

Arbeidsforskningsinstituttene

Arbeidsfysiologisk institutt - Arbeidspsykologisk institutt - Muskelfysiologisk institutt
Yrkeshygienisk institutt

Kontoradresse: Gydas vei 8, tlf. 02/46 68 50
Postadresse: P.b. 8149 Dep Oslo 1

Tittel: Direkte analyse av kvarts på filter.
1. Infrarød spektroskopi

Forfatter(e): Rønnaug Bruun, Erik Bye og Sissel Olaisen

Prosjektansvarlig: Erik Bye

Prosjektmedarbeidere:

Utgiver (institutt): Yrkeshygienisk institutt

Dato:

Antall sider:

ISSN:

20.9.85

34

0800-3777

Serie:

HD 914/85

Sammendrag:

Rapporten beskriver en metode for direkte analyse av kvarts på støvfiltre ved hjelp av infrarød spektroskopi. Hensikten med prosjektet var å finne ett filter som også kunne benyttes for tilsvarende analyse med røtgendiffraksjon.

Forskjellige filtre er utprøvd, og spesielt to typer PVC-filtre er egnet til denne analyseteknikken. Analysemetoden krever bruk av sykron (foravskiller) ved prøvetaking, for å samle respirabelt støv på filteret. Ved små støvmengder bør støvbelagt areal på filteret begrenses, f.eks. med en skjerm plassert under filteret ved prøvetaking. Dette gir en analyseteknikk tilpasset kalibreringsutstyr og direkte analyse av kvarts med røtgendiffraksjon.

Sammenlignet med IR-analyse ved hjelp av KBr-teknikk er presisjon og følsomhet dårligere ved direkte analyse på filter. Metoden medfører imidlertid enklere prøvepreparering, noe som gir en raskere analyse og færre muligheter for analysefeil.

Stikkord:

Key words:

Infrarød spektroskopi, kvarts,
støvfiltre, direkte analyse.

Infrared spectroscopy, quartz,
dust filters, direct analysis.

DIREKTE ANALYSE AV KVARTS PÅ FILTER

1. INFRARØD SPEKTROSKOPI

av

Rønnaug Bruun, Erik Bye og Sissel Olaisen

HD 914/85

Yrkeshygienisk institutt

1985

FORORD

Våren 1982 ble prosjektet "Direkte analyse av kvarts på filter" satt igang ved Teknisk avdeling, Yrkeshygienisk institutt. Prosjektet inngår som et ledd i instituttets metodeutvikling av støvanalyser. Den foreliggende rapport beskriver analyse ved hjelp av infrarød spektroskopi. Prosjektet vil bli videreført med direkte analyse ved hjelp av røntgendiffraksjon.

Vi takker de firmaer som har bidratt med ulike filtertyper og annen informasjon.

Oslo, 20. september 1985

Rønnaug Bruun

Erik Bye

Sissel Olaisen

INNHOLOSFORTEGNELSE

	Side
SAMMENDRAG	4
SUMMARY	4
1. INNLEDNING	5
2. ANALYSE MED KBR-TEKNIKK	6
3. DIREKTE ANALYSE PÅ FILTER	8
3.1 Generelt	8
3.2 Faktorer av betydning ved valg av metode	8
4. MATERIALER OG METODER	10
5. RESULTATER	12
5.1 Filtertyper	12
5.2 Valg av blindfilter	19
5.3 Foreløpig oppsummering	19
5.4 Kalibrering	20
5.5 Presisjon	23
5.5.1 Luftprøver	23
5.5.1 Rotasjon av prøve	25
5.5.3 Parallellprøver	25
5.6 Deteksjonsgrenser	28
6. KONKLUSJON	29
LITTERATURLISTE	30
APPENDIKS 1: Utskrift av BASIC-program for beregning av kvartsinnhold (NORD 100)	32

SAMMENDRAG

Rapporten beskriver en metode for direkte analyse av kvarts på støvfiltre ved hjelp av infrarød spektroskopi. Hensikten med prosjektet var å finne ett filter som også kunne benyttes for tilsvarende analyse med røntgendiffraksjon.

Forskjellige filtertyper er utprøvd, og spesielt to typer PVC-filtre er egnet til denne analyseteknikken. Metoden krever bruk av syklon (foravskiller) ved prøvetaking for å samle respirabelt støv på filteret. Ved små støvmengder bør støvbelagt areal på filteret avgrenses, f.eks med en skjerm plassert under filteret ved prøvetaking. Dette gir en analyseteknikk tilpasset kalibreringsutstyr og direkte analyse av kvarts med røntgendiffraksjon.

Sammenliknet med IR-analyse ved hjelp av KBr-teknikk er presisjon og følsomhet dårligere ved direkte analyse på filter. Metoden medfører imidlertid enklere prøvepreparering, noe som gir en raskere analyse og færre muligheter for analysefeil.

SUMMARY

A method for direct analysis of quartz on membrane filters by infrared spectroscopy is described. The main purpose have been to find one filter to be used for similar analysis with X-ray diffraction.

Several filter types have been evaluated and two types of PVC filters have been found suitable. A cyclone should be used during sampling to obtain respirable dust on the filter. A screen situated below the filter during the dust sampling may be used to reduce the sample area, for small dust samples. The described technique is adjusted to equipment for calibration and direct analysis of quartz with X-ray diffraction.

The precision of the present method is inferior to the infrared spectroscopic KBr-technique and the detection limit somewhat higher. However, direct on filter analysis is faster and less subjected to analytical errors than the other method, largely due to a more simple laboratory procedure.

1. INNLEDNING

Av de analysemetoder som er i bruk for kvantitativ analyse av krystallinsk silika (1-3) benyttes infrarød spektroskopi (IR) og røntgendiffraktometri (XRD) ved Yrkeshygienisk institutt. Metodene benyttes i kombinasjon slik at samme prøve analyseres først med IR, deretter med XRD. Metodene er beskrevet i ref. 4-5.

Med våre nåværende metoder må imidlertid støvfiltrene bearbeides i laboratoriet før analyse. Dette omfatter: ett døgn lagring ved konstant luftfuktighet og temperatur før og etter prøvetaking, veiing, foraskning, sedimentering, tillagning av IR-tablett og filtrering for analyse med XRD. Dette er tidkrevende og gir dessuten mange muligheter for feil. Spesielt i tilknytning til større arbeidsplassundersøkelser og ved en screening av problemområder, vil det være gunstig med en rask og effektiv analysemetode.

Direkte analyse av kvarts på filter skulle også være velegnet til interlaboratoriekontroll med prøver fra reell arbeidsatmosfære. Ved hjelp av en multiprøvetaker vil en kontroll med reelle støvprøver være et viktig bidrag til de internasjonale analysekontroller som har eksistert til nå (6-9).

Etter innføring av administrative normer for krystallinsk SiO_2 , uten bruk av blandingsformler (10,11), er det tilstrekkelig å bestemme støvets kvartsinnhold for å vurdere silikoserisikoen. Ved direkte analyse på filter kan dette gjøres uten forutgående gravimetrisk bestemmelse av støvmengden.

I dette prosjektet blir det beskrevet en enkel IR-metode, der respirabelt støv blir samlet opp på forskjellige typer filtre og analysert direkte med IR. En tilsvarende metode for XRD-analyse vil bli undersøkt senere, og det tas sikte på å finne frem til et filter som egner seg for begge metoder.

2. ANALYSE VED HJELP AV KBR-TEKNIKK

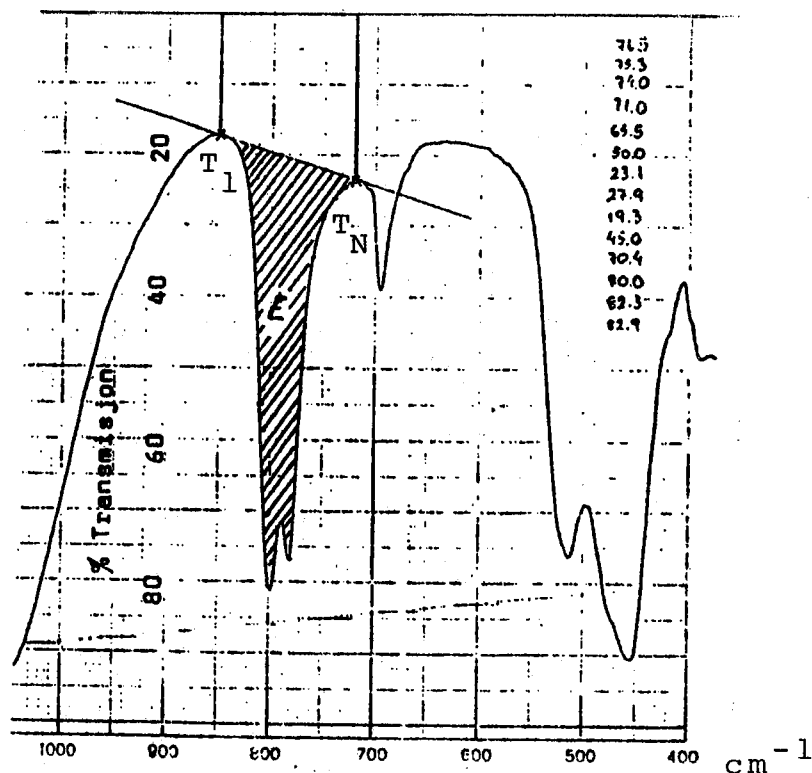
I 1960 viste Tuddenham & Lyon (12) at IR-metoden kunne anvendes for kvantitativ analyse av kvarts, ved til-lagning av KBr-tablett iblandet kvartsholdig støv. Ref. 13 og 14 gir en oversikt over arbeider på dette området. Nedenfor gis en kort beskrivelse av den metode (ikke-direkte analyse) som YHI anvender. Se ellers ref. 4.

1 mg av en støvprøve veies inn sammen med 300 mg kaliumbromid, blandes i morter og presses til en tablett. IR-spekteret tas opp med et dobbeltstråle spektrofotometer med luft som referanse.

