



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2020 30 stp

Fakultet for Kjemi, Bioteknologi og Matvitenskap, KBM

Utvikling av metode for bestemmelse av hydrogenfluorid i luft ved bruk av passive prøvetakere og ionekromatografi

Sara Kristine Skogly

Kjemi og bioteknologi

Forord

Arbeidet som er presentert i denne oppgaven ble utført ved miljøkjemiavdelingen ved Norges Institutt for Luftforskning (NILU) på Kjeller som en del av masterprogrammet i Kjemi og Bioteknologi ved fakultetet for Kjemi, Bioteknologi og Matvitenskap ved Norges Miljø- og Biovitenskapelige Universitet (NMBU).

Jeg vil rette en stor takk til min veileder ved NILU, Katrine Aspmo Pfaffhuber, for all hjelp med metode, instrument og skriving av oppgaven. Du har vært kunnskapsrik, hjelpsom og inspirerende under arbeidet. Jeg vil også takke resten av gjengen på MILK for bistand og innspill på laboratoriet, morsomme samtaler og mye god kake.

Videre vil jeg takke min veileder ved NMBU, Roland Kallenborn, for gode råd og støtte under skriving av oppgaven. Jeg vil også takke begge veilederne mine for god oppfølging selv med den uvanlige situasjonen som fulgte covid-19 viruset, og for høy terskel av tålmodighet.

Til slutt vil jeg takke mammaen min, Ann Kirsti, for støtte gjennom hele min tid ved NMBU, og alle venner jeg har fått i løpet av disse årene. Jeg vil spesielt takke Silje for hjelp med gjennomlesing og Lin som har holdt ut med en masterstudent i selvisolering.

Ås, juli 2020

Sara Kristine Skogly

Sammendrag

Målsettingen for arbeidet var å utvikle og validere en metode for å kunne bestemme hydrogenfluorid (HF) konsentrasjon i uteluft ved bruk av passiv prøvetaking og ionekromatografisk bestemmelse. I valideringen av metoden ble det sett på linearitet, spesifisitet, nøyaktighet, presisjon og deteksjons- og kvantifiseringsgrenser, samt robusthet og måleområde.

Den passive prøvetakingen baserte seg på absorpsjon av HF på KOH-impregnerte og K₂CO₃-impregnerte kvarts- og cellulosefiltre. Prøvetakerne ble eksponert i tre-fire uker og filtrerne ble tilsatt en utvaskeløsning av H₂O₂ etter eksponering. Det ble arbeidet mye med blindverdiene til metoden, ettersom disse hadde variable og for høye gjennomsnittsverdier.

Analysen ble utført på en anionbytte kolonne, AS18, i en høytrykks væskechromatograf, Dionex Integrion HPIC. Konsentrasjonen av HF i luft i Årdal kommune rett ved aluminiumsfabrikken til Hydro var $2,7 \pm 0,42 \mu\text{g}/\text{m}^3$. I arbeidet ble parallelle prøver fra det Svenska Miljöinstitutet benyttet som referanseverdier og disse viste $0,93 \pm 0,021 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nøyaktigheten til metoden ble bestemt til å ikke være god nok ettersom den ikke var lik nok referanseverdien. Presisjonen til de to uttestede var veldig ulike og prøvetakere med kvartsfilter oppnådde bedre presisjon enn prøvetakere med cellulosefiltre. Presisjonen ble bestemt til å ikke være god nok på grunn av høye standardavvik og RSD-verdier for begge metodene. Det var bedre presisjon på de eksponerte prøvene med høyere konsentrasjoner enn de med lave konsentrasjoner. Lineariteten ble bestemt av kalibreringskurven med R²-verdi $>0,9999$ og var god nok, spesifisiteten ble bestemt til å være god nok med hensyn på å kunne kvantifisere F. Deteksjons- og kvantifiseringsgrenser i metoden ble bestemt til å være henholdsvis $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ og $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Metodeutviklingen ble påvirket av avkortet laboratorieperiode på grunn av covid-19 viruset og deler av arbeidet kunne med fordel blitt utviklet videre. Dette omfattet spesielt blindverdiene som var høyere enn ønsket.

Summary

The aim of the work was to develop and validate a method to determine hydrogen fluoride (HF) concentration in outdoor air using passive sampling and ion chromatographic determination. The validation of the method consisted of the parameters linearity, specificity, accuracy, precision and detection and quantification limits, as well as robustness and measuring range.

The passive sampling was based on the absorption of HF on KOH-impregnated and K₂CO₃-impregnated quartz and cellulose filters. The samplers were exposed for three to four weeks and the filter was washed out with H₂O₂ solution after exposure. There was a lot of work put into the blind values of the method, as these had variable and high average values.

The work was performed on an anion exchange column, AS18, in a high-pressure liquid chromatograph, Dionex Integrion HPIC. The concentration of HF in air in Årdal county right next to Hydro's aluminum plant was $2.7 \pm 0.42 \mu\text{g}/\text{m}^3$. As a reference method parallel samples from the IVL Swedish Environmental Research Institute was used and these showed that the HF concentration was $0.93 \pm 0.021 \text{ ug}/\text{m}^3$. The accuracy of the method was determined to not be good enough as it was over twice the value of the reference value. The precision of the two methods was different and the samplers with quartz filters achieved better precision than samplers with cellulose filters. There was high standard deviations and RSD values for both methods, and the precision was determined to not be good enough with samplers exposed to low concentrations, but better when exposed to higher concentration. The linearity was specified by the calibration curve with the R² value > 0.9999 and was good enough, the specificity was good enough to be quantify F⁻. Detection and quantification limits in the method are important to be $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and $0.5 \text{ ug}/\text{m}^3$.

The method development was affected by shortened laboratory periods due to the covid-19 virus and parts of the work could with advantage have been further developed.

Innholdsfortegnelse

Forord	iii
Sammendrag.....	v
Summary.....	vii
1 Innledning	1
2 Utstyr	3
2.1 Passive prøvetakere.....	3
2.1.2 Generelt om passiv prøvetaking.....	3
2.1.2 Diffusjonsteori	4
2.1.3 Prøvetakingsutstyr.....	6
2.2 Ionekromatografi	7
2.2.1 Generelt om ionekromatografi.....	7
2.2.2 Thermo Scientific Dionex Integrion HPIC.....	8
3 Metode	10
3.1 Utstyr og kjemikalier.....	10
3.2 Standarder og kontrollprøve	10
3.3 Preparering av prøvetakere	11
3.3 Prøvetaking og prøveopparbeidelse	11
3.4 Oversikt over ulike prøveopparbeidelser.....	12
3.5 Plassering av prøvetakere	12
4 Resultater og diskusjon.....	14
4.1 Metodeutvikling.....	14
4.1.3 Uttesting av reelle prøver.....	17
4.3 Blindprøver	18
4.4 Validering av analysemetoden.....	19
4.4.1 Deteksjons- og kvantifiseringsgrense.....	19
4.4.2 Linearitet.....	23

4.4.3 Nøyaktighet.....	23
4.4.4 Presisjon.....	24
4.4.5 Spesifisitet.....	29
4.4.6 Robusthet og måleområde	30
5 Konklusjon	32
6 Videre arbeid	33
7 Referanser	34
Vedlegg A: Diffusjonskoeffisient.....	37
Vedlegg B: Passive prøvetakere	37
Vedlegg C: Kjemikalier	38
Vedlegg D: Instrumentinnstillinger	39
Vedlegg E: Konsentrasjonsgradient for eluentgenerator	39
Vedlegg F: Blindverdier.....	40
Vedlegg G: Utregning av LOD/LOQ.....	41
Vedlegg H: Kalibreringskurve.....	41
Vedlegg I: Nøyaktighet.....	42
Vedlegg J: Presisjon.....	42

1 Innledning

I naturen forekommer fluor (F) sjeldent i sin grunntilstand, ettersom det er det mest reaktive ikke-metallet i periodesystemet på grunn av sin høye elektronegativitet og evne til å danne kjemiske bindinger (Weiss, 1995). Disse faktorene gjør at F kan danne forbindelser med de fleste andre grunnstoff, og danner både uorganiske og organiske fluorider (Weinstein & Davison, 2004). Fluorider er derfor til stede i alt av jord, vann, planter og dyr. Industrien står for de høyeste utslippene av fluorider, men blir også bevisst tilsatt i drikkevannsforsyninger rundt om i verden for å forhindre karies i tenner (WHO, 1984).

I luften finnes fluorider både i gassform og partikkelform, og som partikler ligger størrelsen mellom 0,1 μm til rundt 10 μm . Dette gjør det mulig at partiklene kan nå alveolene i lungene ved innånding (Manahan, 2017). I dette arbeidet vil prøvetakerne kunne bestemme fluorider i gassform, som hydrogenfluorid.

Hydrogenfluorid (HF) er en fargeløs vannløselig gass og har lenge vært kjent som en av sureste stoffene i atmosfæren (Weinstein & Davison, 2004). HF blir benyttet i halvlederindustri, til produksjon av kjemikalier, løsemidler og plast, og i vaskerier (Nagendra Rao, 2003). I Europa i 2017 ble det ifølge European Pollutant Release and Transfer Register (EEA, 2017) sluppet ut i underkant av 4000 tonn HF i atmosfæren fra de 27 rapporterende landene, som hovedsakelig kom fra forbrenning og fremstilling av metaller. Luften rundt fabrikker som produserer med fluorider er spesielt utsatt for høye konsentrasjoner og kan være opptil 20 ganger høyere enn normale bakgrunnsmålinger (Franzaring et al., 2008)

Dersom mennesker eller dyr blir utsatt for høye konsentrasjoner av fluorider over tid kan de utvikle sykdommen fluorose. Fluorose er en sykdom som i mildere tilfeller opptrer som tannfluorose og skader emaljen på tennene. Denne sykdommen kommer oftest av fluorid som finnes i tannhygieniske produkter ved overdrevent bruk (Aoba & Fejerskov, 2002). I tilfeller hvor fluorider blir tatt opp i kroppen gjennom luft og vann kan sykdommen påvirke ledd og skjelett (Browne et al., 2005). I Norge ble det på 1950-tallet oppdaget fluorose hos dyr i nærheten av aluminiumsfabrikken til Hydro i Årdal, som førte til avlivning av dyrene og fraflytting av dalen Nundalen øst for Årdal (Elster, 2018).

Ifølge Verdens Helseorganisasjon (WHO) bør ikke fluoridnivåer i omgivelsesluft overstige konsentrasjoner på 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2000). Det er viktig å kunne overvåke HF-konsentrasjon spesielt rundt fabrikker hvor dette blir sluppet ut som avfallsstoffer.

Det har under arbeidet kun blitt funnet en forskningsgruppe, (Franzaring et al., 2008), som har publisert en forskningsartikkel som overvåker HF i uteluft med passive prøvetakere og videre kvantifisert med ioneselektiv elektrode. Det finnes andre publikasjoner som ser på andre måter å overvåke HF konsentrasjon i luft. Dette innebærer blant annet passiv prøvetaking ved bruk av fotopapir, overvåking av svevestøv, aktiv prøvetaking og personlige prøvetakere (Dugheri et al., 2016; Horwell et al., 2004; Palmes & Gunnison, 1973; Torres-Sánchez et al., 2020).

I dette arbeidet vil hensikten være å utvikle en metode for å kunne bestemme konsentrasjonen av hydrogenfluorid (HF) i uteluft. Det vil benyttes passiv prøvetaking for å innhente luftprøver, og prøvetakerne vil kunne bestemme gasskonsentrasjonen av HF ved bruk av diffusjonsteori. Videre vil filtrene i prøvetakerne vaskes ut og analyseres på en ionekromatograf fra Dionex, Dionex Integrion HPIC. Kromatografen benytter en anionkolonne og eventuell HF-gass blir detektert som fluoridioner. De passive prøvetakerne er produsert av det Svenske Miljøinstituttet (IVL) og NILU - Norges Institutt for Luftforskning. Ved NILU har det vært interesse for å kunne måle konsentrasjonen av hydrogenfluorid i uteluft, og ved IVL er det utviklet en ikke-akkreditert metode for å gjøre dette. Metoden til IVL vil fungere som et referansemateriale for metoden som skal utvikles.

2 Utstyr

2.1 Passive prøvetakere

2.1.2 Generelt om passiv prøvetaking

Passiv prøvetaking baserer seg på uforstyrret flyt av analyttmolekyler inn til et oppsamlingsmateriale. Dette er basert enten på diffusjon gjennom en diffusjonsbarriere eller permeasjon gjennom membran (Górecki & Namieśnik, 2002). Passiv prøvetaking har lenge vært en kjent kvalitativ metode, ifølge kilder kan det dateres tilbake til starten av 1900-tallet (Krupa & Legge, 2000; Seethapathy et al., 2008). Vitenskapelige forsøk med kvantitative målinger gjennomført på passive prøvetakere ble først beskrevet i 1973 da Palmes utførte målinger med en rørformet prøvetaker for svoveldioksid (Palmes & Gunnison, 1973). I dag benyttes passive prøvetakere til å bestemme blant annet svoveldioksid (SO₂), nitrogendioksid (NO₂) og ulike organiske syrers konsentrasjon i luft. I tillegg er det publisert en hel del artikler på forskjellige bruksmetoder i andre miljøer enn luft, blant annet vann og jord. (Ayers et al., 1998; Górecki & Namieśnik, 2002; Namieśnik et al., 2005; Røyset, 1998; Seethapathy et al., 2008).

