube Std, 1983):

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad (15)$$

D_0	Diffusjons koeffisienten ved standard betingelser
T_0	Standard temperatur, 273,15 K
p_0	Standard trykk, 760 torr
m	Konstant som vanligvis ligger i området 1,75-2,0. Konstanten baserer seg på erfaring.

Under normale omstendigheter vil ikke trykket variere mer enn fra 740 til 780 torr. Dette gir en usikkerhet i D på 3 %. Når man har prøvetakingssystemer med større usikkerhet enn 5-10 % vil usikkerheten i D , som følge av trykkforandringer, spille mindre rolle.

D, med m lik 2, varierer med 0,6 % per grad Celsius innenfor temperaturområdet -20 til +35 °C. I praksis vil det si at man ikke trenger å korrigere for temperaturforandringer i innemiljømålinger, fordi litteraturverdier for diffusjonskoeffisienten er beregnet ved 25 °C (Palmes, 1976, Lewandowsky, 1987, Diff. Tube. Std, 1983). For utemålinger vinterstid, da temperaturen lett faller til -10°C, vil diffusjonskoeffisienten bli 20 % lavere. Dette er en usikkerhet det bør tas hensyn til.

5.7.5 Luftfuktighet

I tilfeller ved ekstremt lav relativ luftfuktighet, vil denne kunne påvirke absorpsjonskapasiteten til prøvetakeren ved at kapasiteten minker. Ved bruk av hygroskopiske impregneringssalter eller reagenser som fukter overflaten, slik som glyserol, vil oppfangelseffektiviteten kunne økes (Ferm, 1991).

5.8 Uttesting av passiv prøvetaker i kjent atmosfære

Ved testing av nøyaktighet og presisjon ble prøvetakerne eksponert i en kjent definert atmosfære. For å danne en kjent atmosfære med eddiksyre og maursyre ble det laget diffusjonsrør som genererte eddiksyre og maursyre i gassfase, og det ble bygget et eksponeringskammer der prøvetakerene ble plassert. For beskrivelse av nevnte komponenter, se h.h.v. kapittel 2.5 og 2.6.

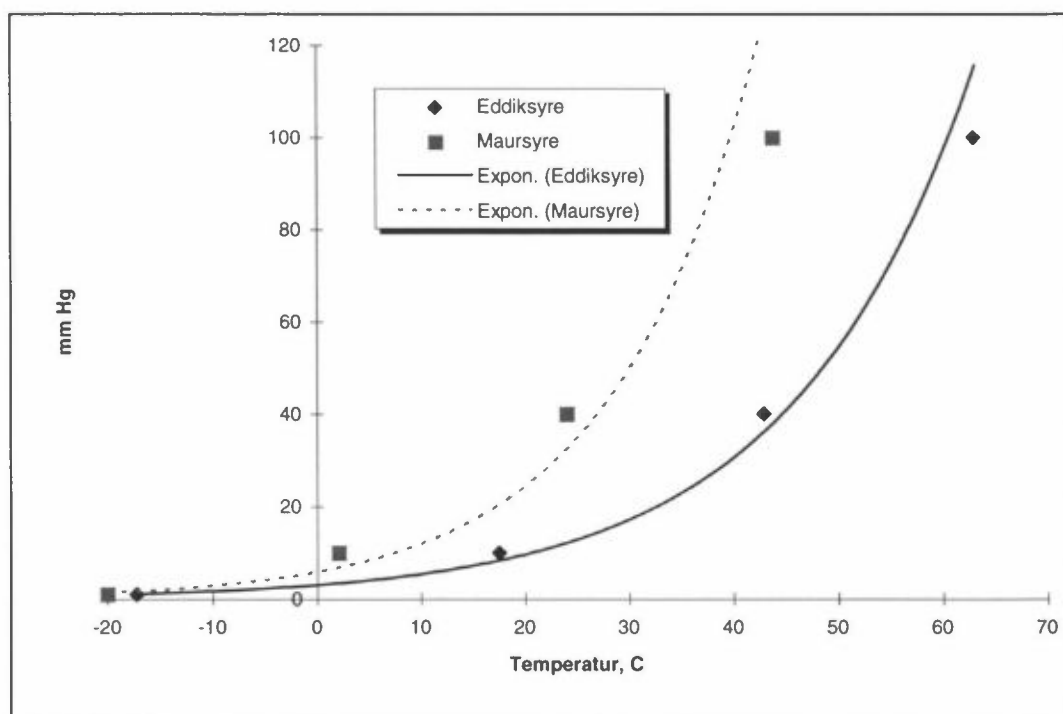
5.8.1 Dimensjonering av diffusjonsrør

Avhengig av hvilken avgivelseshastighet man ønsker for diffusjonsrørene, må det beregnes en hensiktsmessig dimensjon av kapillæret til diffusjonsrørene. Det ble tatt utgangspunkt i likningen for ideell gass og beregnet en atmosfærekonsentrasjon for eddiksyre og maursyre ut fra gitte damptrykk. Data for damptrykk til eddiksyre og maursyre er gitt i tabell 17.

Tabell 17: Data for temperatur og damptrykk for eddiksyre og maursyre (CRC Handbook, 1985-86)

Damptrykk, mm Hg	Eddiksyre, °C	Maursyre, °C
1	-17,2	-20,0
10	17,5	2,1
40	43,0	24,0
100	63,0	43,8
400	99,0	80,3
760	118,1	100,6

Dataene i tabell 17 kan fremstilles grafisk, slik som vist i figur 14. Det er gjort et utvalg av dataene, slik at kun data opp til 100 mm Hg er presentert i figuren nedenfor.



Figur 14: Temperatur plottet som funksjon av damptrykk for eddiksyre og maursyre

De matematiske uttrykkene for fremstillingen av data for eddiksyre og maursyre i figur 14 er gitt i likningene 16 og 17:

$$\text{mm Hg}(\text{Eddiksyre}) = 3,052e^{0,0577T} \quad (16)$$

$$\text{mm Hg}(\text{Maursyre}) = 5,7923e^{0,0716T} \quad (17)$$

T Temperatur i °C

Det ble benyttet et varmebad for termostatering av diffusjonsrørene. Varmebadet ble innstilt på 16,8 °C. Ved denne temperatur er damptrykkene for h.h.v eddiksyre og maursyre, gitt av likningene 16 og 17, 8,0 mm Hg og 19,3 mm Hg. Dette gir en atmosfærekonsentrasjon på 26,6 µg/cm³ for eddiksyre og 49,1 µg/cm³ for maursyre. (For beregningsfremgangsmåte av atmosfærekonsentrasjonene, se vedlegg C)

Videre kan man beregne avgivelsehastigheter for eddiksyre og maursyre ved valgte dimensjoner på kapillæret fra likningen gitt av Altschuller og Choen, 1960 (likn 20) eller fra likningen for passiv prøvetaker (likn 21).

Det ble laget mange ulike diffusjonsrør med forskjellige dimensjoner på kapillæret, før det ble funnet et diffusjonsrør med passende avgivelsehastighet. Som det også er beskrevet i kapittel 2.5 ble det benyttet kapillærer med lengde på 3,04 cm for eddiksyre og 6,14 cm for maursyre, med indre diameter på 0,32 mm for begge komponenter. Dimensjoneringen ble foretatt i henhold til 'prøve-og-