Et infrarødt transmisjonsspekter for området 1000 - 400 cm^{-1} av kvarts er vist i Fig. 1. Kvantitativ bestemmelse utføres ved å måle % transmisjon (T) ved hver 10 cm^{-1} for absorpsjonsbåndet i området 800 cm^{-1} . Arealabsorpsjonen beregnes med formelen:

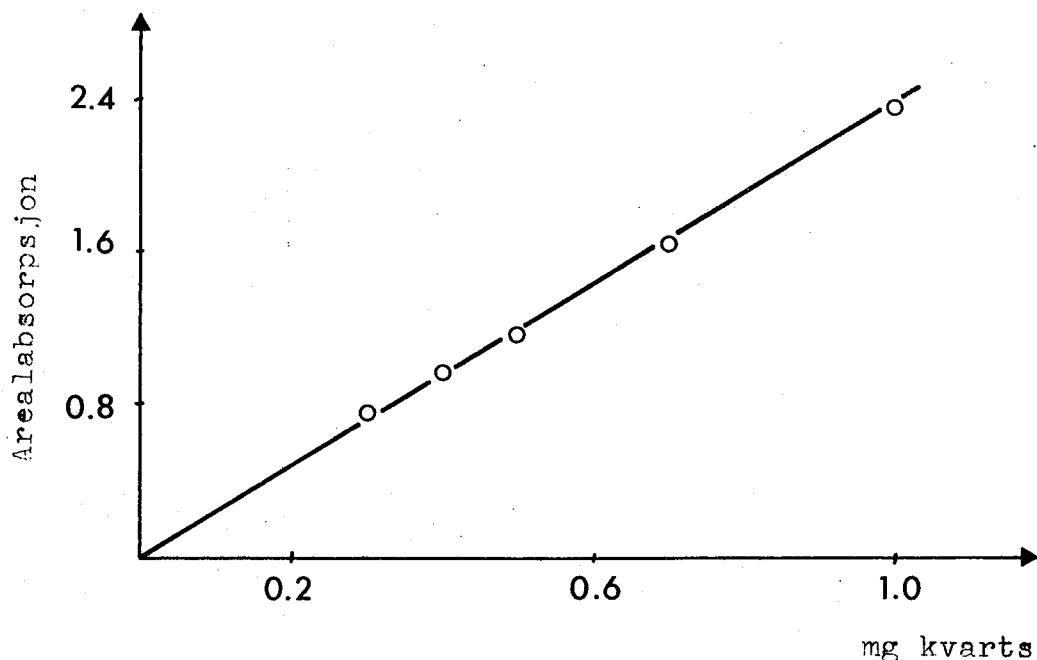
$$E = \frac{N}{2} \log (T_1 \cdot T_N) - \sum_{i=1}^N \log T_i \quad (1)$$

der T_1 og T_N er % transmisjon ved høyeste, respektive laveste bølgetall, se Fig. 1.



Figur 1

IR-spektrum av α -kvarts, analysert med KBr-tablett



Figur 2 Standardkurve for kvarts med infrarød spektroskopi. Likningen $y = ax$ er benyttet ved lineær regresjon

Kvartsinnholdet bestemmes ved sammenlikning med en kalibreringskurve fremstilt ved hjelp av Fylekvarts som standard. Standardmaterialet er vindsiktet α -kvarts (< 5 μm) fra Fyleverkene (Sverige), levert av Arbetarskyddstyrelsen, Sverige.

Standardkurven er laget ut fra en serie KBr-tabletter med 0,3-1,0 mg kvarts, nøyaktig innveid. Arealabsorpsjonen er bestemt ved hjelp av likning (1), og sammenhengen mellom absorpsjon og kvartsinnhold er vist i Figur 2.

For beregning av arealabsorpsjonen benyttes en NORD-100 maskin, se Appendiks 1 for programutskrift.

3. DIREKTE ANALYSE PÅ FILTER

3.1 Generelt

I 1971 ble det første gang (15) beskrevet muligheten av å benytte membranfiltre til direkte analyse av f.eks. kvarts, og i løpet av 70-årene er det utviklet flere metoder for slik analyse. Metoden er omtalt av Gillieson & Farrel (15), som sammen med arbeidene til Dodgson & Whittaker (16) og Toma & Goldberg (17) må regnes som de mest sentrale for denne analysemetode.

I korte trekk går metoden ut på at respirabelt støv samles opp på et filter i forbindelse med prøvetaking, og at IR-absorpsjonen og kvartsinholdet beregnes tilsvarende som for KBr-metoden omtalt i forrige avsnitt.

Av de filtermaterialer som leveres i dag, er det først og fremst membranfiltre av polyvinylklorid (PVC) som er egnet for direkte analyse. Dette skyldes vesentlig materialets lave absorpsjon i det aktuelle frekvensområdet. En rekke andre filtermaterialer er imidlertid også vurdert i dette prosjektet. Det er gjort dels fordi en ønsket kjennskap til filteregenskaper generelt, og dels for å optimalisere analysemetoden både for IR og XRD.

Analyse av kvarts på filter er også foreslått som et alternativ til KBr-teknikken, for overføring av støv fra et prøvetakingsfilter til et analysefilter (18).

3.2 Faktorer av betydning for valg av metode

En oversikt over de faktorer som er av betydning ved valg av analysemetode, faktorer knyttet til filtermaterialet, støvegenskaper, analyseteknikken og prøvetaking er gitt nedenfor.

- IR-absorpsjon

Den viktigste forutsetning for å analysere direkte på filter med IR er at filtermaterialet ikke absorberer i samme frekvensområde som prøven.

- foraskning

I de tilfeller der støvprøven skal analyseres på annen måte enn direkte på filter, må filteret kunne foraskes, slik at støvet kan bearbeides videre.

- valg av blindfilter

Analyse direkte på filter forutsetter differensiell spektroskopi, dvs. at en korrigerer for filtermaterialets absorpsjon ved hjelp av blindfilter. Tidligere arbeider har vist at det kan være betydelige variasjoner i filterabsorpsjonen for samme type filter.

- porestørrelse

Membranfiltre må ha tilstrekkelig liten porestørrelse for å fange opp de fineste partikler. For liten porestørrelse vil gi høy luftmotstand gjennom filteret og derved redusere pumpens gangtid. Samtidig må porestørrelsen gi korrekt "volumstrøm" ved prøvetaking med syklon, for å oppnå riktig atskillelseskarakteristikk

- filterstørrelse

Utforming, størrelse og type av filterkasett og syklon samt prøveholder er av betydning for en praktisk og rasjonell analysemetode.

- støvfordeling

For å få tilstrekkelig presisjon ved analysemetoden er en avhengig av en homogen støvfordeling på filteret. Rotasjon av filteret ved analyse kan kompensere for dette. Her må bl.a. prøvetakingsutstyr og analyseteknikk vurderes.

- partikkelstørrelse

Analyse ved hjelp av IR forutsetter finpartikulært materiale på filteret ($< 10 \mu\text{m}$ partikkelstørrelse), og ideelt sett identisk med standardmaterialet brukt til kalibrering. Helsemessig er det respirabelt støv eller finstøvpartikler ($< 5 \mu\text{m}$) som er av betydning. Analysemetoden forutsetter bruk av syklon, som gir respirabelt støv på filteret.

- presisjon og følsomhet

Dette er parametre som bl.a. er avhengig av filtermaterialets overflate, blindfilterets kvalitet, filtermaterialets homogenitet, og støvfordelingen på filteret. Den endelige vurdering av analysemetoden vil være en avveining av nøyaktighet og følsomhet mot rasjonell analyseteknikk .

De fleste av de ovennevnte parametre er knyttet til rene laboratorieundersøkelser av analysemetoden. For å kunne gi en vurdering av metodens anvendelighet i praksis vil det senere bli utført prøvetaking med industristøv.

Det foreliggende prosjekt omfatter:

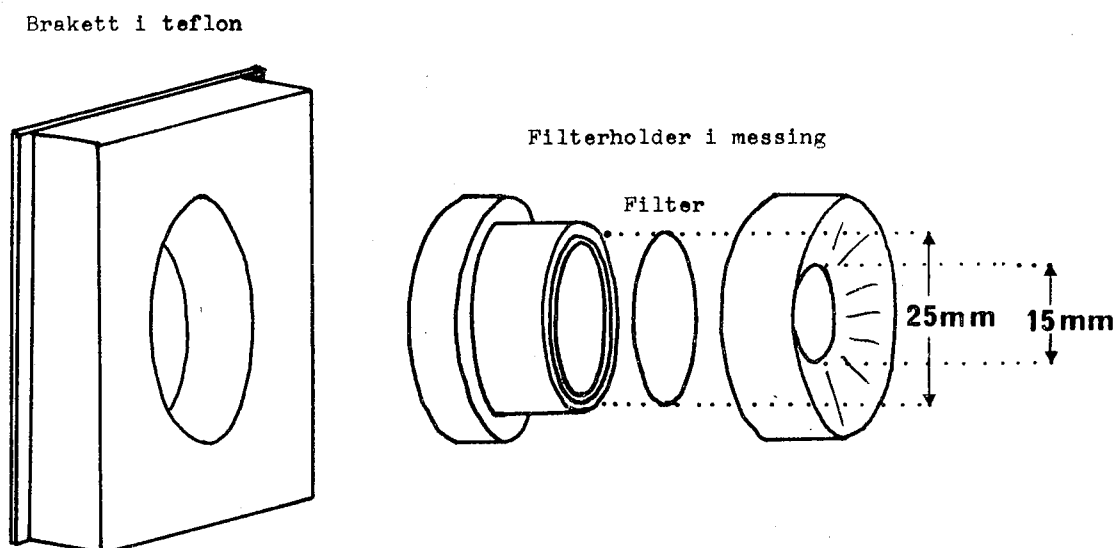
- tilpasning av prøveholder til IR-instrumentet
- vurdering av filtermateriale
- valg av blindfilter
- tillagning av standardkurver
- analyse av kvartsprøver fra støvkammer
- undersøkelse av metodens presisjon og nøyaktighet

4. MATERIALER OG METODER

Standard Fylekvarts ($< 5 \mu\text{m}$) og sedimentert Forshamra-kvarts ($< 5 \mu\text{m}$) er benyttet til tillagning av filterprøver. Prøver med mer enn $300 \mu\text{g}$ kvarts er innveid med Mettler analysevekt (avlesning: $\pm 5 \mu\text{g}$). Prøver med mindre enn $100 \mu\text{g}$ kvarts er pipetert ut. Standarder og andre laboratorieprøver er laget ved filtrering med Millipore Glass Microanalysis Filtration Set (25 mm) og Glass Filter Holder (47 mm), etter oppslemming i vann og ultralydbehandling. 37 mm filterprøver er stanset ut av 47 mm filtre.

