

NILU
Teknisk notat nr 72/74
Referanse: 0-2-2.73
Dato: mars

NOTAT ANGÅENDE INTERKALIBRERING
AV STØVANALYSER
MELLOM IVL OG NILU

av

K E Thrane

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 115, 2007 KJELLER
NORGE

NOTAT ANGÅENDE INTERKALIBRERING AV STØVANALYSER MELLOM
IVL OG NILU

25 eksponerte Acropore-filtre fra high volume sampler ble delt i to nøyaktig like deler ved IVL, Gøteborg. Den ene halvdel ble analysert ved IVL, og den andre ble sendt NILU for analyse. Det var for det meste døgnprøver og luftmengden var ca 3 000 m³. Blindprøve ble ikke sendt med. Filtrene ble tilsatt 150 ml ionebyttet, destillert vann og rystet i rystemaskin en halv time.

Vannuttrekket ble analysert på følgende åtte elementer :

sterk syre, H⁺
sulfat, SO₄⁻⁻
klorid, Cl⁻
nitrat, NO₃⁻
ammonium, NH₄⁺
aluminium, Al³⁺
jern, Fe³⁺
natrium, Na⁺

Det var nødvendig å fortynne en del av prøvene for analyse av sulfat, nitrat, klorid og ammonium. 20 ml av prøven ble tilsatt 1:1 HNO₃ som konserveringsmiddel for aluminium og jern.

Det ble målt pH på vannuttrekket.

Sterk syre

50 ml av vannuttrekket ble titrert coulometrisk etter tilsetning av KBr og H₂SO₄. Resultatene er her sammenstilt med resultatene fra pH-målingene.

Tabell 1.

Resultater av pH-målinger og titrering av sterk syre på vannuttrekk fra filtrene.

Prøve nr.	H ⁺ (µekv.)	pH
1	2,4	4.8
2	2,0	4.85
3	6,5	-
4	3,9	-
5	2,3	4.85
6	-1,1	5.45
7	-0,3	5.5
8	-0,75	5.5
9	0	5.2
10	1,5	4.8
11	41,1	3.85
12	-3,3	5.8
13	-4,1	5.8
14	-9,0	5.9
15	-0,5	5.6
16	-1,5	5.75
17	-7,2	6.1
18	-0,9	5.7
19	4,5	4.8
20	-2,1	5.7
21	-1,7	5.55
22	7,2	4.65
23	6,3	4.65
24	-1,7	5.6
25	-4,2	5.9

Alle prøvene er nær nøytrale og derfor i et område hvor bestemmelsen av sterk syre er noe usikker.

Prøve nr. 11 er den eneste hvor en kan si å ha en lav pH, og her har vi overensstemmelse mellom resultatene fra de

to laboratoriene, se tabell 2.

I figur 1 er sammenhengen mellom resultatene anskueliggjort.

Sulfat

Det er meget god overenstemmelse mellom resultatene fra de to laboratoriene når en tar i betraktning at fordeling av støv på filter ikke er jevn over hele filterflaten. For bestemmelse av sulfat ble prøvene analysert ved Thorin-metoden. Ved IVL ble prøvene titrert, og ved NILU ble prøvene fortynnet ti ganger og analysert ved automatisk analysator.

I tabell 2 finner en resultatene av analysen. Disse er plottet inn i figur 2 sammen med regresjonslinjen ($y = 0,91x + 0,24$). Korrelasjonskoeffisienten er 0.993.

Klorid

Det er en del spredning mellom analyseresultatene for klorid. Korrelasjonskoeffisienten er 0.97.

Ved NILU ble prøvene analysert automatisk. Prøven tilsettes $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ og Cl^- reagerer med Hg^{++} .

Løsningen tilsettes $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$, og det treverdige jernionet reagerer med rodanid under dannelse av jernrodanid som er farget. Se figur 3 for sammenligning av analyseresultatene.

Nitrat

Det er en del spredning ved resultatene for nitrat, men ikke systematisk avvik, se figur 4.

Ved NILU analyseres nitrat automatisk. Nitrat reduseres til nitritt som diazoteres med sulfanilamid og kobles med N-(1-naphtyl)-etylendiamin, under dannelse av et fargestoff.

Ammonium

For bestemmelse av ammonium er det brukt to forskjellige analysemetoder. Ved IVL har en brukt en ioneselektiv elektrode som er interferensfri bortsett fra primære aminer, mens en ved NILU har brukt en manuell spektrofotometrisk analysemetode, indofenolmetoden. Denne metoden er pH-avhengig og jern interfererer når konsentrasjonen er over 2 µg/ml. Prøvene inneholdt dog ikke så høy konsentrasjoner av jern. Korrelasjonskoeffisienten er her bare 0.95, se figur 5.

En del av prøvene ble analysert om igjen ved NILU etter at resultatene fra IVL var blitt kjent. Resultatene var denne gang mer i overensstemmelse med resultatene fra IVL.

Aluminium

For bestemmelse av aluminium er det også brukt to forskjellige metoder. Ved IVL er analysen utført ved hjelp av en spektrofotometrisk bestemmelse. Ved NILU er prøvene analysert ved flammeløs atomabsorpsjon. Resultatene er lite sammenlignbare. Det er nødvendig med en videre utveksling av prøver for å få en klarhet i de problemene vi her har. For resultatene se figur 6 og tabell 2.

Jern

Jern er analysert ved hjelp av atomabsorpsjonsspektrometri ved begge laboratorier. I 6 av prøvene var jernkonsentrasjonen så lav at vi ved NILU brukte flammeløs atomabsorpsjon (< 50 µg/l).

Det er en del spredning i resultatene og en videre undersøkelse kan bli nødvendig også for jern, se figur 7.

Natrium

For natriumanalysene er det god sammenheng mellom resultatene. Spredningen er ikke stort større enn en kan vente når filterprøver deles og analyseres hver for seg, se figur 8.

Analysene er utført ved hjelp av flammeemisjonsspektrometri ved begge laboratorier.

Resultatene fra IVL er høyere enn resultatene fra NILU.

Korrelasjonsanalysene som er gjort i forbindelse med denne undersøkelsen, er usikre fordi vår regnemaskin er defekt. Det var en del regnefeil i resultatene, som ble oppdaget når resultatene ble sammenlignet.