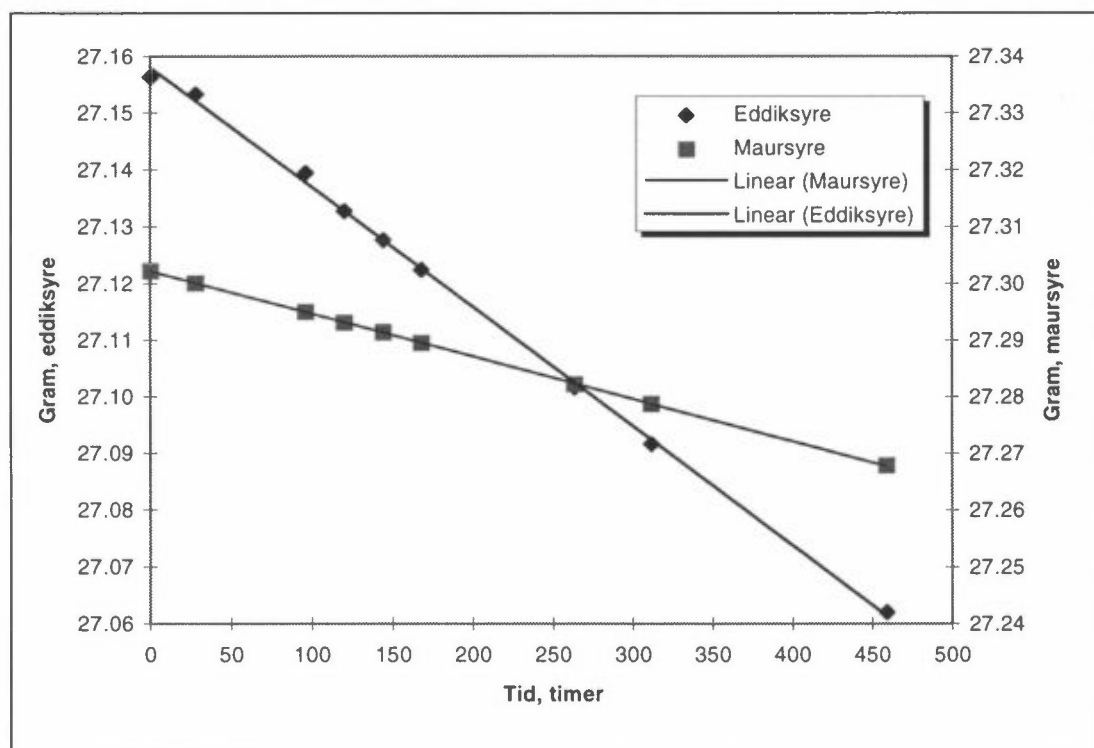
feile' metoden, fordi det skulle vise seg at beregningene ga for stort avvik. Dette er beskrevet i kapittel 5.8.3.

5.8.2 Bestemmelse av diffusjonshastighet ved veiing

Diffusjonsrørene ble kalibrert ved daglige veiinger på en Mettler mikrovækt. Resultatene fra veiingene er presentert i tabell 18, og dataene er grafisk fremstilt i figur 15.

Tabell 18: Vekt av diffusjonsrørene for eddiksyre og maursyre over tid

Tid, timer	Vekt eddiksyre, g	Vekt maursyre, g
0	27,15632	27,30229
28	27,15337	27,30016
96	27,13948	27,29501
120	27,13280	27,29316
144	27,12769	27,29145
168	27,12248	27,28955
263,5	27,10173	27,28229
311,5	27,09168	27,27876
459	27,06209	27,26789



Figur 15: Vekt av diffusjonsrørene for eddiksyre og maursyre.

Regresjonslikningene for avgivelsehastigheten til h.h.v. eddiksyre og maursyre med benyttede diffusjonsrør ble som oppgitt i likning 18 og 19.

$$y_{\text{eddiksyre}} = -0,00021x + 27,158 \quad (18)$$

$$y_{\text{maursyre}} = -0,000075x + 27,302 \quad (19)$$

De tilhørende korrelasjonskoeffisientene ble som følger:

$$r_{\text{eddiksyre}}^2 = 0,9988$$

$$r_{\text{maursyre}}^2 = 0,9999$$

Figur 15 og korrelasjonskoeffisientene ovenfor viser at diffusjonshastigheten var oppsiktsvekkende konstant over tid. Man kan se av likningene 18 og 19 at avgivelsehastigheten er ca 3 ganger høyere for eddiksyre enn for maursyre. Diffusjonshastighetene for h.h.v. eddiksyre og maursyre er 210 $\mu\text{g/time}$ og 75 $\mu\text{g/time}$.

5.8.3 Bestemmelse av diffusjonshastighet ved beregning

Diffusjonshastighetene kan også finnes teoretisk. Det skal være mulig å beregne ratene med rimelig nøyaktighet (± 1 til 10 %), selv om det mest riktige er å finne den gravimetrisk (Lewandowski).

Diffusjonshastigheten kan beregnes ved ulike formeltilnærminger, slik det fremgår av 5.8.3.1 og 5.8.3.2.

5.8.3.1 Diffusjonshastighet ved beregning etter Altschuller og Choen, 1960

Likningen for diffusjonshastigheten har formen:

$$r = \frac{2,303DMPA}{RTL} \log \frac{P}{P-p} \quad (20)$$

r	diffusjonshastighet, g/sek
D	molekylær diffusjonskoeffisient i et gitt medium, cm^2/s
M	molekylvekt av gassen, g/mol
P	totaltrykk, Torr
A	tverrsnitt av kappilær-røret, cm^2
R	gasskonstant, $L \cdot \text{Torr} / \text{mol} \cdot K$
T	temperatur, K
L	lengden av kappilær-røret, cm
p	partialtrykk av gassen ved temperatur T, Torr

5.8.3.2 Diffusjonshastighet ved beregning gitt av diffusjonsteorien

Ved rearrangering av likning 7 i kapittel 3 fås en likning for avgivelseshastighet som har formen:

$$r = \frac{x}{t} = C_0 \cdot D \cdot \frac{A}{L} \quad (21)$$

x	mengde eddiksyre/maursyre, μg
t	tid, timer
C_0	gasskonsentrasjonen over væsken. Denne er temperaturavhengig og gitt i enheten $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. (For beregning av C_0 , se vedlegg C)
D	diffusjonskoeffisienten, cm^2/sek
A	tverrsnitt av kapillæret, cm^2
L	lengden på kapillæret, cm

Beregningene er oppsummert i tabellen nedenfor.

Tabell 19: Diffusjonshastigheter for eddiksyre og maursyre beregnet fra formeltilnærminger gitt av Altshuller og Cohen, 1960 og teori om passiv prøvetaker.

Parameter	Altshuller, Cohen; 1960		Passiv prøvetakerteori	
	Eddiksyre	Maursyre	Eddiksyre	Maursyre
r ($\mu\text{g}/\text{time}$)	2,80	2,82	2,78	2,78
C_0 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	---	---	26,6	49,1
D (cm^2/s)	0,11	0,12	0,11	0,12
M (g/mol)	60,05	46,03	---	---
P (torr)	760	760	---	---
A (cm^2)	0,000804	0,000804	0,000804	0,000804
T (K)	289,95	289,95	---	---
L (cm)	3,04	6,14	3,04	6,14
p (torr)	8,0	19,3	8,0	19,3
R ($\text{LtorrK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	62,364	62,364	---	---

Det sees av tabell 19 at beregnede avgivelseshastigheter fra de to formeltilnærmingene har god overensstemmelse. Ved sammenlikning av avgivelseshastigheter funnet ved gravimetri (se kapittel 5.8.2.) og beregning, gir gravimetri diffusjonshastigheter som er ca 70 ganger høyere for eddiksyre og ca 30 ganger høyere for maursyre i forhold til beregnede verdier.

Avviket mellom beregnede avgivelseshastigheter og avgivelseshastigheter funnet ved gravimetri kan ha ulike årsaker. Det ble blant annet operert med kapillærrør som hadde mye mindre indre diameter enn det som var anbefalt i Diff. Tube Std, 1983. Altshuller og Cohen, 1960 fant at avviket mellom beregnede og veide diffusjonshastigheter økte med minkende indre diameter på kapillærrøret. Ved bruk av trange kapillærer kan man i tillegg til laminær diffusjon få kapillæreffekter.