KBr (Merck, Spectral pure) er benyttet for tillagning av tabletter.

Et JASCO IRA-2 dobbeltstråle infrarødt spektrofotometer er brukt til analyse. Enkelte avsluttende målinger er utført med et Perkin Elmer 1320 Infrared Spectrophotometer.



Figur 3. Filterholder til IR-analyse

Figur 3 viser skisse av prøveholderen for IR-analyse. Selve filterholderen (25 og 37 mm filtre) er laget av messing, mens braketten er i PVC. Prøveholderen er laget på Verkstedet ved Arbeidsforskningsinstituttene.

Analysemetoden er beskrevet i kap. 2. En omfattende beskrivelse av prepareringsteknikker og analysemetoder er forøvrig gitt i ref. 4.

Instituttets støvkammer (19) ble benyttet for tillagning av filterprøver med Forshamrakvarts. Kvartsstøvet ble samlet på 37 mm filtre i filterholdere fra Millipore, med SKC-sykloner (20) og Casella pumper.

Støvarealet på filteret ble avskjermet ved hjelp av en teflonring, indre diameter 15 mm, plassert under filteret i filterholderen. Idet SKC-syklonen er konstruert for 37 mm filtre, ble 25 mm filtre stanset ut etter prøvetaking. Med 25 mm filtre fås et identisk analyseoppsett i IR og XRD, tilpasset filtreringsutstyr og prøveholder i XRD. Dessuten oppnås et begrenset støvbelagt areal i tilfelle små støvmengder.

5. RESULTATER

5.1 Filtertyper

De forskjellige filtertyper som er undersøkt er satt opp i Tabell 1. For IR er det først og fremst filtermaterialets absorpsjon i det aktuelle frekvensområdet samt blindfilterets evne til kompensasjon som er viktig. Filtertyper som er egnet til analyse med IR er angitt med + i tabellen, de som er lite egnet er angitt med - . Idet en ønsket å finne ett filter som kunne benyttes både til IR- og XRD-analyse, er også noe av XRD-vurderingen satt opp i Tabell 1. Ved valg av filtertype til analyse med røntgendiffraksjon er det generelt bakgrunnsnivå og eventuelle diffrakjonslinjer fra filtermaterialet som må vurderes. Direkte analyse med XRD blir omtalt i en separat rapport.

Som det fremgår av Tabell 1 er det flere filtertyper som kan være egnet for direkte analyse med IR. Dette gjelder først og fremst PVC-filtre.

Figur 3, a-h viser IR-spektra for noen filtre i det aktuelle frekvensområdet, med henholdsvis luft og filter som referanse. PVC-filtre av typene VM-1, DM-800, Glasrock og MSA FWP, samt filtertypene AA, SC og SM har varierende transmisjon for infrarøde stråler. Gelman VM-1, DM-800 og Millipore AA, SC, SM og SS gir en rimelig rett baselinje med filter som referanse i det aktuelle frekvensområdet.

Glasrock PVC viste en spesielt stor variasjon i transmisjon mellom filtre fra samme leveranse. Nuclepore viste mindre tilfredsstillende kompensasjon med blindfilter, og pga. materialets fleksible egenskaper samt store tendens til statisk oppladning er denne filtertypen mindre egnet til prøvetaking. Tilsvarende gjelder Ghia Teflon, og dette faller samtidig noe dyrt i bruk*.

Figur 4 viser IR-spektra av Fylekvarts belagt på PVC- og celluloseacetat/-nitratester-filtre (CANE-filtre). VM-1 og DM-800 viser typiske standard kvartsspektra, mens AA og SM viser dårlig oppløsning ved 780 cm^{-1} og en ekstra skulder ved 750 cm^{-1} .

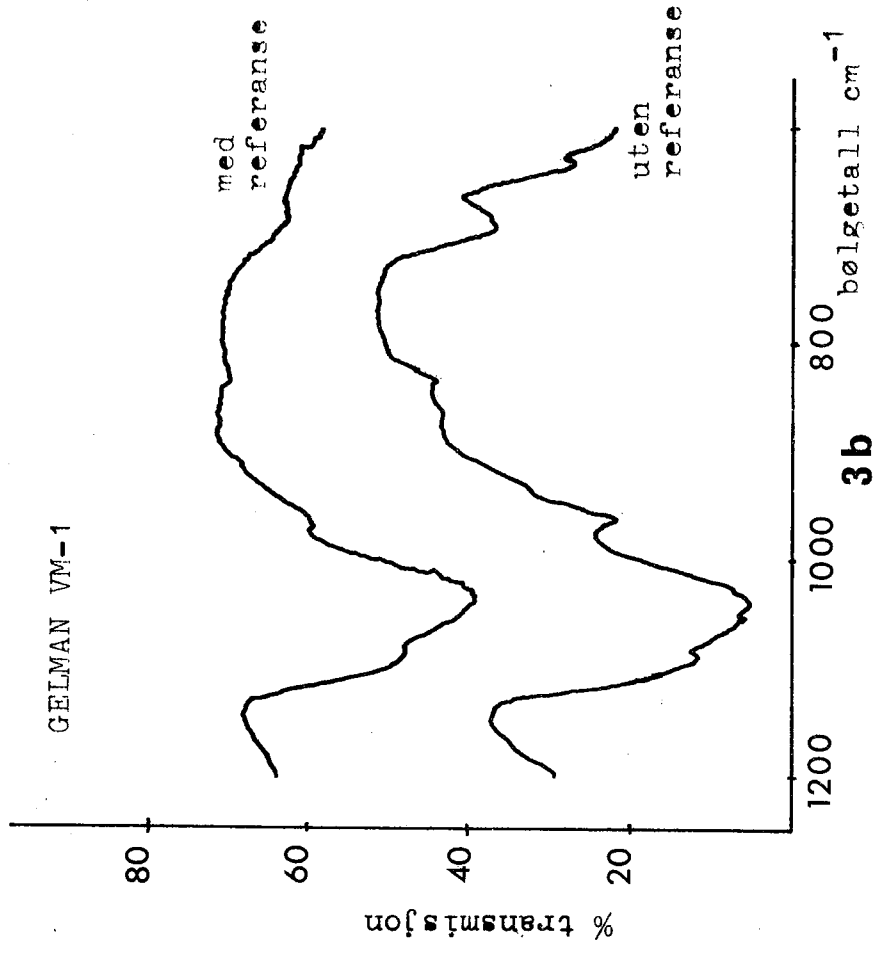
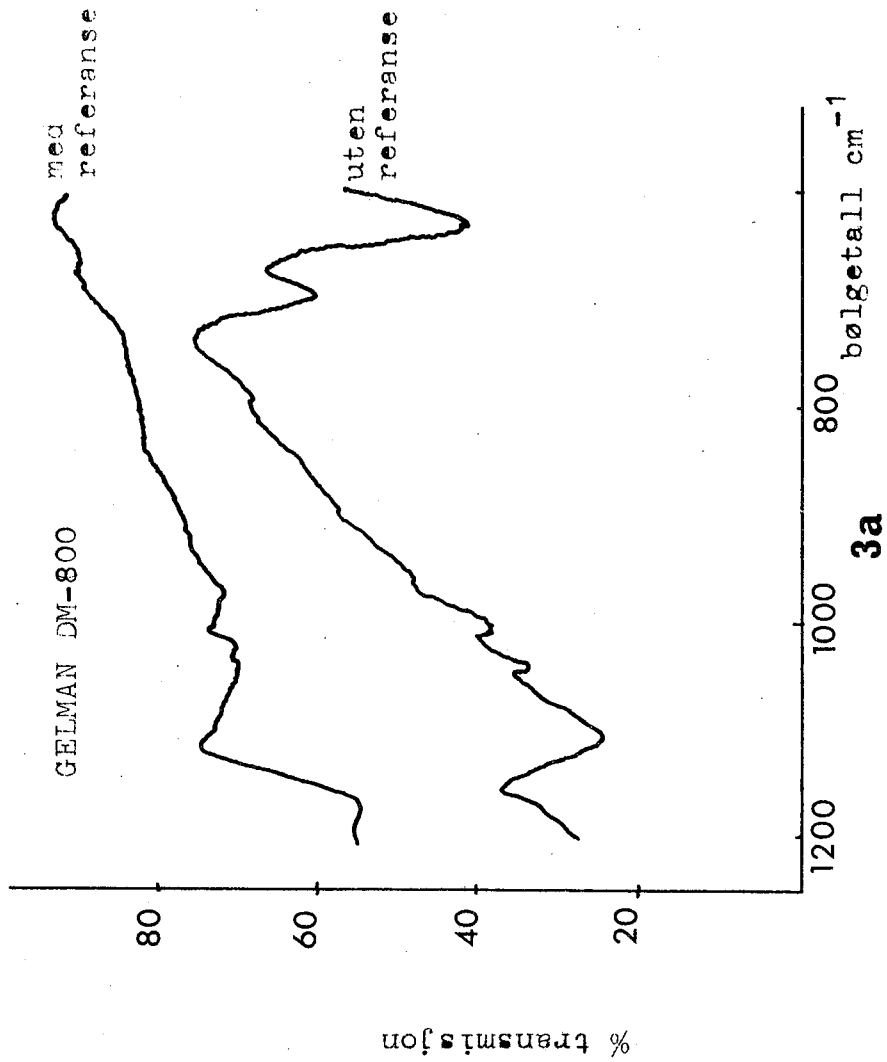
* Pris pr. filter (1982) er ca. kr 15,-. Dette filteret har imidlertid usedvanlig lav bakgrunnsabsorpsjon i XRD og vil eventuelt bli undersøkt for bruk ved små støvmengder.