Det er mange fordeler ved å benytte passiv prøvetaking i forhold til andre prøvetakingsmetoder. Passiv prøvetaking forenkler datainnsamlingen i felt ved at det ikke kreves strøm for å drifte prøvetakingsutstyret. Prøvetakerne er enkle å montere som gjør at prøvetakere kan sendes uten laboratoriepersonale og sparer derfor mye arbeidskraft. Prøvetakerne kan også plasseres etter ønske, og kan dekke større områder for å se på spredningsmodeller. De passive prøvetakerne er i tillegg en lite kostbar metode til å samle inn luftprøver, sammenliknet med aktiv prøvetaking (Górecki & Namieśnik, 2002; Krupa & Legge, 2000). Det er mulig å analysere både inne- og uteluft, og passive prøvetakere er mye brukt i inneluft da de ikke lager støy og tar liten plass.

Ulempene med passive prøvetakere er at det kreves lengre eksponeringsperioder enn annet prøvetakingsutstyr, og det er ikke uvanlig at prøvetakere eksponeres i over to uker. Dette blir avgjort etter hvor høye konsentrasjoner det forventes å finne og ved bakgrunnsmålinger kan eksponeringstiden være over fire uker (Seethapathy et al., 2008). Ved lave konsentrasjoner kan det være problemer med deteksjonsgrenser ettersom blindverdier kan være høye. Dette gjelder spesielt ved analyse av organiske syrer (Gibson et al., 1997).

2.1.2 Diffusjonsteori

Opptaksmekanismen benyttet ved passiv prøvetaking baserer seg på at det er fri flyt av luft inn til et impregnert filter gjennom laminær molekylær diffusjon. Filteret er plassert i en lukket ende av prøvetakeren, mens den andre enden er eksponert mot luften som analyseres. For å kunne gjennomføre en kvantitativ analyse av luften må diffusjonskoeffisienten (D) til gassen, gasskonsentrasjonen på filteroverflaten (C_0) og geometrien, lengden (L) og arealet (A), og eksponeringstiden (t) være kjent. Det er også nødvendig å vite at det oppnås laminær molekylær diffusjon, selv om det på utsiden av prøvetakeren er turbulent diffusjon (Seethapathy et al., 2008). I Ferm sin prøvetaker blir dette løst med et stålnett og et teflonfilter i den åpne enden av prøvetakeren (Ayers et al., 1998; Ferm, 1991).

Opptaket av gasser på filteret er utledet fra Ficks 1. lov (likning 1) om diffusjon og tar hensyn til alle faktorene nevnt over. Ficks 1. lov angir at diffusjonsfluksen (φ) er proporsjonal med konsentrasjonsgradienten (Ferm, 1991; Górecki & Namieśnik, 2002; Palmes & Gunnison, 1973; Seethapathy et al., 2008).

$$\varphi_a = -D_{ab} \cdot \frac{dc_a}{dL} \quad (1)$$

der: φ_a fluks av a $\left[\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2\text{s}}\right]$
 D_{ab} diffusjonskoeffisient for komponent a gjennom komponent b $\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}\right]$
 c_a konsentrasjon av a $\left[\frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^3}\right]$
 L diffusjonslengden $[\text{cm}]$
 $\frac{dc_a}{dL}$ den negative konsentrasjonsgradienten

Fluksen kan beregnes ut fra geometrien til prøvetakeren og er gitt ved

$$x = \varphi_a A t \quad (2)$$

der mengden gass a (x) avsettes på filteret over tiden (t) ved diffusjon over arealet A .

Integrering av Ficks 1. lov (likning 1) gir

$$\varphi_a = -D_{ab} \cdot \frac{\Delta c_a}{\Delta L} \quad (3)$$

Ved å sette likning 1 i likning 3 og deretter løse for Δc_a får man

$$-\Delta c_a = \frac{x}{Dt} \cdot \frac{\Delta L}{A} \quad (4)$$

ΔL i likning 4 blir diffusjonslengden til gassen.

Δc_a kan uttrykkes ved

$$\Delta c_a = c_1 - c_0 \quad (5)$$

der: c_1 konsentrasjon av luft utenfor prøvetaker
 c_0 konsentrasjon på filteroverflaten

Gasskonsentrasjon på filteroverflaten antas å være lik null, som oppnås dersom det er en høyeffektiv sorbent og det er en lineær konsentrasjonsgradient inne i prøvetakeren. Dette gir at:

$$c_0 = \frac{x}{Dt} \cdot \frac{L}{A} \quad (6)$$

Før gassen når det impregnerte filteret må den igjennom prøvetakeren, som i tillegg til stålnett og teflonfilteret har et tynt stagnerende luftlag rett utenfor åpningen. Som nevnt tidligere er det også nødvendig å ta hensyn til geometrien av prøvetakeren og den totale geometrifaktoren blir

$$\frac{L}{A} = \frac{L_R}{A_R} + \frac{L_T}{A_T} + \frac{L_N}{A_N} + \frac{L_{LG}}{A_{LG}} \quad (7)$$

der: L_x	Lengde av	R	Prøvetaker
		T	Teflonfilter
		N	Stålnett
		LG	Laminært grensesjikt
A_x	Areal/porøsitet av	R	Prøvetaker
		T	Teflonfilter
		N	Stålnett
		LG	Laminært grensesjikt

Under prøvetakingen er fluksen til alle ledd i likning 7 lik. Gasskonsentrasjonen på filteroverflaten [c_0] i likning 6 kan derfor finnes ved å addere konsentrasjonsdifferansen i alle ledd.

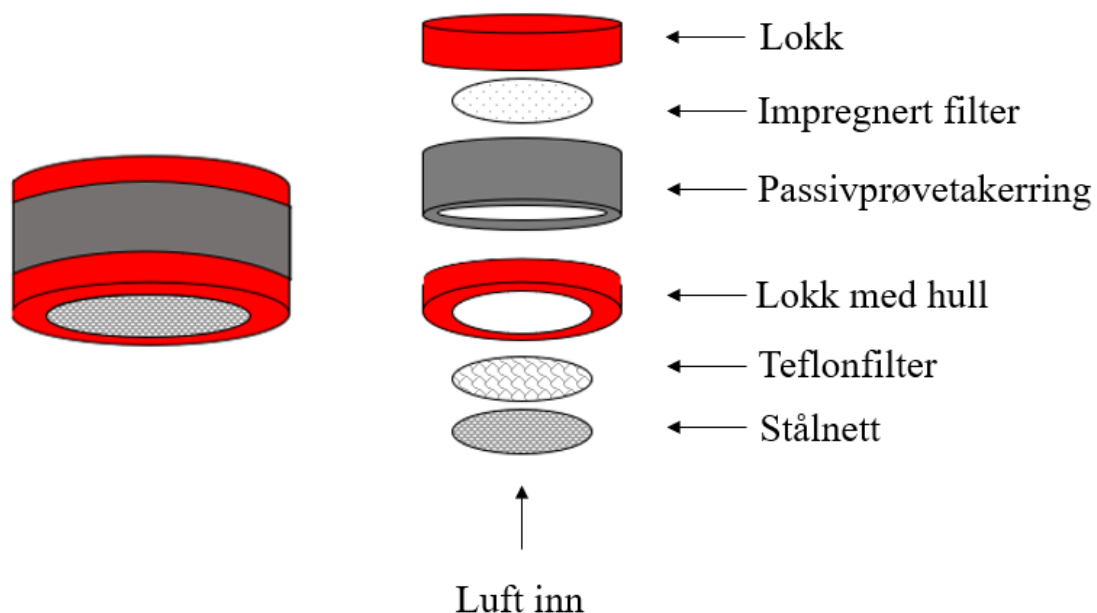
$$c_0 = \frac{x}{Dt} \cdot \left(\frac{L_R}{A_R} + \frac{L_T}{A_T} + \frac{L_N}{A_N} + \frac{L_{LG}}{A_{LG}} \right) \quad (8)$$

Oppfangingshastigheter til prøvetakere bestemmes av diffusjonskoeffisienten til gassen som skal analyseres i tillegg til geometrien som er beskrevet over. Diffusjonskoeffisienten for en

gass kan beregnes eller måles eksperimentelt (Ferm, 1991; Gibson et al., 1997; Górecki & Namieśnik, 2002). I dette arbeidet har diffusjonskoeffisienten blitt bestemt ved at den ofte er omvendt proporsjonal med kvadratroten av molekylvekten, ettersom dette har stemt overens med andre sure gasser som SO₂, HCl og HNO₃ i andre forsøk gjort hos NILU. Denne antagelsen ble gjort da diffusjonskoeffisienten ikke ble målt eksperimentelt under den korte laboratorieperioden. Utregningen finnes i vedlegg A. I utregningen ble HF sammenliknet med den kjente diffusjonskoeffisienten til SO₂. Diffusjonskoeffisienten ble bestemt til å være $2,36 \times 10^{-5} \frac{m^2}{sek}$.

2.1.3 Prøvetakingsutstyr

Det ble benyttet to ulike prøvetakere i metoden som hadde samme oppbygning, begge av typen utviklet av Ferm (Ferm, 1991). Prøvetakere besto av en ring, et lokk, et lokk med hull, teflonfilter og et stålnett. Prøvetakere er illustrert i figur 1. Diameteren til prøvetakeren er 2,0 cm, med en diffusjonslengde på 1,0 cm. (Røyset, 1998). Det ble benyttet samme teflonfilter og stålnett i begge prøvetakere. I tillegg til disse delene ble det også benyttet et impregnert filter i enden av prøvetakeren. Videre informasjon om bestanddelene til prøvetakerne er gitt i vedlegg B.



Figur 1: Passiv prøvetaker skisse med alle bestanddeler.

De passive prøvetakerene som ble benyttet var produsert av IVL og NILU. IVL sine prøvetakere var laget av polypropylen og NILU sine prøvetakere var laget av polytetrafluoreten. De inerte materialene utgjorde lokket, prøvetakerringen og lokket med hull og hadde som nevnt lik oppbygning. Den største forskjellen mellom prøvetakerene var hva prøvetakingsfilteret ble impregnert med og filterkvaliteten.

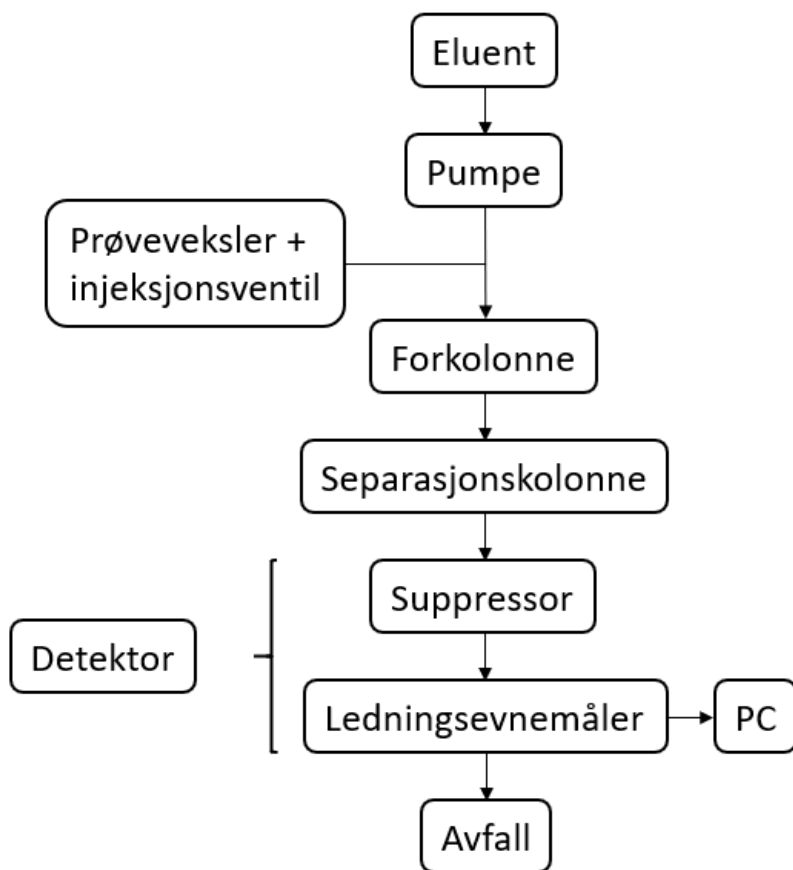
2.2 Ionekromatografi

2.2.1 Generelt om ionekromatografi

Kromatografi er en metode innenfor analytisk kjemi som separerer kjemiske forbindelser ved hjelp av to faser, hvor den ene fasen er mobil og den andre er stasjonær (Greibrokk et al., 1987). Den mobile fasen i kromatografi er enten en gass eller væske, mens den stasjonære fasen som regel er en viskøs væske bundet kjemisk til tettpakkede partikler (Harris, 2010). I dette arbeidet ble det benyttet ionekromatografi, som er en form for væskekromatografi – Høytrykkvæskekromatografi (HPIC) - med mål om å separere anioner.

Ionekromatografi benytter seg av en kolonne pakket med et polymert materiale som inneholder en kovalent bundet ionisk gruppe. Dette gjør at ulike ioner beveger seg med forskjellig tid gjennom kolonnen slik at de blir separert (Greibrokk et al., 1987). I dette arbeidet er det benyttet en anionbytterkolonne, paret med en gradienteluent av KOH sammen med vann. Gradienteluenten utgjør sammen med vann mobilfase og kan endre konsentrasjon etter ønske. Små enkeltladede ioner vil ha kortest opphold i kolonnen og har dermed kortest retensjonstid, samtidig vil ioner med større ladninger ha lengre opphold i kolonnen (Weiss, 1995).