Det kan vises at det er andre krefter som virker inn i tillegg til diffusjon gjennom kapillæret ved å regne ut diffusjonskoeffisienten, D , fra likning 7 i kapittel 3. Rearrangering av likning 7 gir:

$$D = \frac{r \cdot L}{C_0 \cdot A} \quad (22)$$

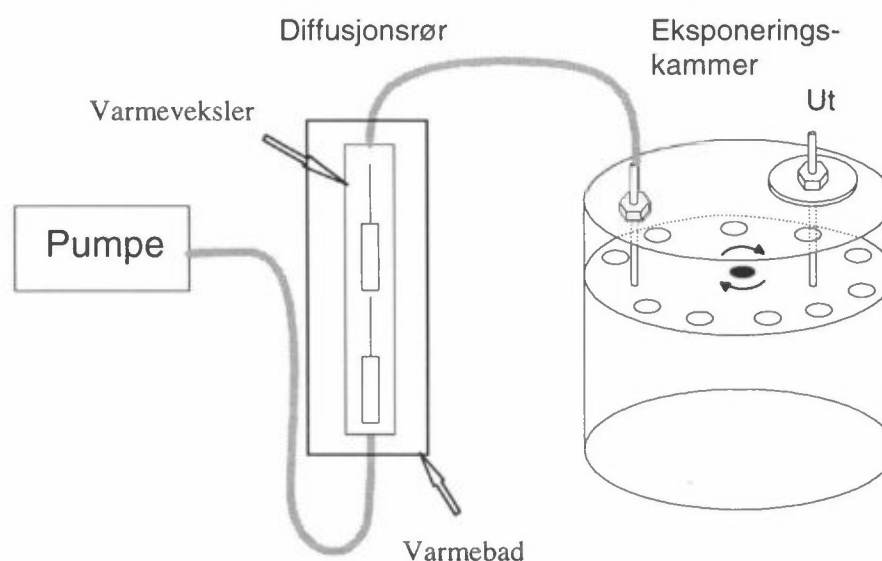
r	$\frac{x}{t}$ som er diffusjonshastigheten gjennom kapillæret funnet ved gravimetri
L	Lengden av kapillæret
C_0	Konsentrasjonen av eddiksyre/maursyre inne i reservoaret til diffusjonsrøret, gitt av damptrykket til eddiksyre/maursyre
A	Tverrsnitt av kapillæret

Ved innsetting i likning 22 fås en diffusjonskoeffisient på $8,3 \text{ cm}^2/\text{s}$ for eddiksyre og $3,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ for maursyre. Dette er diffusjonskoeffisienter som er ca 70 og 30 ganger større for h.h.v. eddiksyre og maursyre.

Fortuin, 1956 hevder at ved å benytte et væskefylt kapillær som er lukket i den ene enden som diffusjonsrør, vil avviket mellom beregnede og veide diffusjonshastigheter minke.

5.8.4 Tester i eksponeringskammeret

Diffusjonsrørene ble plassert i termostatert miljø, og det ble blåst luft med flow på 200 l/time over rørene. Disse, nå fortynnede gassene, ble fraktet til eksponeringskammeret med teflonslanger, som vist i figur 16. Diffusjonshastigheten til hvert av diffusjonsrørene er kjent (fra veiingene), slik at konsentrasjonen av eddiksyre og maursyre inne i eksponeringskammeret kan beregnes.



Figur 16: Termostaterte diffusjonsrør i et gassfortynningssystem, tilkoppelt et eksponeringskammer med kjent atmosfære.

Det ble plassert 10 prøvetakere i ekponeringskammeret, og det ble tatt like mange blindprøver. Prøvetakerne ble eksponert i 131 minutter før prøvene ble opparbeidet og analysert ved ionekromatografi. Nøyaktighet og presisjon til prøvetakeren ble bestemt ved h.h.v. prosent gjenfinning og repeterbarhet. Resultatene er oppsummert i tabell 20.

Tabell 20: *Parametere for bestemmelse av nøyaktighet og presisjon til passiv prøvetaker for eddiksyre og maursyre i ekponeringskammeret*

Parameter	Eddiksyre	Maursyre
Målt, µg/filter	2,03	0,73
Referanse verdi*, µg/filter	2,10	0,75
Antall replikater	10	10
SD, µg/filter	0,281	0,083
RSD, %	14,2	11,4
Konfidensintervall for målte verdier, 95%	1,85-2,21	0,677-0,780
Prosent gjenfinning, %	96,7	97,3
Konfidensintervall ved 95 % nivå i %	88,1-105	90,3-104
Avvik, %	3,3	2,7

*Verdiene er beregnet på grunnlag av veiingene, ikke ved hjelp av formeltilnærmingene.

(For rådata til tabell 20, se vedlegg B, tabell 2.)

Presisjonen til prøvetakeren fra dette studiet er 15,2% og 11,1% for h.h.v eddiksyre og maursyre. Nøyaktigheten, målt ved gjenfinning, er 96,7 % for eddiksyre og 96,0 % for maursyre.

t-test ved 90, 95 og 99 % nivå ga ikke signifikante avvik mellom målte verdier og referanse verdier.

5.9 Sammenlikning av aktiv og passiv prøvetaking på impregnerte filtre og passiv prøvetaking på Tenax-rør i innemiljø

Som et ledd i uttestingen av prøvetakeren ble det igangsatt målinger av eddiksyre og maursyre på Historisk museum ved Universitetet i Oslo. Passive prøvetakere ble plassert på forskjellige steder i museet for bestemmelse av presisjon. Passiv prøvetaking ble sammenliknet med aktiv prøvetaking på impregnerte filtre for bestemmelse av nøyaktighet og presisjon. I tillegg ble Tenax-rør eksponert passivt for bestemmelse av eddiksyre.

Dersom trematerialer er en viktig kilde til eddiksyre og maursyre er det rimelig å anta at den høyeste konsentrasjonen vil finnes i monterer av tre. I tillegg vil konsentrasjonen øke med minkende lufttilgang og alder på montrene. Konsentrasjonen er også avhengig av hva som er plassert inne i monteret.

På grunnlag av dette ble det valgt fire forskjellige lokaliteter. Det ble valgt et monter av eldre dato laget av lakkert tre (1), der lufttilførselen var minimal. Innen i dette monteret var det plassert en bærestol, også av tre, og det var sparsom belysning. Monteret hadde et volum på ca 8 m³. Et annet valgt monter var et laget av metall (2), også dette med sparsom lufttilførsel. Her inne var det plassert en del metallgjenstander og noe organisk materiale. På bakveggen var det både tapetsert og malt. Monteret hadde et volum på ca 2,0 m³. En tredje plassering var et skap (3), til bruk for langtidsoppbevaring, laget av sponplater med tetningslister rundt skapdørene for minimal lufttilførsel. Låsen på skapet var defekt, så lufttilførselen var større enn opprinnelig planlagt. Her var det plassert gjenstander for bruk i strid, slik som sverd, hjelmer og dolker.

Det var kun ved en lokalitet det var mulighet for utplassering av aktive prøvetakere på grunn av nødvendig strømtilførsel. Dette var et større rom (4) med stor gjennomtrekk. Her var det en del tregjenstander fra middelalderen og det var høy relativ fuktighet (50-55%) i rommet. På samme sted ble også Tenax-rørene plassert. Lokalitetene for prøvetakingen er oppsummert i tabell 21, mens tabell 22 angir antall replikater og blindprøver for hver av prøvetakingsmetodene.

Tabell 21: Plassering av prøvetakere på Historisk museum

Lokalitet	Plassering	Type monter	Innhold	Volum
1	Øst-Asia, monter 12	Tremonter	Bærestol av tre, tekstiler	~8 m ³
2	Oldsaksamlingen, monter 21	Metallmonter	Metall, tekstiler, organisk materiale, tapet, maling	~2 m ³
3	Øst-Asia	Sponplateskap	Div metall og treverk	~6 m ³
4	Middelalder sal, "kirken"	Stort rom/sal	Tregjendstander fra middelalderen	STORT

Tabell 22: Antall replikater og blindprøver for hver prøvetakingsmetode.

Prøvetakingsmetode	Antall replikater	Antall blindprøver
Passiv prøvetaking	5	10
Aktiv prøvetaking	4	10
Passiv Tenax-rør	2	Ingen

Blindprøvene ble tillaget på samme måte som resten av prøvetakerne. De var med til museet under prøvetakingen, men ble ikke eksponert. Passive prøvetakere ble eksponert i 1 uke. Det samme gjelder for aktiv prøvetaking, men der ble det skiftet filterholdere etter halvgått prøvetakingstid, for å unngå overbelastning av filterkapasiteten.