Tabell 1. Filtre som er testet for direkte analyse

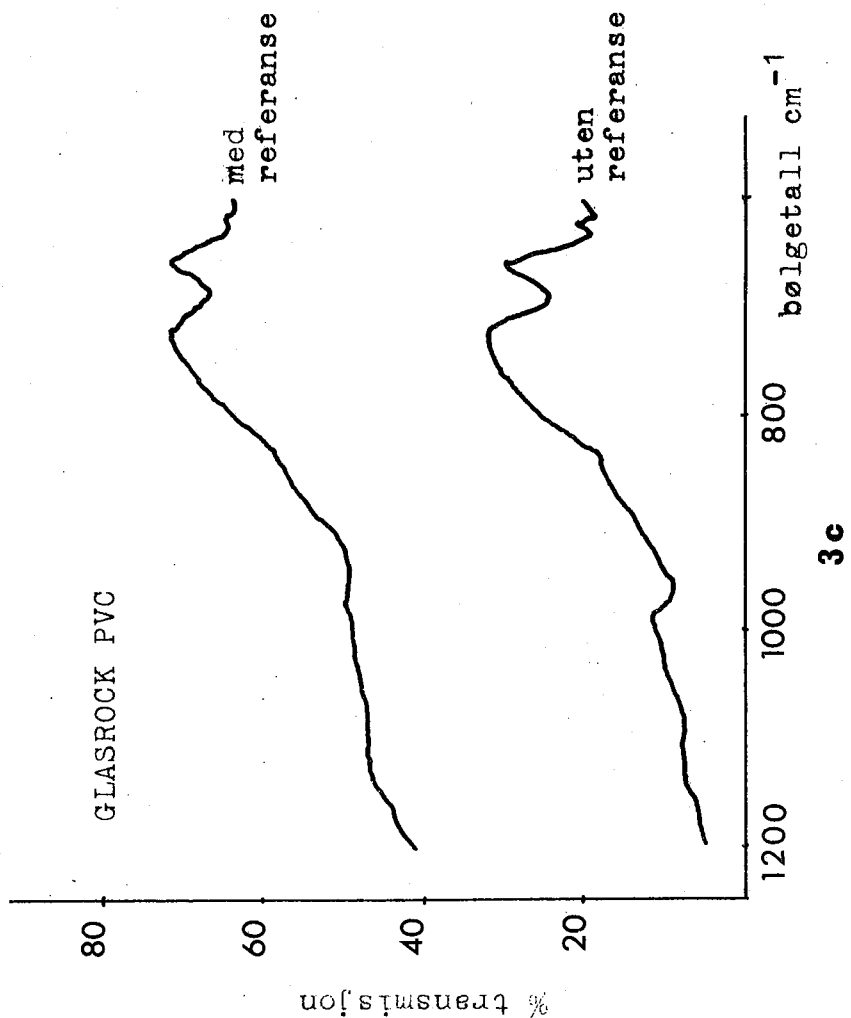
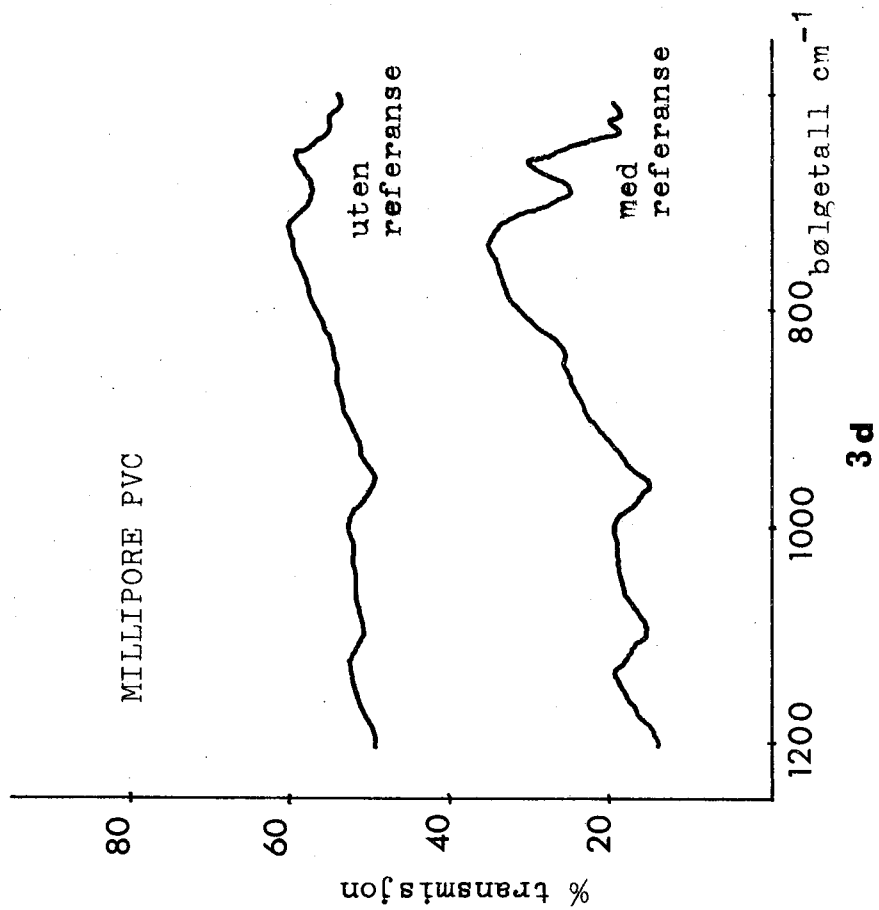
Filtertype	Materiale	Porestr. (μm)	IR-analyse		XRD-analyse	
			Transm.	Blindf.	Bakgr.	Diffr.
Gelman Metrical VM-1	PVC	5	+	+	+	-
" VM-4 ¹	"	0,8	+	+	+	+
" DM-800	"	"	+	+	+	+
" Versapore	akryl kopolymer	"	-	+	+	-
Millipore Mitex LS	teflon	5	-	+	+	+
" AA	CANE ²	0,8	-	+	+	+
" SS	"	3	-	+	+	+
" SM	"	5	-	+	+	+
" SC	"	8	-	+	+	+
" Celotate	celluloseacetatesterer	0,5	+	+	-	+
" PVC	PVC	5	-	-	+	+
MSA FWS-B	PVC	5	-	-	+	+
Nuclepore	polykarbonat	0,8	-	-	+	+
Ghia Teflon	teflon	2	+	+	+	+
Glasrock PVC	PVC	5	-	-	+	+

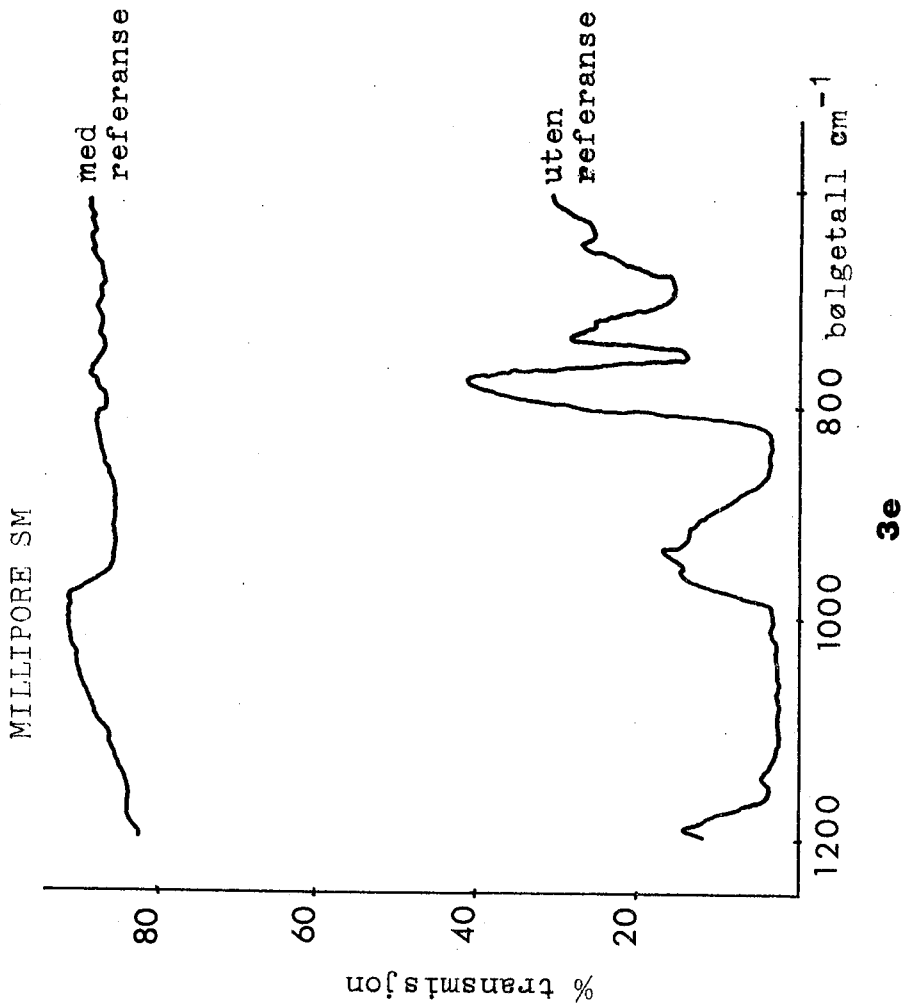
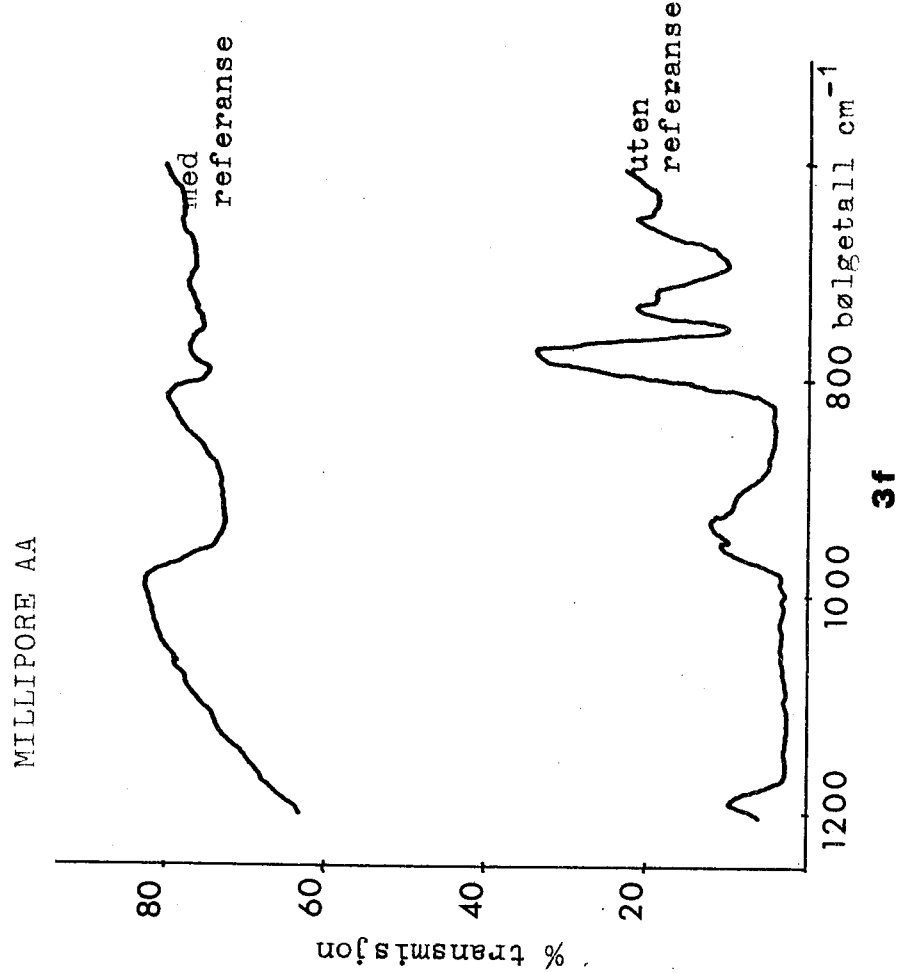
Tegnforklaring :

