

NILU
Teknisk notat nr 40/72
Referanse: IO 001371
Dato: August 1972

UTARBEIDELSE AV METODER
FOR
ANALYSE AV PARTIKULÆRT BLY PÅ FILTER

(Utprøving av blyanalyseteknikker
på filter)

av

K E Thrane

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 15, 2007 KJELLER
NORGE

INNHALDSFORTEGNELSE

		Side
1	<u>INNLEDNING</u>	2
1.1	<u>Bly i luft. Kilder og forekomster. Virkning på mennesker</u>	2
1.2	<u>Prøvetaking og analyse av organiske blyforbindelser i luft</u>	2
1.3	<u>Prøvetaking av partikulært bly</u>	3
1.4	<u>Analysemetoder</u>	3
2	<u>BESKRIVELSE AV PRØVETAKING OG UTSTYR VED INNSAMLING AV LUFTPRØVER FORETATT VED NILU</u>	4
3	<u>RESULTATER FRA RØNTGENSPEKTROGRAFISK ANALYSE AV FILTERE</u>	5
4	<u>ATOMABSORBSJONSSPEKTROMETRI (AAS)</u>	30
4.1	<u>Båtteknikk</u>	30
4.2	<u>Andre forsøk i forbindelse med utarbeidelse av analysemetoder for bly på filter ved atomabsorbsjon</u>	34
4.2.1	<u>Forsøk med å løse blysaltene på filteret med 1% HNO₃</u>	35
4.2.2	<u>Forsøk med å løse blysaltene på filtret i 1% HNO₃ og i 25% HCl</u>	38
4.2.3	<u>En sammenligning av løseligheten av blyforbindelsen i 1% HNO₃ og i 1:1 HNO₃ og H₂O</u> ..	39
4.2.4	<u>Forsøk med å tilsette en kjent mengde bly til prøver med lave konsentrasjoner</u>	42
5	<u>ANALYSEMETODE FOR PARTIKULÆRT BLY PÅ FILTER</u>	44
5.1	<u>Prinsipp</u>	44
5.2	<u>Instrumenter og utstyr</u>	44
5.3	<u>Kjemikalier</u>	44
5.3.1	<u>Reagenser</u>	44
5.4	<u>Prosedyre</u>	45
5.4.1	<u>Preparering av standardprøver</u>	45
5.4.2	<u>Forbehandling av prøvene</u>	45
5.4.3	<u>Utførelse av analysen</u>	45
5.5	<u>Utregning</u>	46
6	<u>RESULTATER FRA ANALYSE AV BLY PÅ 200 FILTERE FRA LARVIK</u>	46
7	<u>LITTERATURLISTE</u>	56

UTARBEIDELSE AV METODER
FOR
ANALYSE AV PARTIKULÆRT BLY PÅ FILTER

1 INNLEDNING

1.1 Bly i luft. Kilder og forekomster. Virkning på mennesker

Forurensningen av bly i luft skriver seg hovedsakelig fra forbrenning av blyholdig bensin i bilmotoren, og fra forbrenning av kull. De høyeste konsentrasjoner av bly finner en derfor nær hovedtrafikkåre, og i tettbygde strøk.

Størstedelen av blyforurensningene i atmosfæren foreligger i partikulær form som blyoksyder og blyhalogenider, mens ca 5 - 10% er organisk bundet bly (1) som er flyktige forbindelser.

Undersøkelser har vist at 75% (vekt) av blyholdige partikler i luft er funnet å være mindre enn 0.43 μm , og at 25% har en diameter på mindre enn 0.16 μm (3). Mellom 60% og 80% av partiklene i bileksos ved vanlig kjøring er mindre enn 2 μm (2), og ca 3/4 av disse er mindre enn 0.3 μm . Partikler av denne størrelse, dvs mindre enn 0.3 μm , holder seg svevende og kan komme inn i åndedretsorganene. En regner at mellom 30% og 50% av partiklene som innåndes avleires i lungene (4) og at blyet etter hvert opptas i organismen. Bly akkumuleres i kroppen. Høye konsentrasjoner av bly i organismen resulterer i alvorlig forgiftning fordi blyet binder og blokkerer livsviktige enzymer.

På grunn av blyets toksikologiske virkning har det vært lagt mye arbeid i å finne pålitelige og hurtige metoder til å bestemme blykonsentrasjonen i luft.

1.2 Prøvetaking og analyse av organiske blyforbindelser i luft

Organisk bundet bly i luft er tetraetylbley (TEL) eller tetrametylbley (TML). TEL og TML tilsettes bensin som et "antiknock"-middel. Størstedelen av den TEL og TML som finnes i luft skriver seg fra bensin som fordamper. En liten del går gjennom forbrenningsmotoren uten å brytes ned og kommer ut i luften

sammen med eksosen. Både prøvetakingen og analysen av organiske blyforbindelser er tidkrevende.

Den mest brukte metode for prøvetaking er å lede luften gjennom krystallinsk iod hvor den organiske blyforbindelsen brytes ned og det dannes blyiodid (5). Organiske blyforbindelser kan også fanges opp i aktivt kull. Prøven analyseres deretter med hensyn på bly. Metoden krever en luftprøve på minimum 10 m³.

Ved en annen metode som bør nevnes (6), pumpes 1 liter luft gjennom en U-formet gasskromatograf-kolonne som holder en temperatur på $\pm 80^{\circ}\text{C}$. De organiske blyforbindelsene holdes tilbake og anrikes i kolonnen. Prøven blir senere sendt gjennom en gasskromatograf med helium som bæregass. Som detektor brukes massespektrometer. Ved denne metode får en skilt TML og TEL.

1.3 Prøvetaking av partikulært bly

For prøvetaking av partikulært bly i luft pumpes luften gjennom et filter som holder partiklene tilbake. Det mest vanlige har vært å bruke en "high volume sampler" med glassfiberfilter. Disse filtere har en effektivitet på mer enn 99,9% (7). Membranfiltere ser nå ut til å bli foretrukket mer og mer på grunn av lav bakgrunnsverdi ved analysen. Noen av membranfilterne er funnet å være like effektive som glassfiberfilterne, og holder tilbake partikler med langt mindre diameter enn den oppgitte midlere porestørrelse for filterne (7) (8), Papirfiltere er dårlig egnet fordi de ikke holder tilbake partikler i det størrelsesområdet vi her er interessert i.

1.4 Analysemetoder

De eksponerte filtere analyseres med hensyn på bly. Analysen kan utføres ved en rekke forskjellige metoder.

En av de mest brukte metoder er colorimetrisk bestemmelse med dithizon som indikator. Denne metoden er spesifikk og nøyaktig, men tidkrevende.

Polarografi, emisjonsspektroskopi og neutronaktivering brukes en del. Neutronaktivering er dog lite hensiktsmessig fordi den krever en omstendelig forbehandling av prøvene.

Atomabsorbsjonsspektrometri er antagelig den mest anvendte metoden for tiden. Røntgenfluorescens har ikke vært mye brukt, sannsynligvis på grunn av at prøvene har blitt samlet opp på glassfiberfilter og bakgrunnsverdien fra disse filterne er stor (9). Kalibreringen er også vanskelig og tidkrevende. Fordelen ved analysemetoden er at en kan ⁿanalyser direkte på filtrene, og at prøven er intakt etter analysen.

2 BESKRIVELSE AV PRØVETAKING OG UTSTYR VED INNSAMLING AV LUFT- PRØVER FORETATT VED NILU

Vinteren 1970/71 ble det samlet en del filterprøver for bestemmelse av blykonsentrasjonen i gateluft. Det ble brukt en mobil målestasjon (VW-buss innredet med instrumenter og utstyr for måling av luftforurensninger). Stasjonen ble parkert ved målestedet om morgenen og stod som regel på et sted hele dagen. For ikke å være til hinder for trafikken ble den plassert på fortauet, og inntaket for luftprøvene ble montert ut mot gaten.

Det ble tatt prøver fra 1 meter, 2 meter og 5 meter over bakken. Prøvene ble tatt i én høyde av gangen, men høyden ble skiftet så ofte at en regnet med å få prøver fra alle høyder ved forskjellige trafikk tettheter og værforhold. Det hadde vært ønskelig med målinger på begge sider av gaten, men i praksis var det vanskelig å gjennomføre uten å være til hinder for biltrafikken eller for gående. Målingene ble foretatt i nærheten av gatekryss. I enkelte tilfeller ble det også målt carbonmonoksyd samtidig med at luftprøvene for blyanalysene ble tatt.

Samtlige filtere ble analysert ved Institutt for Atomenergi ved hjelp av røntgenfluorescens (XRF). De første prøvene ble tatt på papirfiltere (Whatman nr 1), men ble forkastet da partikler i det størrelsesområdet vi var interessert i slapp gjennom. Deretter ble Millipore membranfiltere prøvd. Disse filtrene gav lite bakgrunnsstøy ved analysen, men var for sprø og vanskelig å håndtere i felten.

De aller fleste prøvene ble samlet på et nylonforsterket PVC filter fra Gelman (Acropore 800). Disse filtrene var lett å bruke i felt og hadde liten bakgrunnsstøy for analyse ved atomabsorpsjon og røntgenfluorescens. Prøvene kunne ikke analyseres ved hjelp av neutronaktivering på grunn av klorinnholdet i filteret.

2000 liter luft ble suget gjennom filteret først ved hjelp av en "high volume sampler" fra Gelman, senere ved å bruke en Alfa-Laval melkemaske. "High volume samplern" tålte ikke belastningen ved kontinuerlig prøvetaking hele dagen og måtte repareres til stadighet. Vi fant den derfor lite egnet til å samle luftprøver. Kapasiteten var for "high volume sampler" 70 l/min og for melkemaskinen 200 l/min, begge med samme belastning.

Luftvolumet ble målt med et kalibrert gassur. Diameteren på filterholderen og filteret var 4" (10,2 cm), men vi skjermet av en del slik at diameteren av eksponert filterflate ble 8 cm. Ved ytterligere skjerming ble det lett lekkasje. De eksponerte filtrene ble fraktet og oppbevart i de samme eskene som de var levert i, og det samme mellomleggspapir som fulgte med, ble brukt til å skille filtrene. Filtrene ble merket med en bokstav og et nummer ytterst i kanten.

3 RESULTATER FRA RØNTGENSPEKTROGRAFISK ANALYSE AV FILTERE

Vi har ingen beskrivelse av metoden som ble brukt ved Institutt for Atomenergi (IFA) til analyse av bly på filter ved røntgenfluorescensspektroskopi. Dette blir derfor bare et referat av de opplysninger som ble gitt derfra med hensyn til resultater, terskelverdier og reproduserbarhet.

Såvidt vi forstod fantes det ingen innarbeidet metode for bestemmelse av elementer på filter ved instituttet da de ble forespurt om å analysere ca 600 filtre med hensyn på bly, men de var likevel meget interessert og ville gjerne påta seg dette.

Det ble opplyst at de ville trenge et filterareal på ca 4 cm². Den nedre grense for analyse av bly var det ikke mulig å si noe om enda. Det ble derfor satt i gang prøvetaking og forsøk i forbindelse med metodeutvikling.

Undersøkelse av forskjellige filtertyper er allerede nevnt i kapittel 2.

For å fastslå hvor stort luftvolum som ville være nødvendig for å få målbare verdier ved røntgenfluorescensanalysen ble det pumpet forskjellige luftmengder (fra 350 liter til 10.000 liter) gjennom en rekke filtere. Filtrene ble så analysert med hensyn på bly. Samtlige filtere som var tatt ute i trafikken gav målbare resultater, men for å være sikre på å komme over terskelen ble det besluttet å pumpe 2.000 liter (2 m³) ved prøvetaking.

Etter at en del filtere var analysert ble nedre grense for analysen oppgitt å være 0.06 µg Pb/cm². Med en filterdiameter på 8 cm og et luftvolum på 2 m³ tilsvarer dette en konsentrasjon i luften på 1,5 µg Pb/m³. Denne terskel var noe høyere enn en kunne ønske, men ved korttidsmålinger i tett trafikk ville sannsynligvis verdiene ligge langt over 1,5 µg Pb/m³.