Prøver fra aktiv og passiv prøvetaker på impregnerte filtre ble opparbeidet i henhold til metode gitt i kapittel 4. Prøvene fra aktiv prøvetaker ble videre fortynnet opptil 40 ganger. Alle prøvene ble analysert med ionekromatografi med ledningsevnedetektor.

Analyse av Tenax-prøvene ble utført med automatisert termodesorpsjon (ATD) etterfulgt av gasskromatografi med massespektrometri (GC/MS).

Resultatene kan ses i tabell 23. Blindverdiene var alltid minimum 6 ganger lavere enn de eksponerte filtrene, og det er korrigert for blindverdier i de oppgitte resultatene.

Tabell 23: Resultater fra prøvetaking på Historisk museum

Lokalitet	Eddiksyre		Maursyre	
	Gjennomsnitt, \bar{x}	RSD	Gjennomsnitt, \bar{x}	RSD
1	102 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	4,96 %	32,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	14,8 %
2	155 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	15,7 %	108 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,5 %
3	75,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	10,9 %	31,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	31,7 %
4, passiv	66,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6,58 %	36,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	5,83%
4, aktiv	70,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	9,49 %	36,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	18,3 %
4, Tenax-rør	1,15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	6,15%		

(For rådata, se vedlegg B, tabell 3-7)

Tabell 24 oppgir nøyaktighet og presisjon for passiv prøvetaker funnet ved uttesting mot en tidligere uttestet prøvetakingsmetode.

Tabell 24: Parametere for bestemmelse av presisjon og nøyaktighet til passiv prøvetaker for eddiksyre og maursyre ved sammenlikning med aktiv prøvetaking på impregnerte filtre

Parameter	Eddiksyre	Maursyre
Målt verdi, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	66,4	36,9
Referanse verdi*, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	70,3	36,8
Antall replikater	5	5
SD, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	4,36	2,15
RSD, %	6,52	5,84
Konfidensintervall, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (95 %)	62,5-70,2	34,9-38,7
Gjenfinning, %	94,5	100
Konfidensintervall, % (95%)	88,9-99,9	94,6-105

*Referanse verdi i dette tilfellet er gjennomsnittsverdien funnet ved aktiv prøvetaking på impregnerte filtre.

(For rådata til tabell 24, se vedlegg B, tabell 3-4)

Det var svært god overensstemmelse mellom aktiv og passiv prøvetaking på impregnerte filtre. t-test ved 90%, 95 % og 99% konfidensnivå ga ikke signifikant avvik mellom de to nevnte metodene.

Det ble funnet små mengder eddiksyre på Tenax-rørene. Tenax-TA-rør er ikke en prøvetaker spesielt utviklet for bestemmelse av eddiksyre, men gir en indikasjon på nivået. Gjennomslagsvolumet, som er et mål for adsorpsjonseffektiviteten er 0,56 liter/100 mg adsorbent ved 20°C for eddiksyre (<http://www.sisweb.com>, 18.03.98). Gjennomslagsvolum på 1,0 liter/100 mg adsorbent er en akseptabel verdi. Eddiksyre er med stor sannsynlighet for polar til at den adsorberes godt til den relativt upolare organiske polymeren. Det ble funnet større mengder butylacetat, 8,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Denne komponenten, med gjennomslagsvolum på 8,8 liter/100 mg adsorbent, vil som tidligere nevnt kunne hydrolysere til acetat og butanol i basisk miljø. Konsentrasjonen av både eddiksyre og butylacetat ble beregnet i toluenekvivalenter. Det vil si man antar at eddiksyre og butylacetat har samme respons på detektoren i massespektrometeret som toluen. I tillegg er opptakskoeffisienten på Tenax-rørene for begge komponentene, og diffusjonskoeffisienten for butylacetat, estimert ut fra størrelse på molekylet, type atomer tilstede, struktur, kokepunkt og damptrykk. Disse antakelsene er antatt å gi en usikkerhet opptil 100 %.

Ved å anta 100 % usikkerhet i det beregnede resultatet vil konsentrasjonen av butylacetat i luft bli 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Butylacetat har molekylvekt på 116 g/mol. Ved i tillegg å anta 100 % effektiv hydrolyse av butylacetat på filtrene, som gir ekvivalente mengder acetat, vil dette et bidrag fra butylacetat som tilsvarer en konsentrasjon av eddiksyre i luft på 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

5.10 Utemålinger med passiv prøvetaker

Det ble i perioden 02/12/97-06/01/98 foretatt utemålinger med passiv prøvetaker for eddiksyre og maursyre ved et helleristningsfelt ved Kongsveien i Oslo. Bergflaten ligger i et dalsøkk, 4-5 meter nedenfor Kongsveien og er omgitt av blandingsskog. Prøvetakingen ble foretatt ca 3 meter over bakkenivå. Prøvetakerne ble montert på undersiden av en plate og fronten på prøvetakeren vendte ned. Resultatet av prøvetakingen er oppgitt i tabell 25.

Tabell 25: *Passiv prøvetaking for eddiksyre og maursyre, vinterstid, ved Kongsveien i Oslo. Oppgitt verdi er gjennomsnittet av 2 replikater og gjennomsnittet fra 3 blindprøver er trukket i fra.*

Tidsrom	Eddiksyre, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Maursyre, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
02-19/12/97	1,5	1,0
16/12/97-06/01/98	1,5	< 1,1

(For rådata, se vedlegg B, tabell 8)

Det fremgår av resultatene i tabell 25 at konsentrasjonen av eddiksyre og maursyre i luft var ca 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, som er en konsentrasjon det er vanlig å finne i urbane strøk (Schultz-Tokos et al., 1992, Talbot et al., 1988).

For prøver tatt i perioden 16. des til 6. jan var konsentrasjonen av maursyre i luften under deteksjonsgrensen. Dette skyldes at blindverdiene (ca 1,5 µg/filter) for maursyre i denne perioden var høyere enn normalt. Dette viser at det er ekstremt viktig å ha kontroll med blindverdiene, spesielt når prøvetakeren skal benyttes til målinger der komponentene er tilstede i lave konsentrasjoner.

6. Konklusjon

Det har blitt utviklet en prøvetakings- og analysemetode for bestemmelse av eddiksyre og maursyre i luft, basert på passiv prøvetaking og ionekromatografisk bestemmelse. Prøvetakingen baseres på molekylærdiffusjon inn til K₂CO₃ impregnerte kvartsfiberfiltre og de oppfangede komponentene bestemmes ved hjelp av ionekromatografi. Metoden er godt egnet for analyse av innemiljø med eksponeringstider på ca en uke. Tester i eksponeringskammer viser at prøvetakeren har god nøyaktighet, 97 %, og presisjon, mindre enn 15 %.

Det ble funnet deteksjonsgrenser for prøvetakeren basert på to ukers prøvetaking på 1,4 µg/m³ for eddiksyre og 0,5 µg/m³ for maursyre. Dette er 30 ganger lavere deteksjonsgrenser enn hva som tidligere er rapportert for samme teknikk.

Blindverdier har vært og er et problem, spesielt for eddiksyre og i noe mindre grad for maursyre. Blindverdiene måtte holdes nøye under oppsikt under alle deler av både prøvetakings- og analyseprosesser, fordi de hadde en tendens til å variere mye. Blindverdiene var tildels både høye, ofte 1,0 µg/filter, og de hadde stor spredning, gjerne med standardavvik opptil 0,5 µg/filter. Selv om det er oppnådd gode resultater ved målinger i innemiljø, er det flere forhold som må undersøkes nærmere med tanke på målinger i uteluft. For målinger i uteluft, ved konsentrasjoner under 5 µg/m³, vil det være bedre å benytte aktiv prøvetaking på impregnerte filtre for å kunne ta store prøvevolum

7. Videre arbeid

Det må videre undersøkes hvor blindverdiene stammer fra og hvorfor de varierer så mye. Det er ønskelig å få blindverdiene ned på et lavere nivå enn hva de er i dag.