- + Egnert for IR- eller XRD-analyse
- Uegnet - " -
- 1. Gått ut av produksjon
- 2. CANE: Celluloseacetat/-nitratesterer

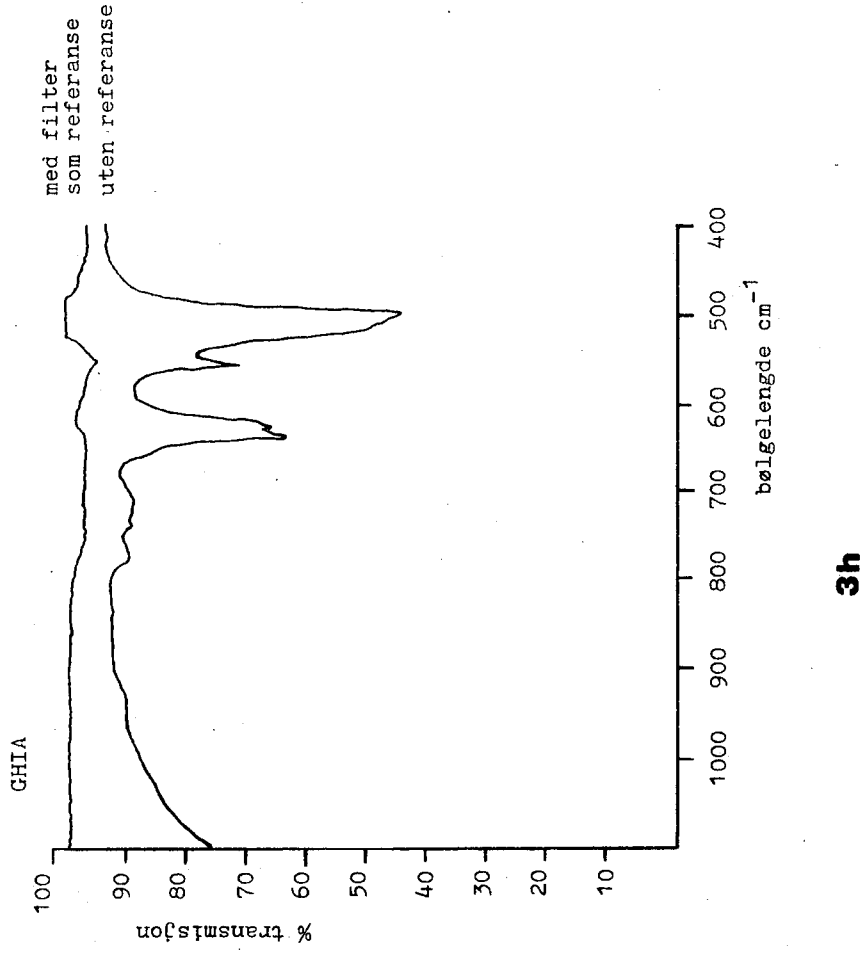
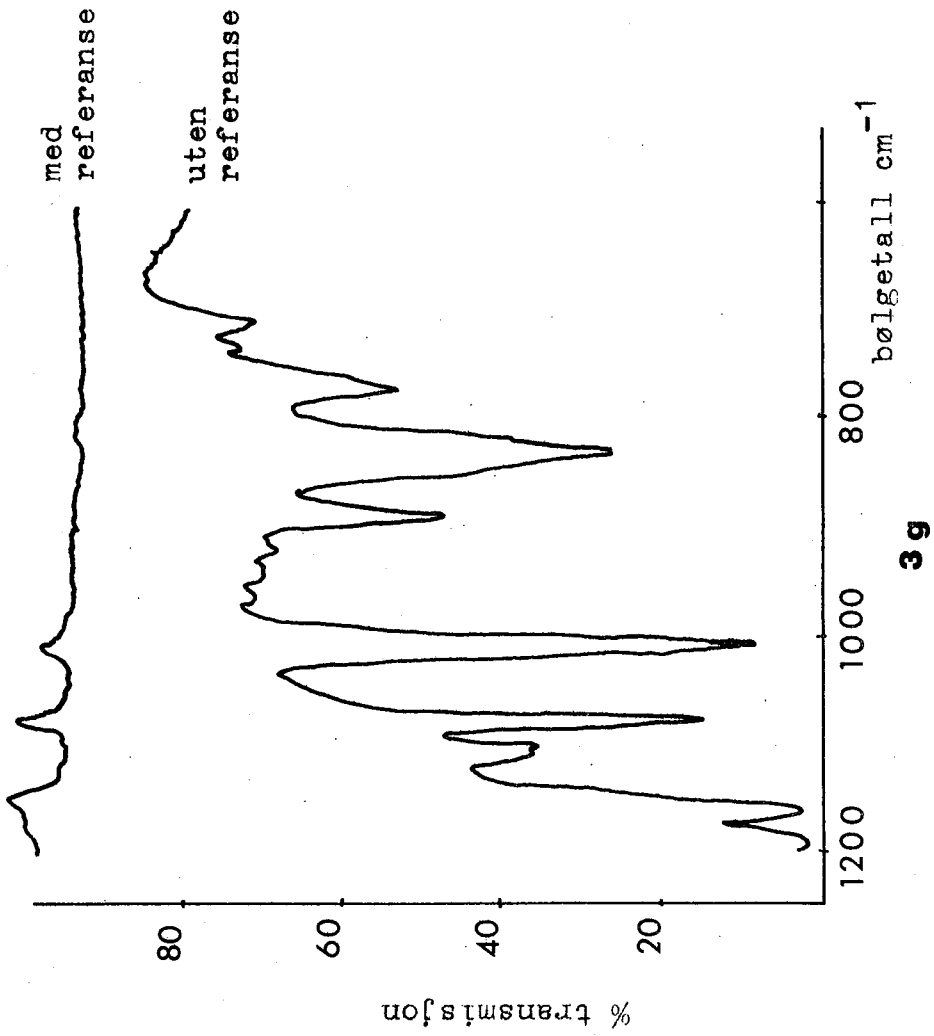


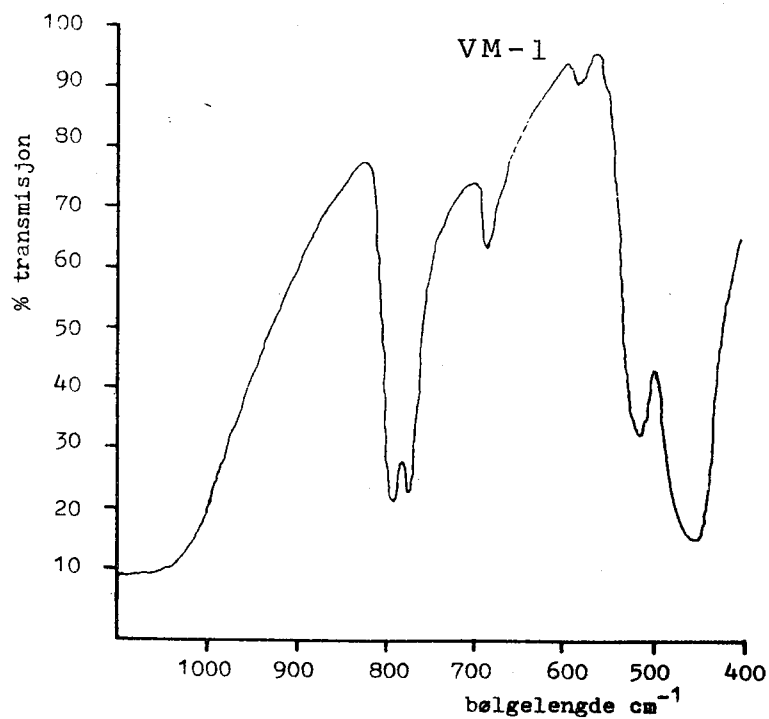
Figur 3, a-h. IR-spektra av undersøkte membranfilter, med og uten blindfilter som referanse.