Korttidsmålinger som var gjort i Oslo av Sentralinstituttet for Industriell Forskning lå alle over 3 µg Pb/m³ (10).

Reproduserbarheten av analysemetoden ble undersøkt ved å ta to paralleller av 12 eksponerte filtere. Filtrene var fra døgnprøver tatt i Oslo. Resultatet er vist i tabell 1, side 7, og reproduserbarheten må betegnes som god.

Nr	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	
	I	II
1	1.77	1.70
2	0.73	0.60
3	0.88	0.89
4	0.51	0.60
5	0.16	0.16
6	0.49	0.31
7	0.72	0.72
8	0.18	0.36
9	0.71	0.95
10	0.19	0.18
11	0.08	0.12
12	0.31	0.37

Tabell 1: Tabellen viser reproduserbarheten av analyser av bly på filter ved røntgenfluorescensspektroskopi. Seriene er kjørt ved to forskjellige tidspunkt.

Det ble gjort forandringer med røntgenfluorescensapparatene på IFA med henblikk på å gjøre den mer følsom. Etter at disse forandringer var gjort ble verdiene for filteranalysene meget lavere enn de tidligere hadde vært. Dessuten var der en tydelig systematisk feil i analysene da analyseresultatene fra annet hvert filter var over den målbare terskel og annet hvert under terskelen (se filtrene merket L-1/L-200 i tabell 4). IFA var oppmerksom på dette, men mente det var for tidkrevende å ta paralleller av noen av filtrene. 10 filtre ble allikevel sendt tilbake til IFA for ny analyse. Disse analysene ble foretatt 6 måneder etter at de hadde vært analysert første gang. Det var derfor mulig at noe kan ha tilstøtt filtrene i denne tiden, men vi fant det lite sannsynlig. Se resultatene i tabell 2.

Referansenummer		Analyseresultater		
NILU	IFA	Mai 71 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Des 71 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
O-72	5074	0.85	22.8	0.6
L-69	5502	<0.06	<1.5	<0.1
L-70	5503	0.08	2.1	<0.1
L-72	5505	0.19	5.1	<0.1
L-73	5506	<0.06	<1.5	<0.1
L-74	5507	0.08	2.1	<0.1
L-75	5508	<0.06	<1.5	<0.1
L-76	5509	0.21	5.6	<0.1
L-77	5510	<0.06	<1.5	<0.1
L-78	5511	0.16	4.3	<0.1

Tabell 2: Reproduserbarhet av analyser utført med 6 måneders mellomrom.

Det er lite å få ut av disse tallene da alle målingene andre gang unntatt en lå under den målbare terskel. Selv ikke verdier tilsvarende $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, dvs $0.21 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ gav utslag ved annen gangs måling. Disse 10 filterne ble ett år senere (juli 1972) analysert på K-lab ved hjelp av atomabsorbsjonsspektrometri. Resultatene finner en i tabell 3.

Referansenr	Analyseresultater $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
O-72	0.89
L-69	0.07
L-70	0.08
L-72	0.09
L-73	0.11
L-74	0.11
L-75	0.10
L-76	0.10
L-77	0.12
L-78	0.09

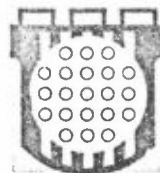
Tabell 3: Analyse av filtere ved hjelp av AAS

Vi kan bare trekke slutningen at metoden er dårlig egnet ved så små luftmengder som 2 m³. Dersom en senere skal benytte røntgenfluorescens til bestemmelse av blykonsentrasjoner i luft vil jeg anbefale å bruke et luftvolum på minst 10 m³. Dette vil gjøre at tiden for prøvetakingen blir lengre.

Samtlige resultater fra den røntgenspektrografiske analyse av vårt filtermateriale er tatt med i denne rapporten (se tabell 4), samt referat av et brev hvor avdelingskjemiker Bonnevie-Svendsen gir en orientering om analysene og terskelverdiene.

INSTITUTT FOR ATOMENERGI

Materialavdelingen / Kjemi



Norsk Institutt for Luftforskning
Postboks 15
2007 KJELLER

DERES REF.

VÅR REF. AF/EBJ

2007 KJELLER. 13. mai 1971

ANALYSERAPPORT

Vedrørende: Kvantitativ røntgenspektrografisk bestemmelse av Pb på 530 filtre
(type Gelman Acropor AN-800, 102 mm ϕ . 100 PCS)

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
B-2	4936	0,21
B-4	4937	0,11
B-8	4938	< 0,06
B-10	4939	< 0,06
B-13	4940	~ 0,06
B-15	4941	0,15
B-16	4942	< 0,06
B-17	4943	< 0,06
B-18	4944	0,21
B-19	4945	0,15
B-20	4946	< 0,06
B-21	4947	< 0,06
B-22	4948	0,18
B-23	4949	< 0,06
B-24	4950	0,30
B-25	4951	0,23
B-26	4952	0,69
B-27	4953	0,13
B-28	4954	0,16

	Postadresse	Telefon	Teleks	Telegramadresse	Bankgiro	Postgiro
Hovedkontor og forskningssenter:	Postboks 40, 2007 Kjeller	Lillestrøm 71 25 60* 71 35 60*	16361 atom n	Atomenergi Oslo Isotop Oslo (for Isotoper)	5102.05.00070	339 60

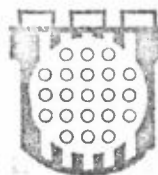
Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
B-29	4964	0,13
B-30	4965	0,10
B-31	4966	0,24
B-32	4967	0,48
B-33	4968	0,19
B-34	4969	0,29
B-35	4970	0,09
B-36	4971	0,18
B-37	4955	0,38
B-38	4956	< 0,06
B-39	4957	0,28
B-40	4958	0,14
B-41	4959	0,08
B-42 (2m)	4960	0,20
B-43	4961	0,14
B-44	4962	< 0,06
B-45	4963	0,53
B-46	4972	0,08
B-47	4973	0,20
B-51	4974	0,10
B-53	4975	0,18
B-56	4976	0,14
B-60	4985	0,20
B-61	4986	0,60
B-62	4987	< 0,06
B-63	4988	0,06
B-64	4989	0,08
B-65	4990	0,15
B-66	4991	< 0,06
B-67	4992	0,14
B-68	4993	0,23
B-69	4994	0,30
B-70	4995	0,11
B-71	4996	0,10
B-72	4997	0,11
B-73	4998	< 0,06

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
B-74	4999	0,46
B-75	4977	0,63
B-76	4978	< 0,06
B-77	4979	0,08
B-78	4980	0,16
B-79	4981	0,14
B-80	4982	< 0,06
B-81	4983	0,08
B-82	4984	< 0,06
B-83	5000	< 0,06
B-84	5001	0,06
B-85	5002	0,19
B-86	5003	< 0,06
B-87	5004	0,39
B-89	5005	0,36
B-90	5006	0,33
B-90	5007	0,18
B-91	5008	0,15
B-92	5009	0,13
B-93	5010	< 0,06
B-94	5011	0,26
B-95	5012	0,35
B-96	5013	0,08
B-97	5014	< 0,06
B-98	5015	0,08
B-99	5016	0,11
B-100	5017	0,10
B-101	5018	0,06
B-102	5019	0,06
B-103	5020	0,23
B-104	5021	< 0,06
B-105	5022	< 0,06
B-106	5023	< 0,06
B-107	5024	0,18
B-108	5025	< 0,06
B-110	5026	0,09
B-110	5027	0,19

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
B-111	5028	0,23
B-112	5029	0,22
B-114	5030	0,06
B-114	5031	0,10
B-115	5032	0,08
B-116	5033	< 0,06
B-117	5034	< 0,06
B-118	5035	< 0,06
B-119	5036	0,13
B-120	5037	< 0,06
B-121	5038	< 0,06
B-122	5039	< 0,06
B-123	5040	< 0,06
B-124	5041	0,28
B-125	5042	0,14
B-126	5043	0,21
B-127	5044	0,09
B-128	5045	< 0,06
B-129	5046	0,10
B-130	5047	< 0,06
B-131	5048	< 0,06
B-132	5049	0,08
B-133	5050	0,36
B-134	5051	0,40
B-135	5052	0,72
B-136	5053	0,73
B-137	5054	0,91
B-138	5055	0,33
B-139	5056	0,73
B-140	5057	0,50
B-141	5058	0,85
B-142	5059	0,56
B-143	5060	0,31
B-144	5061	0,20
B-145	5062	0,48
B-147	5063	0,16
B-147	5064	0,58

INSTITUTT FOR ATOMENERGI

Materialavdelingen / Kjemi



Norsk Institutt for Luftforskning
Postboks 15

2007 KJELLER

DERES REF.

VÅR REF. AF/EBJ

2007 KJELLER, 10. juni 1971

ANALYSERAPPORT

Vedrørende: Kvantitativ røntgenspektrografisk bestemmelse av Pb på 75 filtre
(type Gelman Acropore AN-800, 0,8 μ , 102 mm ϕ , 100 PCS)

Prøve mrk.	L.nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
Bergen B-148	5676	0,23
B-149	5677	0,26
B-150	5678	0,31
B-151	5679	0,27
B-152	5680	0,15
B-153	5681	0,18
B-154	5682	0,20
B-155	5683	0,35
B-156	5684	0,15
B-157	5685	0,16
B-158	5686	0,28
B-159	5687	0,27
B-160	5688	< 0,10
B-161	5689	< 0,10
B-162	5690	< 0,10
B-163	5691	< 0,10
B-164	5692	< 0,10
B-165	5693	0,15

Postadresse

Telefon

Teloks

Telegramadresse

Bankgiro

Postgiro

Hovedkontor og forskningssteder: Postboks 40, 2007 Kjeller

Lillestrøm 71 25 60*
71 35 60*

16361 atom n

Atomenergi Oslo
Isotop Oslo (for Isotoper)

5102.05.00070

339 60

Prøve mrk.	L.nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
Bergen B-166	5694	0,10
B-167	5695	0,13
B-168	5696	< 0,10
B-169	5697	0,24
B-170	5698	0,45
B-171	5699	0,49
B-172	5700	0,23
B-173	5701	0,29
B-174	5702	0,34
B-175	5703	0,22
B-176	5704	< 0,10
B-177	5705	< 0,10
B-178	5706	0,10
B-179	5707	< 0,10
B-180	5708	0,15
B-181	5709	< 0,10
B-182	5710	0,20
B-183	5711	< 0,10
B-184	5712	< 0,10
B-185	5713	< 0,10
B-186	5714	< 0,10
B-187	5715	< 0,10
B-188	5716	0,10
B-189	5717	< 0,10
B-190	5718	< 0,10
B-191	5719	< 0,10
B-192	5720	< 0,10
B-193	5721	< 0,10
B-194	5722	< 0,10
B-195	5723	< 0,10
B-196	5724	< 0,10
B-197	5725	< 0,10
B-198	5726	0,24
B-199	5727	0,10
B-200	5728	0,26
B-201	5729	0,34

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
Bergen B-202	5730	0,31
B-203	5731	0,20
B-204	5732	0,19
B-205	5733	< 0,10
B-206	5734	< 0,10
B-207	5735	0,13
B-208	5736	0,12
B-209	5737	0,22
B-210	5738	< 0,10
B-211	5739	< 0,10
B-212	5740	0,12
B-213	5741	< 0,10
B-214	5742	< 0,10
B-215	5743	< 0,10
B-216	5744	< 0,10
B-217	5745	< 0,10
B-218	5746	< 0,10
B-219	5747	< 0,10
B-220	5748	< 0,10
B-221	5749	< 0,10
K-1	5750	< 0,10