Et typisk ionekromatografisystem består av en høytrykkspumpe som leder den mobile fasen gjennom en forkolonne og en analysekolonne. En prøveveksler og injektor injiserer et bestemt volum av standardløsninger og prøver som kan variere mellom 5-100 μL . Etter separasjonen blir det ofte brukt ledningsevnedetektorer i ionekromatografi, paret med en suppressor som fjerner motsatt ladning av analytt for å ikke lage støy i kromatogrammet. Dette er beskrevet videre i neste kapittel. I figur 2 er det presentert en skjematisk tegning av et ionekromatografisystem.



Figur 2: Skjematisk figur av et ionekromatografsystem.

2.2.2 Thermo Scientific Dionex Integrion HPIC

Instrumentet benyttet til analyse var en Thermo Scientific Dionex Integrion HPIC ionekromatograf, utstyrt med automatisk mobilfasegenerator og ledningsevnedetektor. Kromatogrammene ble behandlet med programvaren Chromeleon 7 fra Thermo Scientific™. All informasjon om instrumentet er hentet fra produsenten.

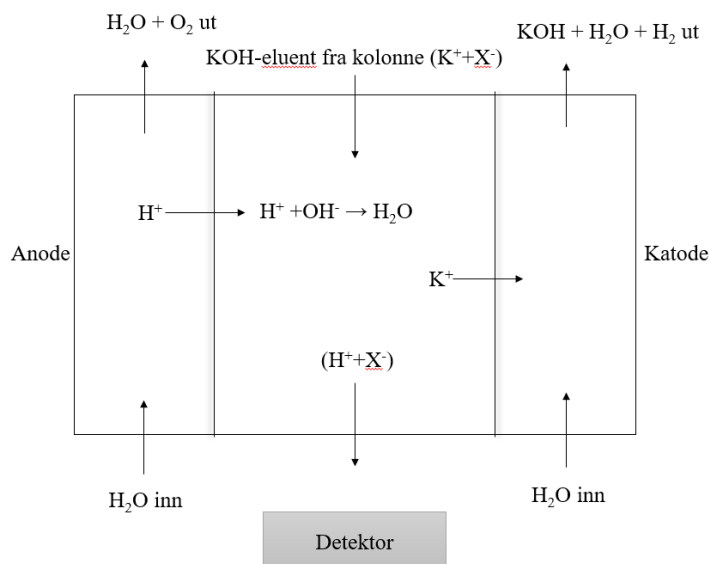
For **injeksjon** av prøve var instrumentet tilkoblet en Gilson autosampler som kan håndtere 1-300 prøver. Det ble benyttet en injeksjonsloop på 10 µL og prøven ble fraktet fra autosampler til ionekromatografen med en sprøytepumpe.

Gradientmodulen produserer OH⁻ ioner som gjør det mulig å bestemme konsentrasjonen til mobil fase under analysen, for å optimalisere separeringen av anioner i prøvene. Dette utgjør den mobile fasen som kombinert med anionkolonnen vil gjøre slik at anionene i analytt vil ha ulik retensjonstid (Harris, 2010).

Kolonnen i instrumentet var en 25 cm Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ AS18, med en indre diameter på 2 mm. Partiklene i kolonnen består av resinkuler sulfonert på overflaten med etylvinylbensen, kryssbundet med divinylbensen. Partikkelstørrelsen er 7,5 µm.

Forkolonnen er pakket med samme materiale, men er kun 50 mm og fungerer som en beskyttelse mot forurensinger til hovedkolonnen. Kolonnene tåler opp til 34,5 MPa og benyttes til anion separasjon. Begge kolonnene er anionbyttere, med kovalent bundet kationer og utskiftbart aniongrupper. Kolonnene befinner seg også i en temperaturregulerbar kolonneovn, hvor høyere temperatur gjør at separasjonen skjer raskere (Skoog et al., 2013).

Suppressoren som ble benyttet var en Dionex Anion Dynamically Regenerated Suppressor (ADRS) 600 (2mm). Suppressorens oppgave er å senke signal-til-støy forholdet i det ferdige kromatogrammet, etter at løsning har passert kolonnen. Den gjør at forstyrrende kationer og overflødig matrise blir fjernet, og dermed øker ledningsevnen til anionene. Figur 3 viser hvordan kationer fjernes fra løsning ved hjelp av to elektroder. Eluent + analytt (figurert som X i figuren) kommer inn mellom elektrodene som skilles fra løsningen med en kationmembran. Denne membranen lar H⁺ ioner fra anoden passere, som reagerer med OH⁻ ioner fra eluenten og danner vann. K⁺ ionene, og andre kationer, blir trukket mot katoden gjennom membranen og går til avfall. Anionene i analytten går videre til detektoren.



Figur 3: Skjematisk tegning av suppressor i et system med KOH som eluent og X som analytt.

Detektoren i DIONEX Integrion HPLC er en ledningsevnedetektor bygget inn i et temperaturkontrollert rom i instrumentet sammen med suppressoren. Detektoren inneholder to passiverte 316 rustfrie stålelektroder som blir pulset med en variabel frekvens for å forhindre

elektrolyse av ionene og dobbelt deteksjon. Ionene passerer detektoren og mengden ioner er proporsjonal med ionekonsentrasjonen, som bestemmes av en standardrekke med kjente konsentrasjoner.

3 Metode

3.1 Utstyr og kjemikalier

3.1.1 Laboratorieutstyr

Til prøveopparbeidelse ble det benyttet 15 mL reagensrør i polypropylen, glødeovn fra Carbolite, analysevekt fra Mettler-Toledo med en målesikkerhet på 20 µg, automatpipetter og hansker.

Til analysen ble det benyttet en Gilson GX-271 prøveveksler til prøvehåndtering og en DIONEX Integrion HPIC som ionekromatografsystem, beskrevet i kapittel 2.2.2

3.1.2 Kjemikalier

Alt vann som ble benyttet under arbeidet var ionebyttet vann med krav om >18,2 MΩ cm ledningsevne. Vannet ble levert fra et Millipore omvendt osmose anlegg som ble videre rensert i et Milli-Q Advantage A10 System og filtrert gjennom et Millipak Express 40 filter som fjerner alle partikler over 0,22 µm.

Kjemikaliene benyttet i arbeidet er presentert i vedlegg C. Kvalitet og leverandør er med i tabellen.

3.2 Standarder og kontrollprøve

Det ble tillaget standarder fra enkeltstandard av F⁻ [1000 µg/mL]. Denne ble fortynnet til en mellomstandard på 10 µg/mL, som videre ble fortynnet med ionebyttet vann til standardkonsentrasjoner. Det ble laget fire standarder i området 0,05 – 5,0 µg/mL. (0,05; 0,25; 1,0 og 5,0).

Det ble også tillaget en kontrolløsning av en multielement ionekromatografi anionstandard. Anionene i løsningen var F⁻ [100 µg/mL], Cl⁻ [200 µg/mL], Br⁻ [400 µg/mL], NO₃⁻ [400 µg/mL], SO₄²⁻ [400 µg/mL], PO₄³⁻ [600 µg/mL] og ble fortynnet med vann til en F⁻ konsentrasjon på 0,5 µg/mL.

3.3 Preparering av prøvetakere

Delene til prøvetakere ble vasket i flere omganger i ionebyttet vann. De prøvetakerene som tidligere hadde blitt benyttet til å måle organiske syrer ble i tillegg lagt i et bad med 0,1 M NaOH løsning over natten, før de ble grundig skylt i ionebyttet vann.

Det ble benyttet flere ulike typer filtre; cellulosefiltre med en diameter på 24 mm fra to ulike produsenter, Munktell Ahlstrom og GE Healthcare Life sciences Whatman™. Det ble også benyttet kvartsfiberfiltre fra GE Healthcare Life sciences Whatman™. Det ble testet ut om vasking av cellulosefiltrene i 0,1 M NaOH hadde noe betydning for resultatene. Kvarfsfiberfiltrene med en diameter på 25 mm ble glødet i glødeovn ved 500 °C i tre timer.

For å impregnere filtrene ble det testet ut to forskjellige impregneringsløsninger. Den ene løsningen besto av 5,6 g KOH løst i ionebyttet vann og tilsatt 10 mL glycerol. Deretter ble den fortynnet til 100,0 mL med metanol. Den andre impregneringsløsningen var 6,9 g K₂CO₃ (glødet ved 500 °C i 3 timer) fortynnet til 50,0 mL med ionebyttet vann.

Cellulosefiltrene ble impregnert med 50 µL løsning og kvartsfiberfiltrene ble impregnert med 200 µL løsning. Filtrene ble montert i prøvetakere og videre ble prøvetakere plassert i lufttette bokser og oppbevart i kjøleskap frem til eksponering.

3.3 Prøvetaking og prøveopparbeidelse

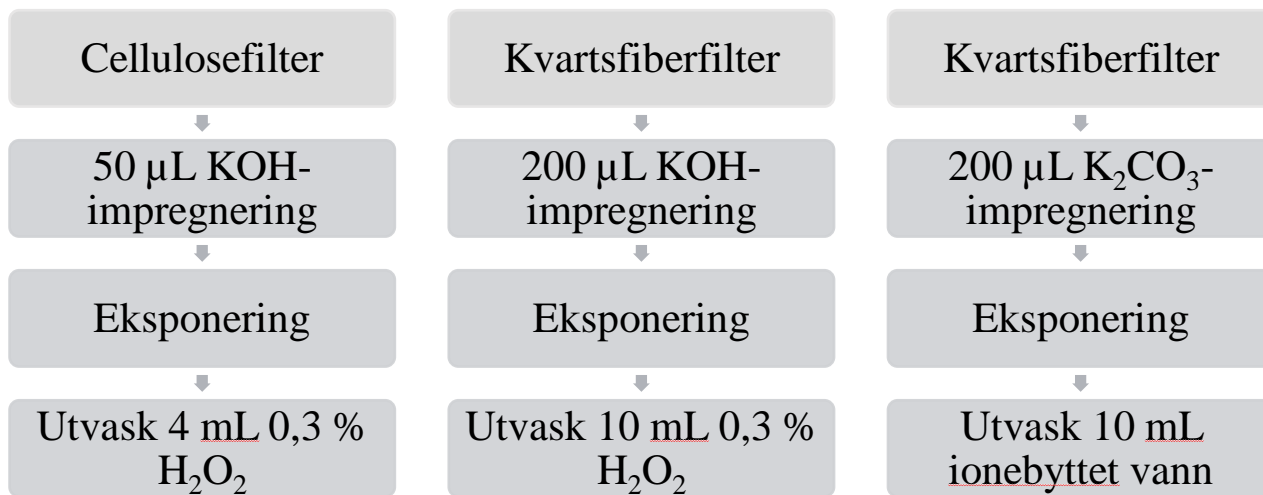
De passive prøvetakerne ble plassert med åpningen ned under en festebrakke. Dette ble gjort for å forhindre at forfiltrene i prøvetakerne ble våte og ikke slapp tilstrekkelig med luft igjennom, og for at ikke uønskede partikler skulle bli avsatt i åpningen. Eksponeringstiden av prøvetakerne ble notert og etter eksponering ble de plassert tilbake i lufttette bokser og oppbevart i kjøleskap frem til analyse. Det ble satt ut tre paralleller sammen med tre feltblindprøver, i tillegg til tre labblindprøver.

Prøveopparbeidelse til ionekromatografisk analyse ble gjennomført ved å vaske ut de eksponerte cellulosefiltrene i 4 mL 0,3% H₂O₂. Kvarfsfiberfiltrene impregnert med KOH ble vasket ut i 10 mL 0,3% H₂O₂. Kvarfsfiberfiltrene impregnert med K₂CO₃ ble vasket ut i 10 mL ionebyttet vann. Det ble testet ut å ekstrahere absorbert materiale i filtrene ved å benytte ultralydbad, men dette ble valgt bort for å forhindre at partikler fra filtrene kunne tette slanger og ventiler i instrumentet.

Prøveopparbeidelsen og analyse ble gjort innen en uke etter at de hadde blitt returnert til laboratoriet for å forhindre videre opptak av gasser.

