

SAMMENLIKNING AV
ANALYSEINSTRUMENTER FOR MÅLING AV STYREN.

SYVERT THORUD

HD 799/790528

AVDELING: AVDELING FOR ORGANISK KJEMI,
ANSVARSHAVENDE: CAND. REAL, PER EINAR FJELDSTAD,
STIKKORD: ANALYSE AV STYREN, KULLRØR,
DIREKTEVISENDE INSTRUMENTER.

YRKESHYGIENISK INSTITUTT
1979

Forord.

Denne undersøkelsen kom i stand etter avtale mellom A/S Jotungruppen, Statens Teknologiske institutt og Yrkeshygienisk institutt. Koordinator var ingeniør Lars Torgersen, A/S Jotungruppen.

I den praktiske del av undersøkelsen deltok følgende personer i tillegg til forfatteren:

Ingeniør Anders Vang	A/S Jotungruppen
Ingeniør Finn Kristiansen	"
Ingeniør Stein Gulseth	"
Seksjonsleder Helge Notevarp	STI
Ingeniør Egil Hexeberg	"
Sjefingeniør Jørgen Jahr	YHI

Sprøytingen i forbindelse med målingene ble utført av Karl Bakkehaug.

Kullrørsprøvene ble analysert av avdelingsingeniør Merete Gjølstad, YHI.

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1. SAMMENDRAG	1
2. INNLEDNING	2
3. ANALYSEUTSTYR, ANALYSEBETINGELSER OG MÅLEOPPLEGG	2
3.1. Analyseutstyr	2
3.2. Analyseprinsipp og analysebetingelser	3
3.2.1. HNU-instrumenter	3
3.2.2. MIRAN IR-analysator	3
3.2.3. AID 511 transportabel GC	4
3.2.4. Analyse av kullrør	5
3.3. Måleopplegg	5
4. ANALYSERESULTATER	8
4.1. Resultater av kullrørsprøvene	8
4.2. Resultater med direktevisende instrumenter	8
5. KULLRØR - DIREKTEVISENDE INSTRUMENTER. EN SAMMENLIGNING.	11
5.1. Kullrør	13
5.2. Direktevisende instrumenter	13
6. KONKLUSJON	15
7. VEDLEGG 1 ANALYSERESULTATER	16
8. VEDLEGG 2 VARIANSANALYSER	21

1. SAMMENDRAG.

Rapporten omtaler en undersøkelse hvor kullrør og forskjellige direktevisende instrumenter er sammenlignet ved måling av styren i luft. Undersøkelsen viser at de forskjellige instrumentene gir svært forskjellig resultat. Ved lave og middels konsentrasjoner (< 50 ppm) gir HNU-fotoionisasjonsinstrumenter og MIRAN IR-analysator høyere verdier enn kullrørene, mens direkte luftprøver på gasskromatograf gir omtrent samme verdi som kullrørene.

Ved høye konsentrasjoner (> 75 ppm) viser MIRAN IR-analysator fortsatt høyere verdier enn kullrørene, men forskjellen (relativt) ser ut til å avta med økende konsentrasjon. HNU-instrumentene gir lavere verdier enn kullrørene ved høye konsentrasjoner. Ved meget høye konsentrasjoner blir forskjellen meget stor (faktor på nærmere 2). Direkte luftprøver på GC viser også noe lavere verdier enn kullrørene ved høye konsentrasjoenr.

Variansanalysen viser at det er over 95% sannsynlighet for at det er forskjell mellom instrumentene.

2. INNLEDNING.

Representanter fra A/S Jotungruppen, Statens teknologiske institutt (STI) og Yrkeshygienisk institutt (YHI) gjennomførte 7. desember 1978 styrenmålinger med forskjellige typer måleinstrumenter. Målingene ble utført i Jotungruppens laboratorielokaler i Sandefjord.

Hensikten med undersøkelsen var å undersøke om de forskjellige instrumentene ga samme resultat under tilnærmet identiske forhold, og videre var det av interesse å sammenligne de direktevisende instrumentene med kullrør.

3. ANALYSEUTSTYR, ANALYSEBETINGELSER OG MÅLEOPPLEGG.

3.1. Analyseutstyr

Ved undersøkelsen ble følgende instrumenter benyttet:

2 stk. HNU fotoionisasjonsinstrumenter med skrivere (A/S Jotungruppen).