M. Bonnevie-Svendsen

Dr.rer.nat. M. Bonnevie-Svendsen
Avdelingskjemiker

Alf Follo
Alf Follo
Driftsingeniør

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
0-66	5068	0,14
0-67	5069	0,26
0-68	5070	< 0,06
0-69	5071	0,09
0-70	5072	0,19
0-71	5073	0,09
0-72	5074	0,85
0-74 I	5075	0,75
0-74 II	5076	0,83
0-75	5077	0,20
0-76	5078	0,25
Umerket	5079	0,41
0-79	5080	0,56
0-80	5081	0,13
0-81	5082	0,14
0-82	5083	0,63
0-83	5084	0,80
0-84	5085	0,43
0-85	5086	0,28
0-86	5087	0,35
0-87	5088	0,33
0-88	5133	0,18
0-89	5134	< 0,06
0-90	5135	< 0,06
0-91	5136	< 0,06
0-92	5137	0,09
0-93	5138	< 0,06
0-94	5139	< 0,06
0-95	5140	< 0,06
0-96	5141	0,15
0-98 I	5142	< 0,06
0-98	5143	0,20
0-99	5144	< 0,06
0-100	5145	0,19
0-101	5146	< 0,06

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
0-102	5147	0,11
0-103	5148	0,08
0-104	5149	0,19
0-105	5150	< 0,06
0-106	5151	0,08
0-107	5152	< 0,06
0-108	5153	0,15
0-109	5154	< 0,06
0-110	5155	0,11
0-111	5156	< 0,06
0-112	5157	0,19
0-113	5158	< 0,06
0-114	5159	0,06
0-115	5160	< 0,06
0-116	5161	< 0,06
0-117	5162	< 0,06
0-118	5163	0,06
0-119	5164	< 0,06
0-120	5165	0,14
0-121	5166	0,13
0-122	5167	< 0,06
0-123	5168	< 0,06
0-124	5169	0,15
0-125	5170	0,10
0-126	5171	< 0,06
0-127	5172	0,10
0-128	5173	0,14
0-129	5174	0,08
0-131	5175	< 0,06
0-131 A	5176	< 0,06
0-132	5177	< 0,06
0-133	5178	0,06
0-134	5179	< 0,06
0-135	5180	0,33
0-136	5181	0,09
0-137	5182	0,13

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
0-138	5183	< 0,06
0-139	5184	< 0,06
0-140	5185	< 0,06
0-141	5186	0,21
0-142	5187	< 0,06
0-143	5188	0,19
0-144	5189	< 0,06
0-145	5190	0,23
0-146	5191	< 0,06
0-147	5192	0,26
0-148	5193	0,30
0-149	5194	0,25
0-150	5195	0,20
0-151	5196	0,39
0-152	5197	0,28
0-153	5198	0,20
0-154	5199	0,21
0-155	5200	0,30
0-156	5201	0,28
0-157	5202	0,19
0-158	5203	0,19
0-159	5204	0,14
0-160	5205	< 0,06
0-161	5206	0,19
0-162	5207	0,14
0-163	5208	0,23
0-164	5209	< 0,06
0-165	5210	0,14
0-166	5211	0,09
0-167	5212	0,08
0-168	5213	0,15
0-169	5214	0,13
0-170	5215	0,10
0-171	5216	< 0,06
0-172	5217	< 0,06
0-175	5218	< 0,06

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
0-176	5219	< 0,06
0-177	5220	0,08
0-178	5221	0,18
0-179	5222	0,11
0-180	5223	0,15
0-181	5224	< 0,06
0-182	5225	< 0,06
0-183	5226	< 0,06
0-184	5227	0,08
0-185	5228	< 0,06
0-186	5229	< 0,06
0-187	5230	< 0,06
0-188	5231	< 0,06
0-189	5232	0,18
0-190	5233	0,11
0-191	5234	0,20
0-192	5235	< 0,06
0-193	5236	< 0,06
0-194	5237	0,06
0-195	5238	0,35
0-196	5239	0,15
0-197	5240	0,08
0-198	5241	0,06
0-199	5242	0,11
0-200	5243	0,10
0-201	5244	0,06
0-202	5245	0,10
0-203	5246	< 0,06
0-204	5247	< 0,06
0-205	5248	< 0,06
0-206	5249	< 0,06
0-207	5250	< 0,06
0-208	5251	< 0,06
0-209	5252	< 0,06
0-210	5253	< 0,06
0-211	5254	< 0,06

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
0-212	5255	< 0,06
0-213	5256	< 0,06
0-214	5257	< 0,06
0-215	5258	0,11
0-216	5259	0,19
0-217	5260	< 0,06
0-218	5261	< 0,06
0-219	5262	< 0,06
0-220	5263	0,06
0-221	5264	< 0,06
0-222 I	5265	< 0,06
0-222 II	5266	< 0,06
0-223	5267	0,10
0-224	5268	0,10
0-225	5269	< 0,06
0-226	5270	< 0,06
0-227	5271	< 0,06
0-228	5272	0,10
0-229	5273	< 0,06
0-230	5274	< 0,06
0-231	5275	< 0,06
0-232	5276	< 0,06
0-233	5277	0,10
0-234	5278	0,06
0-235	5279	0,10
0-236	5280	< 0,06
0-237	5281	< 0,06
0-238	5282	0,09
0-239	5283	0,14
0-240	5284	< 0,06
0-241	5285	< 0,06
0-242	5286	0,15
0-243	5287	< 0,06
0-244	5288	0,08
0-245	5289	< 0,06
0-246	5290	0,09

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
0-247	5291	0,09
0-248	5292	0,11
0-249	5293	0,09
0-250	5294	< 0,06
0-251	5295	0,16
0-252	5296	0,15
0-253	5297	0,21
0-254	5298	0,09
0-255	5299	0,14
0-256	5300	0,20
0-257	5301	0,29
0-258	5302	0,19
0-259	5303	0,19
0-260	5304	0,11
0-261	5305	< 0,06
0-262	5306	< 0,06
0-263	5307	< 0,06
0-264	5308	< 0,06
0-265	5309	0,09
0-266	5310	0,08
0-267	5311	< 0,06
0-268	5312	< 0,06
0-269	5313	< 0,06
0-270	5314	< 0,06
0-271	5315	< 0,06
0-272	5316	< 0,06
0-273	5317	< 0,06
0-274	5318	< 0,06
0-275	5319	0,11
0-276	5320	0,11
0-277	5321	0,08
0-278	5322	< 0,06
0-279	5323	< 0,06
0-280	5324	< 0,06
0-281	5325	< 0,06
0-282	5326	< 0,06
0-283	5327	< 0,06

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
0-284	5328	< 0,06
0-285	5329	< 0,06
0-286	5330	< 0,06
0-287	5331	< 0,06
L-1	5434	< 0,06
L-2	5435	< 0,06
L-3	5436	< 0,06
L-4	5437	< 0,06
L-5	5438	< 0,06
L-6	5439	< 0,06
L-7	5440	< 0,06
L-8	5441	< 0,06
L-9	5442	< 0,06
L-10	5443	< 0,06
L-11	5444	< 0,06
L-12	5445	< 0,06
L-13	5446	< 0,06
L-14	5447	< 0,06
L-15	5448	< 0,06
L-16	5449	< 0,06
L-17	5450	< 0,06
L-18	5451	< 0,06
L-19	5452	< 0,06
L-20	5453	< 0,06
L-21	5454	< 0,06
L-22	5455	< 0,06
L-23	5456	< 0,06
L-24	5457	< 0,06
L-25	5458	< 0,06
L-26	5459	< 0,06
L-27	5460	< 0,06
L-28	5461	< 0,06
L-29	5462	0,18
L-30	5463	< 0,06
L-31	5464	< 0,06

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
L-32	5465	0,15
L-33	5466	< 0,06
L-34	5467	0,15
L-35	5468	< 0,06
L-36	5469	0,08
L-37	5470	< 0,06
L-38	5471	0,15
L-39	5472	< 0,06
L-40	5473	0,11
L-41	5474	< 0,06
L-42	5475	0,08
L-43	5476	< 0,06
L-44	5477	0,20
L-45	5478	< 0,06
L-46	5479	0,15
L-47	5480	< 0,06
L-48	5481	0,09
L-49	5482	< 0,06
L-50	5483	0,15
L-51	5484	< 0,06
L-52	5485	< 0,06
L-53	5486	< 0,06
L-54	5487	0,13
L-55	5488	< 0,06
L-56	5489	0,11
L-57	5490	< 0,06
L-58	5491	0,10
L-59	5492	< 0,06
L-60	5493	0,11
L-61	5494	< 0,06
L-62	5495	0,11
L-63	5496	< 0,06
L-64	5497	0,11
L-65	5498	< 0,06
L-66	5499	< 0,06
L-67	5500	< 0,06

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
L-68	5501	0,16
L-69	5502	< 0,06
L-70	5503	0,08
L-71	5504	< 0,06
L-72	5505	0,19
L-73	5506	< 0,06
L-74	5507	0,08
L-75	5508	< 0,06
L-76	5509	0,21
L-77	5510	< 0,06
L-78	5511	0,16
L-79	5512	< 0,06
L-80	5513	0,13
L-81	5514	< 0,06
L-82	5515	0,15
L-83	5516	< 0,06
L-84	5517	0,09
L-85	5518	< 0,06
L-86	5519	0,18
L-87	5520	< 0,06
L-88	5521	0,11
L-89	5522	< 0,06
L-90	5523	0,08
L-91	5524	< 0,06
L-92	5525	0,10
L-93	5526	< 0,06
L-94	5527	0,15
L-95	5528	< 0,06
L-96	5529	0,15
L-97	5530	< 0,06
L-98	5531	< 0,06
L-99	5532	< 0,06
L-100	5533	0,10
L-101	5534	< 0,06
L-102	5535	0,11
L-103	5536	< 0,06

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
L-104	5537	0,15
L-105	5538	< 0,06
L-106	5539	0,13
L-107	5540	< 0,06
L-108	5541	0,18
L-109	5542	< 0,06
L-110	5543	< 0,06
L-111	5544	< 0,06
L-112	5545	0,16
L-113	5546	< 0,06
L-114	5547	0,14
L-115	5548	< 0,06
L-116	5549	0,18
L-117	5550	< 0,06
L-118	5551	0,14
L-119	5552	< 0,06
L-120	5553	0,06
L-121	5554	< 0,06
L-122	5555	0,15
L-123	5556	< 0,06
L-124	5557	0,21
L-125	5558	< 0,06
L-126	5559	< 0,06
L-127	5560	< 0,06
L-128	5561	< 0,06
L-129	5562	< 0,06
L-130	5563	< 0,06
L-131	5564	< 0,06
L-132	5565	0,19
L-133	5566	< 0,06
L-134	5567	0,11
L-135	5568	< 0,06
L-136	5569	0,19
L-137	5570	< 0,06
L-138	5571	0,08
L-139	5572	< 0,06

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
L-140	5573	0,14
L-141	5574	< 0,06
L-142 I	5575	0,30
L-142 II	5576	0,08
L-143	5577	0,19
L-144	5578	< 0,06
L-145	5579	0,19
L-146	5580	< 0,06
L-147	5581	0,18
L-148	5582	< 0,06
L-149	5583	0,06
L-150	5584	< 0,06
L-151	5585	0,18
L-152	5586	< 0,06
L-153	5587	0,11
L-154	5588	< 0,06
L-155	5589	< 0,06
L-156	5590	< 0,06
L-157	5591	0,20
L-158	5592	< 0,06
L-159	5593	0,30
L-160	5594	< 0,06
L-161	5595	0,16
L-162	5596	< 0,06
L-163	5597	0,10
L-164	5598	< 0,06
L-165	5599	0,18
L-166	5600	< 0,06
L-167	5601	0,11
L-168	5602	< 0,06
L-169	5603	0,10
L-170	5604	< 0,06
L-171	5605	0,18
L-172	5606	< 0,06
L-173	5607	0,29
L-174	5608	< 0,06

Prøve mrk.	L. nr. RF	$\mu\text{g Pb/cm}^2$
L-175	5609	0,11
L-176	5610	< 0,06
L-177	5611	0,15
L-178	5612	< 0,06
L-179	5613	0,19
L-180	5614	< 0,06
L-181	5615	0,25
L-182	5616	< 0,06
L-183	5617	< 0,06
L-184	5618	< 0,06
L-185	5619	< 0,06
L-186	5620	< 0,06
L-187	5621	0,11
L-188	5622	< 0,06
L-189	5623	< 0,06
L-190	5624	< 0,06
L-191	5625	< 0,06
L-192	5626	< 0,06
L-193	5627	< 0,06
L-194	5628	< 0,06
L-195	5629	0,10
L-196	5630	< 0,06
L-197	5631	0,11
L-198	5632	< 0,06
L-199	5633	< 0,06
L-200	5634	< 0,06

M. Bonnevie-Svendsen

Dr.rer.nat. M. Bonnevie-Svendsen
Avdelingskjemiker

A. Follo
A. Follo
Driftsingeniør

Referat

fra brev av 19 mai 1971

undertegnet

Avdelingskjemiker M Bonnevie-Svendsen, IFA

Det er gjort oppmerksom på at bly-verdier ned til $0.06 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ er registrert i analyserapporten. Resultater under ca $0.15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ kan imidlertid bare ansees som indikative. I fremtiden vil $0.1 \mu\text{g Pb}/\text{cm}^2$ bli oppgitt som nedre grense ved analyser basert på $4,15 \text{ cm}^2$ måleflate og 1 minutt måletid. En videre forbedring av analysemetoden var avhengig av variasjonen i filternes bakgrunnsverdi.