3.4 Oversikt over ulike prøveopparbeidelser

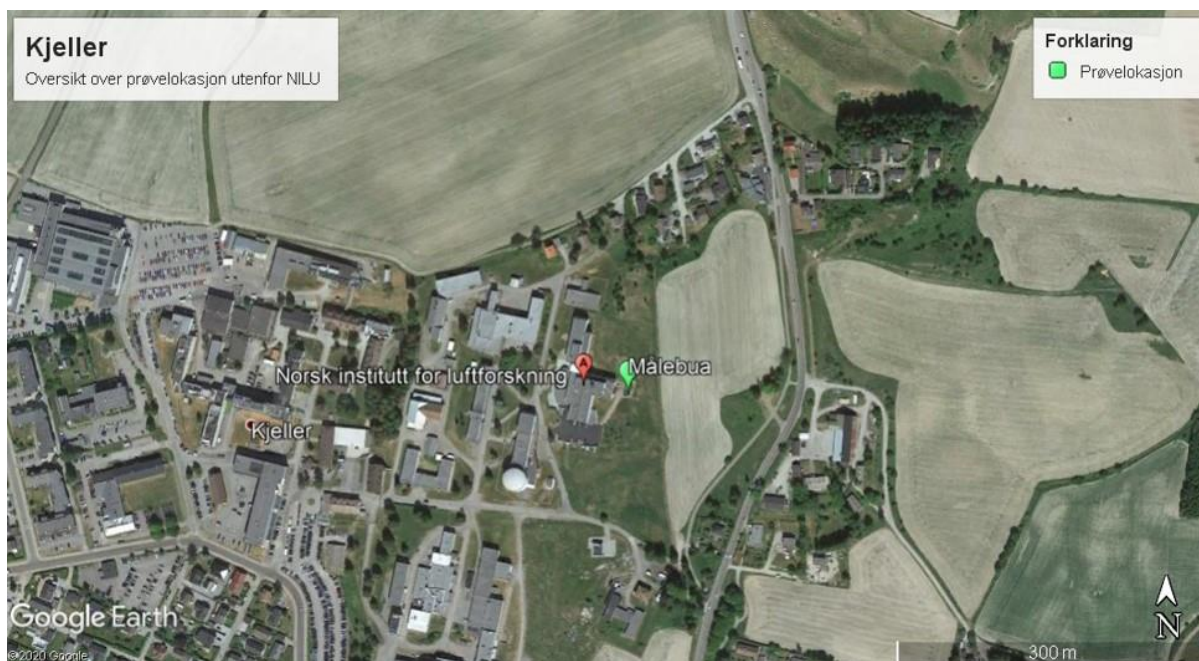
I figur 4 er en oversikt over de ulike prøveopparbeidelsene som ble testet i arbeidet, i en forenklet versjon.



Figur 4: Oversikt over de 3 ulike kombinasjonene av prøveopparbeidelse benyttet i arbeidet

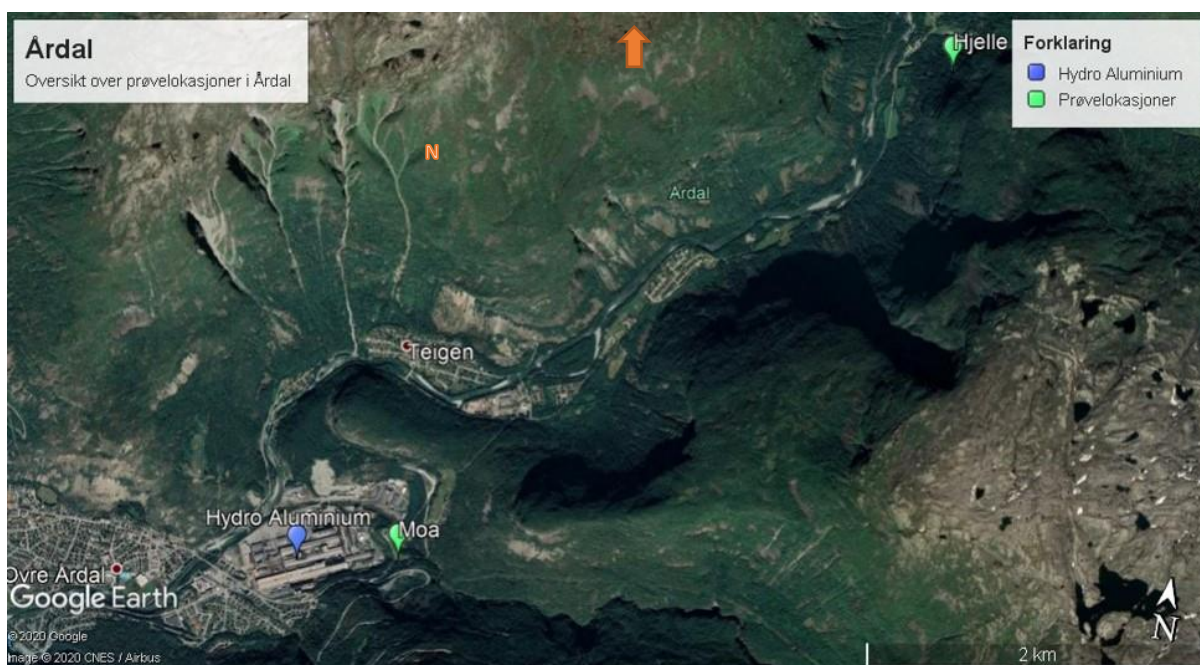
3.5 Plassering av prøvetakere

De passive prøvetakerne ble plassert i et område utenfor NILU på Kjeller hvor det var forventet lave konsentrasjoner av HF. Figur 5 viser et oversiktsbilde av plasseringen på Kjeller.



Figur 5: Satelittbilde fra Lillestrøm kommune, Viken fylke. Prøvetakingslokasjonen målebua er merket med grønn markør. Bilde er tatt 1000 moh (GoogleEarth, 2020)

Det ble også plassert prøvetakere utenfor Hydro sine aluminiumfabrikker i Øvre Årdal, i Vestland fylke. Her var det forventet høyere konsentrasjoner enn på Kjeller. Det ble plassert ut prøvetakere på to ulike steder i Årdal. De første ble plassert på Moa som ligger omtrent 500 m i luftlinje nordøst for fabrikkene. De andre ble plassert på Hjelle som ligger lengre inn i dalen, omtrent 5 km i luftlinje nordøst for fabrikkene. Det var forventet høyere konsentrasjoner på Moa enn på Hjelle. Figur 6 viser et oversiktsbilde av plasseringene i Årdal.



Figur 6: Satelittbilde fra Øvre Årdal kommune, Vestland fylke. Prøvetakingslokaliteter Hjelle og Moa er merket med grønne markører, fabrikkene til Hydro Aluminium med blå markør. Bilde er tatt 6,09 kmoh (GoogleEarth, 2020)

3.6 Analysemetode

Hydrogenfluorid i luft ble bestemt som F^- ved ionekromatografi. Prøver og standarder ble analysert med innstillinger presentert i vedlegg D

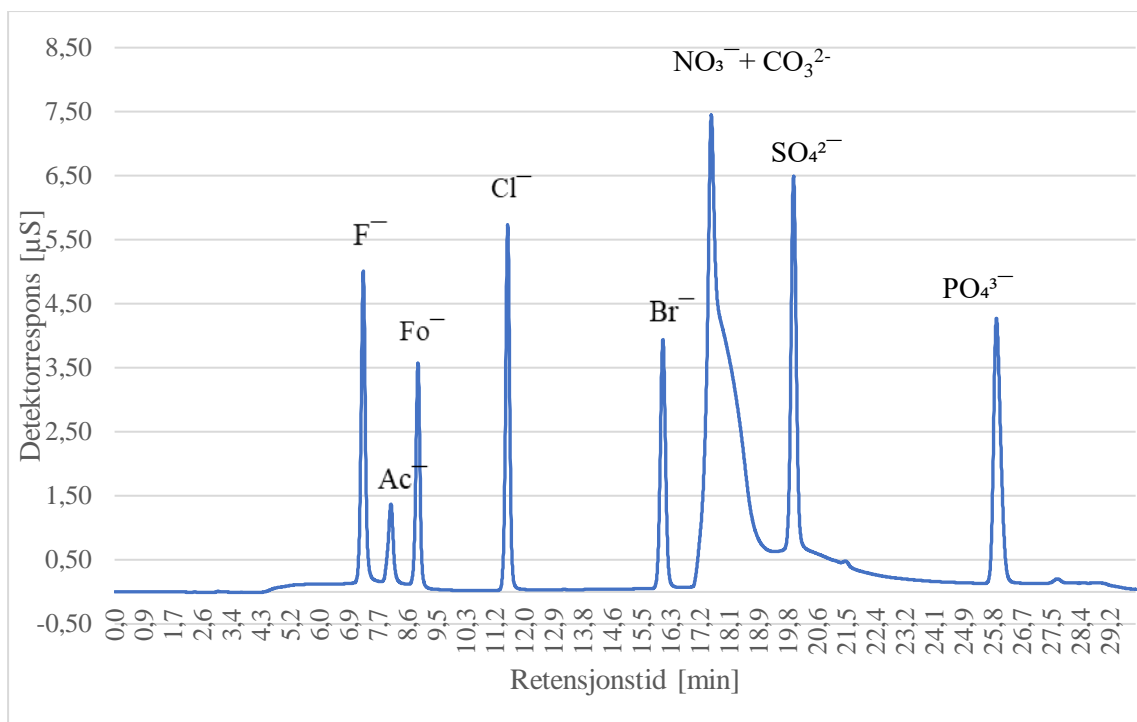
4 Resultater og diskusjon

4.1 Metodeutvikling

4.1.1 Ionekromatografisk analysemetode

Arbeidet med den ionekromatografiske analysemetoden startet med å optimalisere premissene eluentstyrke, flow og temperatur i den bestemte kolonnen. Det var mulig å velge en konsentrasjonsgradient til eluenten, og målet var å separere toppene som var forventet tidlig i kromatogrammet. Det ble benyttet en multielement ionekromatografi anionstandard som inneholdt F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} og PO_4^{3-} . Det ble tilsatt acetat og formiat i tillegg for å få med alle de aktuelle ionene. Anionene som hadde kortest retensjonstid i kolonnen var forventet å være fluorid, acetat og formiat.

Det ble først gjennomført en simulering ved hjelp av programmet Virtual Column Separation Simulator (VCSS) inne i programvaren til Chromeleon 7. Ved å velge flowrate og temperatur som var anbefalt for instrumentet og kolonnen ville den beste separeringen, ifølge VCSS, av alle toppene forekomme med en konsentrasjonsgradient fra 2 mM til 35 mM over 80 minutter. Dette ble for lang tid per prøve og det ble valgt å korte ned tiden til 30 minutter. Det var kun mulig å legge inn en konstant konsentrasjonsgradient i VCSS, men i virkeligheten var det mulig å holde konsentrasjonen lav i starten. Dette gjorde at de tidlige toppene fikk best mulig separasjon, før gradienten økte raskt og kortet ned analysetiden. De resterende toppene ble ikke like godt separert. I figur 7 er det fremstilt et kromatogram hvor det ble optimert med hensyn til fluorid, acetat og formiat. Det er fortsatt mulig å skille de fleste toppene, men her kommer nitrat og karbonat ut overlappende. Metoden skulle kunne kvantifisere fluorid og det ble god separering av de første toppene.



Figur 7: Kromatogram hvor data er hentet fra Chromeleon 7, hvor det ble analysert standardløsning av flourid, acetat, formiat, klorid, bromid, nitrat, karbonat, sulfat og fosfat, sammen med KOH impregnering. Retensjonstid i minutter er plottet mot detektorrespons i µS. De første toppene er grunnlinjeseperert, men nitrat og karbonat overlapper.

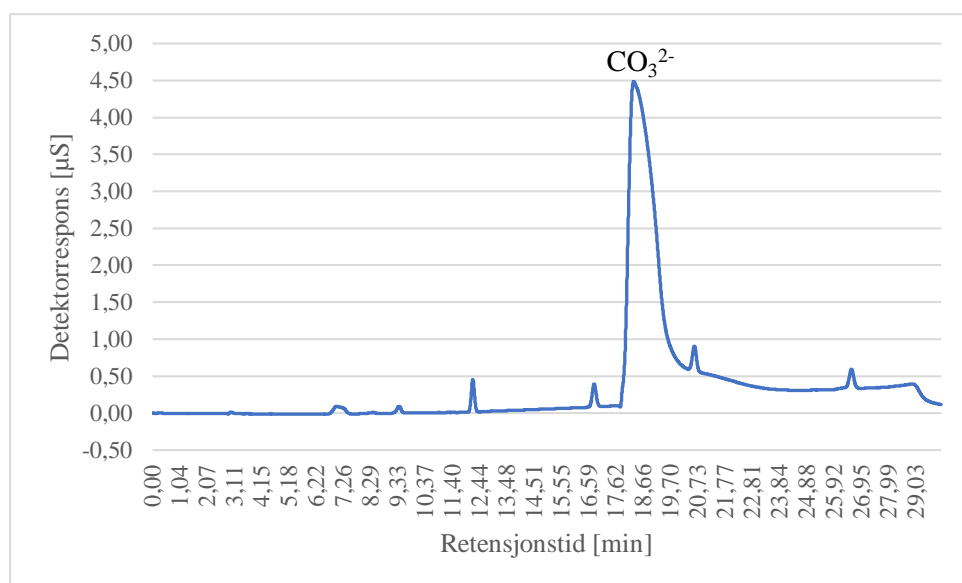
Den endelige ionekromatografiske metoden endte med å være en konstant konsentrasjon på 2 mM i to minutter, deretter øke gradvis til 35 mM. Ved 25 minutter ville konsentrasjonen igjen senkes til 2 mM. En grafisk fremstilling av konsentrasjonsgradienten finnes i vedlegg E. Dette ble gjort med bakgrunn på allerede eksisterende metoder for å kvantifisere acetat og formiat. Fluorid, acetat og formiat ble grunnlinjeseperert ved denne metoden og korrekt kvantifisert i kromatogrammet i forhold til hva som ble tilsatt. I figur 7 er det mulig å se at toppene er smale og enkle å skille fra hverandre.

4.1.2 Impregnering og filtre

For å bekrefte at den ionekromatografiske metoden fungerte på reelle prøver ble den også testet sammen med impregnerings- og utvaskeløsninger, samt de ulike filtrene. Resultatene av denne uttestingen er beskrevet under.