Vi har ikke fått oppgitt hvilke datoer de respektive prøvenummer er fra, så det er usikkert om en har funnet tilbake til riktig prøve under retting av feil.

Det ble ikke oppgitt hvor prøvene var tatt. Forholdet $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ er nær 2 for prøver hvor en har forholdsvis høye konsentrasjoner av klorid og natrium.

Prøve nr		$\mu\text{mol H}^+$		$\mu\text{mol NH}_4^+$		$\mu\text{mol Na}^+$		$\mu\text{mol Fe}^{3+}$	
		IVL	NILU	IVL	NILU	IVL	NILU	IVL	NILU
23	29/8 - 30/8	13,6	6,3	135	131,5	90	61	1,34	0,89
24	30/8 - 31/8	2,4	-1,7	11,4	12,5	209	174	0,13	0,51
25	31/8 - 03/9	2,0	-4,2	18	18,5	881	703	0,30	0,54
12	03/9 - 04/9	0,2	-3,3	2,7	4,3	277	269	0,13	0,08
13	05/9 - 06/9	1,8	-4,1	25,5	18,3	300	230	0,43	0,54
14	07/9 - 10/9	2,0	-9,0	69	69,1	783	577	0,83	1,15
15	10/9 - 11/9	1,3	-0,5	6,3	4,0	108	61	0,13	0,11
16	11/9 - 12/9	0,9	-1,5	5,7	4,2	140	95	<0,13	0,11
17	12/9 - 13/9	-0,7	-7,2	5,6	5,4	29	26	<0,13	0,25
18	13/9 - 14/9	1,8	-0,9	28,5	14,2	199	143	0,16	0,32
19	14/9 - 17/9	17,6	4,5	285	253	157	126	1,56	2,20
20	17/9 - 18/9	-0,4	-2,1	31,5	22,5	22	13	0,13	0,13
21	18/9 - 19/9	0,2	-1,7	36,0	33,3	26	22	<0,13	0,24
22	19/9 - 20/9	13,2	7,2	165,0	186,5	35	26	1,72	2,07
1	20/9 - 21/9	6,5	2,4	100,5	117,4	120	95	0,67	0,59
22	21/9 - 24/9	11,2	2,0	145,5	166,5	118	82	0,75	0,35
3	24/9 - 25/9	12,1	6,5	46,5	60,8	10	8	0,27	0,18
4	25/9 - 27/9	9,3	3,9	162,0	110,0	29	22	0,81	0,59
5	27/9 - 28/9	5,8	2,3	103,5	113,2	57	35	0,54	0,54
6	28/9 - 01/10	3,3	-1,1	33,0	46,6	352	273	0,27	0,24
7	01/10 - 02/10	0,2	-0,3	9,8	8,9	170	109	0,13	0,06
8	02/10 - 03/10	1,5	-0,8	8,4	7,8	159	104	0,16	0,11
9	03/10 - 04/10	2,6	0	30,0	16,7	25	22	0,51	0,24
10	04/10 - 05/10	6,4	1,5	96,0	114,1	26	13	0,62	0,43
11	05/10 - 08/10	44,7	41,1	195,0	113,2	33	35	1,83	2,23

Prøve nr		$\mu\text{mol Al}^{3+}$		$\mu\text{mol SO}_4^{2-}$		mol Cl^-		mol NO_3^-	
		IVL	NILU	IVL	NILU	IVL	NILU	IVL	NILU
23	29/8 - 30/8	3,40	3,19	100,1	89,6	89,6	56,4	81,8	64,5
24	30/8 - 31/8	0,04	0,70	34,2	30,2	205,5	220	9,4	12,9
25	31/8 - 03/9	0,70	2,36	97,2	95,8	828,0	953,4	53,0	46,8
12	03/9 - 04/9	0,22	0,42	23,3	26,0	373,0	324,3	13,5	14,5
13	05/9 - 06/9	0,93	3,33	62,7	56,2	117,3	276,4	20,4	19,4
14	07/9 - 10/9	1,69	4,86	139,7	117,7	828,0	657,2	60,8	48,4
15	10/9 - 11/9	0,33	0,42	15,2	7,3	122,4	107,2	5,4	8,1
16	11/9 - 12/9	0,22	0,97	15,9	11,5	151,5	155,1	5,7	8,1
17	12/9 - 13/9	0,31	0,97	8,2	7,3	30,0	25,4	3,8	6,5
18	13/9 - 14/9	0,76	2,92	39,2	39,6	216,0	183,5	34,8	30,6
19	14/9 - 17/9	7,77	7,63	255,0	225	42,3	22,6	24,0	35,5
20	17/9 - 18/9	0,22	0,56	19,1	18,7	13,5	8,4	3,0	8,1
21	18/9 - 19/9	0,43	4,44	35,1	26,0	13,5	8,4	8,4	11,3
22	19/9 - 20/9	5,07	15,26	116,7	110,4	26,1	14,1	50,3	50,0
1	20/9 - 21/9	2,02	4,05	82,5	86,5	112,4	95,9	49,5	51,6
2	21/9 - 24/9	3,04	5,41	119,3	110,4	60,9	42,3	81,8	72,6
3	24/9 - 25/9	1,09	5,23	38,0	37,4	7,6	2,8	1,0	1,6
4	26/9 - 27/9	1,18	2,22	76,4	72,9	11,8	2,8	4,1	5,2
5	27/9 - 28/9	2,38	2,36	69,2	65,6	74,4	53,6	13,5	21,0
6	28/9 - 01/10	0,87	1,81	71,3	72,9	304,5	338,5	41,7	41,9
7	01/10 - 02/10	0,04	0,27	23,0	28,1	175,5	177,6	10,1	12,9
8	02/10 - 03/10	0,51	0,83	22,4	24,0	181,5	166,4	9,0	12,9
9	03/10 - 04/10	1,18	2,22	24,6	26,0	16,8	22,6	34,9	35,5
10	04/10 - 05/10	2,67	4,99	40,5	42,7	8,4	5,6	52,5	54,8
11	05/10 - 08/10	8,04	13,18	168	169	16,8	5,6	15,0	17,7