4 ATOMABSORBSJONSSPEKTROMETRI (AAS)

For analyse av bly på filter ved AAS må filteret enten vaskes ut med syre eller foraskes og askeresten behandles med syre. Syre-uttrekket analyseres så med hensyn på bly.

Ved lave konsentrasjoner av bly er det nødvendig med enten en oppkonsentrering av bly i løsningen, eller man kan benytte spesielle teknikker som båtteknikken eller flammeløs AAS.

For å få blyinnholdet i prøven over terskelverdien for analysen og opp i det målbare området, kan en tilsette en kjent mengde bly.

En anriking kan også skje ved å ekstrahere blyet i et organisk løsningsmiddel. Ved å tilsette et reagens som for eksempel ammoniumpyrrolidindithiocarbamat (APDC), bindes blyet kvantitativt. Den organiske blyforbindelsen ekstraheres i et organisk løsningsmiddel for eksempel metylisobutylketon (MIBK). Ved denne metoden oppnår en ikke bare en høyere konsentrasjon, men også større følsomhet i og med at analysen foregår i et organisk løsningsmiddel.

Inndamping av løsningene for å øke konsentrasjonen byr erfaringsmessig på store problemer.

Noen av de ovennevnte teknikker for analyse av bly i syre-uttrekket har vært prøvd på K-lab. Ekstraksjon av organisk bly med MIBK har vært gjort, men bare på nedbørprøver så disse forsøk er ikke tatt med her. Metoden setter store krav til analyseteknikk og egner seg ikke særlig for rutineanalyser. For filterprøver med lave konsentrasjoner har vi gjort forsøk med båtteknikk og med tilsetning av en kjent mengde bly til prøvene. Disse forsøk er gjengitt nedenfor.

4.1 Båtteknikk

Prinsippet er i korthet at en kjent mengde av prøven (inntil 1 ml) pipetteres ut (mikropipette) og overføres til en liten båt av tantal. Prøven i båten dampes inn til tørrhet i en avstand av ca 10 cm fra flammen. Båten er på forhånd festet til et stativ

slik at den kan skyves direkte inn i flammen. Prøven forstøves innen ett eller to sekunder etter at båten er ført inn i flammen, og en får et meget hurtig absorpsjonssignal. Det er nødvendig med skriver for å registrere dette. Utslaget er proporsjonalt med mengden av bly i prøven.

I første omgang ble reproduserbarheten ved metoden undersøkt. En standardkurve ble laget av prøver som inneholdt 0, 10, 25 og 50 ng bly. 25 ng ble så kjørt fem ganger. Utslaget på skriveren var følgende: 13,7 cm, 8,9 cm, 8,5 cm, 9,4 cm og 7,3 cm. Spredningen må sies å være stor.

$$\bar{x} = 9,6 \text{ cm}, \quad S^2 = 4,27, \quad S = 2,18$$

Innstillingen på instrumentet var:

Spalteåpning (slit): 4
Bølgelengde : 2170 Å
Luft : Flow 60
C₂H₂ : Flow 40

Innstilling for skriver:

R.R. : 1
Fullt utslag på 0.25A
Papir : 20 mm/min

11 eksponerte filtere som tidligere hadde vært analysert ved røntgenspektroskopi ble analysert ved atomabsorpsjon. Båtteknikken ble brukt. Filtrene var fra luftprøver tatt i Bergen og bare en del av filteret ble analysert. Arealet av denne del var ca 18 cm². Filtere og blindprøve ble vasket ut på følgende måte (10): Filtrene ble klippet opp og varmet forsiktig med 2.0 ml 1:1 HNO₃ og vann i 5 minutter. Løsningen ble dekantert over i en 10 ml målekolbe og filtrene ble skylt med 2 x 2.0 ml vann. Målekolbene ble fylt opp til 10 ml med vann. Alt glassutstyret som ble brukt var av borsilikatglass (Pyrex). HNO₃ var av kvalitet "Suprapur". Vannet var destillert og ionebyttet.

Standardløsning 0.1 $\mu\text{g Pb/ml}$;
5 ml 10 $\mu\text{g Pb/ml}$
+ 50 ml HNO_3 fylt opp til 500 med H_2O .

Standardkurve ble laget av følgende:

5 μl	0.1 $\mu\text{g Pb/ml}$	=	0.5 ng
10 "	"	=	1.0 "
20 "	"	=	2.0 "
50 "	"	=	5.0 "
100 "	"	=	10.0 "
250 "	"	=	25.0 "
500 "	"	=	50.0 "

Blindprøve: 50 ml HNO_3 til 500 ml med destillert vann.

Ekstraktet fra filterne ble i første omgang ikke filtrert. 10 μl løsning ble overført til båten, tørket og forstøvet. Utslaget ble registrert på skriver og konsentrasjonen av bly i prøven ble avlest på standardkurven. I tabell 5 finner en resultatet fra disse analysene.

Prøve nr	$\mu\text{g Pb}/10 \mu\text{l}$
1	0
2	0.6
6	4.6-4.6
7	12.6
8	8.2-8.0
9	7.0
10	14.6
11	16.0

Tabell 5: Resultater fra første forsøk med båteteknikk

(Ved prøve 3, 4 og 5 hadde ikke skipet fått tørke før det ble satt inn i flammen).

Bølgelengde : 2170 Å
Spalteåpning (slit): 4
Luft : 60
 C_2H_2 : 40
Papir : 20 mm/min

Løsningene ble så filtrert gjennom et 25 mm 1.2 μ membranfilter. Det ble brukt en filterholder av rustfritt stål og sprøyte av plast. Analysen ble gjentatt under samme betingelser som tidligere og resultatene er i tabell 6 sammenstilt med analyseresultatene fra røntgenspektroskopi.

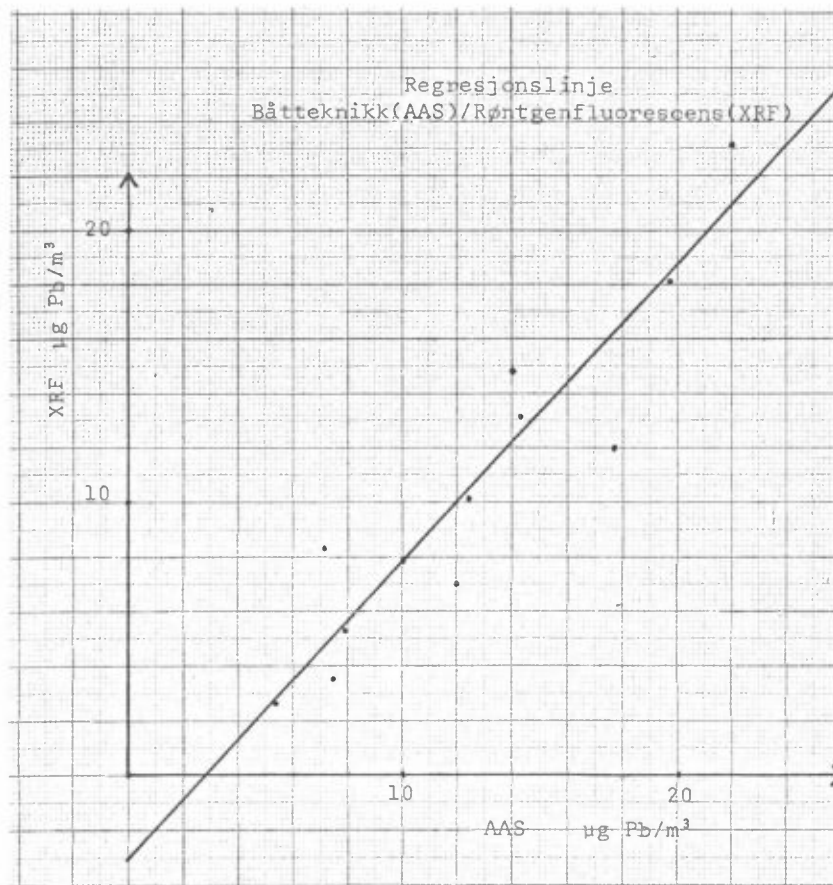
Prøve nr	Antall μ l overført til båten	μ g Pb/cm ²	μ g Pb/m ³	
			A.A.S.	X.R.F.
1 B-221	50	0.21	5.4	2.6
2 B-207	50	0.26	7.5	3.5
3 B-203	50	0.28	7.9	5.3
4 B-200	50	0.48	11.9	6.9
5 B-202	50	0.27	7.2	8.3
6 B-134	50	0.49	12.4	10.1
7 B-170	50	0.71	17.7	12.0
8 B-171	50	0.57	14.3	13.1
9 B-147	25	0.56	14.0	14.8
10 B-136	25	0.79	19.7	18.1
11 B-137	25	0.87	22.0	23.1

Tabell 6: Analyseresultater ved båtteknikk (AAS) og (XRF).

For de laveste verdiene er resultatene fra atomabsorbsjonsanalysene høyere enn ved røntgenspektrografiske analyser, mens de ved de høyeste verdiene er nokså like. Det er ikke samme del av filterflaten og heller ikke like stort areal som er analysert i begge tilfeller så en direkte sammenligning av resultatene her er uriktig (11).

En regresjonsanalyse av ovenstående sluttresultater gav en korrelasjonskoeffisient på 0.93 mellom båtteknikk og XRF.

Regressjonsligningen (RS) = 1.08(AAS) \div 2.98



Figur 1

Båtteknikken er ikke utprøvet videre hos oss fordi vi fant at den tok for lang tid dersom vi skulle kjøre store serier. Ventetiden for inndamping og tørking er mer enn 1 minutt pr prøve. På grunn av båtenes konstruksjon og forskjellen i bakgrunnsstøy fra en båt til den neste, er det ikke mulig å tørke prøvene utenfor instrumentet. Reproduserbarheten er heller ikke god. Skipet forandrer seg etter hvert og det er derfor nødvendig å kjøre standarder nokså ofte. Dersom metoden senere skal brukes bør reproduserbarheten undersøkes nærmere. Analysene ble utført av Jorunn Bysveen Larsen.

4.2 Andre forsøk i forbindelse med utarbeidelse av analysemetode for bly på filter ved atomabsorpsjon

Partikulært bly foreligger som blyhalogenider og blyoksyder. For å løse disse bruker en vanligvis fortynnet HNO_3 . Dersom en også er interessert i å analysere på andre elementer enn bly, brukes både HCl og HNO_3 (12) som løsningsmidler.

Vi har i denne rapporten tatt med en del forsøk som ble gjort med å løse blyforbindelsene i 1% HNO₃, 25% HCl og 1:1 HNO₃ og H₂O. 1% HNO₃ ser ikke ut til å løse alle blysalter, HCl er ikke å anbefale fordi blyklorid felles ut i kald løsning. 1:1 HNO₃ og vann løser blyforbindelsene kvantativt og er derfor godt egnet som løsningsmiddel.