Det bør utføres flere tester i eksponeringskammeret for å undersøke hvordan ulike interferenser oppfører seg på impregnerte filteroverflater, samtidig som det bør undersøkes hvordan disse interferensene kan omgås eller reduseres. Interferenser det kan være aktuelt å teste er flyktige estere av eddiksyre og maursyre, aldehyder, spesielt formaldehyd og acetaldehyd, samt peroksyacyl nitrater, spesielt peroksyacetyl nitrat (PAN).

Analysemetoden kan videreutvikles til å inkludere uorganiske komponenter i gassfase, spesielt HCl, HNO₃, SO₂ og HF. Da vil man få en prøvetaker for de viktigste sure gasskomponentene i luft.

Videre kan det være aktuelt å inkludere andre organiske syrer, slik som oksalsyre, metansulfonsyre og hydroksyeddiksyre, som også kan bestemmes med ionekromatografi. Lettflyktige alifatiske organiske syrer fra C₃ til C₉ kan inkluderes i prøvetakingsmetodikken. Disse syrene kan da bestemmes med analyseteknikken gasskromatografi (GC) og man vil kunne få en generell passiv prøvetaker for sure gasser i luft.

8. Referanser

- Altshuller, A.P. og Cohen, I.R. (1960) Application of diffusion cells to the production of known concentrations of gaseous hydrocarbons. *Anal. Chem.*, 32, 802-810.
- Andreae, M.O., Talbot, R.W., Andreae, T.W. og Harris, R.C. (1988) Formic and acetic acid over the central Amazon region, Brasil. 1. Dry season. *J. Geophys. Res.*, 93, 1616-1624.
- Brown, R.H. (1993) The use of diffuse samplers for monitoring of ambient air. *Pure & Appl. Chem.*, 65, 1859-1874.
- CEN. (1997) Ambient air quality - Diffusive samplers for the determination of gases or vapors - Requirements and test methods. (CEN/TC 264 11, N 41).
- Chameides, W.L. (1984) The photochemistry of a remote stratoform cloud. *J. Geophys. Res.*, 89, 4739.
- Chen, N.H. og Othmer, D.F. (1962) New generalized equation for gas diffusion coefficient. *J. Chem. Eng. Data.*, 7, 37-41.
- Cofer, W.R., Collins, V.G. og Talbot, R.W. (1985) Improved aqueous scrubber for collection of soluble atmospheric trace gases. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 557-560.
- CRC (1985-86) Handbook of Chemistry and Physics. 66. utgave, D196-197.
- Cummins, K. (1981) Organic Methods Evaluation Branch, OSHA, Method 32.
- Dixon, S.W., Vasta, J.F., Freeland, L.T., Calvo, D.J. og Hemingway, R.E. (1984) A multiconcentration controlled test atmosphere system for calibration studies. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 45(2), 99-104.
- Diffusion Tube Standards. (1983) Developing TVL level standards - Diffusion tubes, AN 204 A. Analytical Instrument Development, ICN.
- Feigly, C.E., Riley, T.D., Underhill, D.W. og Vaden, K.I. (1994) Correlation of mass transfer rates for a diffusive sampler with air speed and incidence angle. *Talanta*, 41, 2003-2010.
- Ferm, M. (1991) A sensitive diffusional sampler. IVL Rapport, L91-172.

- Fortuin, J.M.H. (1956) Low constant vapour concentrations obtained by a dynamic method based on diffusion. *Anal. Chim. Acta.*, 15, 521-533.
- Fung, K. (1987) Measurement of atmospheric organic acids: Considerations regarding sampling artifacts and potential interferences. In: *EPS/APCA Int. Symp. Meas. Toxic. Relat. Air Pollut.*, 208-211.
- Gair, A.J., Penkett, S.A. og Oyola, P. (1991) Development of a simple passive technique for the determination of nitrogen dioxide in remote continental locations. *Atmos. Environ.*, 25A, 1927-1939.
- Galloway, J.N., Likens, G.E., Keene, W.C. og Miller, J.M. (1982) The composition of precipitation in remote areas of the world. *J. Geophys. Res.*, 87, 8771-8786.
- Gibson, L.T., Cooksey, B.G., Littlejohn, D. og Tennent, N.H. (1996) Passive samplers for acetic and formic acid in the museum environment: A preliminary report. Ikke publiserte resultater.
- Gibson, L.T., Cooksey, B.G., Littlejohn, D. og Tennent, N.H. (1997a) Determination of experimental diffusion coefficients of acetic and formic acid vapors in air using a passive sampler. *Anal. Chim. Acta.*, 341, 1-10.
- Gibson, L.T., Cooksey, B.G., Littlejohn, D. og Tennent, N.H. (1997b) A diffusion tube sampler for the determination of acetic and formic acid vapors in museum cabinets. *Anal. Chim. Acta.*, 341, 11-19.
- Gilland, E.R. (1934) Diffusion coefficients in gaseous systems. *Ind. Eng. Chem.*, 26, 681-685.
- Graedel, T.E. og Weschler, C.J. (1981) Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops. *Rev. Geophys. Spacephys.*, 19, 505-539.
- Granby, K., Christensen, C.S. og Lohse, C. (1997a) Urban and semi-urban observations of carboxylic acids and carbonyls. *Atmos. Environ.*, 31, 1403-1415.
- Granby, K., Egeløv, A.H., Nielsen, T. og Lohse, C. (1997b) Carboxylic acids: Seasonal variation and relation to chemical and meteorological parameters. *J. Atmos. Chem.*, 28, 195-207.
- Grosjean, D. (1988) Aldehydes, carboxylic acids and inorganic nitrate during NSMCS. *Atmos. Environ.*, 22, 1637-1648.
- Grosjean, D. (1989) Organic acids in Southern California air: Ambient concentrations, mobile source emissions, in situ formation and removal processes. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 1506-1514.

- Grosjean, D. (1992) Formic and acetic acid: Emissions, atmospheric formation and dry deposition at two southern California locations. *Atmos. Environ.*, 26A, 3279-3286.
- Guiang, S.F., Krupa, S.V. og Pratt, G.C. (1984) Measurements of S(IV) and organic anions in Minnesota rain. *Atmos. Environ.*, 18, 1677-1682.
- Hansen, S., Perry, T.L., Lesk, D. og Gibson, L. (1972) Urinary bacteria: Potential source of some organic acidurias. *Clin. Chim. Acta.*, 39, 71-74.
- Hartman, W.R., Andreae, M.O. og Helas, G. (1989) Measurements of organic acids over central Germany. *Atmos. Environ.*, 23, 1531-1533.
- Hartman, W.R., Santana, M., Hermoso, M., Andreae, M.O. og Sanhueza, E. (1991) Diurnal cycles of formic and acetic acids in the northern part of the Guayana Shield, Venezuela. *J. Atmos. Chem.*, 13, 63-72.
- Hekmat, M. og Smith, R.G. (1991) Determination of low molecular weight organic acids collected on silica gel air sampling tubes by using ion-exclusion chromatography. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 52, 332-335.
- Hofman, U., Weller, D., Ammann, C., Jork, E. og Kesselmeier, J. (1997) Cryogenic trapping of atmospheric organic acids under laboratory and field conditions. *Atmos. Environ.*, 31, 1275-1284.
- Jellum, E. (1977) Profiling of human body fluids in healthy and diseased states using gas chromatography and mass spectrometry, with special reference to organic acids. *J. Chromatogr.*, 143, 427-462.
- Johnson, B.J., Huang, S.C., Wong, A. og Yao, L. (1994) Collection and analysis of trace formic and acetic acid vapors in air using aminopropyl-modified surfaces. *Microchem. J.*, 49, 78-84.
- Kartotek for Kjemiske Stoffer. (1991) Bind 1, 2. utgave, kort nr 155 og 202.
- Kawamura, K., Lai-Ling, N. og Kaplan, I.R. (1985) Determination of organic acids (C₁-C₁₀) in the atmosphere, motor exhaust and engine oils. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1082-1089.
- Keene, W. og Galloway, J.N. (1984) Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere. *Atmos. Environ.*, 18, 2491-2497.
- Kesselmeier, J., Bode, K. og Helas, G. (1993) Exchange of organic acids between trees and the atmosphere. In: *EUROTRAC, Annual Report for 1992*, part 4, BIATEX, 151-153.
- Khare, P., Satsangi, G.S., Kumar, N., Kumari, K.M. og Srivastava, S.S. (1997a) HCHO, HCOOH and CH₃COOH in air and rainwater at a rural tropical site in North Central India. *Atmos. Environ.*, 31, 3867-3875.