Tabell 2

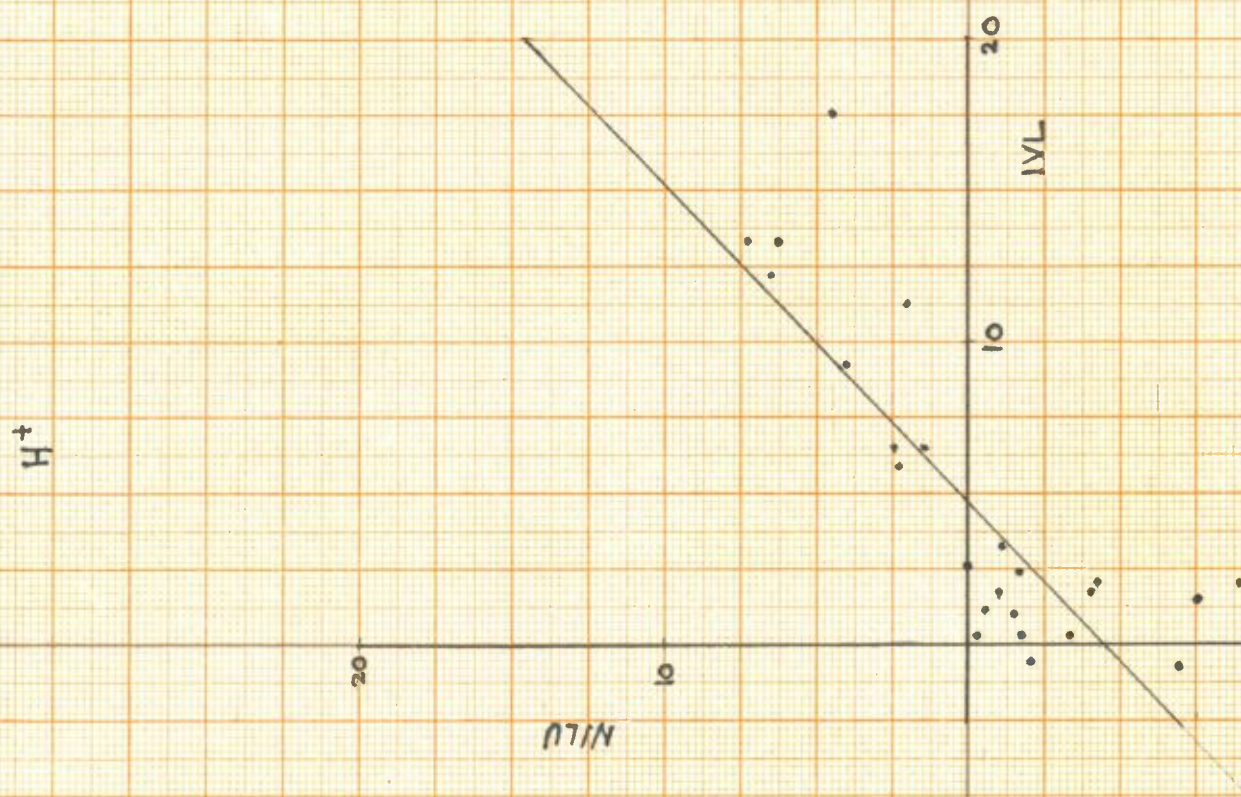


Fig. 1

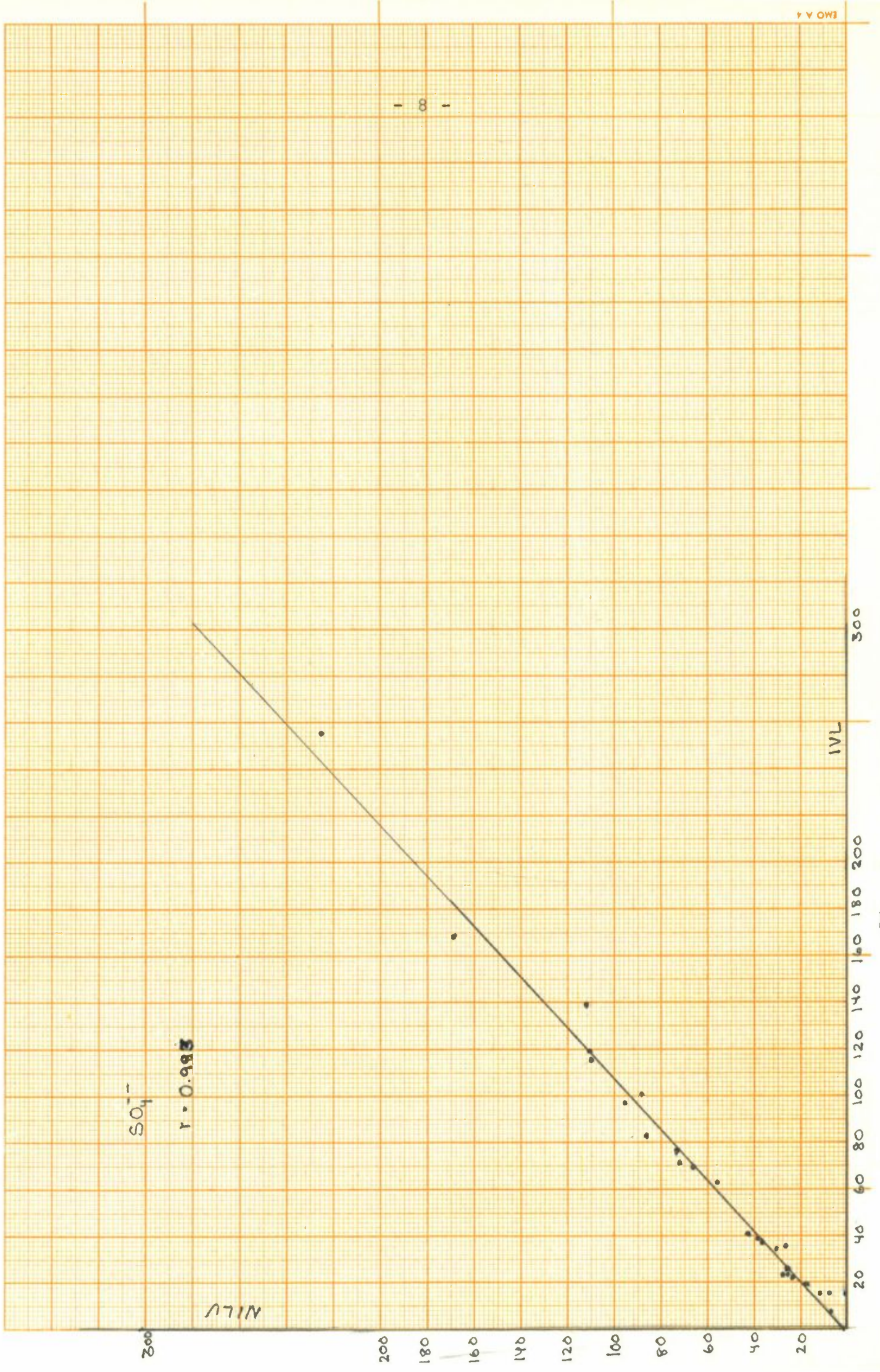