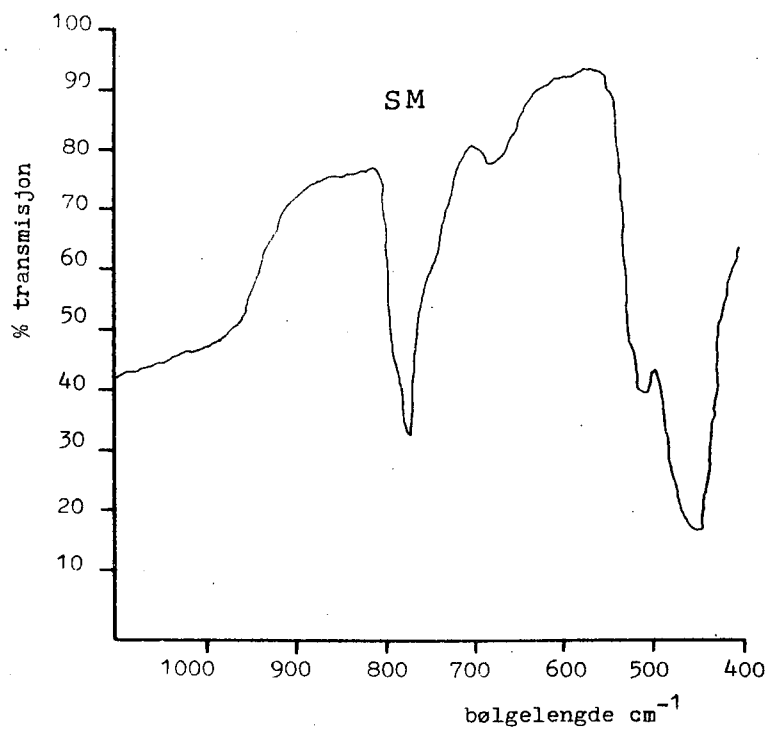
NUCLEOPORE



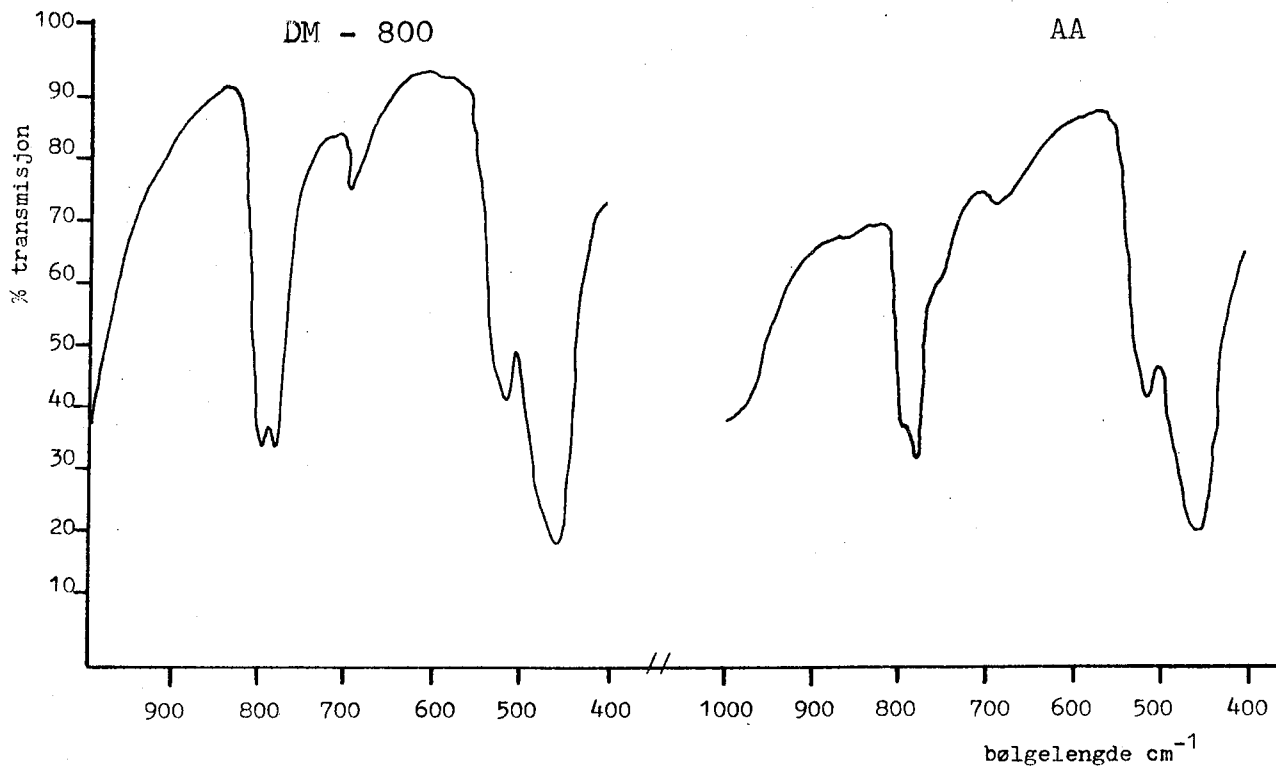


4a

Figur 4, a-d. IR-spektra av 1.0 mg Fylekvarts på :
a) VM-1 filter; b) SM filter ; c) DM-800 filter ; d) AA filter.



4b



4c

4d

5.2 Valg av blindfilter

I følge tidligere undersøkelser (16) er det funnet variasjoner i filteregenskaper, bl.a. absorpsjon i området $600 - 1100 \text{ cm}^{-1}$, som gjør det nødvendig å velge blindfilter og prøvefilter fra samme leveranse. Tilsvarende erfaring har en fra dette prosjektet.

5.3 Foreløpig oppsummering

Ut fra de resultater som er satt opp i Tabell 1 og de vurderinger som er gitt over, er det først og fremst VM-1 og DM-800 som er velegnet for analyse med IR. Foster og Walker fant også at DM-800 var mest velegnet for direkte analyse av krystallinsk SiO_2 med IR (21). Til tross for redusert transmisjon ved 800 cm^{-1} og noe irregulær kvartprofil for CANE-filtrene er imidlertid Millipore's AA og SM tatt med i den videre behandling. AA fordi dette støvfilteret benyttes ved støvmålinger i Norge, SM fordi dette cellulosefilteret har gode egenskaper i XRD. (Dette vil bli mer utførlig behandlet i XRD-rapporten).

5.4 Kalibrering

Kvantitativ bestemmelse av kvartsmengden i en prøve utføres ved å sammenligne observert absorbans med standard kalibreringskurver, se kap. 2. Kalibreringskurver for direkte analyse på filter er laget ved hjelp av serier med Fylekvarts, med 0,3, 0,5, 0,7 og 1,0 mg kvarts pr. prøve, filtrert med de utvalgte filtre. Resultatene av to serier for hvert filter er satt opp i Tabell 2 og illustrert i Figur 5.

Kalibreringskonstanten:

$$K = \frac{\text{mengde kvarts}}{\text{absorbans}} \quad (2)$$

som er spesifikk for instrument, analysemetodikk og analysesubstans, er beregnet ved lineær regresjon, basert på ligningen:

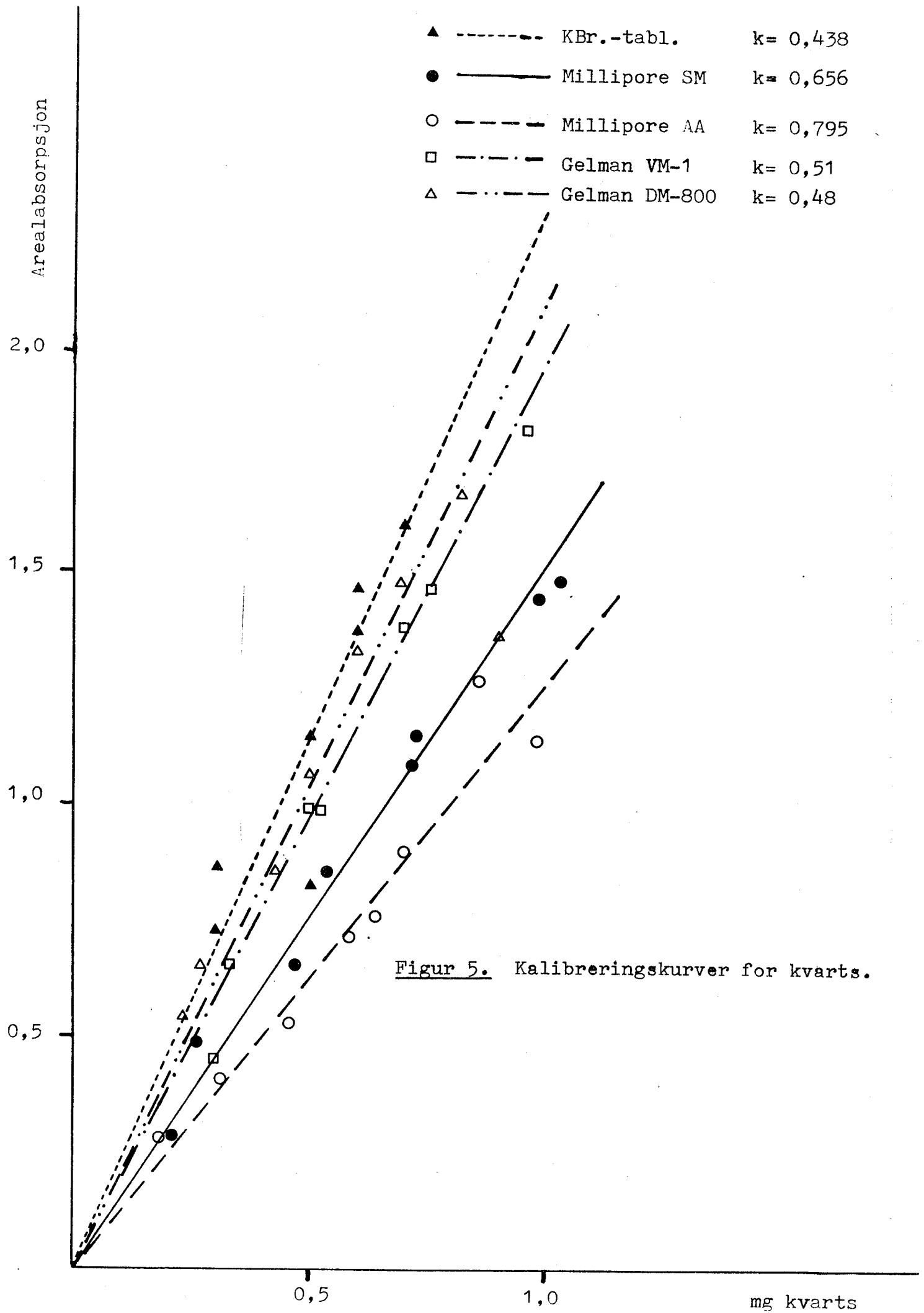
$$y = \frac{1}{K} x, \quad (3)$$

se Figur 5.

Kalibreringskonstanter for de fire utvalgte filtre er satt opp i Tabell 3, sammen med KBr-konstanten. Desto større K, desto mindre transmisjon og følgelig svakere bånd. Av Figur 5 og Tabell 3 ser en at DM-800 og VM-1 har noe høyere kalibreringskonstanter enn KBr, mens spesielt AA har betydelig høyere konstant.

Tabell 2. Kalibreringsverdier for direkte analyse av kvarts på Gelman DM-800 og VM-1, og Millipore AA og SM

	Innveid mengde kvarts (mg)	Integrert absorbans	K	Innveid mengde kvarts (mg)	Integrert absorbans	K
		GELMAN DM-800		GELMAN VM-1		
serie I	0,271	0,653	0,415	0,329	0,565	0,502
	0,428	0,868	0,493	0,526	0,988	0,532
	0,691	1,483	0,466	0,755	1,467	0,515
	0,820	1,678	0,489	1,054	2,270	0,464
serie II	0,236	0,546	0,432	0,300	0,448	0,670
	0,500	1,069	0,468	0,500	0,944	0,530
	0,600	1,331	0,451	0,700	1,382	0,507
	0,906	1,366	0,513	0,959	1,806	0,531
		MILLIPORE SM		MILLIPORE AA		
serie I	0,210	0,289	0,727	0,315	0,411	0,766
	0,470	0,654	0,716	0,462	0,533	0,867
	0,717	1,084	0,661	0,640	0,766	0,836
	0,982	1,441	0,681	0,985	1,138	0,949
serie II	0,261	0,493	0,529	0,185	0,280	0,661
	0,535	0,856	0,625	0,585	0,716	0,817
	0,729	1,151	0,633	0,700	0,897	0,780
	1,030	1,488	0,692	0,862	1,267	0,680



Tabell 3. Kalibreringskonstanter for kvarts,
n = 8

Filtertype	K	a) σ	b) r
DM-800	0,51	0,110	0,93
VM-1	0,51	0,051	0,99
AA	0,79	0,030	0,96
SM	0,67	0,047	0,99
KBr	0,438	0,027	0,99

a)

σ = standard avvik for K.

b)

r = korrelasjonskoeffisient, se Tabell 2 og Figur 5.

5.5 Presisjon

5.5.1 Luftprøver

Idet den undersøkte analysemetode for krystallinsk SiO₂ først og fremst er beregnet på støv fra arbeidsatmosfære ble det utført forsøk med filterprøver i instituttets støvkammer. Resultater for VM-1 og DM-800 filtre er satt opp i Tabell 4.

Analyseresultatene viser god overensstemmelse mellom vektmenge av kvarts på filteret bestemt ved veing og IR-analyse.

Tabell 4. Direkte analyse med IR av VM-2 og DM-800 filtre, belagt med kvartsstøv i støvkammer

Filter serie	Antall filtre	Kvartsmengde ¹ 2 (mg)	St.avvik (mg)	IR-analyse	
				Kvartsmengde ² (mg)	St.avvik (mg)
1	4	0,47	0,03	0,42	0,04
2	3	0,17	0,01	0,16	0,02
3	6	0,43	0,06	0,50	0,03
4	4	0,26	0,01	0,28	0,06
5	4	0,98	0,03	0,94	0,04
6	6	1,26	0,04	1,09	0,07

¹ Bestemt gravimetrisk

² Middelerdier

5.5.2 Rotasjon av prøve

I Tabell 5 er det satt opp analyseresultater som viser variasjon i kvartsinnholdet når filterene er målt i fire posisjoner, med 90° rotasjon av filteret før hver måling.

Tabell 5. Direkte IR-analyse med rotasjon av prøven, 3 x 90°

Prøvetype	Innveid kvarts (mg)	Absorbans*	St.avvik (%)
VM-1	1,05	2,34	4,8
DM-800	1,00	1,85	8,1
AA	0,64	0,76	4,2
SM	1,00	1,28	7,4
KBr	1,00	2,328	0,8

* Middelerdi, n = 4

En enkel innbyrdes F-test på standard avvikene i Tabell 5 viste at det med 95 % sannsynlighet er signifikant forskjell mellom presisjonen for KBr-teknikken og de undersøkte filtre. Det er imidlertid ingen signifikant forskjell mellom filterene innbyrdes på 95%-nivå.

5.5.3 Parallellprøver

For å undersøke presisjonen ved direkte analyse av kvarts på filter med IR, innkludert en sammenlikning med KBr-teknikken, ble det laget tre serier med 4 KBr-tabletter (1.00 mg Fylekvarts).

En serie ble analysert som KBr-tabletter, deretter løst i vann og filtrert med DM-800 filtre og analysert. De to andre KBr-seriene ble løst i vann, filtrert med henholdsvis VM-1 og SM filtre og analysert. Ved å la to personer analysere seriene på to forskjellige dager kunne følgende faktorer testes mhp. betydning for analyseresultatet, ved variansanalyse (22) :

- forskjellige prøver
- forskjellige dager
- metodens presisjon

Resultater av variansanalysen er satt opp i Tabell 6 - 9 og Tabell 10 gir presisjonen.

Her er :

SS : sum of squares
 n : antall frihetsgrader
 s : standard avvik
 F : F-verdi for F-test
 P : signifikansnivå

Tabell 6. Variansanalyse for KBr-teknikk

Faktor	SS	n	s	F	P (%)
Prøver	0.1077	3	0.190	41.4	100.0
Dager	0.0006	3	0.014	0.225	12.2
Feil	0.0078	9	0.030		
Total	0.1161	15			

Tabell 7. Variansanalyse for DM-800 filter

Faktor	SS	n	s	F	P (%)
Prøver	0.0620	3	0.144	2.10	85.6
Dager	0.0236	3	0.089	0.797	48.6
Feil	0.0886	9	0.099		
Total	0.1741	15			

Tabell 8. Variansanalyse for VM-1 filter

Faktor	SS	n	s	F	P (%)
Prøver	0.0179	2	0.095	0.472	36.4
Dager	0.0161	3	0.073	0.282	16.3
Feil	0.1139	6	0.1378		
Total	0.1479	11			

Tabell 9. Variansanalyse for SM filter

Faktor	SS	n	s	F	P (%)
Prøver	0.0161	3	0.073	0.0441	27.3
Dager	0.0185	3	0.078	0.505	31.5
Feil	0.1097	9	0.110		
Total	0.1443	15			

Tabell 10. Analysemetodenes presisjon.

A : instrument og preparert prøve.

B : A, samt prøvepreparering.

Metode	Absorbans	Presisjon (%)		n*
		A	B	
KBr	2.353	1.3	3.7	16
DM-800	1.938	5.1	5.6	16
VM-1	1.634	8.4	7.1	12
SM	1.427	7.7	6.9	16

* Antall prøver

Med samme mengde kvarts i alle prøver (1.00 mg) er følgende hypotese testet :

"Det er forskjell mellom de analyserte prøver".

Av resultatene i Tabell 6 ser en at KBr-teknikken kan skille mellom de de fire prøvene , og at valg av dag er uten betydning. Ingen av teknikkene med filterne er presise nok til å skille mellom prøvene.

Som det fremgår av Tabell 10 er presisjonen noe dårligere ved direkte analyse på filter enn med KBr-teknikk. Sammenholdt med standard avviket ved rotasjon av prøven (se avsnitt 5.5.2) synes inhomogenitet av prøven å være det vesentligste bidraget til filtermetodens dårligere presisjon, sammenliknet med KBr-teknikken.

5.6 Deteksjonsgrenser

Ved hjelp av prøver inneholdende 5 - 50 μg ble deteksjonsgrenser ved direkte analyse undersøkt.

Så lenge IR-spektrene avleses manuelt er det ikke lagt statistiske kriterier til grunn for fastsettelse av deteksjonsgrense. Deteksjonsgrense er således definert til det minste utslag som kan avleses på IR-spekteret ved 800 cm^{-1} .

Resultatene er satt opp i Tabell 11, og viser deteksjonsgrenser på 20 - 25 μg for PVC-filtre, sammenlignet med 10 μg for KBr-teknikken.

Tabell 11. Deteksjonsgrenser ved IR-analyse av kvarts

	DM-800	VM-1	SM	KBr
Deteksjonsgrenser (μg)	20	25	50	10

6. KONKLUSJON

Gelman Metrical VM-1 og DM-800 PVC-filtre, porestørrelse henholdsvis 5 og 0,8 μm , er funnet mest velegnet for direkte IR-analyse av kvarts på filter.

