

A1 15846
kello, 3

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: Fluoridtap ved ekstraksjon av støvfiltre for analyse av både tjærestoffer og fluorid i prøver fra hallatmosfæren i aluminiumverk.

Forfatter(e): J. Rob, A. Berntsen og D. Kroslid, Lista Aluminiumverk
J. Jahr og Y. Thomassen, Yrkeshygienisk institutt.

Prosjektansvarlig: Eirik Nordheim, Aluminiumindustriens Miljøsekretariat.

Prosjektmedarbeidere:

Utgiver (institutt): Yrkeshygienisk institutt

Dato: 28.8.86 Antall sider:

ISSN:

0800-3777

Serie:

HD 932/86 FOU

Sammendrag: Ved prøvetagning av fluorider i arbeidsatmosfære med dobbeltfiltermetoden kan filteret ekstraheres med etylalkohol (etanol) uten at det tapes mer enn ca. 2,5% av de støvformige fluori-der. Tapet av totalfluorid var bare 0,3% og innenfor analyseusikkerheten. Etanolekstraktet brukes til bestemmelse av partikulære tjærestoffer.

ARBEIDSFORSKNINGSINSTITUTTENE
BIBLIOTEKET
Gydas vei 8
Postboks 8149 Oslo Dep. Oslo 1

Stikkord: Analyse, fluorid, tjærestoffer, arbeidsluft

Key words: Analysis, fluoride, tarfumes, work atmosphere

FLUORIDTAP VED EKSTRAKSJON AV STØVFILTRE FOR ANALYSE AV BÅDE TJÆRESTOFFER OG FLUORID I PRØVER FRA HALLATMOSFÆREN I ALUMINIUMVERK

J. Rob, A. Berntsen og D. Kroslid, Lista Aluminiumverk
J. Jahr og Y. Thomassen, Yrkeshygienisk Institutt.

SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

40 parallelle prøver tatt i ovnshall C ved Høyanger Verk, viste at ved ekstraksjon av 20 av støvfiltrene med 1 ml etylalkohol var det et tap på mellom 2,1 og 2,6% av støvformig fluorid ved 0,3 mg fluorid på filteret. For praktisk bruk har tapet liten eller ingen betydning. Inklusive prøvetakingsusikkerhet hadde analysene et relativt standardavvik på 3,8% for ekstrahert støvformig fluorid, 3,5% for ubehandlet støvformig fluorid, 2,0% for gassformig fluorid og 1,9% for totalfluorid.

Både gjenvinningen av støvformig fluorid og presisjonen av analysen er akseptable etter ekstraksjon av støvfiltrene med etylalkohol. Metoden muliggjør bestemmelse av både støvformig fluorid og tjærestoffer i samme prøve.

INNLEDNING

Med "multiprøvetaker" utviklet av Yrkeshygienisk institutt (YHI) ble det tatt 40 parallelle dobbeltfilterprøver i ovnshallatmosfæren ved Høyanger Verk, hall C. Prøvene ble analysert ved Lista Aluminiumverk.

Hensikten med forsøkene var å undersøke om støvfilteret kunne ekstraheres med etylalkohol (sprit) uten vesentlige tap av støvformig fluorid, slik at man kunne bestemme både støvformig fluorid og partikulære tjærestoffer i samme prøve. Gassformig fluorid ble bestemt på vanlig måte i den impregnerte støtteplaten for filteret.

METODER

Prøvene ble oppsamlet med en modifisert utgave av dobbeltfiltermetoden (Jahr 1972) for separat bestemmelse av støvformig $[F^-(s)]$ og gassformig fluorid $[F^-(g)]$. Glassrock 25 mm \emptyset filterkassetter ble brukt med 25 mm \emptyset PVC-filter, nominell porediameter 0,8 μ m, med natriumformiatimpregnert støtteplate under.