Fig 2

191

Cl⁻

r = 0.968

0.71N

IVL

500

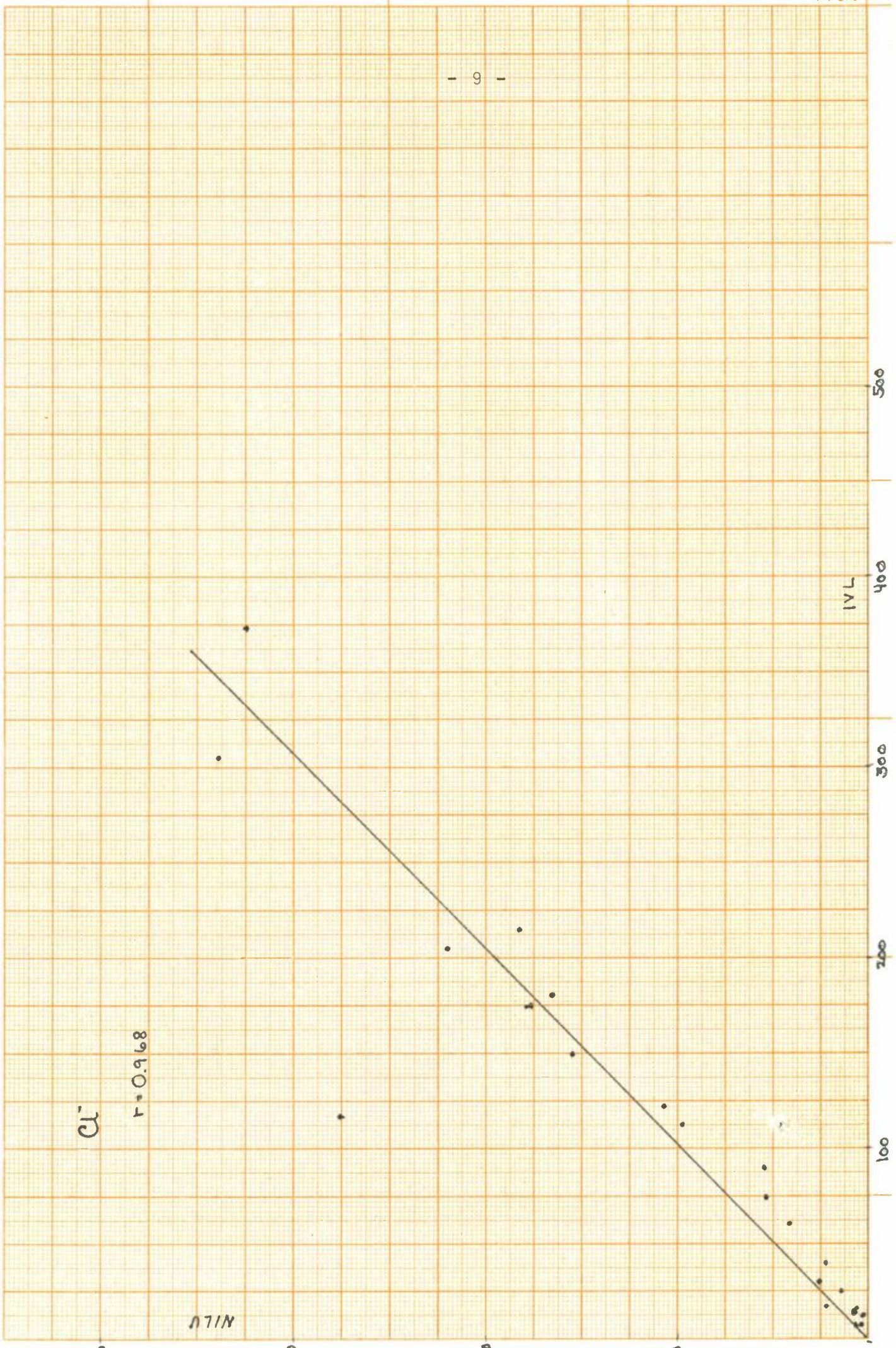
400

300