MIRAN IR-analysator med skriver (STI)

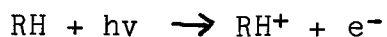
AID 511 transportabel gasskromatograf med skriver (YHI).

I tillegg ble det tatt kullrørsprøver med i alt 4 forskjellige pumper (1 Sipinpumpe og 3 YHI-kullrørspumper) samtidig.

3.2. Analyseprinsipp og analysebetingelser.

3.2.1. HNU-instrumentene.

Fotoionisasjonsinstrumentene fungerer på følgende måte: Styrenholdig luft suges inn i "sensor" hvor den bestråles med UV-lys (fotoner) med en energi på ca. 10 eV. Forbindelser med ionisasjonspotensial på 10 eV eller mindre vil absorbere fotoner og danne ioner etter denne generelle ligningen:



De dannede ioner vil gi opphav til en strøm som er proporsjonal med konsentrasjonen av løsningsmidlet. Denne strømmen forsterkes og overføres til et viserutslag på apparatet.

HNU-instrumentene er imidlertid ikke spesifikke, og vil også gi et visst utslag for aceton.

HNU-apparatene ble benyttet på span gain 9.8 og range 0 - 20 og 0 - 200 ppm. De avleste verdier ble brukt uten noen form for korreksjon.

3.2.2. MIRAN IR-analysator.

MIRAN IR-analysator er et enkeltstråleinstrument med bølgelengdeområde 2.5 - 14.5 μm . Lysveien gjennom mediet (pathlength) kan varieres fra 0.75 m til 21.75 m. Luften suges kontinuerlig gjennom cellen

hvor den bestråles med infrarødt lys med kjent bølgelengde. Absorbansen (eventuelt % transmittans) avleses direkte eller registreres kontinuerlig ved hjelp av tilkoplet skriver.

Ved analysene av styren ble følgende analysebetingelser benyttet.

Bølgelengde	11.05 μm
Spaltåpning	1 mm
Lysvei (pathlength)	12.75 m
Range	1 A / 0.25 A
Papirhastighet, skriver	60 cm/t

Ved målingenes avslutning viste apparatet et nullpunktsavvik tilsvarende 10 ppm. Nedenfor angitte korreksjoner er derfor anvendt for de forskjellige serier (det er da antatt at driften av nullpunktet øker tilnærmet lineært med tiden).

Serie	a	1 ppm
"	b	4 "
"	c	6 "
"	d	10 "

På grunn av lang innsugingsslange er 40 sekunders forsinkelse benyttet ved avlesning av konsentrasjonene.

3.2.3. AID 511 transportabel GC.

Apparatet, en tradisjonell gasskromatograf med flammeionisasjonsdetektor, er utstyrt med gassløyfe for direkte analyse av luftprøver. Luftprøver samles inn ved hjelp av 10 ml glassprøyter og injiseres direkte i kromatografen gjennom gassløyfen.

Følgende analysebetingelser ble benyttet:

Kolonne: 6 fot rustfritt stål (1/8) med
DC 200
Temp. set: 800 (tilsvarer kolonnetemperatur
ca. 150°C)
Head pressure, N₂: 15
Skriver range: 1 mV/cm
Papirhastighet, skriver: 2 cm/min

For korreksjon av resultatene i forhold til
standardkurven benyttet kjent gasstandard av n-heksan.

3.2.4. Analyse av kullrør.

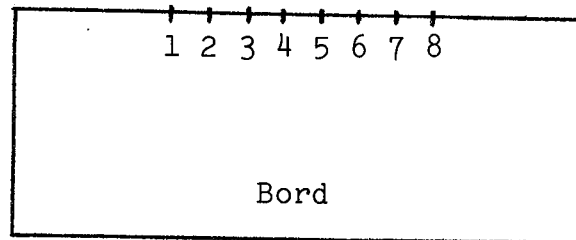
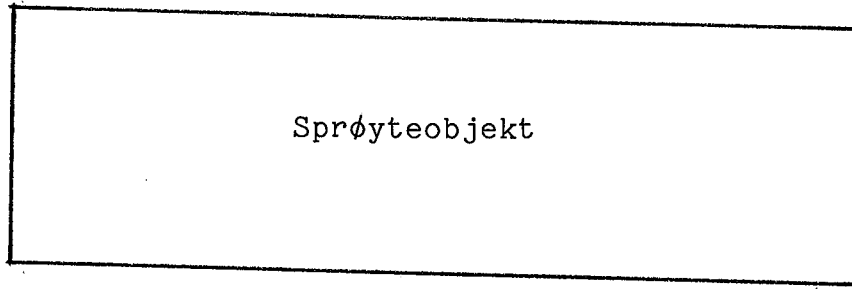
YHI-kullrørene er eluert med 5 ml karbondisulfid,
mens kullet fra Sipinrørene er rystet med 5 ml
CS₂. CS₂-løsningene er analysert på
gasskromatograf under nedenfor angitte
betingelser.