- Khare, P., Satsangi, G.S., Kumar, N., Kumari, K.M. og Srivastava, S.S. (1997b) Surface measurements of formaldehyd and formic and acetid acids at a subtropical semiarid site in India. *J. Geophys. Res.*, *102*, 18997-19005.
- Khwaja, H.A. (1995) Atmospheric concentrations of carboxylic acids and related compounds at a semiurban site. *Atmos. Environ.*, *29*, 127-139.
- Lawrence, J.E. og Koutrakis, P.(1994) Measurements of atmospheric formic and acetic acids: Methods evaluation and results from field studies. *Environ. Sci. Technol.*, *28*, 957-964.
- Lewandowski, M. Use of diffusion tubes to produce gas standards and their mixtures. Environ Agency, UK. Ikke-publiserte resultater.
- Lugg, G.A. (1968) Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air. *Anal. Chem.*, *40*, 1072-1077.
- Madronich, S. og Calvert, J.G. (1990) Permutation reactions of organic peroxy radicals in the troposphere. *J. Geophys. Res.*, *95*, 5697-5715.
- Makkonen, U. og Juntto, S. (1997) Field comparison of measurement methods for sulphur dioxide and aerosol sulphate. *Atmos. Environ.*, *31*, 983-990.
- Middleditch, B.S. (1989) Analytical artifacts. Amsterdam, Elsevier (Journal of chromatography library, 44). pp. 12-13.
- Moore, G. (1986) Diffusive sampling - a review of theoretical aspects and state-of-the-art. In: *Diffusive sampling*. Ed. by A. Berlin, R.H. Brown and K.J. Saunders. London, Royal Society of Chemistry. pp. 1-13.
- Morales, J.A., Medina, H.L., Nava, M.G., Velasquez, H. og Santana, M. (1994) Determination of organic acids by ion chromatography in rain water in the site of Zulia, Venezuela. *J. Chromatogr.*, *671*, 193-196.
- OECD (1964) Methods for measuring air pollution. Paris, Organisation for Economic Co-operation and Development.
- OSHA, Organics Methods Evaluation Branch. (1981) Analytical Laboratory, Method 32, Salt Lake City, Utha.
- Palmes, E.D. og Gunnison, A.F. (1973) Personal monitoring device for gaseous contaminants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, *34*, 78-81.
- Palmes, E.D. and Gunnison, A.F. (1976) Personal sampler for nitrogen dioxide. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, *37*, 570-577.

- Rosenberg, C., Winiwarter, W., Gregori, M., Pech, G., Casensky, V. og Pauxbaum, H. (1988) Determination of inorganic and organic volatile acids, NH_3 , particulate SO_4^{2-} , NO_3^- og Cl^- in ambient air with an annular diffusion denuder system. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 331, 1-7.
- Røyset, O. (1998) Comparison of passive and active sampling methods for the determination of nitrogen dioxide in urban air. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, 69-73.
- Sanhueza, E., Santana, M. og Hermoso, M. (1992) Gas- and aqueous-phase formic and acetic acids at a tropical cloud forest site. *Atmos. Environ.*, 25A, 1421-1426.
- Schilling, M. og Klockow, D. (1993) Determination of C_1 - C_3 carboxylic acids in air with diffusion controlled sampling at elevated flow rates. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 738-744.
- Schultz-Tokos, J.J., Tanaka, S., Morikami, T., Shigetani, H. og Hashimoto, Y. (1992) Gaseous formic and acetic acids in the atmosphere of Yokohama, Japan. *J. Atmos. Chem.*, 14, 85-94.
- Su, F., Calvert, J.G. og Shaw, J.H. (1980) An FT IR spectroscopic study of the ozone ethene reaction mechanism in O_2 -rich mixtures. *J Phys. Chem.*, 84, 239-246.
- Talbot, R.W., Stein, K.M., Harriss, R.C. og Cofer, W.R. (1988) Atmospheric geochemistry of formic and acetic acids at a mid-latitude temperate site. *J. Geophys. Res.*, 93, 1638-1652.
- Talbot, R.W., Andreae, M.O., Berresheim, H., Jacob, D.J. og Beelcher, K.M. (1990) Sources and sinks of formic, acetic and pyruvic acids over central Amazonia, 2. wet season. *J. Geophys. Res.*, 95, 16799-16811.
- Tønseth, C.P. og Døhl, J. (1996) Guidelines for validation of analytical methods. Nycomed Imaging, 2. edition.
- UNEP/WHO. (1994) Passive and Active Sampling Methodologies for Measurement of Air Quality. Nairobi, UNEP (GEMS/AIR Methodology Reviews, Volume 4).
- Wescheler, C.J. og Shields, H.C. (1997) Potential reactions among indoor pollutants. *Atmos. Environ.*, 31, 3487-3495.
- Wilke, C.R. og Lee, C.Y. (1955) Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors. *Ind. and Eng. Chem.*, 47, 6, 1253-1257.
- Yanagisawa, Y. og Nishimura, H. (1982) A badge-type personal sampler for measurement of personal exposure to NO_2 and NO in ambient air. *Environ. Int.*, 8, 235-242.

<http://www.sisweb.com/index/referenc/tenacids.htm> (18.03.98.)

Vedlegg A

Rådata for validering av analysemetoden

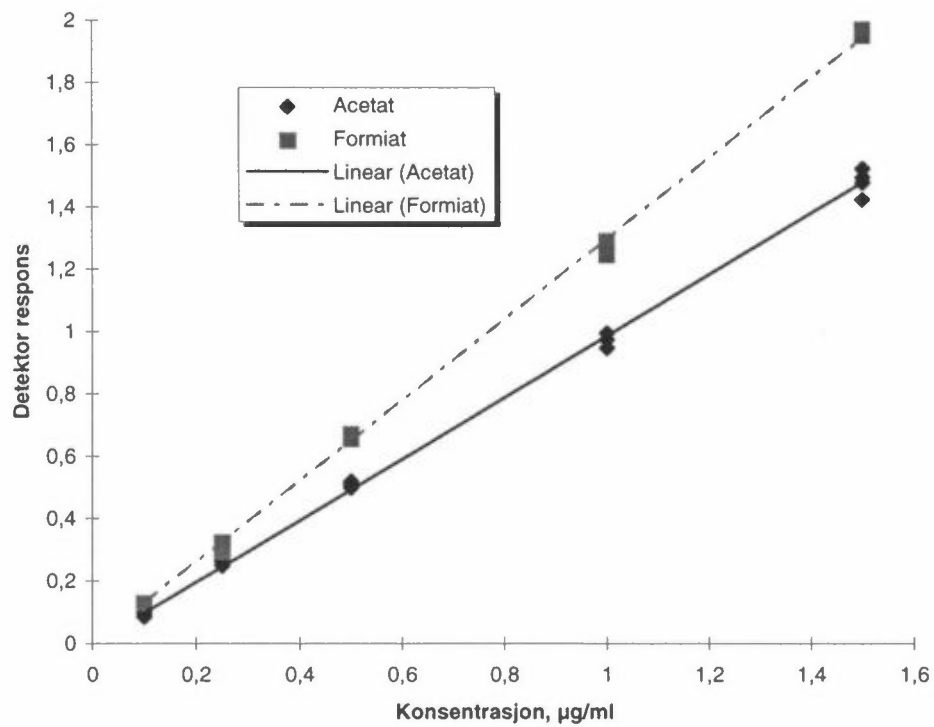
Tabell 1: Rådata for bestemmelse av metodens nøyaktighet og presisjon