Det ble bestemt innhold av flourid i impregnerings- og utvaskingsløsninger til filtrene som skulle benyttes, i tillegg til filtrene alene. Ingen av løsningene hadde bakgrunnsverdier av flourid som kunne være interfererende for analysen, som tydet på at de var egnet til metoden. Videre ble de ulike filtrene og løsningene tilsatt kjent mengde analytt for å se på gjenvinningen

(spike recovery). Her viste det seg at impregneringsløsningen med karbonat skapte store problemer for toppformen til andre topper i kromatogrammet. Det er kjent at det blir dannet karbonat ved bruk av KOH som eluent, og med den tilsatte mengden ble karbonat toppen i kromatogrammet veldig bred. Dette gjorde at de andre toppene ble nedtrykket og det var ikke mulig å kvantifisere fluorid. I figur 8 er det presentert et kromatogram med karbonatverdier med detektorrespons på over 4 μS som gjør at det ikke er mulig å identifisere de andre toppene. Løsningen som ble injisert i kromatogrammet i figur 8 er lik som figur 7, bortsett fra impregneringsløsningen som i figur 8 inneholder karbonat.



Figur 8: Kromatogram hvor data er hentet fra Chromeleon 7, hvor det ble analysert anionene en standardløsning av flourid, acetat, formiat, klorid, bromid, nitrat, karbonat, sulfat og fosfat, sammen med K_2CO_3 impregnering. Retensjonstid i minutter er plottet mot detektorrespons i μS . Karbonatkonsentrasjonen er 4 ganger så stor som de andre ionene og overskygger de andre toppene.

Det ble testet ut mengde fluorid i filtrene som skulle brukes, og filtrene inneholdt ingen fluoridverdier. Ved bruk av KOH som impregnering på filtrene var det ingen problemer med å kvantifisere fluorid. Da det ble testet med mengde gjenvunnet fluorid i filtrene som hadde karbonat som impregnering oppsto de samme problemene som ved testing av bare impregneringen. Det var ikke mulig å kvantifisere fluorid. Det var noe bedre verdier ved bruk av cellulosefiltre og karbonatimpregnering, men dette ble ikke testet med eksponerte prøver ettersom det ikke var mulig å sende ut flere prøvetakere til eksponering med den tiden som var igjen.

Filtrene ble i begynnelsen av arbeidet satt i ultralydbad for å ekstrahere ut absorbert materiale, men det viste seg at cellulosefiltrene gikk i oppløsning og blokket prøveinjektoren. Det ble undersøkt om ultralydbadet gjorde noe forskjell på kvartsfiltrene, men det var ikke merkbar forskjell på analyseresultatene. Det ble bestemt at ultralydbadet ikke var nødvendig og ble utelatt fra metoden.

Det ble forsøkt å fortynne prøvene som inneholdt store mengder karbonat med ionebyttet vann, for å se om redusering av karbonatoppene gjorde at de andre toppene kom tydeligere frem og til riktig retensjonstid. Det var vanskelig å få like verdier for paralleller av ulike prøver, da det viste seg å være et problem med instrumentet og bør derfor vurderes igjen. I starten av arbeidet ble det byttet forkolonne, eluentgenerator og suppressor. Den nye suppressoren hadde lav sensitivitet i begynnelsen av arbeidet, og det ble byttet tilbake til gammel suppressor i noen uker. Deretter ble den nye suppressoren reinstallert og det ble analysert mange prøver med for lav sensitivitet. Dette ble ikke oppdaget før senere i arbeidet, og da var det for liten tid igjen til å gjøre forsøkene på nytt. Den lave sensitiviteten viste tilnærmet $1 \mu\text{S}$ på fluoridstandarder med konsentrasjon $1,0 \mu\text{g/mL}$. Det ble tilsendt og installert en ny suppressor som fungerte som den skulle med en respons på tilnærmet $8 \mu\text{S}$ til $1,0 \mu\text{g/mL}$ fluoridstandard. Det var denne suppressoren som ble benyttet i endelige metodevalideringen, men ble ikke benyttet gjennom hele arbeidet.

4.1.3 Uttesting av reelle prøver

Etter at den ionekromatografiske metoden var bestemt god nok for å skille fluorid fra acetat og formiat ble metoden testet med eksponerte prøver. Prøvene ble eksponert utenfor NILU på Kjeller, samt i Fiskå utenfor Kristiansand. De sistnevnte prøvetakerne ble plassert utenfor Elkem sine fabrikker hvor det blir produsert blant annet batterier, som er en kilde til utslipp av HF (Kawamura et al., 2006; Yang et al., 2006). Disse prøvene viste seg å ha høye blindverdier av HF. Senere i arbeidet viste det seg at den nyinstallerte suppressoren ikke fungerte som den skulle, og gjorde at sensitiviteten gikk kraftig ned. Dette gikk mest utover tester med forsøk på å redusere blindverdiene. Resultatene fra disse testene var svært varierende og medførte høye standardavvik. Prøvene som ble eksponert i Fiskå ble derfor ikke mulig å kvantifisere. Ny suppressor ble installert før uttesting av prøvene fra Årdal.

4.3 Blindprøver

Det ble testet hvordan de ikke-eksponerte prøvetakerene utviklet seg over tid ved lagring i kjøleskap i lukkede beholdere. Kombinasjonene av filtre og impregnering som ble testet som blindprøver var;

Cellulosefilter fra Munktell med KOH impregnering

Cellulosefilter fra Whatman med KOH impregnering

NaOH vaskede Cellulosefilter fra Munktell med KOH impregnering

Glødet kvartfilter fra Whatman med KOH impregnering

De forskjellige kombinasjonene ble tillaget og kontrollert ukentlig i fire-fem uker. Det var planlagt å kontrollere det ytterligere, men på grunn av problemer med instrumentet og covid-19 gikk ikke disse forsøkene som planlagt. Resultatene fra de fire metodene finnes i vedlegg F, med utregnet gasskonsentrasjon gitt som gjennomsnitt og standardavvik av parallellene. Det er også oppgitt lagringstid i dager og konsentrasjonen i utvaskløsningen. De første ukene av testing fungerte ikke suppressoren på ønsket måte, og verdiene er ikke pålitelige. Disse verdiene er markert i rødt og verdiene merket i grønt er fra resultater med ønsket respons fra instrumentet. Gjennomgående for alle resultatene av overvåkingen er høye og varierende blindverdier i starten av lagringen, men avtagende verdier etter lengre lagringstid. Dette kommer av at konsentrasjonen i løsning varierer lite over tid. Omregningen til gasskonsentrasjon i omgivende luft blir lavere over tid, og det blir ikke tatt opp ny luft under lagring. Prøvetakerne har derfor god holdbarhet og det er gunstig at prøvetakerne har en lengre eksponeringstid for å få deteksjons- og kvantifiseringsgrenser så lave som mulig.

Metoden som oppnådde de laveste konsentrasjonene og dermed oppnådde lavest deteksjons- og kvantifiseringsgrenser var den metoden som hadde lengst lagringstid, cellulosefiltre fra Whatman med KOH impregnering, med en gasskonsentrasjon på $0,03 \pm 0,023 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Disse prøvetakerne ble analysert etter 38 dager. Alle prøvetakerne ble analysert fire uker etter tillaging, og her hadde de rensede Munktellfiltrene med KOH impregnering de laveste konsentrasjonene. De rensede filtrene hadde en gasskonsentrasjon på $0,11 \pm 0,091 \mu\text{g}/\text{m}^3$ etter 28 dager. Til sammenlikning hadde de ikke-rensede filtrene av samme type en gasskonsentrasjon på $0,4 \pm 0,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ etter 27 dager. Dette indikerer at rensingen var vellykket og var en metode som burde blitt utviklet videre. I arbeidet ble ikke denne metoden med rensede cellulosefiltre brukt videre grunnet verdiene som ble analysert direkte etter tillaging.

Disse verdiene var veldig like som filtrene som ikke ble rensset, og metoden ble derfor ikke testet med eksponerte prøver.

De to ulike cellulosefiltrene hadde varierende utvikling over tid, men filtrene produsert av Whatman var ikke lengre i sortimentet på laboratoriet og dette gjorde det mest gunstig å fortsette med filtrene fra Munktell.

4.4 Validering av analysemetoden

Metodevalideringen har basert seg på Nycomed Imaging sin «Guidelines for validation of analytical methods» (Tønseth & Døhl, 1996). Parameterne til validering som var planlagt å undersøke i dette arbeidet var deteksjon- og kvantifiseringsgrenser, linearitet, presisjon, nøyaktighet og spesifisitet. Det ble også sett på metodens robusthet og målerområde. Det ble bestemt å sende to ulike metoder til Årdal for eksponering, og begge disse metodene ble vurdert i valideringen. De andre metodene ble valgt bort på ulike grunnlag. Karbonat viste seg å være overskyggende i kromatogrammet og det lyktes ikke å finne en god nok metode for å senke denne verdien. På grunn av nevnte problemer med instrument og begrenset laboratorietilgjengelighet på grunn av covid-19 er dessverre ikke alle parametere validert tilstrekkelig.

4.4.1 Deteksjons- og kvantifiseringsgrense

Deteksjons- og kvantifiseringsgrensen til analytt kan bestemmes av standardavviket til blindprøvene i analysen. Det ble tillaget tre feltblindprøver og tre labblindprøver til hver metode. Blindprøvene fulgte samme prosess helt fra prøvepreparering som de eksponerte prøvene, men ble ikke eksponert for luft. Feltblindprøvene ble sendt sammen med de eksponerte prøvene til lokasjonen, men ble ikke eksponert for luft. Labblindprøvene ble tillaget på laboratoriet, og lagret i kjøleskap til de andre prøvene var klare for analyse.

Deteksjonsgrensen (LOD) er den laveste konsentrasjonen av analytt som kan bli detektert, og kvantifiseringsgrensen (LOQ) er den laveste konsentrasjonen av analytt som kan kvantifiseres, med akseptabel statistisk signifikans. Ofte settes LOD til 3x standardavviket til blindprøvene, mens LOQ settes til 10x standardavviket til blindprøvene (Tønseth & Døhl, 1996).

I metodevalideringen ble alle blindprøvene fortynnet på samme måte som de eksponerte prøvene. Fortynningene viste seg å fjerne mye av matriks slik at toppene i kromatogrammet

ble tydeligere separert og enklere å integrere i kvartsfiltrene. De uforynnede prøvene lå innenfor det lineære området, og er presentert i tabell 1. Det ble kun sendt tre feltblindprøver til hver av de to metodene, og det ble ikke skilt på de to lokasjonene. I følge valideringskriteriene som valideringen har vurdert ut fra (Tønseth & Døhl, 1996), burde det burde blitt sendt ut minst fem blindprøver til hver lokasjon, for å kunne beregne deteksjons- og kvantifiseringsgrenser med godt statistisk grunnlag.

Tabell 1: Utregnete gjennomsnittsverdier, standardavvik, LOD og LOQ for feltblindprøver (FBL) av de eksponerte Årdalsprøvene.

	Gjennomsnitt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	LOD [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Gjennomsnitt [mg/L]
FBL cellulosefilter (n=3)	2,54 ± 1,81	5,4	18,1	1,4 ± 0,96
FBL kvartfilter (n=3)	0,20 ± 0,51	0,2	0,5	0,043 ± 0,011

I metoden hvor det ble benyttet cellulosefilter er det et veldig høyt standardavvik. Dette skyldes en uteligger i de tre blindprøvene. Dersom denne fjernes, er det nesten identiske verdier med metoden for kvartsfiltrene. Denne utregningen er gjort i kapittel 4.4.4.1. De utregnete verdiene fra alle blindprøvene finnes i vedlegg G, og den uteliggende verdien er markert i rødt.

Alle feltblindprøvene ble fortynnet og dette ga andre verdier for deteksjons- og kvantifiseringsgrense enn de uforynnede prøvene. Kvartsfiltrene ble analysert med tilnærmet like verdier, men det var større forskjell mellom resultatene til cellulosefiltrene. Dette kan skyldes at det ble fjernet en del av matriks som kunne være interfererende i kromatogrammet. Resultatene fra fortynningen er presentert i tabell 2. I utgangspunktet var ikke verdiene fra feltblindprøvene innenfor det opprinnelige lineære området, men ved å benytte Milli-Q vann som en standard for 0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ ble det mulig å se på de lavere verdiene. Lineariteten er vurdert i neste delkapittel.

Tabell 2: Utregnete gjennomsnittsverdier, standardavvik, LOD og LOQ for fortynninger av feltblindprøver (FBL) fra de eksponerte Årdalsprøvene.

	Gjennomsnitt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	LOD [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
FBL cellulosefilter 2x fortynning (n=3)	0,2 ± 0,13	0,4	1,3
FBL cellulosefilter 5x fortynning (n=3)	0,2 ± 0,14	0,4	1,3
FBL cellulosefilter 10x fortynning (n=3)	0,1 ± 0,04	0,12	0,4
FBL kvartfilter 2x fortynning (n=3)	0,011 ± 0,003	0,009	0,029
FBL kvartfilter 5x fortynning (n=3)	0,013 ± 0,003	0,009	0,030
FBL kvartfilter 10x fortynning (n=3)	0,019 ± 0,002	0,006	0,022

Det kommer frem av resultatene at det er mindre F⁻ i kvartfilterne enn i cellulosefilterne. Dette kan være på grunn ioner som ikke er blitt vasket ut av kvartfilteret. Kvartfilterne ble forbehandlet med gløding som kan ha vært utslagsgivende for resultatet. Platetallene for integrering av toppene var høyere for cellulosefilterne enn kvartfiberfilterne. Platetallene kan tolkes som et mål på separeringen av toppene, og høyere verdier indikerer bedre separering (Harris, 2010; Weiss, 1995). De høyeste platetallene finnes for fortynningene av kvartfilterne, mens de laveste platetallene er de ufortynnete cellulosefilterne. Det ble regnet ut et gjennomsnitt av platetallene for de to filterne og her viser det seg at separeringen av toppene til kvartfilterne er dobbelt så god som for cellulosefilterne. Dette kan forbedres ved å benytte seg av ultralydbad før analyse for å vaske ut absorberte gasser, men dette ble som nevnt valgt bort i denne analysen.