Gasskromatograf: Carlo Erba 2150 med Hewlett
Packard 7671 A prøveveksler.
Kolonne: 2 m glass (i.d. 4 mm) med 10% Carbowax 20 M
på Supelcoport (80/100 mesh).
Kolonnetemperatur: 150°C.
Bæregasshastighet (N₂): 30 ml/min.
Integrator: Hewlett Packard 3352 B lab-datasystem.

3.3. Måleopplegg.

Målingene ble lagt opp på følgende måte:

Apparatenes prøvetakingsutstyr ble plassert ved siden
av hverandre på et ca. 1 m høyt bord. Innbyrdes
plassering er vist i figur 3.1. Avstanden mellom
ytterpunktene (1 og 8) var ca. 25 cm.



Posisjon:	1:	HNU
	2:	Pumpe K-210
	3:	MIRAN
	4:	Pumpe K-201
	5:	AID 511 GC
	6:	SIPIN-pumpe
	7:	HNU 2
	8:	Pumpe K-218

Figur 3.1.: Oversikt over apparatenes innbyrdes plassering under målingene (sett ovenfra).

Prøvene ble tatt i 4 perioder á ca. 20 minutters varighet. Kullrørspumpene gikk kontinuerlig hele perioden, og i hver periode ble det, for hvert av de 4 direktevisende instrumentene, tatt 8 øyeblikksprøver med ca. $2\frac{1}{2}$ minutters mellomrom.

Det ble forsøkt å oppnå stabile konsentrasjonsnivåer innen hver periode, og ventilasjonsanlegget ble derfor slått av. Det viste seg imidlertid svært vanskelig å oppnå stabilt nivå ved høye konsentrasjoner. Som følge av dette kan det her muligens ha forekommet reelle konsentrasjonsvariasjoner i enkeltprøver, avhengig av instrumentenes plassering.

4. ANALYSERESULTATER.

Alle analyseresultatene fra undersøkelsen er vist i tabell 1 - 5 i vedlegg 1. Resultatene av kullrørsprøvene er gitt i tabell 1, mens øyeblikksprøvene er vist i tabell 2 - 5. I tabell 6 (vedlegg 1) er middelveiden av de 8 øyeblikksprøvene for hvert instrument sammenlignet med kullrørsprøvene innen samme serie.

4.1. Resultater av kullrørsprøvene.

Resultatene av kullrørsprøvene er vist i tabell 1. Middelveidi og range innen hver serie er:

Serie a	middelveidi	80.5,	range	75 - 90
" b	"	29.3,	"	27 - 32
" c	"	226 ,	"	203 - 236
" d	"	4.8,	"	4 - 5

Som man ser er det en viss variasjon innenfor samme serie. Noe av årsaken til dette kan være reelle konsentrasjonsforskjeller på grunn av forskjellig plassering. En annen mulig årsak er usikkerhet i prøvetakings- og analysemetoden.

4.2. Resultater med direktevisende instrumenter.

4.2.1. Serie a.

Resultatene av serie a er vist i tabell 2. Middelveiden over perioden for de 4 instrumentene er :

HNU 1	58 ppm
MIRAN	107 "
AID 511 GC	68
HNU 2	67

Det er stor variasjon i middelveidene og dette går også tydelig fram av enkeltprøvene i serien. Ved de 2 første enkeltprøvene i serien var det relativt høye konsentrasjoner, og ved disse synes muligheten for konsentrasjonsgradienter større enn for de resterende prøver i serien.

4.2.2. Serie b.

Resultatene av serie b er vist i tabell 3. I denne perioden er konsentrasjonen noe lavere og det lyktes bedre å oppnå et mer stabilt nivå. Middelveidien for de 4 instrumentene er:

HNU 1	37 ppm
MIRAN	44 "
AID 511 GC	29 "
HNU 2	35

4.2.3. Serie c.

Resultatene av serie c er vist i tabell 4. Konsentrasjonsvariasjonene innen perioden er stor, og i enkeltprøvene er sannsynligheten for konsentrasjonsforskjell, avhengig av plassering, derfor relativt stor. Middelveidien for de 4 instrumentene er:

HNU 1	103 ppm
MIRAN	262 "
AID 511 GC	195 "
HNU 2	132 "

På bakgrunn av dette synes HNU-instrumentene her å gi for lave verdier.