Replikat	Eddiksyre, µg/ml			Maurisyre, µg/ml		
	0,050	0,500	1,75	0,050	0,500	1,75
1	0,0526	0,4974	1,7508	0,0637	0,5120	1,7209
2	0,0481	0,4938	1,7044	0,0660	0,5098	1,8015
3	0,0507	0,4900	1,6201	0,0487	0,5015	1,7935
4	0,0499	0,4898	1,6530	0,0457	0,5070	1,8147
5	0,0448	0,4886	1,6915	0,0486	0,5126	1,8094
6	0,0379	0,4853	1,9201	0,0456	0,5055	1,7515
7	0,0528	0,4958	1,6331	0,0487	0,4985	1,7844
8	0,0535	0,4805	1,9503	0,0555	0,5102	1,7208
9	0,0516	0,4871	1,6856	0,0361	0,5183	1,8210
10	0,0492	0,5169	1,7154	0,0516	0,5026	1,7377
11	---	0,5153	---	---	0,5189	---

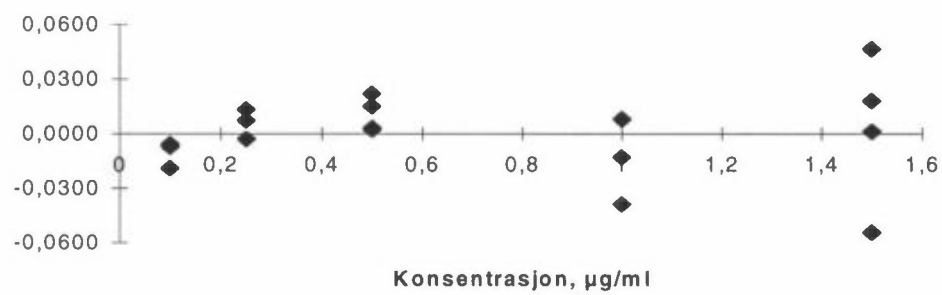
Tabell 2: Rådata for bestemmelse av metodens linearitet

µg/ml	Eddiksyre		Maurisyre	
	Respons	Rapportert verdi*	Respons	Rapportert verdi*
0,100	230595	0,100	301607	0,1308
	227597	0,0987	298138	0,1293
	199925	0,0867	299064	0,1297
0,250	576489	0,2500	679014	0,2944
	613290	0,2660	710854	0,3083
	599247	0,2599	747382	0,3241
0,500	1152978	0,5000	1536105	0,6661
	11967618	0,5194	1512468	0,6559
	1155027	0,5009	1552371	0,6732
	1181984	0,5126	1537749	0,6669
1,00	2187342	0,9486	2873100	1,246
	2295803	0,9956	2978218	1,292
	2247332	0,9746	2929207	1,270
1,50	3281014	1,4228	4499654	1,951
	3513460	1,5236	4511618	1,957
	3448087	1,4953	4504440	1,953
	3409347	1,4785	4545157	1,971

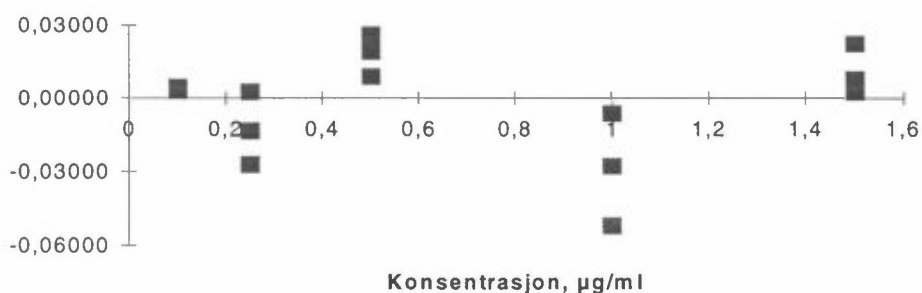
* Rapporterte verdier er respons uttrykt i en form for konsentrasjons enheter, det vil si at alle rapporterte verider, både for eddiksyre og maurisyre, er dividert med 2305950. Det kan derfor ses av tabellen at følsomheten er ca 25 % bedre for maurisyre enn hva den er for eddiksyre.



Figur 1: Standardkurver for acetat og formiat basert på areal.



Figur 2: Residualplot for acetat.



Figur 3: Residualplot for formiat.

Tabell 3: Rådata for bestemmelse av analysemetodens deteksjons- og kvantifiseringsgrense for acetat

Acetat	Nivå 1	Nivå 2	Nivå 3
Respons ved 1,00 µg/ml	2277126	2277126	2277126
Respons 1	11036	13629	227812
2	12187	15576	234878
3	10034	12487	214733
Konsentrasjon, µg/ml 1	0,00485	0,00600	0,100
2	0,00535	0,00680	0,103
3	0,00441	0,00550	0,0943
SD, µg/ml	0,00047	0,00069	0,0045

Tabell 4: Rådata forbestemmelse av analysemetodens deteksjons- og kvantifiseringsgrense for formiat

Formiat	Nivå 1	Nivå 2	Nivå 3
Respons ved 1,00 µg/ml	2992662	2992662	2992662
Respons 1	<1000	8978	77092
2	<1000	8821	781923
3	<1000	9087	752365
Konsentrasjon, µg/ml 1	0,00033	0,0030	0,260
2	0,00033	0,0029	0,261
3	0,00033	0,0030	0,251
SD, µg/ml	---	0,00004	0,0054

Vedlegg B

**Rådata for bestemmelse av laminært grensesjikt,
uttesting av prøvetakeren og prøvetaking i uteluft**

Tabell 1: Rådata for bestemmelse av laminært grensesjikt.

Replikat	Eddiksyre, µg/filter	Maursyre, µg/filter
X ₁ *	2,046**	2,271**
X ₂	1,607	2,020
X ₃	1,733	2,059
Y ₁ *	4,122	6,335
Y ₂	4,139	6,198
Y ₃	4,900**	6,998**
Blindfilter 1	1,233	0,779
Blindfilter 2	0,784	0,720
Blindfilter 3	0,803	0,736
Blindfilter 4	1,095	0,758

* X data er verdier fra ordinære filtre. Y data er verdier fra filtre som har vært direkte eksponert for atmosfæren.

** Eddiksyre og maursyre data fra prøvetaker X₁ og Y₃ er ikke med i beregningene av laminært grensesjikt. Disse dataene er signifikant forskjellig fra gjennomsnittet ved 95 % konfidensnivå.

Tabell 2: Rådata for bestemmelse av prøvetakerens nøyaktighet og presisjon i eksponeringskammer

Replikat	Eddiksyre, µg/filter	Maursyre, µg/filter
Prøve 1	2,083	0,965
Prøve 2	2,483	0,898
Prøve 3	2,945	1,154
Prøve 4	0,725	0,943
Prøve 5	2,899	1,192
Prøve 6	2,859	1,156
Prøve 7	2,766	1,057
Prøve 8	2,753	0,936
Prøve 9	2,912	0,902
Prøve 10	2,323	1,109
Blindprøve 1	0,588	0,285
Blindprøve 2	0,689	0,382
Blindprøve 3	0,665	0,240

Rådata fra passiv og aktiv prøvetaking av eddiksyre og maursyre på impregnerte filtre, og passiv prøvetaking av eddiksyre på Tenax-TA

Tabell 3: Passiv prøvetaking av eddiksyre på impregnerte filtre. Enheten er $\mu\text{g}/\text{filter}$.

Eddiksyre	Middelalder	Oldsakssamling	Asia, monter 12	Asia, skap	Blindverdier
1	11,59	17,58	24,36	14,64	2,045
2	12,70	19,11	33,12	15,04	1,049
3	12,98	18,03	23,66	12,03	1,381
4	11,42	17,97	25,13	12,50	1,234
5	11,78	16,86	24,95	13,80	1,485
6					1,355
7					1,972
8					0,405
9					1,266
10					1,908
\bar{x}	12,09	17,91	26,24	13,50	1,46
SD	0,70	0,82	3,89	1,31	0,32
RSD	5,79 %	4,56 %	14,81 %	9,72 %	21,9 %
Tid, s	600540	602100	598020	597900	---

t-test ved 95 % konfidensnivå gir at replikat nummer 1 og 8 for blindverdiene er signifikant forskjellig fra gjennomsnittet. Disse verdiene er derfor fjernet ved beregning av gjennomsnittlig blindverdi.