Analyseresultatene fra alle forsøk som er gjort ved atomabsorpsjon er sammenstilt med resultatene fra røntgenfluorescensanalysen.

Referansenummeret var notert direkte på filterne, og delen med nummeret ble klippet bort før analysen. For så å kunne bestemme arealet ble filterne veid før og etter klipping.

4.2.1 Forsøk med å løse blysaltene på filteret med 1% HNO₃

7 eksponerte filtere samt 1 blankt filter ble klippet opp og overført til reagensrør. Hvert rør ble tilsatt 8 ml 1% HNO₃. Løsningen med filteret sto i 2 døgn ved 60°C, og ble deretter analysert med hensyn på bly.

Innstilling av instrumentet var som følgende:

Bølgelengde	: 2170 Å
Spalteåpning (slit):	4
RFS	: 0.25A
RR	: 2
Luft	: 60
Acetylen	: 40

Analyseresultatene for de syv prøvene fra AAS og XRF finner en i tabell 7.

Prøve nr	AAS	XRF
B - 212	0.14 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	0.12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
B - 201	0.47 "	0.34 "
B - 209	0.23 "	0.22 "
B - 152	0.34 "	0.15 "
B - 153	0.31 "	0.18 "
B - 154	0.32 "	0.20 "
B - 155	0.42 "	0.35 "

Tabell 7: Analyseresultater fra AAS og XRF

Regresjonsanalyse gav følgende resultater:

Korrelasjonskoeffisient $r = 0.82$

$$(XRF) = 0.6553(AAS) + 0.0141$$

Som standardløsning ble det brukt en løsning av $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i 1% HNO_3 . Så lenge en kjørte blindprøve med blankt filter fant en det ikke nødvendig å lage standarder på filteret.

En ny serie prøver ble behandlet som ovenfor. Det ble tatt paralleller av løsningen, og disse ble analysert senere på dagen etter at instrumentet hadde vært slått av og startet igjen. Det var ingen forskjell på parallellene. Innstillingen på instrumentet var hele tiden den samme. Analyseresultatene fra dette forsøk finnes i tabell 8:

Prøve nr	AAS	XRF
O - 248	0.20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$	0.11 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
O - 249	0.17 "	0.09 "
O - 250	0.18 "	<0.06 "
O - 251	0.20 "	0.16 "
O - 261	0.14 "	<0.06 "
O - 100	0.14 "	0.19 "
B - 151	0.30 "	0.27 "
B - 150	0.43 "	0.31 "
B - 149	0.34 "	0.26 "
B - 148	0.37 "	0.23 "

Tabell 8: Analyseresultater fra AAS og XRF

Resultater fra regresjonsanalyse av ovenstående data:

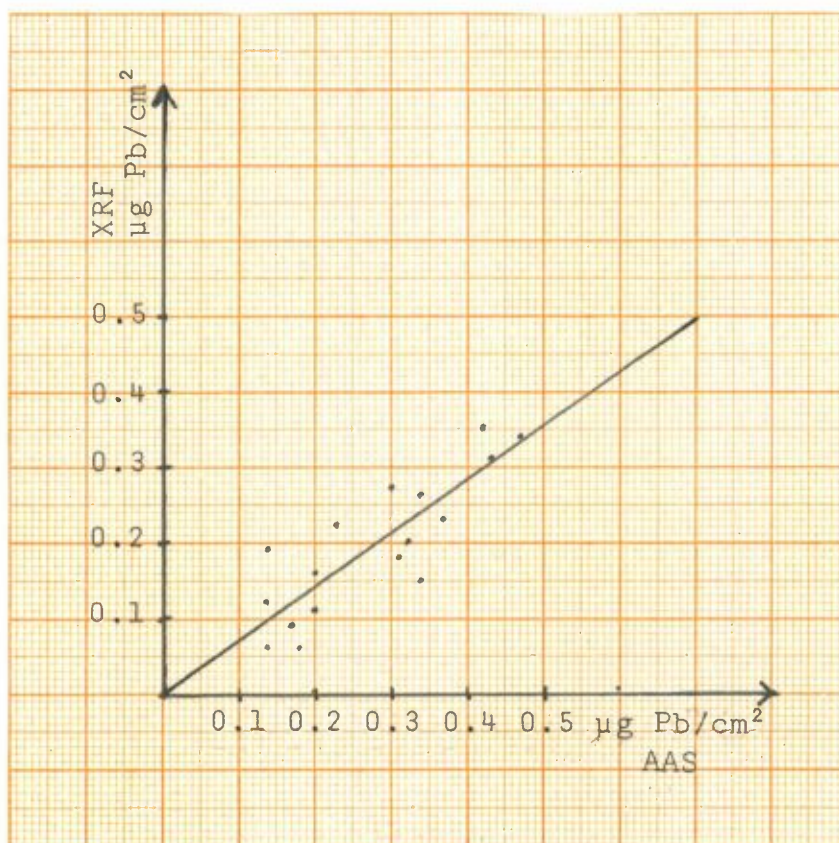
Korrelasjonskoeffisient: $r = 0.85$

Regresjonslinje: $(XRF) = 0.7487(AAS) - 0.0109$

En regresjonsanalyse på samtlige data (tabellene 7 og 8) fra dette forsøk gav følgende resultat:

Korrelasjonskoeffisient: $r = 0.85$

Regresjonslinje: $(XRF) = 0.7064(AAS) - 0.0011$



Figur 2: Sammenheng mellom AAS og XRF, hvor en har brukt 1% HNO₃ til å vaske ut filterne for analyse ved AAS. XRF-analysen er gjort direkte på filterne.

Som en ser ligger verdiene fra analysen ved atomabsorpsjon høyere enn verdien fra røntgenfluorescens, til tross for at en har brukt en meget fortynnet syre til utvasking av filterne ved AAS.

4.2.2 Forsøk med å løse bly saltene på filtret i 1% HNO₃ og i 25% HCl

Det ble gjort forsøk med å vaske ut filterne i 25% HCl så vel som 1% HNO₃. HCl er enkelte steder i litteraturen anbefalt som løsningsmiddel for partikulære forurensninger, men det har helst vært for prøver samlet på glassfiberfiltere, og da ikke spesielt for blyanalyser. Standardene ble i dette forsøket laget ved å dryppe en kjent mengde av en blyløsning med konsentrasjon 1000 µg/ml på blanke filtere og la dem tørke.

5 eksponerte filtere pluss standardfiltere ble lagt i 10 ml 1% HNO₃.

4 eksponerte filtere samt standardfiltere ble overført til reagensglass med 10 ml 25% HCl.

Alle prøvene ble så behandlet som tidligere og deretter analysert ved AAS ved bølgelengdene 2170Å og 2833Å, se tabell 9.

Løsnings- middel	Prøve nummer	AAS		XRF µg/cm ²
		2170Å µg/cm ²	2833Å µg/cm ²	
1% HNO ₃	B - 60	0.14	0.13	0.20
	B - 61	0.60	0.63	0.60
	B - 72	0.05	0.02	0.11
	B - 71	0.16	0.10	0.10
	B - 67	0.10	0.08	0.14
25% HCl	B - 68	0.23	0.17	0.23
	B - 70	0.07	0.06	0.11
	O - 259	0.29	0.29	0.19
	O - 260	0.17	0.15	0.11

Tabell 9: Analyseresultater fra AAS ved forskjellige løsningsmidler og bølgelengder samt resultater fra XRF-analysen av de samme prøver

4.2.3 En sammenligning av løseligheten av blyforbindelsen i
1% HNO₃ og i 1:1 HNO₃ og H₂O

Ifølge S. Omang var det ikke påvisbare mengder bly igjen på filtere som var blitt behandlet med 1:1 HNO₃ og vann (10). Vi var interessert i å sammenligne løseligheten i 1% HNO₃ med denne fordi vi ville foretrekke å bruke en svakere syre.

10 filtere hvor en ved røntgenspektrografisk analyse hadde funnet forholdsvis høye konsentrasjoner av bly, ble delt i to og behandlet med HNO₃ i forskjellige konsentrasjoner:

- I. Den ene halvpart av filterne ble lagt i et reagensrør, ble tilsatt 10 ml 1% HNO₃, satt i vannbad natten over ved 65°C og deretter rystet kraftig. Løsningen ble analysert direkte med hensyn på bly ved atomabsorpsjon. Filterne ble etterpå vasket med 1:1 HNO₃ og vann, og denne løsningen ble også analysert med hensyn på bly. Se resultater i tabell 10.

- II. Den andre halvpart av filterne ble tilsatt 4.0 ml varm 1:1 HNO₃ og destillert vann i reagensrør. Løsningen ble filtrert gjennom blåttbåndsfiler og overført til en 10 ml målekolbe. Filteret i reagensrøret ble vasket med 2 x 2.0 ml varmt vann og vaskevannet ble filtrert. Filtratet av vaskevannet ble slått sammen med løsningen i kolben. Kolben ble fylt opp til 10 ml med destillert vann, og løsningen ble analysert på vanlig måte med hensyn på bly ved AAS. Resultatene fra disse analysene finner en i tabell 10.

Referanse nummer	I		II	XRF µg/cm ²
	A	Etterbehandling med 1:1 HNO ₃ og H ₂ O µg/cm ²	B	
	Løst i 1% HNO ₃ µg/cm ²		Løst i 1:1 HNO ₃ og H ₂ O µg/cm ²	
B - 2	0.12	0.08	0.17	0.21
B - 24	0.24	<	0.30	0.30
B - 26	0.59	0.05	0.67	0.69
B - 32	0.47	<	0.55	0.48
B - 39	0.22	<	0.27	0.28
B - 62	0.09	<	0.17	0.06
B - 69	0.12	<	0.23	0.30
B - 75	0.65	0.01	0.66	0.63
B - 89	0.17	<	0.27	0.36
B - 147	0.17	<	0.22	0.58

Tabell 10: Analyseresultater ved utvasking med HNO₃ i forskjellige konsentrasjoner og analyse ved AAS, samt resultatene fra XRF. (< betyr ikke målbart).

Ved alle resultatene er det god overensstemmelse mellom de tre analysemetodene, bortsett fra B - 147 hvor røntgenanalysen har gitt meget høy konsentrasjon av bly. Som ventet får en de laveste verdiene, $\bar{X}_A = 0.28$, ved å bruke 1% HNO₃ som løsningsmiddel. I gjennomsnitt er resultatene fra B(1:1, HNO₃:H₂O) og C(XRF) nokså like, $\bar{X}_B = 0.35$ og $\bar{X}_C = 0.39$. Resultatene fra B - 147 er tatt med i beregningene.