200

100

Fig 3



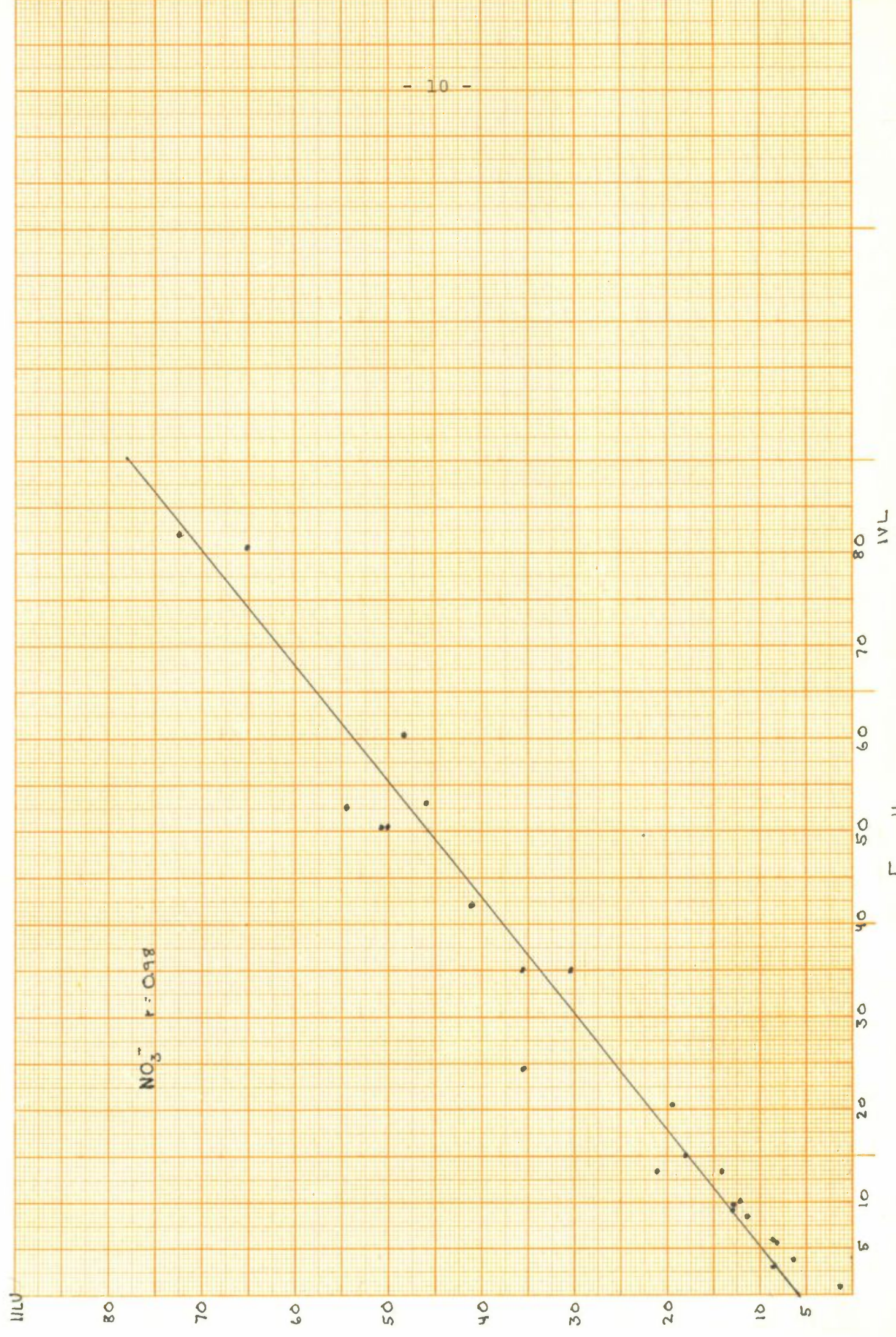
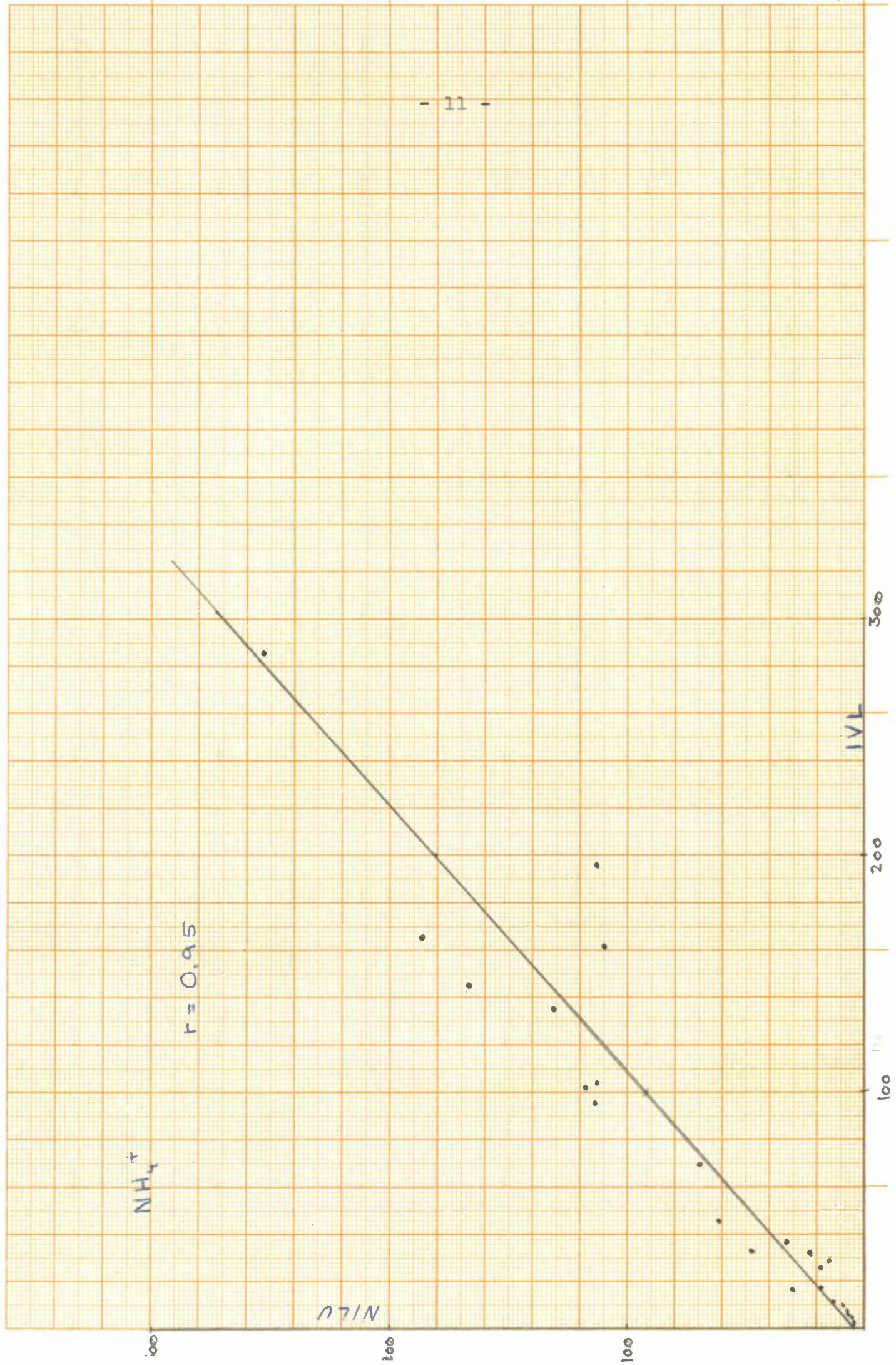