Ialt 40 parallelle prøver ble tatt ved hjelp av YHI's multiprøvetaker, se figur 1. Av disse ble 20 tilfeldig valgte filtre og alle støtteleplatene analysert for henholdsvis $F^-(s)$ og $F^-(g)$ etter Lista aluminiumverk's vanlige metode, LA (1985). De resterende 20 filterne ble først ekstrahert med 1 ml 100% etylalkohol. Ekstraktet kan analyseres etter Fjeldstad's og Halgard's (1976) metode for bestemmelse av tjærestoffer. Deretter ble filterne brukt til bestemmelse av støvformig fluorid etter verkets metode. Totalfluorid [$F^-(t)$] ble beregnet som summen av $F^-(s)$ og $F^-(g)$ etter at $F^-(g)$ var bestemt i støtteleplaten.

RESULTATER OG DISKUSJON

Enkeltresultatene i mg pr. m^3 luft er vist i tabell 1 og tilsvarer ca. 0,3 mg $F^-(s)$, ca. 0,6 mg $F^-(g)$ og ca. 0,9 mg $F^-(t)$ oppsamlet for hver prøve.

Resultatene for $F^-(s)$ er inntegnet på sannsynlighetspapir i figur 2 og synes å ha en tilnærmet normal fordeling, bortsett fra prøve 2-66 og muligens prøve 2-55 som avviker en del. Testene etter Grubbs (1969) og Grubbs og Beck (1972) for en og to "uteliggere" ga henholdsvis $T = (\bar{x} - x_{n-1})/s = 2,978$ og $s^2_{n-1,n}/s_o^2 = 0,386$, s er standardavvik. For 20 prøver tilsvarer dette henholdsvis ca. 0,5% og 0,9% sannsynlighet for at forskjellene fra middelverdien \bar{x} skyldes tilfeldig prøvetagnings- og analyseusikkerhet. Prøvene skulle derfor kunne utelates. Generelt bør man imidlertid være forsiktig med å stryke analyseresultater, med mindre man vet at det er gjort en direkte feil. Det er ikke tilfelle her.

En tilsvarende beregning med og uten prøve 2-66 for $F^-(t)$ ga $T = 2,053$ som tilsvarer ca. 38% sannsynlighet for at forskjellen skyldes tilfeldighet. Det er således ikke grunnlag for å sløyfe $F^-(t)$ -resultatet for prøve 2-66.

Alle øvrige resultater hadde en tilnærmet normal fordeling. I tabell 2 er angitt resultatene av t-testen for ubehandlede kontra ekstraherte prøver.

For de ekstraherte prøver av støvformig fluorid lå middelverdien 2,1% lavere enn for de 20 ubehandlede prøvene. Forskjellen var signifikant på 92% sannsynlighetsnivå. Uten verdien for prøve 2-66 var forskjellen 2,6% og signifikant på 98% sannsynlighetsnivå.

For gassformig fluorid var det ikke noen signifikant forskjell på støtteleplatene som tilsvarte henholdsvis ekstraherte og ubehandlede filtre. Dette tydet på at det opprinnelig ikke var noen forskjell mellom prøvene hvor filterne ble ekstrahert og de andre prøvene.