Labblindprøvene som ble analysert parallelt med feltblindprøvene viste lavere verdier. Det var samme mønster i fortynningsrekken, der de ufortynnete prøvene viste høyere verdier for fluoridkonsentrasjon. Det tyder på at matriksproblemene kan være en kombinasjonen av impregnering- og utvaskløsning over tid. Resultatene fra analysen av labblindprøvene er presentert i tabell 3. Verdiene viser at deteksjons- og kvantifiseringsgrensen for

instrumentering og tillaging av prøvene er lavere og at feltblindprøvene som blir lagret utenfor kjøleskap bidrar til at verdiene blir høyere.

Tabell 3: Utregnete gjennomsnittsverdier, standardavvik, LOD og LOQ for fortynninger av blindprøvene (BL) tillaget samtidig som feltblindprøver og de eksponerte Årdalsprøvene.

	Gjennomsnitt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	LOD [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	LOQ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
BL cellulosefilter ufortynnet	$0,382 \pm 0,13$	0,34	1,3
BL cellulosefilter 2x fortynning	$0,029 \pm 0,006$	0,02	0,06
BL cellulosefilter 5x fortynning	$0,028 \pm 0,006$	0,02	0,06
BL cellulosefilter 10x fortynning	$0,025 \pm 0,005$	0,02	0,05
BL kvartfilter ufortynnet	$0,250 \pm 0,0074$	0,022	0,074
BL kvartfilter 2x fortynning	$0,016 \pm 0,0037$	0,011	0,037
BL kvartfilter 5x fortynning	$0,016 \pm 0,0029$	0,009	0,029
BL kvartfilter 10x fortynning	$0,022 \pm 0,0025$	0,007	0,025

Deteksjons- og kvantifiseringsgrensen til hele prøvetakingsmetoden med cellulosefiltre er for høye til at noen av verdiene kan kvantifiseres, men verdiene til kvartfiltrene er nærmere enn cellulosefiltrene. De fortsatt høyere enn ønsket, men standardavvikene er lavere enn for cellulosefiltre. Det er mulig å oppnå lavere deteksjon- og kvantifiseringsgrense ved fortynning av prøveløsningene, som trolig kommer av utvanning av prøvematriks.

4.4.2 Linearitet

Lineariteten til metoden bestemmes med en kalibrering av instrumentets signaldeteksjon av standardkonsentrasjoner av analytt (Tønseth & Døhl, 1996). Forholdet mellom signal og konsentrasjon bør være lineær i måleområdet. Det er derfor viktig å velge standardkonsentrasjoner i det måleområdet som det forventes å finne konsentrasjoner innenfor. I arbeidet ble det benyttet fire standardkonsentrasjoner i området 0,05 – 5,0 µg/mL. Ideelt burde det vært standardkonsentrasjoner under 0,05 µg/mL, da noen av blindprøvene og de fortynnede prøvene hadde lavere konsentrasjon enn 0,05 µg/mL. Det ble bestemt at Milli-Q vannet som ble benyttet under analysen skulle være konsentrasjon 0, ettersom det fantes noe F^- i vannet. Dette ble gjort da det ikke er kjent om signal-konsentrasjon forholdet er lineært utenfor området som ble bestemt. I vedlegg H finnes kalibreringskurven benyttet i analysen av Årdalsprøvene, hvor lineariteten til punktene kan beskrives som god. Det ble benyttet lineær regresjon og kalibreringskurven ble bestemt til $y = 0,9937x - 0,0022$ med en R^2 verdi på 1.

4.4.3 Nøyaktighet

Nøyaktigheten til metoden er hvor nærme den målte analytten er den sanne verdien. Nøyaktigheten til en metode bestemmes vanligvis ved analyse av et sertifisert referansemateriale med liknende matriks som prøvene som skal analyseres. Et sertifisert referansemateriale har en sertifisert verdi med et oppgitt usikkerhetsområde hvor konsentrasjonen av analytten er godkjent.

En annen måte å se på nøyaktigheten til metoden er å se etter gjenvunnet analytt (spike recovery). Det ble gjennomført forsøk med gjenvunnet analytt i den ionekromatografiske metodeutviklingen, hvor riktig verdi ble gjenvunnet. Det er derimot ikke en optimal metode for å se på nøyaktighet, da tilsatsen er ioner i løsning. I reelle prøver kan analytt være bundet til andre molekyler og dermed oppføre seg annerledes.

I dette arbeidet var det bestemt at IVL skulle analysere en serie med prøvetakere etter sin egen metode som skulle fungere som en referansemetode. Prøvetakerne fra IVL ble plassert på samme lokasjoner og hadde lik eksponeringstid som prøvetakerne fra dette arbeidet i Årdal. Dette ble gjort ettersom det var vanskelig å finne et referansemateriale for fluorid i luftprøver.

Resultatene til målingene fra IVL er presentert i vedlegg I. Resultatene er basert på to parallelle prøvetakere ved Moa og en prøvetaker ved Hjelle, samt en blindverdi. Disse resultatene er adskillig lavere enn resultatene som kom frem i dette arbeidet. Det var ikke mulig å regne ut et

sikkert usikkerhetsintervall rundt prøvene på grunn av få paralleller, men verdiene funnet i arbeidet er 2-3 ganger høyere enn resultatene fra IVL. Resultatene fra IVL er rapportert med at både prøvetakere og analysemetode er indikert med omtrent 95% konfidensintervall.

Avvik mellom verdiene som ble bestemt i denne metoden er presentert i tabell 4. Prosentavviket viser at verdiene som ble funnet under dette arbeidet er veldig langt i fra verdiene som ble funnet av IVL. Selv om IVL sine verdier er indikert med høyt konfidensintervall er det ikke sikkert at dette er den sanne verdien. Prøvene ble påvirket av covid-19 situasjonen ved at de ble brukte veldig lang tid på å komme frem til laboratoriet og ble eksponert lengre enn anbefalt. Det tok nesten to måneder før resultatene ble analysert og som nevnt bidrar dette til høy usikkerhet rundt resultatene. Det er allikevel mulig å anta at prøvene som er analysert i dette arbeidet ikke er nøyaktige nok.

Tabell 4: Utrechnet prosentavvik fra verdier fra IVL.

	Prosentavvik [%]
Moa cellulosefilter	276
Moa kvartfilter	180
Hjelle cellulosefilter	344
Hjelle kvartfilter	-79

4.4.4 Presisjon

Presisjonen i metoden bestemmes av hvor like resultatene blir når det blir målt flere paralleller av samme prøve. Presisjonen blir et tall som kan uttrykkes som standardavvik eller relativt standardavvik (RSD). Det er mulig å måle presisjon på tre ulike nivåer; repeterbarhet, intermediær presisjon og reproduserbarhet (Tønseth & Døhl, 1996).

Repeterbarhet er overensstemmelse mellom målinger gjentatt under like forhold med samme instrument i løpet av den samme dagen, og kan vurderes fra standardavvik. Intermediær presisjon er overensstemmelse mellom målinger gjentatt over flere dager og kan vurderes fra standardavviket mellom dagene. Reproduserbarhet bestemmes ved at flere laboratorier utfører samme prosedyre og ser på spredningen av resultatene (Harris, 2010).

I dette arbeidet har ikke minstekravene for å kunne validere metoden med hensyn på presisjon blitt møtt i følge retningslinjene som ble gitt i Tønseth og Døhl sin publikasjon (Tønseth & Døhl, 1996). Dette er i hovedsak på grunn av avkortet laboratorieperiode, tidligere beskrevet

problem med instrument og forhastet laboratoriearbeid mot slutten. Den nærmeste parameteren som har blitt forsøkt utført er med hensyn på repeterbarhet. Det ble sendt 12 prøvetakere til eksponering i Årdal, seks av hver metode, fordelt på to lokasjoner. Prøvene ble fortynnet med faktorer på 2, 5 og 10 i tillegg til analyse av ufortynnet prøve. Dette resulterte i seks analyserte prøver for hver metode og hver lokasjon, totalt 48 prøver. I vedlegg J er det regnet ut gasskonsentrasjonen av HF i den omgivende luften etter formler presentert i kapittel 2.1.2 om diffusjonsteori. Det ble regnet ut gjennomsnitt, standardavvik og RSD og tabellen viser konsentrasjonen i løsning.

Det er også høye standardavvik innad i noen av fortynningene og de mest fremtredende forskjellene har RSD verdier på over 40 %. Den høyeste RSD-verdien er på > 96%, men dette skyldes at prøven mest sannsynlig ikke har blitt injisert i instrumentet. Det var ikke mulig å være på laboratoriet under hele analysen. Etter at analysen var ferdig hadde prøvene vært eksponert for luft så lenge at resultatene ikke ville vært pålitelige dersom de skulle blitt analysert på nytt, på grunn av dannelse av karbonat i prøvene. De høye RSD-verdiene er mulig linket de lave konsentrasjonene som har blitt målt.

Dersom de to prøvetakerne med ulike filtre blir sammenliknet i ufortynnete prøver, som er de prøvene som ligger best innenfor det lineære området, viser ikke prøvetakerne like verdier for konsentrasjonen av HF i luft. Verdiene for de ufortynnede prøvene er fremstilt i tabell 5. De prøvetakerne som gir resultater nærmest IVL sine konsentrasjoner er prøvetakerne med kvartfilter, men disse er også langt fra verdiene som ble rapportert av IVL. Verdiene er under de bergende kvantifiseringsgrensene og er derfor ikke kvantifiserbare.

Tabell 5: Gjennomsnittsverdier, standardavvik og relativt standardavvik for de 12 prøvetakerene som ble eksponert i Årdal ved de to lokasjonene Moa og Hjelle. Det var 2 ulike prøvetakere på hvert sted som begge hadde KOH impregnering, men med forskjellige filtre. Resultatene fra IVL er også presentert.

	Gjennomsnitt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	RSD [%]
Moa cellulosefilter (n=3)	3,5 ± 0,13	3,63
Moa kvartfilter (n=3)	2,6 ± 0,28	10,7
Hjelle cellulosefilter (n=3)	0,4 ± 0,10	27,6
Hjelle kvartfilter (n=3)	0,019 ± 0,0052	27,3
IVL Moa (n=2)	0,9 ± 0,21	-
IVL Hjelle (n=1)	>0,09	-

Metoden med cellulosefilter viser høyere verdier for samme lokasjon enn de prøvetakerne som hadde kvartfilter. Dette er mest sannsynlig på grunn av at prøvetakerne med cellulosefilter hadde høyere blindverdier. Blindverdiene har ikke blitt trukket fra verdiene blant annet på grunn av høye standardavvik og for høye LOD og LOQ verdier, beskrevet mer i kapittel 4.4.1 om deteksjons- og kvantifiseringsgrenser. Resultatene indikerer at det er høyere konsentrasjon ved lokasjon Moa enn Hjelle. Dette var forventet ettersom Moa kun ligger 500 m fra aluminiumsfabrikken, mens Hjelle ligger 5 km lengre inn i dalen.

Da prøvene ble fortynnet ble det korrigeret for fortynningen under utregningen av HF-konsentrasjon. I de ulike fortynningsrekkene er det samme mønster som fortynningsrekkene til blindprøvene fra kapittel 4.4.1. Det er mulig at en del av matriks i prøvene blir fjernet ved fortynning som gir riktigere resultater i kromatogrammet. Det kommer også frem av resultatene at kvartfiltrene har lavere gjennomsnittverdier enn cellulosefiltrene, og dette kommer tydeligere frem i de eksponerte prøvene enn blindprøvene. Dette skyldes mulig at det fortsatt er absorbert gass på kvartfiltrene. Det var mindre variasjon i resultatene med kvartfiltrene enn cellulosefiltrene, som ga bedre presisjon for resultater med kvartfiltere. Resultatene fra de fortynnede prøvene er presentert i tabell 6.

Tabell 6: Gjennomsnittsverdier, standardavvik og relativt standardavvik for de fortynnede prøvene av de 12 prøvetakerene som ble eksponert i Årdal ved de to lokasjonene Moa og Hjelle.

	Gjennomsnitt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	RSD [%]
Moa cellulosefilter 2x fortynning (n=3)	0,91 \pm 0,88*	96,4
Moa cellulosefilter 5x fortynning (n=3)	1,17 \pm 0,55	46,9
Moa cellulosefilter 10x fortynning (n=3)	0,43 \pm 0,21	48,7
Moa kvartsfiler 2x fortynning (n=3)	0,17 \pm 0,017	9,7
Moa kvartsfiler 5x fortynning (n=3)	0,16 \pm 0,015	9,9
Moa kvartsfiler 10x fortynning (n=3)	0,16 \pm 0,013	8,3
Hjelle cellulosefilter 2x fortynning (n=3)	0,37 \pm 0,102	27,6
Hjelle cellulosefilter 5x fortynning (n=3)	0,37 \pm 0,096	26,2
Hjelle cellulosefilter 10x fortynning (n=3)	0,14 \pm 0,035	25,1
Hjelle kvartsfiler 2x fortynning (n=3)	0,019 \pm 0,0052	27,3
Hjelle kvartsfiler 5x fortynning (n=3)	0,021 \pm 0,0050	23,2
Hjelle kvartsfiler 10x fortynning (n=3)	0,028 \pm 0,0058	20,8

*-en av tre injeksjoner var uten resultater, mest sannsynlig ikke tatt opp i instrumentet

Under arbeidet har det ikke blitt funnet noen konkrete grenseverdier på hvilken konsentrasjon som er trygg i luft, men i publikasjoner fra WHO blir det nevnt at fluoridnivåer i omgivelsesluft ikke bør overstige 1 mg/m^3 for å forhindre effekt på planter, dyr og mennesker (WHO, 2000). I Norge er nåværende administrative norm for HF i luft $0,6 \text{ mg/m}^3$ satt av arbeidstilsynet (Arbeidstilsynet, 2010), og gjelder inneluft.