4.2.4. Serie d.

Resultatene av serie d er vist i tabell 5. Nivået i denne serien er lavt og følgelig relativt stabilt. Middelerdien for de 4 instrumentene er:

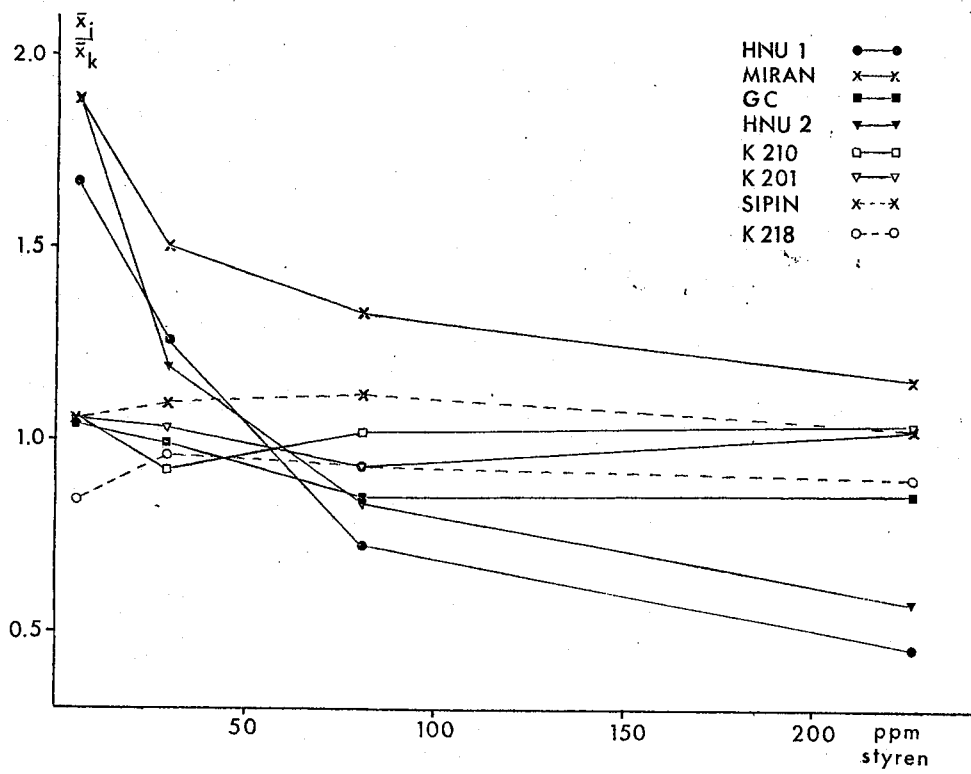
HNU 1	8 ppm
MIRAN	9 "
AID 511 GC	5 "
HNU 2	9 "

Både HNU-apparatene og MIRAN viser her klart høyere verdier enn gasskromatografen.

5. KULLRØR - DIREKTEVISENDE INSTRUMENTER.
EN SAMMENLIKNING.

Ved variansanalyse er instrumentene sammenliknet for å undersøke om noe instrument viser systematisk lave eller høye verdier. Det er også undersøkt om noen måleserie utmerker seg ved høye eller lave verdier relativt til en referanseverdi.

Som referanseverdi er benyttet middelveidien for kullrørsprøvene (K 210, K 201, SIPIN og K 218). ANOVA-tabeller for variansanalysen er ført opp i tabell 7 - 10 (vedlegg 2). I figur 5.1 er forholdet mellom middelveidien av de 8 enkeltprøvene på hvert enkelt instrument og referanseverdien i hver serie fremstilt som funksjon av konsentrasjonen. Likeledes er forholdet mellom hver enkelt kullrørsprøve og referanseverdien fremstilt i samme figur. Tallene som er grunnlag for figuren er vist i tabell 7 og 9 (vedlegg 2).



Figur 5.1.: Forholdet mellom middelveien på hvert instrument (hver kullrørspumpe) og referanseverdien (middelveien av alle kullrørene) i hver serie som funksjon av konsentrasjonen.