Presisjon

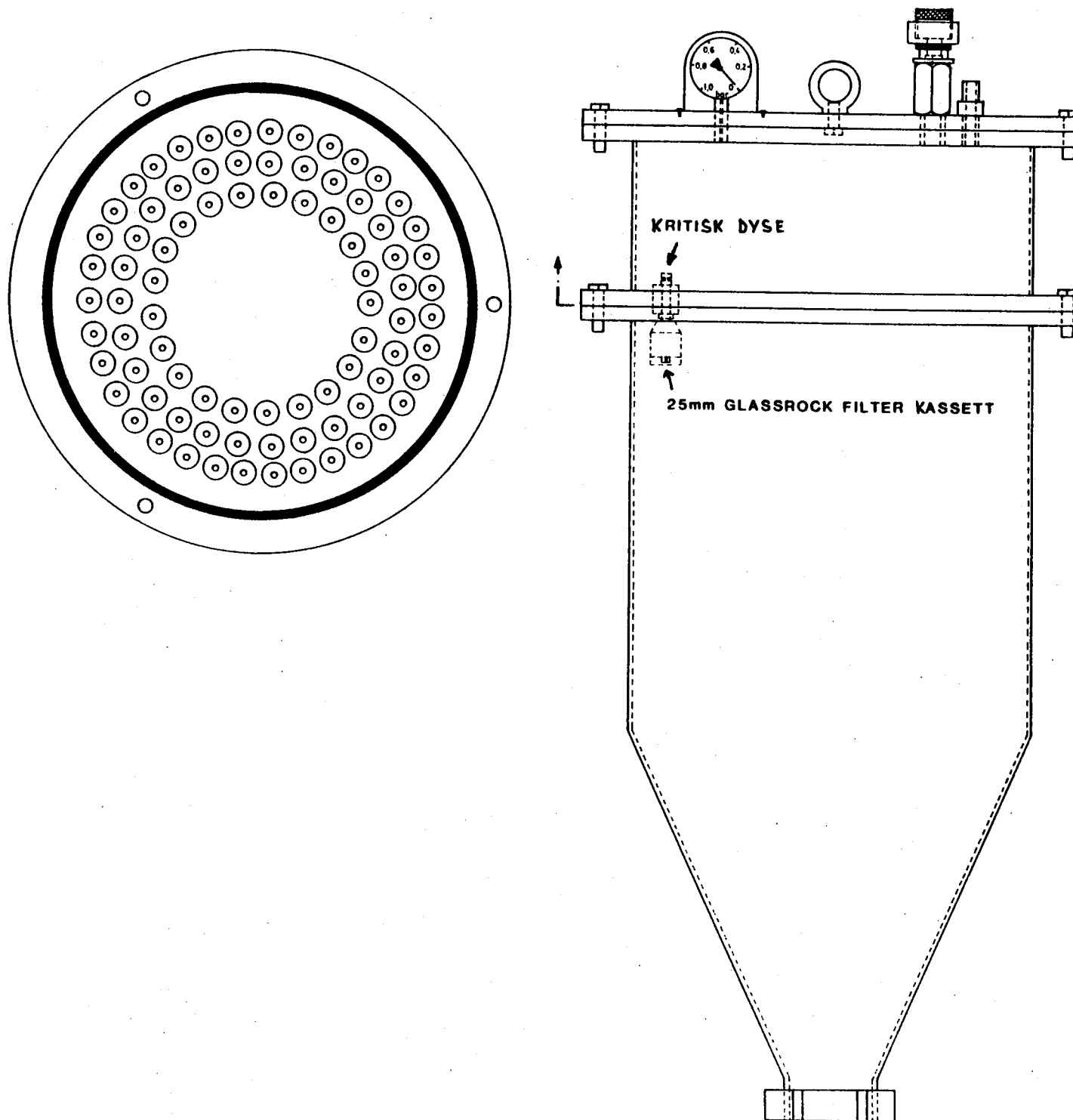
Analysene av støvformig fluorid hadde standardavvik $0,0356 \text{ mg/m}^3$ eller 3,5% relativt (uten prøve 2-66 var $s=0,0261 \text{ mg/m}^3$ eller 2,6% relativt) for de ubehandlede prøver, mens de tilsvarende tall for ekstraherte prøver var $0,0376 \text{ mg/m}^3$ eller 3,8% relativt.

For alle 40 analyser av F (g) under ett var standardavviket $0,0410 \text{ mg/m}^3$ eller 2,0% relativt. De tilsvarende tall for F(t) var $0,0580 \text{ mg/m}^3$ og 1,9%.