Korrelasjonen mellom de forskjellige metodene er

$$A/B = 0.99$$

$$A/C = 0.80$$

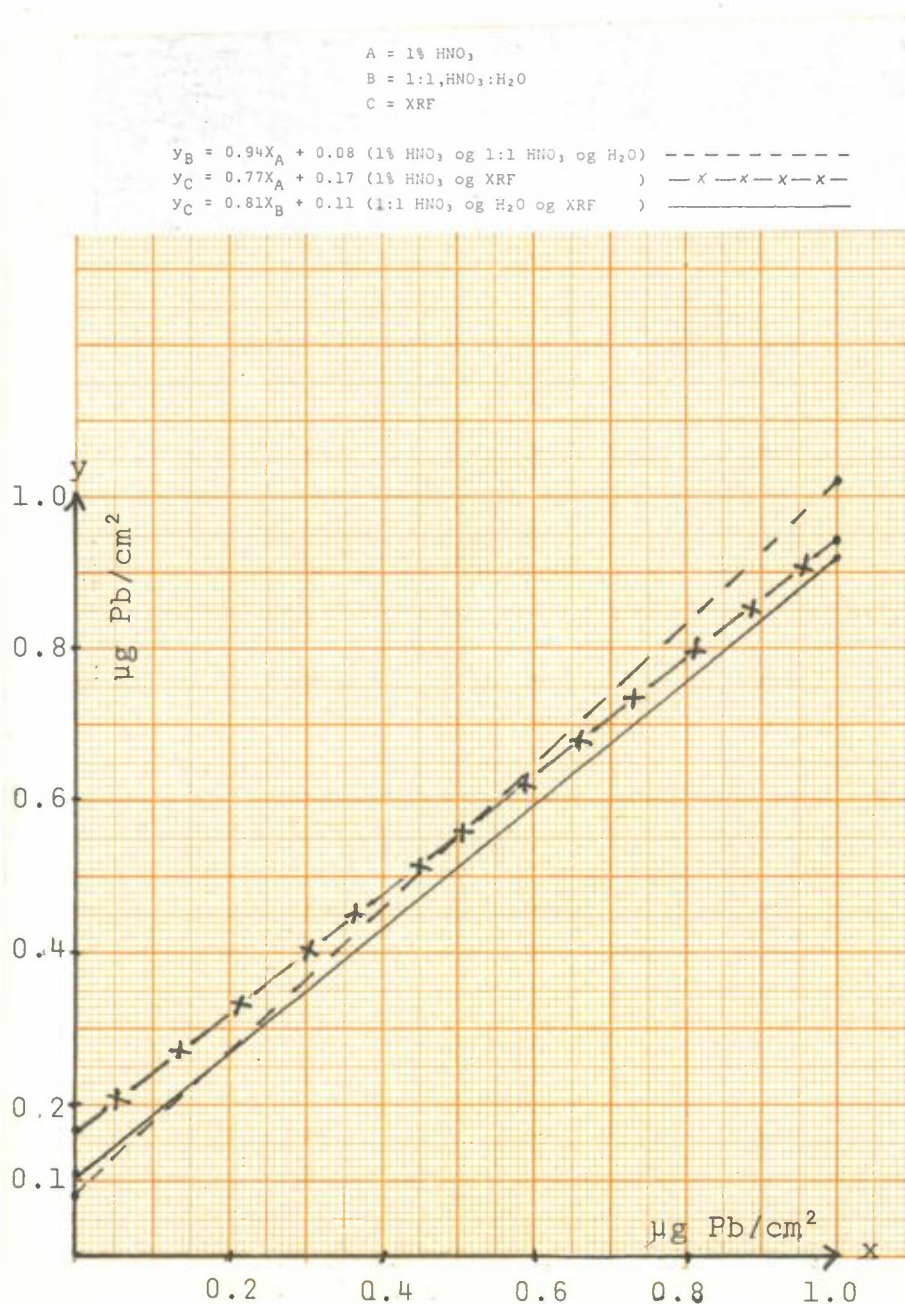
$$B/C = 0.79$$

Regresjonsanalyse gav følgende resultater

$$y_B = 0.94X_A + 0.08$$

$$y_C = 0.77X_A + 0.17$$

$$y_C = 0.81X_B + 0.11$$



Figur 3: Regresjonslinjer for analyseresultater i forsøk I og II, samt XRF.

For å være sikker på å få løst alt bly som befinner seg på filteret er det nødvendig å bruke 1:1 HNO₃ og vann.

4.2.4 Forsøk med å tilsette en kjent mengde bly til prøver med lave konsentrasjoner

På grunn av lave konsentrasjoner av bly i luften i Larvik var de fleste av prøvene derifra under den målbare terskel for røntgenspektrografisk analyse. Disse filterne var vi interessert i å analysere om igjen på atomabsorpsjonsspektrofotometeret, men vi ville risikere å måtte presse metoden til det ytterste for å komme ned i konsentrasjonsområdet for disse prøvene.

For å unngå å presse instrumentet og for å komme over bakgrunnsverdien i dette lave området (0 - 50 ng/ml) ble følgende forsøk foretatt:

4 eksponerte filtere ble delt i to. Den ene halvpart ble ekstrahert med HNO₃ og løsningen ble analysert direkte, den andre halvpart ble tilsatt 5 µl av en løsning med 1000 µg Pb/ml. Løsningen ble dryppet direkte på filterne og løsningsmidlet dampet av. Filterne ble så ekstrahert og løsningen ble analysert. Standardene var laget ved å dryppe kjente mengder av en blyløsning på blanke filtere.

Arealet for de første 3 filterne var 24 cm² og for det siste 25 cm². Mengden av tilsatt bly pr cm² ble for de tre første filterne 0.21 µg/cm² og for filter nummer 4: 0.20 µg/cm².

Resultatene av analysen uten tilsetning av 5 µl blyløsning finner en i tabell 11.

Prøve nummer	AAS	XRF
	µg/cm ²	µg/cm ²
B - 25 (1)	0.23	0.23
B - 45 (2)	0.33	0.53
B - 37 (3)	0.17	0.38
B - 74 (4)	0.24	0.46

Tabell 11: Analyseresultater uten tilsatt av kjent mengde bly til prøven, samt resultatene fra XRF.

Den halvdelen av filterne som var tilsatt 5 µl blyløsning (1000 µg Pb/ml), ble behandlet med HNO₃ på samme måte, og analysert. Resultatene finner en i tabell 12.

Prøve nummer	AAS		
	Funnet µg/cm ²	Korrigert for tilsetning µg/cm ²	Prosent igjenfunnet, beregnet av resultatene i tabell 11
B - 25 (1)	0.44	0.23	100
B - 45 (2)	0.61	0.40	120
B - 37 (3)	0.40	0.19	112
B - 74 (4)	0.43	0.23	96
Gjennomsnitt			107

Tabell 12: Analyseresultat ved tilsetning av kjent mengde bly til prøven.

Tilsetning av en kjent mengde bly til prøven gir en den fordel at en kommer over nivået for bakgrunnsverdien på prøver med lave konsentrasjoner. Reproduserbarheten ved dette forsøket må betegnes som tilfredsstillende selv om resultatene ved siste del av forsøket ligger noe høyere enn resultatene ved den direkte analyse av prøvene. Ved sammenligningen har vi gått ut fra at partikulært bly er likt fordelt på de to halvdelene av hvert filter.

Forsøkene ble utført av Rolf Dreiem.

5 ANALYSEMETODE FOR PARTIKULÆRT BLY PÅ FILTER

5.1 Prinsipp

En kjent mengde bly settes til de eksponerte filtere. Filterne blir så ekstrahert i HNO_3 , løsningen filtreres og filtratet analyseres med hensyn på bly ved atomabsorbsjonsspektrometri.

5.2 Instrumenter og utstyr

Atomabsorbsjonsspektrofotometer (Perkin - Elmer 403)

Skriver

Lampe for bly (8 mA, Perkin - Elmer 303 - 6039)

Varmeplate eller termostatbad

(Rystemaskin)

Reagensrør (borsilikat)

Trakter, diameter 4 cm.

Pipetter 10 ml (borsilikat)

Mikropipetter 5 μl , 10 μl , 25 μl

Målekolber, 10 ml, 1000 ml (borsilikat)

Blåttbåndfilterpapir, diameter 7 cm

Filtere (samme type som brukes til prøvetakingen).

5.3 Kjemikalier

HNO_3 (65%) Suprapur

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a.

Destillert ionebyttet vann

Acetylen

5.3.1 Reagenser

1:1 HNO_3 og H_2O : Like deler HNO_3 (65%) og destillert vann

1% HNO_3 : 10 ml HNO_3 (65%) fortynnes til 1000 ml med destillert vann.

1000 μg Pb/ml løsning:

1.5986 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ p.a. løses i litt 1% HNO_3 og fortynnes til

1000 ml med 1% HNO_3 .

5.4 Prosedyre

5.4.1 Preparering av standardprøver

Rene filtere av samme type som er brukt til prøvene tilsettes kjente mengder av blyløsningen (1000 µg Pb/ml). (Det kan passe å bruke 0, 5, 10 og 25 µl for prøver hvis eksponert filterareal er ca 50 cm² og luftmengden 2 m³).

5.4.2 Forbehandling av prøvene

Hvert av de eksponerte filterne og standardprøvene tilsettes 5 µl blyløsning (1000 µg Pb/ml).

5.4.3 Utførelse av analysen

Standardprøver og forbehandlede prøver får ligge og tørke etter at de er tilsatt blyløsningen. Filterne overføres til reagensrør og tilsettes 4.0 ml 1:1 HNO₃ og destillert vann. Settes i vannbad ved ca 65°C i et par timer, rystes godt. Løsningene filtreres gjennom blåttbåndfiltere, og overføres til 10 ml målekolbe. Skylle reagensrørene med 2 x 2.0 ml varmt destillert vann. Filtrer skyllevannet gjennom de samme blåttbåndfiltrene som løsningene, og la det renne ned i målekolbene som inneholder filtratet. Fyll opp målekolbene til 10 ml med destillert ionebyttet vann.

Prøvene analyseres ved atomabsorpsjonsspektrometri ved bølgelengde 2170Å og med acetylen/luft flamme.

Innstilling av instrument og skriver:

Spalteåpning (slit):	4
OF	: 60
FF	: 40
Full skala	: 0.25 A
Respons	: 2
Skriver	: 20 mm/min, 5 mV

5.5 Utregning

Tegn kalibreringskurve og les av konsentrasjonen i prøven i $\mu\text{g Pb/ml}$. Husk å trekke fra $0.5 \mu\text{g/ml}$ som er tilsatt prøvene. Beregn konsentrasjonen i luft:

$$\frac{10 \times c}{v} = \text{konsentrasjonen av Pb i } \mu\text{g/m}^3 \text{ luft}$$

c = konsentrasjonen av Pb i prøven i $\mu\text{g/ml}$

v = volumet av luftprøven i m^3

6 RESULTATER FRA ANALYSE AV BLY PÅ 200 FILTERE FRA LARVIK

200 filtere fra Larvik som tidligere var analysert ved hjelp av røntgenfluorescens (XRF) ble analysert på nytt ved atomabsorpsjonsspektrometri (AAS). I tabell 13 finner en resultatene fra disse analyser.

Over halvparten av filtrene hadde blykonsentrasjoner som lå under den målbare terskel for XRF, og det var grunn til å tro at de øvrige resultater var noe upålitelige (se kapittel 3).

TABELL 13

Analyseresultatene fra AAS og fra XRF.

Referanse- nr.	AAS		XRF	Referanse- nr.	AAS		XRF
	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$		$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
L - 1	0.02	0.5	<0.06	L - 18	0.05	1.3	<0.06
L - 2	0.01	0.3	<0.06	L - 19	0.05	1.3	<0.06
L - 3	0.02	0.5	<0.06	L - 20	0.03	0.8	<0.06
L - 4	0.03	0,8	<0,06	L - 21	0.04	1,0	<0,06
L - 5	0.04	1.0	<0.06	L - 22	0.04	1,0	<0,06
L - 6	0.06	1,5	<0.06	L - 23	0,04	1.0	<0,06
L - 7	0.05	1.3	<0,06	L - 24	0.05	1.3	<0,06
L - 8	0.05	1.3	<0.06	L - 25	0.04	1.0	<0,06
L - 9	0.06	1.5	<0.06	L - 26	0.05	1,3	<0.06
L - 10	0.10	2,5	<0,06	L - 27	0,05	1,3	<0,06
L - 11	0.05	1.3	<0.06	L - 28	0.05	1.3	<0.06
L - 12	0.05	1,3	<0.06	L - 29	0.05	1,3	0.18
L - 13	0.05	1,3	<0.06	L - 30	0.04	1,0	<0.06
L - 14	0.05	1.3	<0.06	L - 31	0.04	1.0	<0,06
L - 15	0.05	1,3	<0.06	L - 32	0.05	1.3	0.15
L - 16	0.04	1,0	<0.06	L - 33	0.05	1.3	<0.06
L - 17	0.01	0.3	<0.06	L - 34	0.08	2.0	0,15
L - 35	0.03	0.8	<0.06	L - 63	0.02	0.5	<0.06
L - 36	0.01	0.3	0.08	L - 64	0.02	0,5	0.11
L - 37	0.03	0.8	<0.06	L - 65	0.03	0.8	<0.06
L - 38	0.01	0.5	0.15	L - 66	0.01	0.3	<0.06
L - 39	0.04	1.0	<0.06	L - 67	0.00	0.0	<0.06
L - 40	0.02	0.5	0.11	L - 68	0.02	0.5	0.16
L - 41	0.01	0.3	<0.06	L - 69	0.07	1.8	<0.06
L - 42	0.00	0.0	0.08	L - 70	0.08	2,0	0.08
L - 43	0.00	0.0	<0.06	L - 71	-	-	-
L - 44	0.00	0.0	0,20	L - 72	0.09	2.3	0.19
L - 45	0.00	0.0	<0.06	L - 73	0.11	2.8	<0,06
L - 46	0.00	0.0	0.15	L - 74	0.11	2.8	0.08
L - 47	0.04	1.0	<0.06	L - 75	0.10	2,5	<0.06
L - 48	0.00	0.0	0.09	L - 76	0.10	2.5	0.21
L - 49	0.01	0.3	<0,06	L - 77	0.12	3,0	<0.06
L - 50	0.04	1,0	0.15	L - 78	0,09	2.3	0.16