Fig. 4



13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1

- 12 -

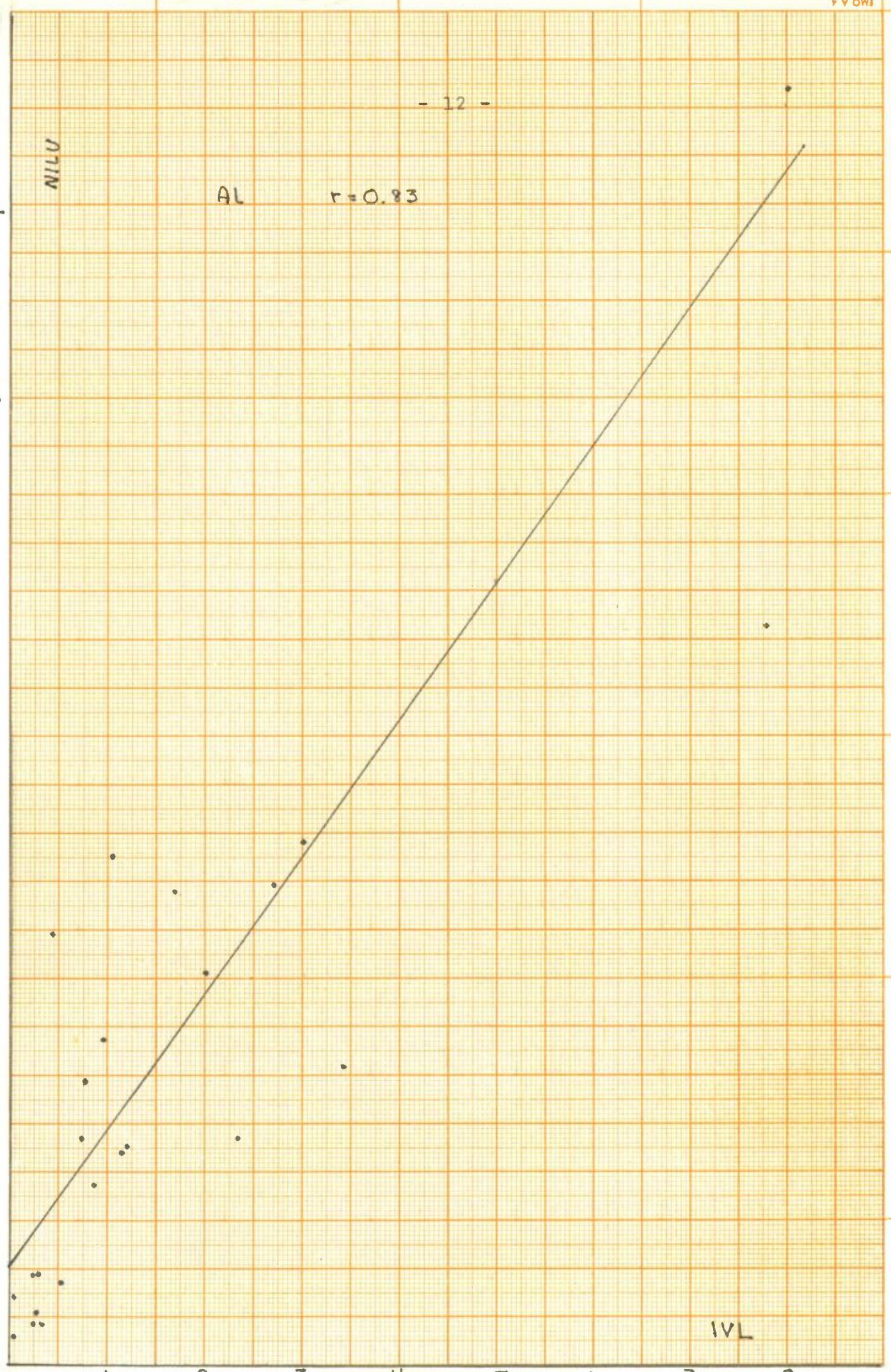
NIUU

AL

$r = 0.83$

IVL

1 2 3 4 5 6 7 8



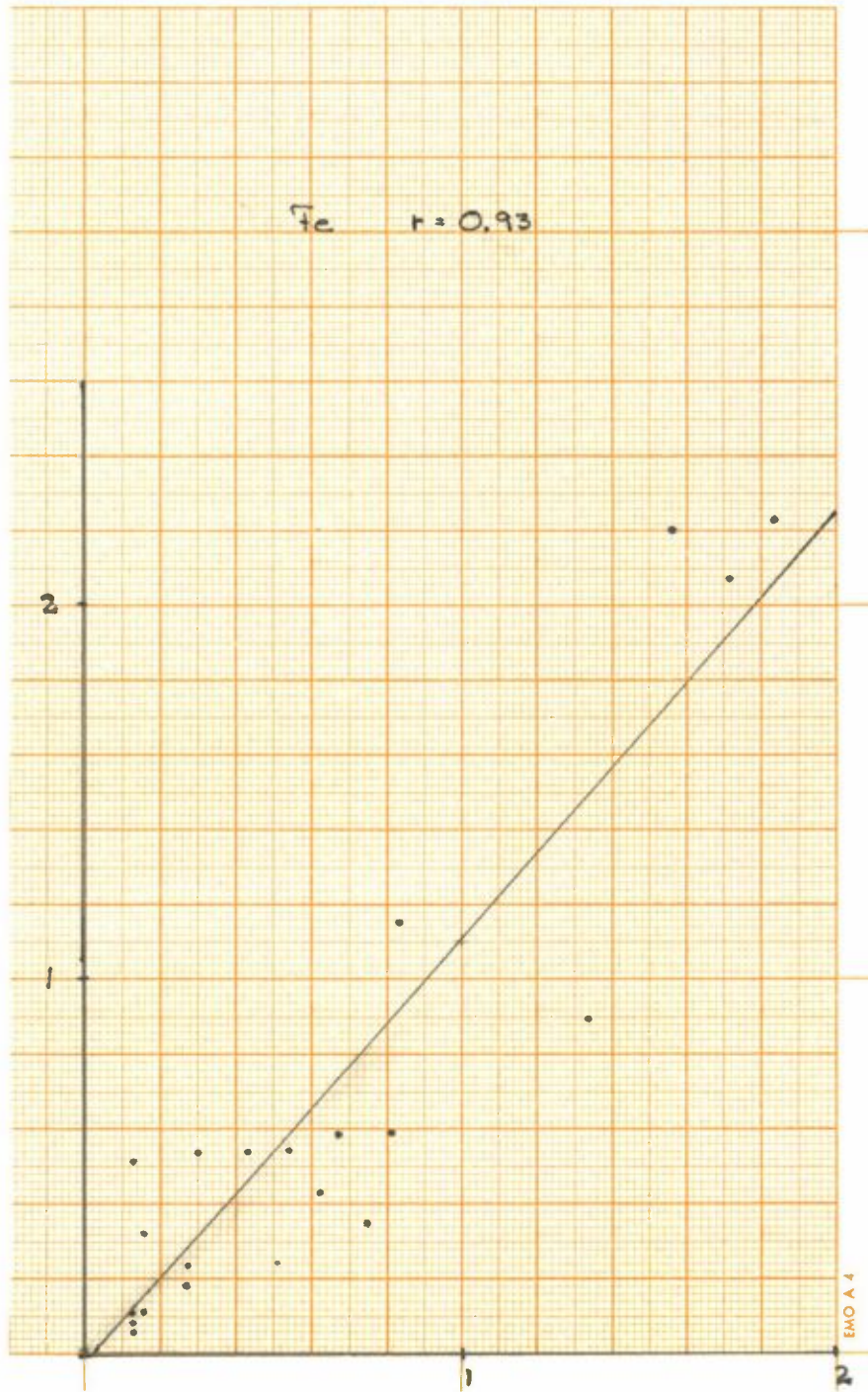