En annen parameter som kan påvirke presisjonen er hvordan toppene blir integrert. Det er viktig at det er en konsistent metode på å integrere toppene for å forhindre variasjon mellom resultatene. Siden det jobbes med lave konsentrasjoner, har integreringen mye å si på sluttresultatet. I valideringen av metoden var det klarere forskjell mellom toppene i de fortynnede prøvene, mens det var mye matriksforstyrrelser i de ufortynnede prøvene. Det er mulig å se at resultatene for de fortynnede prøvene har bedre presisjon enn de ufortynnede, og dette kan mulig komme av integreringen.

Instrumentet som har blitt benyttet er et rutineinstrument som er rapportert med god presisjon, og den dårlige presisjonen kommer høyst sannsynlig fra prøveopparbeidelse og prøvetaking. Dette kan bekreftes av analyse av labblindprøver omtalt i kapittel 4.4.1. Det ble også benyttet en multielement ionekromatografi anionstandard som kontrollprøve i starten og slutten av analysen som indikerte at presisjonen til instrumentet var god. Det kunne blitt testet med instrumentell presisjon hvor samme prøve ble analysert flere ganger under samme analyse, men dette ble ikke gjort grunnet forkortet laboratorietid.

4.4.4.1 Uteliggertest

Det ble gjennomført en analyse hvor blindverdiene ble korrigert for uteliggere som er markert i rødt i vedlegg G og trukket fra gjennomsnittet. Her viste det seg at ved lokasjon Moa ble verdiene kvantifiserbare. Disse resultatene er presentert i tabell 5. Begge gjennomsnittsverdiene ligger over kvantifiseringsgrensen. Resultatene viser at de to metodene viser likere verdier for konsentrasjonen av HF i luft. Til metoden med cellulosefiltre er det oppnådd mye lavere deteksjons- og kvantifiseringsgrense, og det er mulig å kvantifisere gjennomsnittsverdien. Den tidligere kvantifiseringsverdien var 18 µg/mL som skyltes den uteliggende verdien. Verdiene har fremdeles ikke god nøyaktighet i forhold til den valgte referanseverdien rapportert av IVL, men etter korrigering av blindverdier er resultatene veldig like.

Tabell 5: Resultater fra lokasjon Moa med gjennomsnittsverdier og standardavvik fratrukket korrigert blindverdi. De nye korrigerte LOD og LOQ verdiene er presentert.

	Gjennomsnitt [µg/m ³]	RSD [%]	LOD [µg/m ³]	LOQ [µg/m ³]
Moa cellulosefilter - blindverdier (n=3)	2,0 ± 0,13	3,6	0,4	1,5
Moa kvartfilter - blindverdier (n=3)	2,4 ± 0,28	10,7	0,2	0,5

4.4.5 Spesifisitet

Spesifisitet er evnen til å bestemme analyttkonsentrasjonen uten interferenser fra andre komponenter i løsning. Hovedarbeidet som ble gjort med tanke på spesifisitet var å kunne skille fluorid fra acetat og formiat, samt dødvolum (void volume). Dødvolum forekommer fordi kolonnen er fylt med et volum av mobil fase når det ikke blir analysert noe. AS18 kolonnen benyttet i dette arbeidet blir fylt med ionebyttet vann. I anionbyttekromatografi vil vannet ha lavere konduktivitet enn eluenten som benyttes og blir derfor en negativ verdi i kromatogrammet. Tiden det tar før void volum kommer ut i kromatogrammet er tiden det tar før dette volumet passerer detektor, og kommer før analyttene i prøveløsning. Som nevnt er fluorid et lite ion med høy elektronegativ ladning som gjør at det har kort retensjonstid i kolonnen og ligger blant de første toppene i et kromatogram. Acetat og formiat har de samme kvalitetene og mye av arbeidet har vært å kunne grunnlinjeseparere disse toppene fra fluoridtoppen. Dette ble gjennomført godt nok og det ble antatt at metoden hadde god

spesifisitet. Det er derimot ikke sjekket videre med liknende ioner på laboratoriet, men det ble gjort en simulasjon i VSCC. Ionene som kunne overlappe med fluorid i kromatogrammet er normalt ikke å finne i prøver av luft og er mest sannsynlig ikke interfererende i denne metoden. Ionene som ble foreslått av VSCC var kloritt, glykolsyre, jodat og laktat. Det er lav sannsynlighet for at disse ionene kan ha blitt absorbert på filteret under eksponering, men ved tillaging og utvasking av filtrene er det mulig ettersom glykolsyre blir brukt i hudpleieprodukter. Det er allikevel ikke fullstendig overlapp mellom ionene ifølge VCSS og fluorid har hatt gjennomgående smale topper som ikke har indikert noen interferenser.

4.4.6 Robusthet og måleområde

Robustheten til metoden bestemmes av hvordan kapasiteten til metoden påvirkes av små endringer i parameterne til metoden. Disse endringene inkluderer temperatur, reagenskonsentrasjon, prøvemengde, instrumentelle parametere, mobilfase sammensetning og gradientprofiler. Det er vanlig å undersøke disse endringene i utarbeidelse av en metode og se hvordan de påvirker resultatene.

I dette arbeidet har det ikke blitt målbevisst testet robusthet på grunn av avkortet laboratorieperiode. Dette ble gjort fordi Nycomed (Tønseth & Døhl, 1996) sine valideringskrav nevner at det ikke er påkrevd at metoder er testet for robusthet, men det er imidlertid vanlig under en utviklingsperiode og kunne diskutere robusthet.

Under uttesting av gradientprofil var det mulig å se at den lave konsentrasjonen i starten av gradientprofilen lot enkelt fluorid blir separert fra de nærliggende toppene. Dette krevde at de to til fire minuttene i starten av gradientprofilen var på 2 mM og økte til minst 25 mM over en tidsperiode på 20-30 minutter. De resterende toppene hadde ulik retensjonstid i kolonnen avhengig av den økende gradientprofilen, men fluorid kunne bli kvantifisert som var hensikten med arbeidet.

Gasser i luft er påvirket av temperatur. Det har ikke blitt testet spesielt for temperaturvariasjoner av HF i luft, men IVL måler resultater i Årdal hele året. De dataene som er delt av IVL viser at gasskonsentrasjonen til HF ved lokasjon Moa økte fra mars til april. Det ble sett på gjennomsnittstemperaturen i Årdal i denne tidsperioden, som øker fra mars til april. Det er derimot andre betingelser som kan ha påvirket denne økningen av temperatur, men robustheten til metoden påvirkes mulig av temperatur. Temperaturen i utregningen blir ofte satt

til standard temperatur og trykk innendørs ved analyse, men resultatene kan variere med temperaturen.

Måleområde til en metode er definert av hvilke konsentrasjoner analytten kan bestemmes med akseptable verdier for linearitet, nøyaktighet og presisjon (Harris, 2010). På grunn av dårlig nøyaktighet og presisjon i metoden er det usikkerhet rundt bestemmelse av måleområde. Lineariteten til metoden ser ut til å være god helt fra 0 – 5,0 µg/mL, og ved videre utvikling av metoden vil det være mulig å bestemme et måleområde.

5 Konklusjon

Det har ikke blitt komplett validert en metode for å kunne bestemme HF konsentrasjon i luft ved bruk av passiv prøvetaking og ionekromatografisk bestemmelse i dette arbeidet. Valideringsparameterne arbeidet skulle vurderes fra har ikke blitt oppfylt. Dette kommer av at arbeidet ikke ble ferdig og må jobbes med videre.

Blindverdiene var ikke lave nok og hadde for høye standardavvik til å lage tilfredsstillende deteksjons- og kvantifiseringsgrenser. Verdiene som ble bestemt lå under kvantifiseringsgrensen, men kvantifiseringsgrensen var veldig høy uten korrigering av blankverdier. I den endelige analysen ble konsentrasjonen av HF i luft ved den lokasjonen med antatt høyest konsentrasjoner bestemt til å være $2,6 \pm 0,28 \mu\text{g/mL}$. Dette stemte ikke overens med verdien målt av IVL som var $0,92 \pm 0,021 \mu\text{g/mL}$, med et prosentavvik på 180 %. Nøyaktigheten i metoden er derfor ikke tilfredsstillende, men verdien målt av IVL var kun indikativ. Presisjonen til de eksponerte prøvetakerne hadde varierende standardavvik, som tilsier at presisjonen ikke var tilfredsstillende. Det var bedre presisjon på prøvetakerne som ble eksponert for høyere konsentrasjoner enn for lave konsentrasjoner. Presisjonen til prøvetakere med kvartfilter var bedre enn prøvetakere med cellulosefilter. Det var to mulige årsaker til dette. Kvartfiltrene var forbehandlet med gløding som gjorde de renere enn cellulosefiltrene. Det ble ikke benyttet ultralydbad for å vaske ut alt absorbert materiale ut av filtrene, men dette ble testet tidlig i utviklingen og gjorde ingen forskjell på ikke-eksponerte prøver.

Lineariteten til de fire standardløsningene av fluorid var god, men den var bare lineær i området $0,05 - 5,0 \mu\text{g/mL}$. Lineariteten burde ha blitt testet ved lavere konsentrasjoner, så det ble bestemt at Milli-Q skulle være konsentrasjon 0, og regresjonslikning var fortsatt god med verdien innlagt. Spesifisiteten til metoden ble bestemt å være god nok med hensyn på å kunne kvantifisere fluorid

Metodeutviklingen ble sterkt påvirket av avkortet laboratorieperiode grunnet covid-19 viruset og mange av parameterne kunne med fordel blitt utviklet videre. Det var også problemer med suppressor i instrumentet som gjorde at deler av arbeidet ikke ble brukt på grunn av for lav respons av detektor.

6 Videre arbeid

Arbeidet med å validere en metode for å kunne bestemme HF konsentrasjon i luft ble ikke ferdig. Det er mange deler av arbeidet som må utvikles videre som ikke ble gjort grunnet tidsbegrensing på laboratoriet og den uvanlige situasjonen rundt covid-19.

Det bør undersøkes videre om det er mulig å senke blindverdiene til metodene. Et steg i metoden som virket lovende var å forbehandle cellulosefiltrene med NaOH vask.

For å senke blindverdiene bør det testes en annen impregneringsløsning. Underveis i arbeidet ble det funnet litteratur om andre impregneringsløsninger til sure gasser, blant annet K_2HPO_4 og trietylamin (TEA) (Franzaring et al., 2008; Kontozova-Deutsch et al., 2011). Det var stor forskjell på de to impregneringsløsningene som ble benyttet i dette arbeidet, og det kan med fordel testes ut flere.

En stor usikkerhetsfaktor i metoden er bestemmelsen av diffusjonskoeffisienten. Denne varierer med trykk og temperatur og kan ha stor innvirkning på de endelige resultatene. Det finnes som nevnt flere metoder å bestemme diffusjonskoeffisienten og dette bør testes.

Lineariteten til metoden kan enkelt undersøkes videre ved bruk av flere standardløsninger med lavere konsentrasjoner enn det som ble benyttet i arbeidet. Det er usikkerhet rundt bruken av Milli-Q vann som konsentrasjon 0 og en annen kjent standard bør undersøkes.

Under arbeidet ble det kun benyttet en kolonne og en gradientsammensetning og det har ikke blitt testet for robusthet ved å benytte seg av andre eluenter. I litteraturen blir det benyttet andre typer eluent for å bestemme anioner, blant annet K_2CO_3 .

Analysemetoden kan også videreutvikles til å bestemme flere sure gasser i luft simultant. De gassene som lettest kan inkluderes i denne metoden er acetat og formiat, som blir grunnlinjeseparert i den ionekromatografiske delen av metodeutviklingen.