5.1. Kullrør.

Variansanalysen viser at det er mer enn 95% sannsynlighet for at utstyret gir forskjellig resultat (tabell 8). Av figur 5.1 og tabell 7 ser man at pumpe K 218 peker seg ut med lave resultater. Når det korrigeres for forskjell i pumpene, blir presisjonen for kullrørsanalysene ca. 6% (tabell 8).

På grunn av at middelveiden av samtlige kullrør i en serie er benyttet som referanseverdi, kan det som ventet, ikke vises at det er forskjell på måleseriene.

5.2. Direktevisende instrumenter.

Variansanalysen viser at det er mer enn 95% sannsynlighet for at det er forskjell både mellom instrumenter og måleserier (tabell 10). Forskjellen i måleseriene gir seg utslag i synkende verdier (relativt) ved høyere konsentrasjoner (figur 5.1).

Av figur 5.1 ser man at MIRAN IR-analysatoren viser høyere verdier enn kullrørene og de andre instrumentene på alle konsentrasjonsnivåer. Forskjellen (relativt) mellom MIRAN og kullrørene avtar imidlertid med økende konsentrasjon.

HNU-instrumentene ser ut til å gi høyere verdier enn kullrørsprøvene ved lave og middels styrenkonsentrasjoner. På laveste nivå (serie d) gir HNU-apparatene omtrent samme verdi som MIRAN IR-analysatoren. Noe av årsaken kan være at HNU-apparatene ikke er spesifikke. De vil f.eks. også gi utslag på aceton i luften, og dette kan muligens være av betydning ved lave styrenkonsentrasjoner.

Ved høye konsentrasjoner viser HNU-instrumentene lavere verdier enn kullrørene. Dette er spesielt merkbart ved meget høye konsentrasjoner (serie c) hvor HNU-verdiene bare er ca. halvparten av kullrørsverdiene (se figur 5.1).

De direkte luftprøvene som er analysert på AID 511 transportabel gasskromatograf, ligger ved lave og middels styrenkonsentrasjoner på omtrent samme nivå som kullrørene og lavere enn de andre instrumentene (se figur 5.1). Ved høye konsentrasjoner viser denne gasskromatografen noe lavere verdier enn kullrørene. På høyeste nivå (serie c) er verdiene likevel vesentlig høyere enn HNU-verdiene.

Gasskromatografen er det instrumentet som kommer best fra sammenlikningen, med gjennomgående litt lavere verdier enn kullrørene.

6. KONKLUSJON.

Variansanalysen viser at det er over 95% sannsynlighet for at det er:

1. Forskjell mellom kullrørsprøvene.
2. Forskjell mellom de forskjellige direktevisende instrumenter.

HNU-apparatene gir, sammenliknet med kullrørsprøver, for lave verdier ved høye konsentrasjoner (over 75 ppm), mens de ved lave konsentrasjoner viser høyere verdier enn kullrørene.

MIRAN IR-analysatoren viser høyere verdier enn kullrørene ved alle konsentrasjonsnivåer, men forskjellen (relativt) ser ut til å avta med økende konsentrasjon.

AID 511 transportabel GC gir ved lave og middels konsentrasjoner omtrent samme verdier som kullrørene, mens den ved høye konsentrasjoner viser noe lavere verdier.

Resultatene av undersøkelsen tilsier at en omfattende kalibrering og sammenlikning er nødvendig for at forskjellige instrumenter og metoder skal kunne benyttes med samme resultat.

VEDLEGG 1.
ANALYSERESULTATER.

Tabell 1.: Styrenkonsentrasjonen målt med kullrør.
(A. nr. OR 136-78).

Prøvenr.	Pumpe	Tidspunkt	Serie	ppm Styren
1	K-201	11.03 - 11.23	a	75
2	K-218	"	"	75
3	Sipin	"	"	90
4	K-210	"	"	82
5	K-210	11.35 - 11.53.30	b	27
6	K-201	"	"	30
7	K-218	"	"	28
8	Sipin	"	"	32
9	K-210	12.06 - 12.24.45	c	236
10	K-201	"	"	232
11	K-218	"	"	203
12	Sipin	"	"	233
13	K-210	12.40.30 - 12.59.30	d	5
14	K-201	"	"	5
15	K-218	"	"	4
16	Sipin	"	"	5

Middelverdi Serie a 80.5 ppm
 " " b 29.3 "
 " " c 226 "
 " " d 4.8 "

K = YHI's kullrørspumper.