Fig. 7

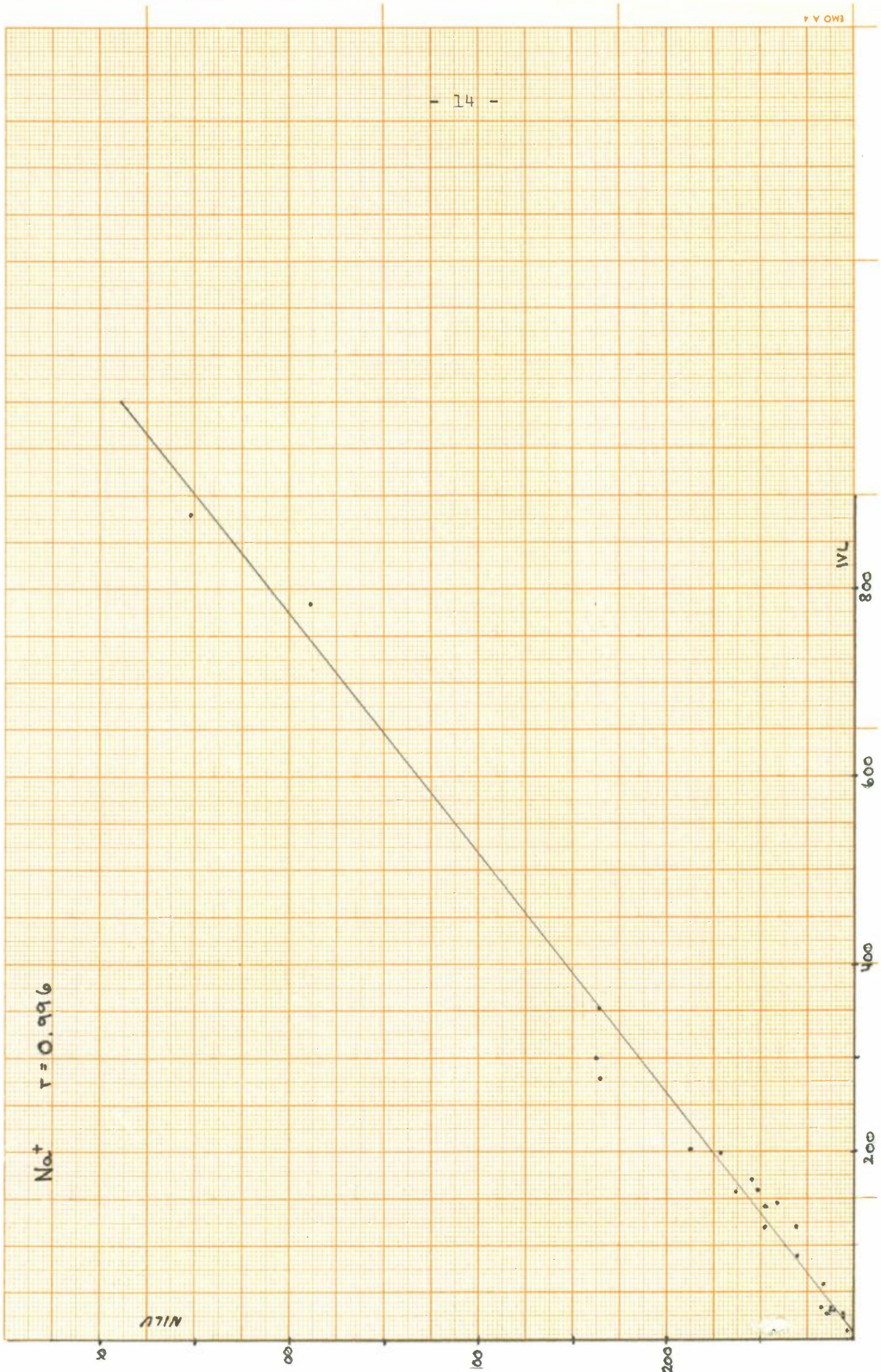


Fig. 8

På grunn av dårlig overensstemmelse i resultatene fra analysene av sterk syre ble det foretatt en ny sammenligning.