Tabell 4: Passiv prøvetaking av maursyre på impregnerte filtre. Enheten er $\mu\text{g}/\text{filter}$

Maursyre	Middelalder	Oldsakssamling	Asia, monter 12	Asia, skap	Blindverdier
1	6,12	4,86	18,63	5,07	0,489
2	6,56	5,74	20,11	7,93	0,464
3	7,04	6,79	19,13	6,34	0,278
4	6,97	5,87	18,41	4,85	0,234
5	6,86	6,96	19,02	6,88	0,286
6					0,294
7					0,290
8					0,208
9					0,261
10					0,411
\bar{x}	6,71	6,04	19,06	5,67	0,264
SD	0,38	0,85	0,66	1,71	0,03
RSD	5,60	14,14	3,44	30,2	12,25
Tid, s	600540	602100	598020	597900	---

t-test ved 95 % konfidensnivå gir at replikat nummer 1,2 og 10 for blindverdiene er signifikant forskjellig fra gjennomsnittet. Disse verdiene er derfor fjernet ved beregning av gjennomsnittlig blindverdi.

Tabell 5: Rådata for aktiv prøvetaking av eddiksyre på impregnerte filtre.
Enheten er $\mu\text{g}/\text{filter}$ hvis det ikke er oppgitt noe annet.

Replikant	1.filter	2. filter	Sum(1.+2.)	Luftvolum	Luft kons.	Bl. verdi
1	395,6	193,5	589,1	9,5849 m ³	60,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,05
2	361,5	107,7	469,2	6,4653 m ³	71,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,27
3	554,9	101,0	655,9	8,9666 m ³	72,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	4,00
4	359,8	79,38	439,2	5,6663 m ³	76,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,08
5						3,01
6						4,39
7						3,67
8						2,84
9						4,26
10						2,14
\bar{x}	418	120	538		70,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,15
SD	92,8	50,2	101,4		6,67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,26
RSD	22,2 %	41,7 %	18,8 %		9,49 %	8,34 %

t-test ved 95 % konfidensnivå for blindverdiene til eddiksyre gir at replikat nummer 3, 6, 9 og 10 er signifikant forskjellig fra gjennomsnittet. Disse dataene er ikke tatt med når det ble beregnet gjennomsnitt for blindverdien.

Tabell 6: Rådata for aktiv prøvetaking av maursyre på impregnerte filtre.
Enheten er $\mu\text{g}/\text{filter}$ hvis det ikke er oppgitt noe annet.

Replikant	1.filter	2. filter	Sum(1.+2.)	Luftvolum	Luft kons.	Bl. verdi
1	270,7	10,25	281	9,5849 m ³	28,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,90
2	231,6	15,41	247	6,4653 m ³	37,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,36
3	312,2	9,714	322	8,9666 m ³	35,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,12
4	244,0	16,03	260	5,6663 m ³	45,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,97
5						1,79
6						1,51
7						1,24
8						1,01
9						2,05
10						1,34
\bar{x}	264,6	12,9	276		36,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1,84
SD	36,7	3,33	34,4		6,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,21
RSD	13,5 %	25,9 %	12,5 %		18,3 %	11,3 %

t-test ved 95 % konfidensnivå for blindverdiene til maursyre gir at replikat nummer 2, 3, 7, 8 og 10 er signifikant forskjellig fra gjennomsnittet. Disse dataene er ikke tatt med når det ble beregnet gjennomsnitt for blindverdien.

Tabell 7: Passiv prøvetaking av eddiksyre og eddiksyre butylester på Tenax-TA

Replikant	Eddiksyre, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Eddiksyre butylester, $\mu\text{g}/\text{m}^3$
1	1,1	8,1
2	1,2	8,0

Tabell 8: Rådata fra passiv prøvetaking av eddiksyre og maursyre på impregnerte filtre ved Ekebergveien i Oslo i perioden 12. des 97 til 6. jan 98

Periode	Eddiksyre, $\mu\text{g}/\text{filter}$		Maursyre, $\mu\text{g}/\text{filter}$	
	2-16/12-97	16/12-06/01	2-16/12-97	16/12-06/01
Replikant 1	1,329	2,329	1,051	1,305
2	1,178	2,516	0,936	1,501
Blindverdi 1	0,598	0,673	0,384	1,504
2	0,718	0,988	0,471	1,861
3	0,575	1,261	0,761	1,066
Tid, s	1209600	2764800	1209600	2764800

Vedlegg C

Beregning ved dimensjonering av diffusjonsrør

Fra figur 14 ble det funnet følgende likninger:

$$\text{mm Hg}(\text{Eddiksyre}) = 3,052e^{0,0577T}$$

$$\text{mm Hg}(\text{Maursyre}) = 5,7923e^{0,0716T}$$

T temperatur, K

Ved benyttet temperatur, 16,8 °C (289,95 K), vil damptrykket for h.h.v eddiksyre og maursyre være 8,0 mmHg og 19,3 mmHg.

For å finne volumkonsentrasjonen tas det utgangspunkt i likningen for ideell gass:

$$pV = nRT$$

Rearrangering av likningen gir:

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$$

R Gasskonstant, $62,364 \text{ l} \cdot \text{torr} / \text{K} \cdot \text{mol}$

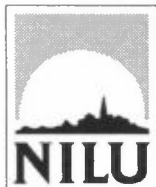
Innsetting i likningen gir for eddiksyre:

$$\frac{n}{V} = \frac{8,0 \text{ torr}}{62,364(\text{l} \cdot \text{torr} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \cdot 289,95 \text{ K}} = 0,000429 \text{ mol Ac/l}$$

Eddiksyre har molekylvekt 60,05 g/mol, som gir en atmosfærekonsentrasjon på 0,0266 g/l, som tilsvarer 26,6 µg/cm³.

Tilsvarende beregning for maursyre, med molekylvekt 46,03 g/mol, gir 49,1 µg/cm³.

Avgivelsesratene til eddiksyre og maursyre kan nå beregnes ved likning gitt av Altschuller og Choen, 1960 eller ved likning gitt av diffusjonsteorien.



Norsk institutt for luftforskning (NILU)

Postboks 100, N-2007 Kjeller

RAPPORTTYPE TEKNISK RAPPORT	RAPPORT NR. TR 6/98	ISBN 82-425-0995-6 ISSN 0807-7185	
DATO 24.8.98	ANSV. SIGN. Øystein Hov	ANT. SIDER 77	PRIS NOK 120,-
TITTEL Passiv prøvetaker med ionekromatografisk bestemmelse av eddiksyre og maursyre i luft Hovedfagsoppgave i analytisk kjemi		PROSJEKTLEDER Oddvar Røyset	
		NILU PROSJEKT NR. E-97052	
FORFATTER(E) Katrine Aspmo		TILGJENGELIGHET * A	
		OPPDRAKSGIVERS REF.	
OPPDRAKSGIVER NILU Postboks 100 2007 KJELLER			
STIKKORD Passiv prøvetaker	Eddiksyre og maursyre		
Ekksponeringskammer	Diffusjonsrør	Luft	
REFERAT Det har blitt utviklet en passiv prøvetaker for eddiksyre og maursyre i luft. Prøvetakingen baserer seg på absorpsjon av eddiksyre og maursyre på K_2CO_3 impregnerte kvartsfiberfiltrer. Prøvetakeren ble vanligvis eksponert i 1-2 uker, avhengig av forventet konsentrasjon. Etter endt eksponering ble filtrene ekstrahert med vann, og mengde acetat og formiat i løsning ble bestemt ved anionbyttekromatografi. Det har vist seg at blindverdier er et problem. Det ble bygget et eksponeringskammer, der prøvetakeren ble testet ut i kjent atmosfære, og det ble laget diffusjonsrør som genererte eddiksyre og maursyregass.			
TITLE Development of a diffusive sampler for acetic acid and formic acid in air. Ionchromatographic determination.			
ABSTRACT			