Tabell 2.: Styrenkonsentrasjonen målt med forskjellige instrumenter. Serie a, enkeltprøver.

Prøvenr.	Tidspunkt	ppm styren			
		HNU 1	MIRAN	GC	HNU 2
1a	11.04	138	312	174	150
2a	11.06.30	62	124	78	81
3a	11.09	54	94	72	67
4a	11.11.30	43	74	52	55
5a	11.14	42	63	49	48
6a	11.16.30	44	68	46	52
7a	11.19	40	60	38	42
8a	11.21.30	43	59	38	44
Middelverdi		58	107	68	67

Tabell 3.: Styrenkonsentrasjonen målt med forskjellige instrumenter. Serie b, enkeltprøver.

Prøvenr.	Tidspunkt	ppm styren			
		HNU 1	MIRAN	GC	HNU 2
1b	11.35	36	51	29	37
2b	11.37.30	39	46	31	37
3b	11.40	42	46	31	37
4b	11.42.30	38	44	28	36
5b	11.45	37	41	28	34
6b	11.47.30	36	41	28	34
7b	11.50	36	41	28	33
8b	11.52.30	35	41	28	34
Middelverdi		37	44	29	35

Tabell 4.: Styrenkonsentrasjonen målt med forskjellige instrumenter. Serie c, enkeltprøver.

Prøvenr.	Tidspunkt	ppm styren			
		HNU 1	MIRAN	GC	HNU 2
1c	12.06	160	239	241	154
2c	12.08.30	100	253	172	132
3c	12.11	91	181	96	100
4c	12.13.30	152	425	325	180
5c	12.16	114	376	251	164
6c	12.18.30	76	233	171	116
7c	12.21	56	165	111	96
8c	12.23.30	76	220	189	111
Middelverdi		103	262	195	132

Tabell 5.: Styrenkonsentrasjonen målt med forskjellige instrumenter. Serie d, enkeltprøver.

Prøvenr.	Tidspunkt	ppm styren			
		HNU 1	MIRAN	GC	HNU 2
1d	12.41	6	11	6	9
2d	12.43.30	9	12	7	12
3d	12.46	7	8	4	7
4d	12.48.30	8	8	4	9
5d	12.51	8	8	5	10
6d	12.53.30	8	8	5	10
7d	12.56	7	8	5	8
8d	12.58.30	8	8	5	9
Middelverdi		8	9	5	9

Tabell 6.: Gjennomsnittlig styrenkonsentrasjon over periodene a - d målt med forskjellige instrumenter.

Type instrument	Posisjon	ppm styren			
		serie a	serie b	serie c	serie d
HNU 1	1	58	37	103	8
K-210	2	82	27	236	5
MIRAN	3	107	44	262	9
K-201	4	75	30	232	5
GC	5	68	29	195	5
SIPIN	6	90	32	233	5
HNU 2	7	67	35	132	9
K-218	8	75	28	203	4

VEDLEGG 2.
VARIANSANALYSER.

Tabell 7. Forhold mellom hvert enkelt kullrør og
middelverdien av kullrørene i samme serie.

Kullrørspumpe	Serie a	Serie b	Serie c	Serie d
K 210	1.02	0.92	1.04	1.05
K 201	0.93	1.03	1.03	1.05
SIPIN	1.12	1.09	1.03	1.05
K 218	0.93	0.96	0.90	0.84

Tabell 8. ANOVA-tabell, kullrør.

	df	S	F-verdi	P(%)
Kolonner	3	0.003	0.002	~ 0
Rekker	3	0.14	5.2	97.6
Feil	9	0.06		
Total	15			

df: antall frihetsgrader.

S: Spredning (standardavvik).

F-verdi: forholdet mellom variansene.

P(%): sannsynlighetsnivå i %.

Tabell 9. Forholdet mellom middelverdien på forskjellige
instrumenter og middelverdien av kullrørene i
samme serie.

Instrument	Serie a	Serie b	Serie c	Serie d
HNU 1	0.72	1.26	0.46	1.67
MIRAN	1.33	1.50	1.16	1.88
AID 511 GC	0.85	0.99	0.86	1.04
HNU 2	0.83	1.19	0.58	1.88

Tabell 10. ANOVA-tabell, instrumenter.

	df	S	F-verdi	P(%)
Kolonner	3	0.75	10.8	99.7
Rekker	3	0.47	4.16	95.8
Feil	9	0.23		
Total	15			