Forts.		AAS		XRF	AAS		XRF
Referanse- nr.	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	Referanse- nr.	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
L - 51	0.02	0,5	<0.06	L - 79	0.02	0,5	<0.06
L - 52	0.01	0,3	<0,06	L - 80	0,06	1,5	0,13
L - 53	0,03	0,8	<0,06	L - 81	0,06	1,5	<0,06
L - 54	0.04	1,0	0,13	L - 82	0,04	1,0	0,15
L - 55	0,00	0,0	<0,06	L - 83	0,03	0,8	<0,06
L - 56	0,01	0,3	0,11	L - 84	0,07	1,8	0,09
L - 57	0,04	1,0	<0,06	L - 85	0,00	0,0	<0,06
L - 58	0,03	0,7	0,10	L - 86	0,02	0,5	0,18
L - 59	0,01	0,2	<0,06	L - 87	0,00	0,0	<0,06
L - 60	0,00	0,0	0,11	L - 88	0,01	0,3	0,11
L - 61	0,06	1,5	<0,06	L - 89	0,06	1,5	<0,06
L - 62	0,00	0,0	0,11	L - 90	0,04	1,0	0,08
L - 91	0.07	1.8	<0,06	L - 118	0.04	1.0	0.14
L - 92	0.05	1.3	0.10	L - 119	0.02	0.5	<0.06
L - 93	0.06	1,5	<0.06	L - 120	0.01	0,3	0,06
L - 94	0,06	1,5	0.15	L - 121	0.04	1,0	<0.06
L - 95	0.06	1,5	<0.06	L - 122	0.05	1,3	0.15
L - 96	0.10	2,5	0.15	L - 123	0,06	1.5	<0,06
L - 97	0.07	1,8	<0,06	L - 124	0,08	2,0	0,21
L - 98	0,06	1,5	<0,06	L - 125	0,02	0,5	<0,06
L - 99	0,04	1,0	<0,06	L - 126	0,04	1,0	<0,06
L - 100	0,00	0,0	0,10	L - 127	0,06	1,5	<0,06
L - 101	0,04	1,0	<0,06	L - 128	0,05	1,3	<0,06
L - 102	0,01	0,3	0,11	L - 129	0,03	0,8	<0,06
L - 103	0,02	0,5	<0,06	L - 130	0,03	0,8	<0,06
L - 104	0,03	0,8	0,15	L - 131	0,04	1,0	<0,06
L - 105	0,03	0,8	<0,06	L - 132	0,03	0.8	0,19
L - 106	0,04	1,0	0,13	L - 133	0,02	0,5	<0,06
L - 107	0,12	3,0	<0,06	L - 134	0,01	0,3	0,11
L - 108	0.04.	1.0	0,18	L - 135	0,03	0,8	<0,06
L - 109	0,06	1,5	<0,06	L - 136	0,03	0,8	0,19
L - 110	0,06	1,5	<0,06	L - 137	0,04	1,0	<0,06
L - 111	0,03	0,8	<0,06	L - 138	0,05	1,3	0,08
L - 112	0,03	0,8	0,16	L - 139	0,09	2,3	<0,06
L - 113	0,02	0,5	<0,06	L - 140	0,09	2,3	0,14
L - 114	0,09	2,3	0,14	L - 141	0,04	1,0	<0,06
L - 115	0,04	1,0	<0,06	L - 142 ^I	0.10	2.5	0.30
L - 116	0,03	0,7	0,18	L - 142 ^{II}	0,15	3.8	0,08
L - 117	0.04	1,0	<0.06	L - 143	0,10	2.5	0,19

Forts.

Referanse-Nr.	AAS		XRF	Referanse-Nr.	AAS		XRF
	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$		$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$
L - 144	0,07	1,8	<0,06	L - 172	0,01	0,3	<0,06
L - 145	0,08	2,0	0,19	L - 173	0,09	2,3	0,29
L - 146	0,05	1,3	<0,06	L - 174	0,08	2,0	<0,06
L - 147	0,05	1,3	0,18	L - 175	0,06	1,5	0,11
L - 148	0,07	1,8	<0,06	L - 176	0,04	1,0	<0,06
L - 149	0,02	0,5	0,06	L - 177	0,06	1,5	0,15
L - 150	0,05	1,3	<0,06	L - 178	0,07	1,8	<0,06
L - 151	0,01	0,3	0,18	L - 179	0,04	1,0	0,19
L - 152	0,03	0,8	<0,06	L - 180	0,02	0,5	<0,06
L - 153	0,05	1,3	0,11	L - 181	0,03	0,8	0,25
L - 154	0,03	0,8	<0,06	L - 182	0,03	0,8	<0,06
L - 155	0,03	0,8	<0,06	L - 183	0,03	0,8	<0,06
L - 156	0,05	1,3	<0,06	L - 184	0,02	0,5	<0,06
L - 157	0,08	2,0	0,20	L - 185	0,00	0,0	<0,06
L - 158	0,04	1,0	<0,06	L - 186	0,00	0,0	<0,06
L - 159	0,22	5,5	0,30	L - 187	0,02	0,5	0,11
L - 160	0,07	1,8	<0,06	L - 188	0,02	0,5	<0,06
L - 161	0,07	1,8	0,16	L - 189	0,02	0,5	<0,06
L - 162	0,06	1,5	<0,06	L - 190	0,00	0,0	<0,06
L - 163	0,07	1,7	0,10	L - 191	0,01	0,3	<0,06
L - 164	0,18	4,5	<0,06	L - 192	0,02	0,5	<0,06
L - 165	0,05	1,3	0,18	L - 193	0,02	0,5	<0,06
L - 166	0,03	0,7	<0,06	L - 194	0,02	0,5	<0,06
L - 167	0,04	1,0	0,11	L - 195	0,00	0,0	0,10
L - 168	0,03,	0,8	<0,06	L - 196	0,02	0,5	<0,06
L - 169	0,02	0,5	0,10	L - 197	0,03	0,8	0,11
L - 170	0,03	0,7	<0,06	L - 198	0,09	2,3	<0,06
				L - 199	0,02	0,5	<0,06
L - 171	0,00	0,0	0,18	L - 200	0,05	1,3	<0,06

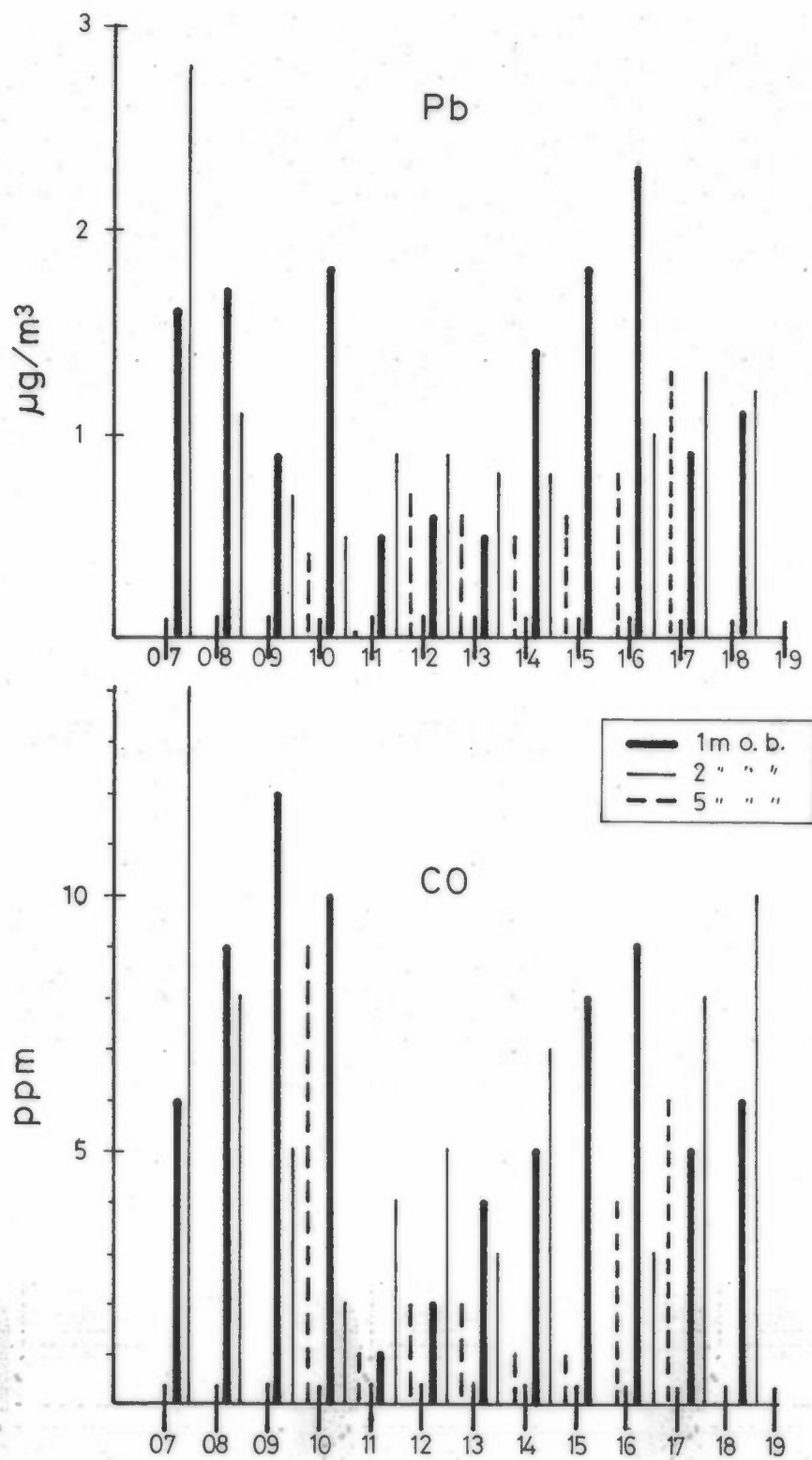
Disse luftprøvene var tatt i to forskjellige kryss langs E18 som går gjennom Larvik, i tiden fra og med 19/4 til og med 22/4 1971. Gaten er sterkt skrånende og retningen nordøst/sydvest. Vindretningen varierte mellom SSW og W og vindstyrken var forholdsvis høy alle dagene. Utluftingen var derfor meget god. De to kryssene hvor målingene ble foretatt er i det følgende kalt Håkonsgate og Olafsgate.

Fra ovenstående resultater ble det regnet ut timesmidler og fordeling av blykonsentrasjoner i høyden over bakken, og disse data er sammenstilt med resultatene fra samtidige målinger av carbonmonoksyd.

Klokken	1 meter		2 meter		5 meter	
	µg Pb/m ³	ppm CO	µg Pb/m ³	ppm CO	µg Pb/m ³	ppm CO
07 - 08	1.6	6	2.8	14	-	-
08 - 09	1.7	9	1.1	8	-	-
09 - 10	0.9	12	0.7	5	0.4	9
10 - 11	1.8	10	0.5	2	0.0	1
11 - 12	0.5	1	0.9	4	0.7	2
12 - 13	0.6	2	0.9	5	0.6	2
13 - 14	0.5	4	0.8	3	0.5	1
14 - 15	1.4	5	0.8	7	0.6	1
15 - 16	1.8	8	-	-	0.8	4
16 - 17	2.3	9	1.0	3	1.3	6
17 - 18	0.9	5	1.3	8	-	-
18 - 19	1.1	6	1.2	10	-	-

Tabell 14: Tabell over timesmidler av Pb- og CO-konsentrasjonene i Larvik fra kl 0700 til kl 1900.