LITTERATUR

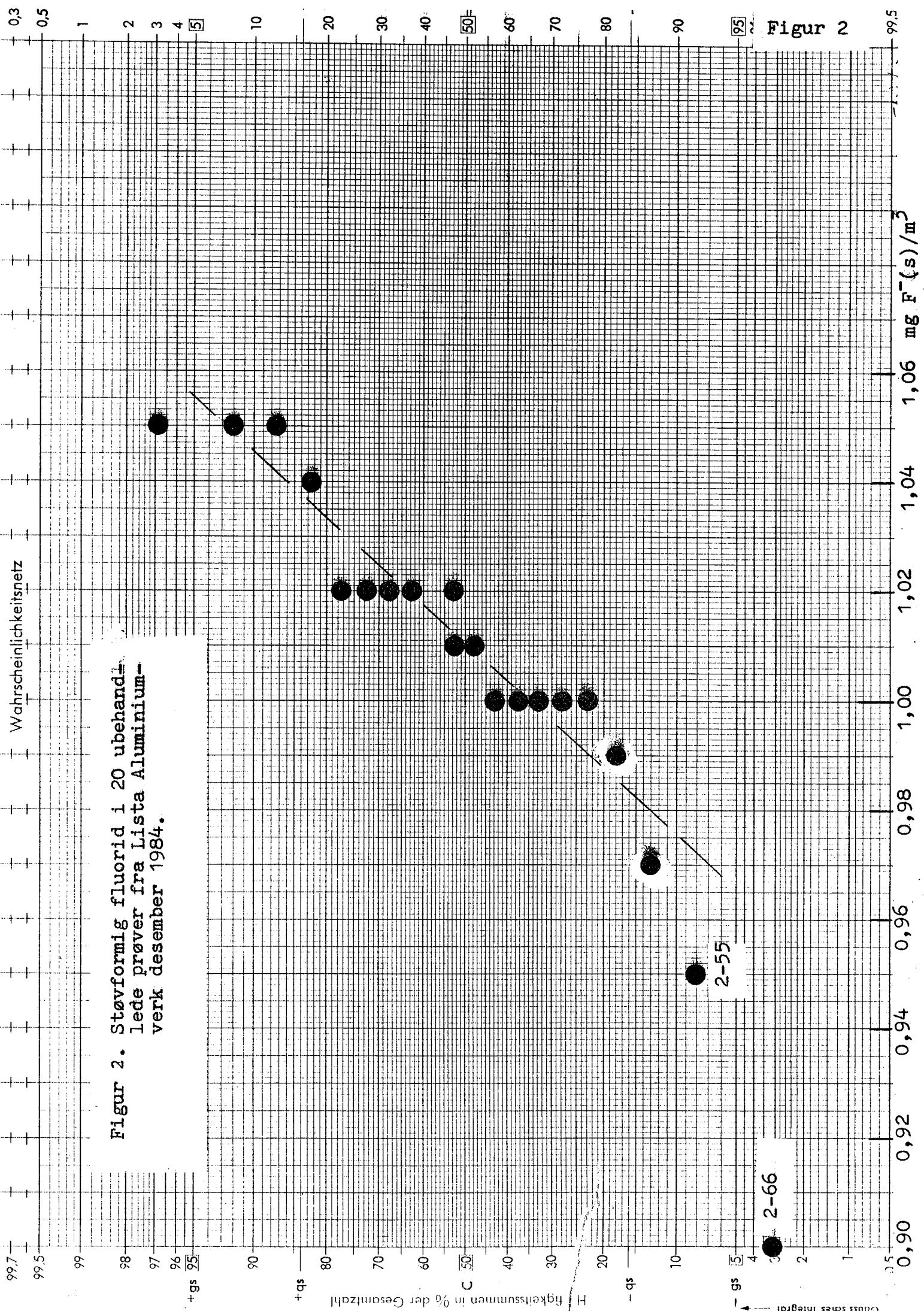
- Grubbs, F.E. (1968): Procedures for detecting outlying observation in samples.
Technometrics, 11 (1969) 1-21.
- Grubbs, F.E. and Beck, G. (1972): Extention of sample sizes and percentage points of significance tests of outlying observations.
Technometrics, 14 (1972) 847-854.
- Jahr, J. (1972): Eine neue Doppelfiltermethode zur separaten Bestimmung von Fluorwasserstoff und staubförmigen Fluoriden in der Luft.
Staub-Reinhalt. Luft, 32 (1972) 248-252.
- LA (1985): LA-metode nr. 17-AB/DK 10.03.83, revidert 14.01.85.
Lista Aluminiumverk, Postboks 128, 4551 Farsund
- Fjeldstad, P.E. og Halgard, K. (1976): Enkel tynnskiktkromatografisk metode for rutineanalyse av polycykliske aromatiske hydrokarboner. HD 696/76. 11.22, Yrkeshygienisk institutt, Oslo.