Prøvene var denne gang fra NILU og besto av både nedbørprøver og filterekstrakt. Det var i alt 17 prøver. I tillegg til sterk-syre-analysen ble det også målt pH. Resultater i tabell 3.

Prøver merket med dato og nummerert fra 1 til 10 er vannuttrekk fra high volume filtere. Halve Acropore er rystet i 150 ml destillert, ionebyttet vann. Vannuttrekket er filtrert gjennom et hvittbåndsfiler Schleicher & Schüll 589².

4 "gamle" vannuttrekk som har vært oppbevart på K-lab en tid ble tatt med. Disse prøvene er merket K-lab og nummerert fra 1 til 4. Hele Acropore filtere var rystet i 200 ml destillert, ionebyttet vann og vannuttrekket var filtrert som ovenfor. De tre siste prøvene er nedbørprøver.

I figur 9 er resultatene fra sterk syre og pH sammenstilt for begge laboratoriene. Den teoretiske kurven for pH og sterk syre er også tegnet inn.

		IVL		NILU		
		pH	µekv/l	pH	µekv/l	
1	30/11- 1/12	4.78	43	4.70	18	
2	6/12- 7/12	4.57	50	4.60	29	
3	10/12-11/12	4.57	30	4.75	24	
4	12/12-13/12	5.17	14	5.15	0	
5	18/12-19/12	5.17	21	5.30	4	
6	20/12 kl 9-14	4.41	43	4.55	-	
7	20/12 kl 14-20	4.60	45	4.60	-	
8	21/12 kl 14-20	4.52	55	4.45	-	
9	21/12-22/12	3.57	311	3.60	-	
10	22/12 kl 9-14	3.91	148	3.90	-	
						Resultater første gang prøvene var analysert
1	K-lab	4.80	37	4.75	17	(22)
2	"	4.65	31	4.80	15	(11)
3	"	5.00	27	5.10	1	(5)
4	"	5.10	24	5.05	5	(8)
1	Nedbør	4.19	77	4.20	74	
2	"	4.42	47	4.40	45	
3	"	4.55	50	4.55	31	

Tabell 3.

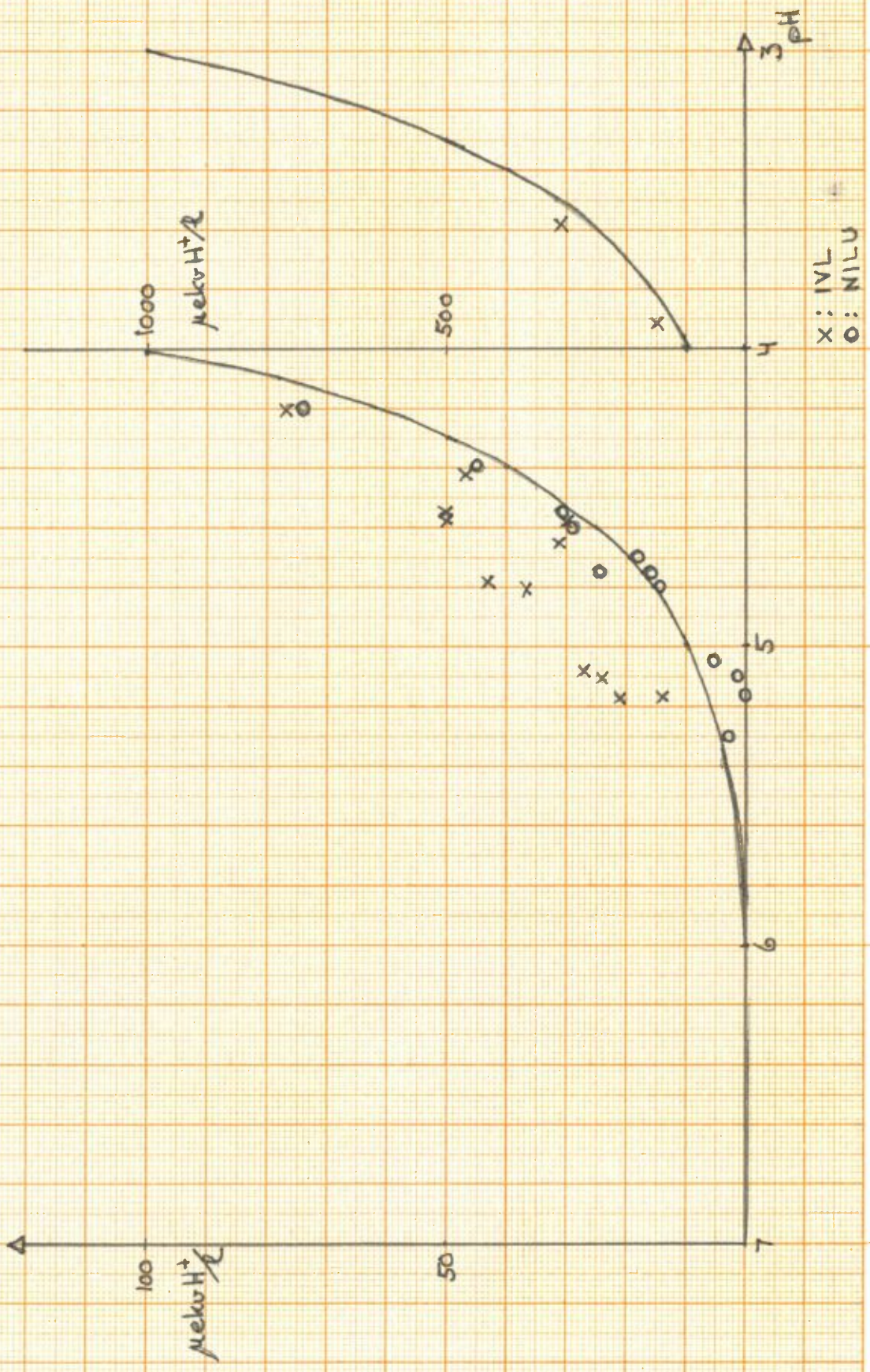


Fig 9