I figur 4 på side 51 er denne tabellen anskueliggjort.



Figur 4 Timesmidler for Pb og CO-konsentrasjonene i Larvik fra kl 0700 til kl 1900 i 1, 2 og 5 m over bakken.

Regresjonsanalyse på timesmidlene finner en i tabell 15.

1 meter	2 meter	5 meter
$(Pb)=0.1152(CO)+0.5191$	$(Pb)=0.1460(CO)+0.1750$	$(Pb)=0.0399(CO)+0.4828$
$r = 0.64$	$r = 0.86$	$r = 0.32$
$n = 12$	$n = 11$	$n = 8$

r = korrelasjonskoeffisient
 n = antall datapar

Tabell 15: Regresjonsanalyse av timesmidlene for målinger av Pb og CO i Larvik.

Det er lite sammenheng mellom målingene av bly og carbonmonoksyd foretatt ved 5 meter. Verdiene er lave både for carbonmonoksyd og for bly, så usikkerheten ved resultatene er stor. I følgende tabeller (16 og 17) finner en fordelingen av forurensningene i de forskjellige nivåer over bakken. I tabell 16 er samtlige målinger fra Larvik tatt med. I tabell 17 har vi beregnet midlet av målingene i de to forskjellige kryss, Håkonsgate og Olafsgate. Fordelingen i høyden av bly og carbonmonoksydkonsentrasjonene er forskjellig ved de to målepunktene (se figur 5). Ved Håkonsgate er konsentrasjonen størst ved 1 meters nivå, det vil si nærmest kilden, og synker så med stigende høyde. Målingene ved Olafsgate viser høyeste, eller like høye konsentrasjoner ved 2 meters som ved 1 meters nivå. Ved Håkonsgate er luftprøvene tatt i nærheten av trafikken oppover bakke, mens en ved Olafsgate har foretatt målinger nær trafikken nedover.

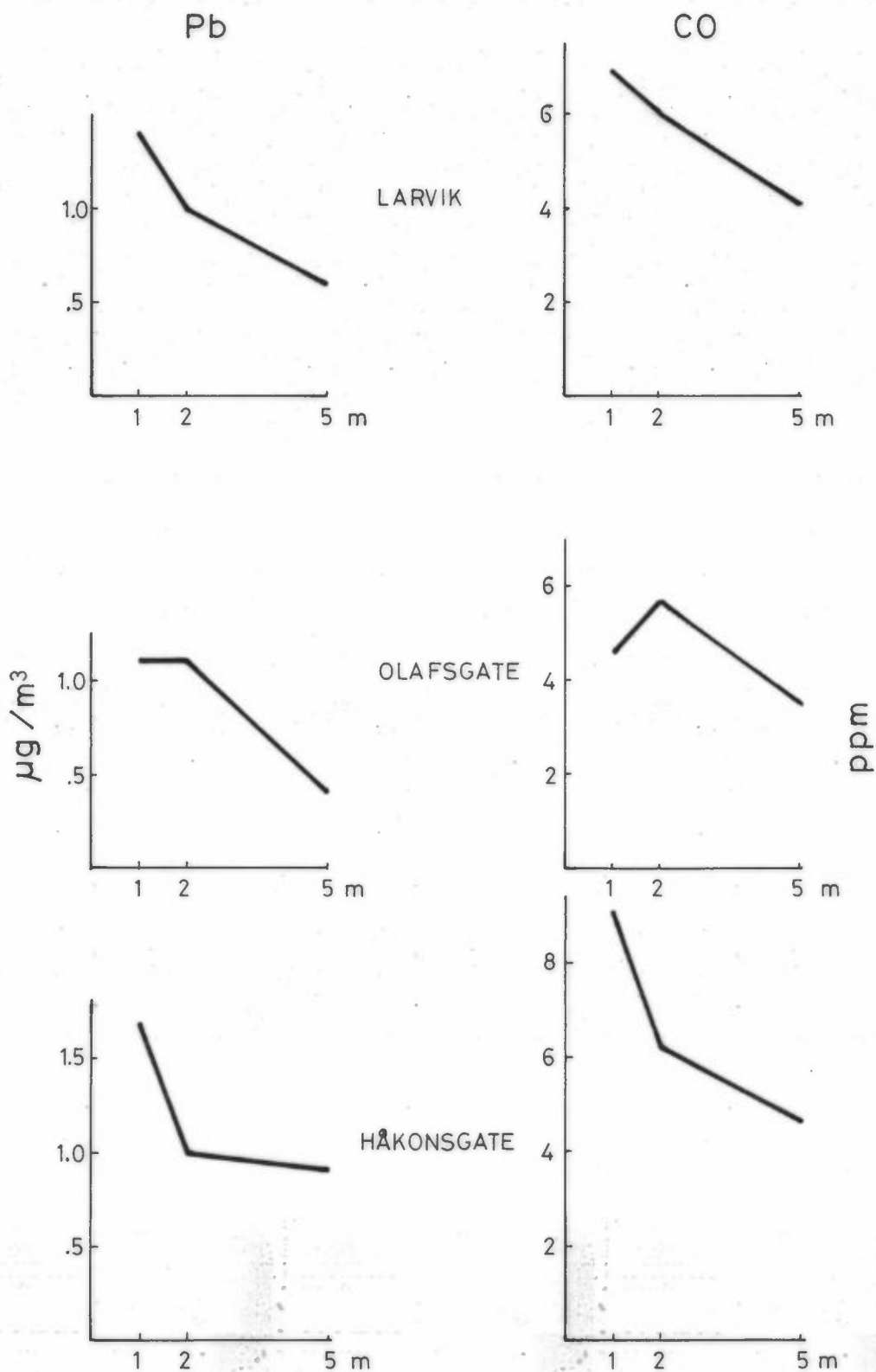
Fordelingen av forurensningene i de forskjellige nivåer er avhengig av både vindstyrke og -retning over tak (13). Det er grunn til å tro at vinden kan forårsake virvler i gateluften og at en derfor kan få en noe uventet fordeling av forurensningene.

Høyde over bakken	Pb			CO \bar{X} (ppm)	$CO/Pb = \frac{(CO) \cdot 1.145 \cdot 1000}{(Pb)}$
	\bar{X} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	S^2	S		
1 meter	1.4	0.52	0.72	6.9	$5.7 \cdot 10^3$
2 meter	1.0	0.63	0.80	6.0	$6.9 \cdot 10^3$
5 meter	0.6	0.63	0.79	4.1	$7.6 \cdot 10^3$

Tabell 16: Middelerverdi \bar{X} for Pb, varians S^2 og standardavvik S i 1 meter, 2 meter og 5 meter høyde over bakken samt middelerverdien for CO. I siste rubrikk finner en vektforholdet mellom CO- og Pb-konsentrasjonene.

Målepunkt	Høyde over bakken	Pb				CO
		\bar{X} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	S^2	S	n (antall)	\bar{X} (ppm)
Olafsgate	1 meter	1.1	0.44	0.67	30	4.6
	2 meter	1.1	1.2	1.1	36	5.7
	5 meter	0.4	0.17	0.42	30	3.5
Håkonsgate	1 meter	1.7	0.43	0.65	34	9.1
	2 meter	1.0	0.21	0.46	45	6.2
	5 meter	0.9	0.12	0.34	16	4.6

Tabell 17: Middelerverdier \bar{X} for Pb, varians S^2 og standardavvik S i 1 meter, 2 meter og 5 meter høyde over bakken, samt middelerverdier for CO.



Figur 5 Fordeling av Pb og CO i 1, 2 og 5 m over bakken i Larvik

Sted	Høyde over bakken	Regresjonslinje	Korrelasjonskoeffisient	Antall
Olafsgate	1 meter	$(Pb)=0.14(CO)+0.41$	0.61	28
	2 meter	$(Pb)=0.15(CO)+0.18$	0.65	34
	5 meter	$(Pb)=0.07(CO)+0.12$	0.65	28
Håkonsgate	1 meter	$(Pb)=0.08(CO)+0.95$	0.31	34
	2 meter	$(Pb)=0.01(CO)+0.91$	0.05	45
	5 meter	$(Pb)=0.11(CO)+0.34$	0.68	17

Tabell 18: Regresjonsanalyse av dataene for Pb og CO fra Olafsgate og Håkonsgate

Som en ser av tabell 18 er det lite sammenheng mellom resultatene fra blyanalysene og carbonmonoksydmålingene i Håkonsgate for 1 meter og 2 meter. På grunn av sterk vind og skiftende vindretning, var ikke forholdene ideelle for prøvetaking, og verdiene er så lave at de hele tiden ligger meget nær terskelen for målingene, både for bly og for carbonmonoksyd.

Disse resultatene av blybestemmelsen tyder på at gjennomsnittskonsentrasjonene av bly i luften i Larvik er lavere enn resultatene fra de røntgenspektrografiske analyser viste. Dessuten viser de lavere konsentrasjoner ved 5 meters høyde enn ved 1 meter og 2 meter. Ved resultatene fra XRF var ikke dette tilfelle.

Resultatene fra denne analysen tyder på at vi kan oppnå langt bedre resultater ved atomabsorbsjonsspektrometri enn ved røntgenfluorescensspektrometri ved lave konsentrasjoner av bly. Ved høye konsentrasjoner er det likegyldig hvilken metode som brukes.

Analysene er utført av Rolf Dreiem.

LITTERATURLISTE

- (1) Danielson, L.: Blynivåer i och omkring oss. Bly i bensin och avgas. Konflikt hälsa - teknik. P.A. Norstedt & Söners forlag, Stockholm 1967.
- (2) Mueller, P.K.: Concentration of fine particles and Helwig, H.L. lead in car exhaust. Alcocer, A.E. ASTM Special Tech. Publ. 352, Gong, W.K. 60 - 73 (1964). Jones, E.E.
- (3) Robinson, E.: Particle size distribution of urban Ludwig, F.L. aerosols. Journal of Air Poll. Contr. Ass. 1967, 17, 664 - 669.
- (4) Nozaki, K.: Methods for studies on inhaled particles in human respiratory system and retention of lead fume. Ind. Health, 1966, 4, 118 - 128.
- (5) Tentative Method of Test for Lead in the Atmosphere. ASTM Designation: D2681 - 68T.
- (6) Laveskog, A.: Intern rapport. Organolead compounds in auto exhausts and street air. Alkyllead compounds. Tetramethyl lead and tetraethyl lead. Institute of Analytical Chemistry, University of Stockholm. AB-Atomenergi TPM-BIL-64, January 1971.
- (7) Katz, M.: Measurement of Air Pollution. WHO, Geneva 1964, side 24.
- (8) Millipore Catalogue MC/1, USA 1970, January, side IA030.
- (9) Leroux, J.: Flexibility of X-ray Emission Spechography as Adopted to Microanalysis of Air Pollution. Journal of the Air Poll. Aontr. Ass. 1970, June, 20, 6, 402-404.
- (10) Omang, S.H.: Blykonsentrasjonen i luft i Oslo's gater. Noen enkeltmålinger utført de siste uker. Sentralinstituttet for Industriell forskning, Avd 51, Oppdrag 511-179. Oppdragsgiver: Norsk Rikskringkasting v/programsekretær Per Torbo.

- (11) Pierce, J.O.:
Meyer, J.H. Technical Note.
Sampling and analysis considerations
in evaluating levels of atmospheres
lead.
Atmospheric Environment.
Pergamon Press 1971, 5, 811 - 813.
- (12) Analytical Methods for Atomic
Absorbtion Spectrophotometry.
PERKIN - ELMER
- (13) Georgii, H.W.:
Ermittlung der CO-Immissions-
konzentrationen unter Berücksichtigung
meteorologischer Einflussgrößen.
Staub Reinhalt. Luft.
1972 (32) Feb. 2. 70 - 74.