Figur 1



Figur 1. Skisse av prøvetakeren som er benyttet ved innsamling av parallelle filtre i hallatmosfære

Figur 2. Støvformig fluorid i 20 ubehand-
 lede prøver fra Lista Aluminium-
 verk desember 1984.



Tabell 1.

Prøve nr.	Etanol beh.	Ikke Etanol beh.	Fluorid mg/m ³		
			Støvf.	Gassform.	TOTAL
2-43	X		0,94	2,04	2,98
2-44		X	1,00	2,08	3,08
2-45	X		0,96	2,01	2,97
2-46	X		1,02	2,07	3,09
2-47	X		1,05	2,13	3,18
2-48		X	0,99	2,08	3,07
2-49		X	1,01	2,16	3,17
2-50	X		1,03	2,14	3,17
2-51	X		0,97	2,13	3,10
2-52		X	1,02	2,13	3,15
2-53	X		0,93	2,13	3,06
2-54	X		0,96	2,06	3,02
2-55		X	0,95	2,05	3,00
2-56		X	1,02	2,10	3,12
2-57	X		1,03	2,05	3,08
2-58		X	1,04	2,08	3,12
2-59	X		0,95	2,16	3,11
2-61	X		1,03	2,07	3,10
2-62		X	1,00	2,05	3,05
2-63		X	1,00	2,06	3,06
2-64		X	0,97	2,08	3,05
2-65	X		0,99	2,15	3,14
2-66		X	0,90	2,08	2,98
2-67		X	1,01	2,07	3,08
2-68		X	1,05	2,16	3,21
2-69		X	1,05	2,08	3,13
2-70	X		0,97	2,07	3,04
2-71		X	1,00	2,09	3,09
2-72		X	1,02	2,17	3,19
2-73	X		1,03	2,10	3,13
2-74	X		0,95	2,16	3,11
2-75		X	1,02	2,06	3,08
2-76	X		0,96	2,14	3,10
2-77		X	1,05	2,10	3,15
2-78	X		1,03	2,13	3,16
2-79	X		0,95	2,12	3,07
2-80		X	1,02	2,13	3,15
2-81	X		0,97	2,14	3,11
2-82	X		0,98	2,15	3,13
2-83		X	1,00	2,13	3,13

TABELL 2

Støvfiltet	Støvformig fluorid		Gassformig fluorid		Totalfluorid	
	Ubehandlet	Ekstrahert	Ubehandlet	Ekstrahert	Ubehandlet	Ekstrahert
Antall prøver	20 (19)	20	20	20	20 (19)	20
Middel, \bar{x} mg/m ³	1,006 (1,0116)	0,985	2,097	2,108	3,103 (3,109)	3,0925
Standard avvik, mg/m	0,0356 (0,0261)	0,0376	0,0449	0,0371	0,0599 (0,0539)	0,0570
Standard avvik i % av \bar{x}	3,54 (2,58)	3,82	2,14	1,76	1,93 (1,73)	1,84
Differanse, $\Delta = \bar{x}_u - \bar{x}_e$	0,0210 (0,0266)		- 0,0105		0,0105 (0,0170)	
Differanse i % av \bar{x}_u	2,09 (2,63)		0,50		0,34 (0,55)	
t	1,813 (2,55)		0,805		0,568 (0,954)	
Sannsynlighet for at Δ er reell	92,2% (98,5%)		57%		57% (65,4%)	

\bar{x}_u = middel for ubehandlede prøver
 \bar{x}_e = " " ekstraherte prøver
 Resultatene i parenteser er uten prøve 2-66