Celluloseacetat-/nitratester-filtre er mindre egnet til direkte analyse, idet disse filtre er mindre transparente for IR-stråling, og dessuten medfører dårligere oppløsning ved 800 cm^{-1} .

For å kompensere absorpsjon fra matrix, må blindfilter velges fra samme leveranse som prøvefilteret.

Alle filtre er analysert med et sirkulært prøveareal, diameter 15 mm, ved bruk av en skjermende teflonring lagt under filteret ved prøvetaking. For direkte analyse må prøvetaking av kvartsholdig støv utføres med sykklon for å få riktige partikkelstørrelser på filteret.

Gelman VM-1 og DM-800 har tilnærmet samme presisjon (8.4 og 5.1 %) og følsomhet (25 og 20 μg). Sammenlignet med KBr-teknikken (presisjon: 1.3 %; deteksjonsgrense: 10 μg) er direkte analyse på filter mindre presis og mindre følsom. Dersom kravet ved en IR-analyse er størst mulig presisjon og følsomhet er KBr-teknikken best egnet. Imidlertid vil direkte analyse på filter redusere laboratoriearbeidet betydelig, slik at ved et stort antall prøver eller ved ønske om en rask kartlegging av problemområdet kan denne analysemetodikken være godt egnet.

Direkte analyse på filter kan også vise seg å være nødvendig ved analyse av små støvmengder (< 0,5 mg støv), der veiing av filtre og prøvepreparering forøvrig kan medføre analyseproblemer.

Gjentatte målinger av hvert filter med rotasjon av filteret mellom hver måling vil redusere målefeilen.

LITTERATURLISTE

1. NIOSH*. Manual of Analytical Methods. (1974) 1. ed., p. 106 (Kolorimetri).
2. NIOSH. Manual of Analytical Methods. (1977) 2. ed., Vol. 1, p. 110 (Infrarød spektroskopi).
3. NIOSH. Manual of Analytical Methods. (1979) 2. ed., Vol. 5, p. 259 (Røntgendiffraksjon).
4. Prøvetakingsmetoder, prepareringsteknikker og analysemetoder ved Yrkeshygienisk institutt. Yrkeshygienisk institutt, HD 703/791108.
5. Edholm, G. og Nicholson, D.G.: X-ray Powder Diffractometry Part II. Microanalysis of Crystalline Silica. Yrkeshygienisk institutt, HD 796/79.
6. Nordisk interlaboratoriekontroll av kvartsanalyse. Arbetarskyddsstyrelsen, Sverige.
7. NIOSH. Proficiency Analytical Test Program.
8. Fyri, M. og Thomassen, Y.: Resultater fra den nordiske interlaboratoriekontroll av metallanalyser på støvfiltre. Resumé 30. Nordiske yrkeshygieniske møte, Abo, 12.-14. oktober 1981.
9. Interkalibrering av polycykliske aromatiske aminer. I. Yrkeshygienisk institutt, HD 864/81.
10. Arbeidstilsynet: Administrative normer for forurensninger i arbeidsatmosfære. Best.nr. 361 (1981).
11. Arbeidstilsynet: Administrative normer for forurensninger i arbeidsatmosfære. Best. nr. 361 (1984).
12. Tuddenham, W.M. og Lyon, R.F.: Infrared Techniques in the Identification and Measurement of Minerals. Anal. Chem. 32 (1960) 1630.
13. Kranz, S. og Scullmann, .: Infrarødspektrometrisk analyse av kvarts. Arbete och Hälsa 1, 1976.
14. Ekström, T.: Litteraturstudie - Infrarød (IR) spektrofotometrisk analys av partikulära luftforurensningar i arbetsmiljön. Arbetarskyddsstyrelsen, Sektion för aerosoler, stensil nr. 58, desember 1978.

* National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, USA.

15. Gillieson, A.H. og Farrell, D.M.: The Determination of Quartz in Dust by Infrared Spectroscopy. Canadian Spectroscopy. Canadian Spectrosc. 1 (1971) 21.
16. Dodgson, J. og Whittaker, W.: The Determination of Quartz in Dust by Infrared Spectrometry. II. The Direct Analysis of Quartz Deposited on Filters. Ann. Occup. Hyg. 16 (1973) 389.
17. Toma, S.Z. og Goldberg, S.A.: Direct Infrared Analysis of Alpha Quartz Deposited on Filters. Anal. Chem. 44 (1972) 431.
18. Freeman, R.W., Toma, S.Z. og Lang, H.W.: On-Filter Analysis of Quartz in Respirable Coal Dust by Infrared Absorption and X-ray Diffraction. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 35 (1974) 411.
19. Bruun, R., Endresen, T., Gylseth, B. og Messel, S.: Testkammer for støv. Konstruksjon og virkemåte. HD 837/80, Yrkeshygienisk institutt.
20. Eduard, W., Frost, T., Hansen, R., Halleraker, N. og Thomassen, Y.: Utprøving av SKC-sykloner. HD 891/84, Yrkeshygienisk institutt.
21. Foster, R.D. and Walker, R.F.: Quantitative Determination of Crystalline Silica in Respirable-size Dust Samples by Infrared Spectroscopy. Analyst 109 (1984) 1117.
22. Jahr, J. : Enkle statistiske beregningsmetoder HD 532/77, Yrkeshygienisk institutt.

APPENDIX 1

UTSKRIFT AV ET BASIC-PROGRAM (NORD 100) FOR
BEREGNING AV KVARTSINNHOOLD MED FORMELEN:

$$E = \frac{N}{2} \log (T_1 \cdot T_N) - \sum_{i=1}^N \log T_i$$

```

10 PRINT"                *****"
20 PRINT"                *   PROGRAM FOR BEREGNING AV   *"
30 PRINT"                *   MINERALER VED HJELP AV    *"
40 PRINT"                *       IR - ANALYSE          *"
50 PRINT"                *****"
60 PRINT
100 DIM T(30),BT$(5),BK$(5)
110 A=0
120 PRINT
130 PRINT "LES INN TRANSMISJONSVERDIER, T1....TN"
140 PRINT
145 PRINT "          AVSLUTT INNLESNING MED  -1  "
146 PRINT
150 I=0
160 INPUT "%T",X
170 IF X<0 THEN 245
180 I=I+1
190 T(I)=X
230 A=A+LOG10(T(I))
240 GO TO 160
245 NP=I
250 B=LOG10(T(1)) + LOG10(T(NP))
260 PRINT
270 PRINT
280 PRINT "ANTALL TRANSMISJONSVERDIER =",NP
290 PRINT
300 PRINT
310 C= NP/2 * B - A
320 PRINT USING "ABSORPSJONEN = - $$$.$$$",C
330 PRINT
340 PRINT "MINERALTYPER"
350 PRINT
360 PRINT "GI B FOR BLANDING"
370 PRINT "  Q FOR KVARTS (K=0.405)"
380 PRINT "  C FOR KRISTOBALITT (K=0.697)"
390 PRINT "  A FOR AMORF SIO2 (K=0.83)"
400 PRINT "  K FOR KISELGUR (K=1.373)"
405 INPUT "MINERALTYPE=",TYPE$
410 IF TYPE$="B" THEN 600
415 IF TYPE$ = "Q" THEN 570
420 IF TYPE$ = "A" THEN 540
430 IF TYPE$ = "C" THEN 510
440 IF TYPE$= "K" THEN 480
450 INPUT "FEIL TYPE, PRØV IGJEN (J/N)",SV$
460 IF SV$= "J" THEN 340
470 GO TO 2000
480 D=C*1.373
490 PRINT USING "MG KISELGUR= - $$$.$$$", D
500 GO TO 2000
510 D=C*0.697
520 PRINT USING "MG KRISTOBALITT= - $$$.$$$",D
530 GO TO 2000
540 D=C*0.830
550 PRINT USING "MG AMORF SIO2= - $$$.$$$",D
560 GO TO 2000
570 D=C*0.405
580 PRINT USING " MG KVARTS= - $$$.$$$",D
590 GO TO 2000
600 PRINT

```

```

610 PRINT"          ***** "
620 PRINT"          *   ANALYSE AV BLANDINGER   *   "
630 PRINT"          ***** "
640 PRINT
650 PRINT"          *****"
660 PRINT"          *ANTALL MINERALER BESTEMT VED *"
670 PRINT"          *   RØNTGENDIFFRAKSJON   *"
675 PRINT"          *****"
676 PRINT
677 INPUT " ANTALL MINERALER",NB
678 PRINT
680 PRINT "MINERALTYPER"
690 PRINT "          GI Q FOR KVARTS"
700 PRINT "          C FOR KRISTOBALITT"
705 S=0
710 FOR I=1 TO NB
720 INPUT "MINERALTYPE=",BT$(I)
730 IF BT$(I)="Q" THEN 770
740 INPUT "MG KRISTOBALITT =",BK(I)
750 S = S + (BK(I)/0.697)
760 GO TO 790
770 INPUT "MG KVARTS=",BK(I)
780 S = S + (BK(I)/0.405)
790 NEXT I
800 PRINT "AMORF KOMPONENT"
810 PRINT "          GI A FOR AMORF SiO2"
820 PRINT "          K FOR KISELGUR"
830 INPUT "          AMORF TYPE=",ATYP$
840 PRINT "BLANDINGEN BESTÅR AV : "
850 PRINT
860 FOR I=1 TO NB
870 IF BT$(I)="Q" THEN 900
880 PRINT BK(I);"MG KRISTOBALITT"
890 GO TO 910
900 PRINT BK(I);"MG KVARTS"
910 NEXT I
920 BA=C-S
930 IF ATYP$ ="A" THEN 970
940 AK=BA*1.373
950 PRINT USING "- §§§§.§§§ MG KISELGUR",AK
960 GO TO 2000
970 AK=BA*0.83
980 PRINT USING "- §§§§.§§§ MG AMORF SiO2",AK
2000 INPUT "FLERE SPEKTRE? (J/N)",MD$
2010 IF MD$= "J" THEN 10
3000 END

```