7 Referanser

- Aoba, T. & Fejerskov, O. (2002). Dental Fluorosis: Chemistry and Biology. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, 13 (2): 155-170. doi: 10.1177/154411130201300206.
- Arbeidstilsynet. (2010). *Grunnlag for fastsettelse av administrativ norm for Hydrogenfluorid (HF)*. Tilgjengelig fra: <https://www.arbeidstilsynet.no/contentassets/192c74ed40b9441db700050d00d0211a/hydrogenfluorid---grunnlag-for-fastsettelse-av-administrativ-norm-2010.pdf> (lest 06.07).
- Ayers, G. P., Keywood, M. D., Gillett, R., Manins, P. C., Malfroy, H. & Bardsley, T. (1998). Validation of passive diffusion samplers for SO₂ and NO₂. *Atmospheric Environment*, 32 (20): 3587-3592. doi: 10.1016/s1352-2310(98)00079-x.
- Browne, D., Whelton, H. & O'Mullane, D. (2005). Fluoride metabolism and fluorosis. *Journal of Dentistry*, 33 (3): 177-186. doi: 10.1016/j.jdent.2004.10.003.
- Dugheri, S., Bonari, A., Pompilio, I., Monti, A., Mucci, N. & Arcangeli, G. (2016). Innovative Monitoring of Atmospheric Gaseous Hydrogen Fluoride. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2016: 1-8. doi: 10.1155/2016/2129053.
- EEA. (2017). *Pollutant Releases, All reporting states for E-PRTR, 2017, pollutant Fluorine and inorganic compounds (as HF)*: European Pollutant Release and Transfer Register. Tilgjengelig fra: <https://prtr.eea.europa.eu/#/pollutantreleases> (lest 02.05).
- Elster, K. (2018, 22.07.2018). Dalen som døde. *NRK* (lest 20.04.2020).
- Ferm, M. (1991). A sensitive diffusional sampler. *Swedish Environmental Research Institute L91-172*, 1.
- Franzaring, J., Grass, H., Diehlmann, A. & Fangmeier, A. (2008). Environmental monitoring of hydrogen fluoride using passive samplers. *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft*, 68 (11-12): 499-502.
- Gibson, L. T., Cooksey, B. G., Littlejohn, D. & Tennent, N. H. (1997). A diffusion tube sampler for the determination of acetic acid and formic acid vapours in museum cabinets. *Analytica Chimica Acta*, 341 (1): 11-19. doi: 10.1016/s0003-2670(96)00567-3.
- GoogleEarth. (2020). Google Earth: CNES/Airbus Maxar Technologies. Tilgjengelig fra: <https://earth.google.com/web/search/Moa,+%c3%98vre+%c3%85rdal,+Norway/@61.31657993,7.82535541,144.85854869a,6680.43310827d,35y,0h,60.04056891t,Or/data=CigiJgokCa3fCcA->

[qk5AERnAz6pEp05AGRXOxUPUiB9AIbctBg90Jx9AMicKJQojCiExUFBSb0ZJLTdTVmJIT2x6RUxTOWt3ajF2bm40UjJoUHY](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(02)00407-7) (lest 26.05).

- Górecki, T. & Namieśnik, J. (2002). Passive sampling. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21 (4): 276-291. doi: 10.1016/S0165-9936(02)00407-7.
- Greibrokk, T., Karlsen, J. & Rasmussen, K. E. (1987). *Kromatografi*: Universitetsforlaget.
- Harris, D. C. (2010). *Quantitative chemical analysis*. 9th edition utg.: Macmillan.
- Horwell, C. J., Allen, A. G., Mather, T. A. & Patterson, J. E. (2004). Evaluation of a novel passive sampling technique for monitoring volcanogenic hydrogen sulfide. *Journal of Environmental Monitoring*, 6 (7): 630. doi: 10.1039/b400746h.
- Kawamura, T., Okada, S. & Yamaki, J.-I. (2006). Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 156 (2): 547-554. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.084.
- Kontozova-Deutsch, V., Deutsch, F., Bencs, L., Krata, A., Van Grieken, R. & De Wael, K. (2011). Optimization of the ion chromatographic quantification of airborne fluoride, acetate and formate in the Metropolitan Museum of Art, New York. *Talanta*, 86: 372-376. doi: 10.1016/j.talanta.2011.09.030.
- Krupa, S. V. & Legge, A. H. (2000). Passive sampling of ambient, gaseous air pollutants: an assessment from an ecological perspective. *Environmental Pollution*, 107 (1): 31-45. doi: 10.1016/S0269-7491(99)00154-2.
- Manahan, S. E. (2017). *Environmental chemistry*. 10th utg.: CRC press.
- Nagendra Rao, C. (2003). *Fluoride and environment—a review*. Proceedings of the third international conference on environment and health, Chennai, India.
- Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M. & Wasik, A. (2005). Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381 (2): 279-301. doi: 10.1007/s00216-004-2830-8.
- Palmes, E. D. & Gunnison, A. F. (1973). Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 34 (2): 78-81. doi: 10.1080/0002889738506810.
- Røyset, O. (1998). Comparison of passive and active sampling methods for the determination of nitrogen dioxide in urban air. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 360 (1): 69-73. doi: 10.1007/s002160050644.
- Seethapathy, S., Górecki, T. & Li, X. (2008). Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1184 (1-2): 234-253. doi: 10.1016/j.chroma.2007.07.070.

- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2013). *Fundamentals of analytical chemistry*: Nelson Education.
- Torres-Sánchez, R., Sánchez-Rodas, D., de la Campa, A. S. & de la Rosa, J. (2020). Hydrogen fluoride concentrations in ambient air of an urban area based on the emissions of a major phosphogypsum deposit (SW, Europe). *Science of The Total Environment*, 714: 136891.
- Tønseth, C. P. & Døhl, J. (1996). Guidelines for validation of analytical methods. 2. edition: 25.
- Weinstein, L. H. & Davison, A. (2004). *Fluorides in the environment: effects on plants and animals*: Cabi.
- Weiss, J. (1995). *Ion chromatography*. VCH publishers Inc. New York.
- WHO. (1984). *Fluorine and Fluorides-Environmental Health Criteria 36*.
- WHO. (2000). Air quality guidelines for Europe. 2: 273.
- Yang, H., Zhuang, G. V. & Ross, P. N. (2006). Thermal stability of LiPF₆ salt and Li-ion battery electrolytes containing LiPF₆. *Journal of Power Sources*, 161 (1): 573-579. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.03.058.

Vedlegg A: Diffusjonskoeffisient

Utregning av diffusjonskoeffisienten ble gjort ved å sammenlikne HF med den kjente diffusjonskoeffisienten til SO₂.

$$D(\text{SO}_2) = 1,32 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{sek}$$

$$Mw(\text{SO}_2) = 64,07 \text{ g/mol}$$

$$MW(\text{HF}) = 20,01 \text{ g/mol}$$

$$\frac{D(\text{HF})}{D(\text{SO}_2)} = \sqrt{\frac{Mw(\text{SO}_2)}{Mw(\text{HF})}}$$

$$D(\text{HF}) = \sqrt{\frac{64,07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{20,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}} \times 1,32 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{sek}} = 2,36 \times 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{sek}}$$

Vedlegg B: Passive prøvetakere

Tabell B: Deler og leverandører til bestanddeler av passive prøvetakere

Del	Leverandør
Teflonlokk diameter 20 mm, teflonlokk med hull 20 mm	Norges institutt for luftforskning, Kjeller, Norge
Lokk diameter 20 mm, Lokk med hull diameter 20 mm	Svenska miljöinstitutet, Stockholm, Sverige
Stålnett diameter 2,4 mm, tykkelse 0,16 mm, porøsitet 0,13	Svenska miljöinstitutet, Stockholm, Sverige
Fluoropore™ Teflonfilter diameter 25 mm	Merck, Darmstadt, Tyskland
Cellulosefilter 25 mm	Munktell Ahlstrom, Grycksbo, Sverige
Cellulosefilter 24 mm	GE Healthcare Lifesciences Whatman,
Kvartfilter 25 mm	GE Healthcare Lifesciences Whatman

Vedlegg C: Kjemikalier

Kjemikalier benyttet under arbeidet med kvalitet og produsent.

Reagens	Kvalitet	Produsent
Fluorid, F⁻	Pro analyse >99%	Spectrascan
Klorid, Cl⁻	Pro analyse >99%	Spectrascan
Metansyre, HCOOH	Pro analyse >99%	Sigma-aldrich
Etansyre CH₃COOH	Pro analyse >99%	Sigma-aldrich
Hydrogenperoksid, H₂O₂		Merck
Kaliumhydroksid, KOH	Pro analyse min 85%	Merck
Kaliumkarbonat, K₂CO₃	Pro analyse >99%	Merck
Natriumhydroksid, NaOH	Pro analyse >99%	Merck
Glycerol	Analyse 85%	Merck
Metanol, CH₃OH		Rathburn
Multielement ionekromatografi anionstandard (SO₄²⁻, Br⁻, Cl⁻, F⁻, NO₃, PO₄³⁻)		ULTRA Scientific

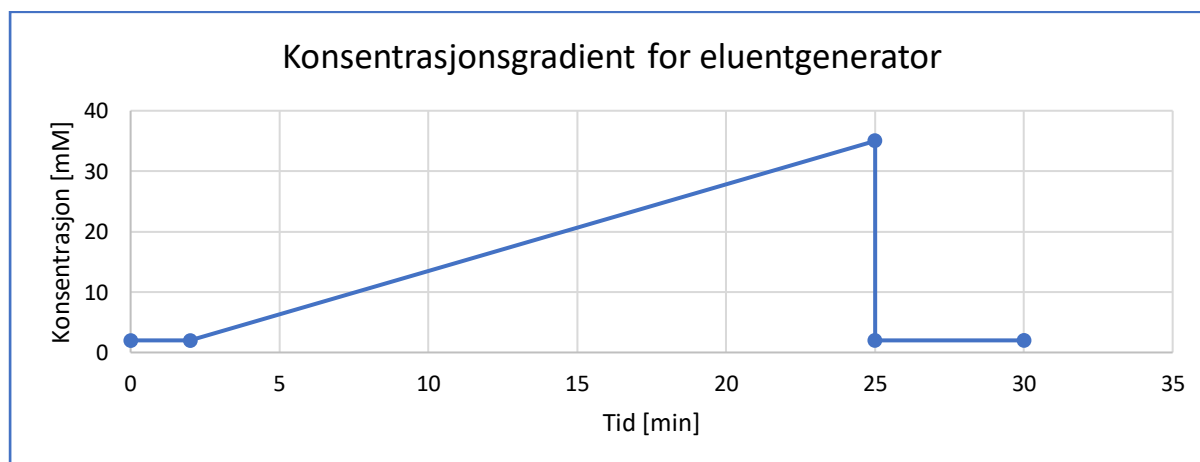
Vedlegg D: Instrumentinnstillinger

Strøm(flow)	0,250 mL/min										
Eluentkonsentrasjon	<p>Gradienttabellen under viser hvordan konsentrasjonen var programmert. Konsentrasjonen begynner på 2mM og holder den konsentrasjonen i to minutter. Deretter øker den gradvis til 35 mM til det har gått 25 minutter. Ved 25 minutter går konsentrasjonen ned til 2 mM og holder seg der ut analysen som totalt varer i 30 minutter.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Tid [minutter]</th> <th>Konsentrasjon KOH [mM]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0 →2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>2→25</td> <td>2→35</td> </tr> <tr> <td>25</td> <td>35→2</td> </tr> <tr> <td>25→30</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	Tid [minutter]	Konsentrasjon KOH [mM]	0 →2	2	2→25	2→35	25	35→2	25→30	2
Tid [minutter]	Konsentrasjon KOH [mM]										
0 →2	2										
2→25	2→35										
25	35→2										
25→30	2										
Ledningsevnedetektor	Samler data ved 5,0 Hz ved en temperatur på 15 °C i detektorkammeret.										
Suppressor	Spenning 4,1 V										
Kolonne	Temperatur ved 35 °C i kolonneovn										

Vedlegg E: Konsentrasjonsgradient for eluentgenerator

Tabell E: Konsentrasjonsgradienten bestemt i den ionekromatografiske metodeutviklingen.

Konsentrasjonen begynner på 2 mM og holder den konsentrasjonen i to minutter. Deretter øker den gradvis til 35 mM til det har gått 25 minutter. Ved 25 minutter går konsentrasjonen ned til 2 mM og holder seg der ut analysen som totalt varer i 30 minutter.



Vedlegg F: Blindverdier

Tabell F1: Gjennomsnittsverdier og standardavvik av utregnet gasskonsentrasjon fra metodene med to ulike cellulosefiltre og KOH impregnering.

Lagringstid [dager]	Whatmanfilter med KOH impregnering		Munktellfilter med KOH impregnering	
	Gasskonsentrasjon HF [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Konsentrasjon i løsning [mg/L]	Gasskonsentrasjon HF [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Konsentrasjon i løsning [mg/L]
11 (n=3)	$0,9 \pm 0,73$	$0,13 \pm 0,11$	$0,9 \pm 0,76$	$0,1 \pm 0,11$
18 (n=3)	$1,27 \pm 0,047$	$0,31 \pm 0,012$	$0,00 \pm 0,00$	$0,00 \pm 0,00$
27 (n=3)	$0,5 \pm 0,32$	$0,2 \pm 0,12$	$0,4 \pm 0,45$	$0,16 \pm 0,091$
31 (n=3)	$0,7 \pm 0,57$	$0,3 \pm 0,24$	$0,23 \pm 0,098$	$0,10 \pm 0,042$
38 (n=4)	$0,03 \pm 0,023$	$0,02 \pm 0,012$	$0,06 \pm 0,073$	$0,03 \pm 0,038$

Tabell F2: Gjennomsnittsverdier og standardavvik av utregnet gasskonsentrasjon fra metoden med NaOH rensede munktellfiltre med KOH impregnering

Lagringstid [dager]	NaOH rensede munktellfiltre med KOH impregnering	
	Gasskonsentrasjon HF [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Konsentrasjon i løsning [mg/L]
7	$0,8 \pm 0,71$	$0,2 \pm 0,18$
17	$0,9 \pm 0,53$	$0,2 \pm 0,13$
21	$0,41 \pm 0,031$	$0,104 \pm 0,0076$
28	$0,11 \pm 0,091$	$0,03 \pm 0,022$

Gjennomsnittsverdier og standardavvik av utregnet gasskonsentrasjon fra metodene

Tabell F3: Gjennomsnittsverdier og standardavvik av utregnet gasskonsentrasjon fra metoden med kvartsfiltre med KOH impregnering

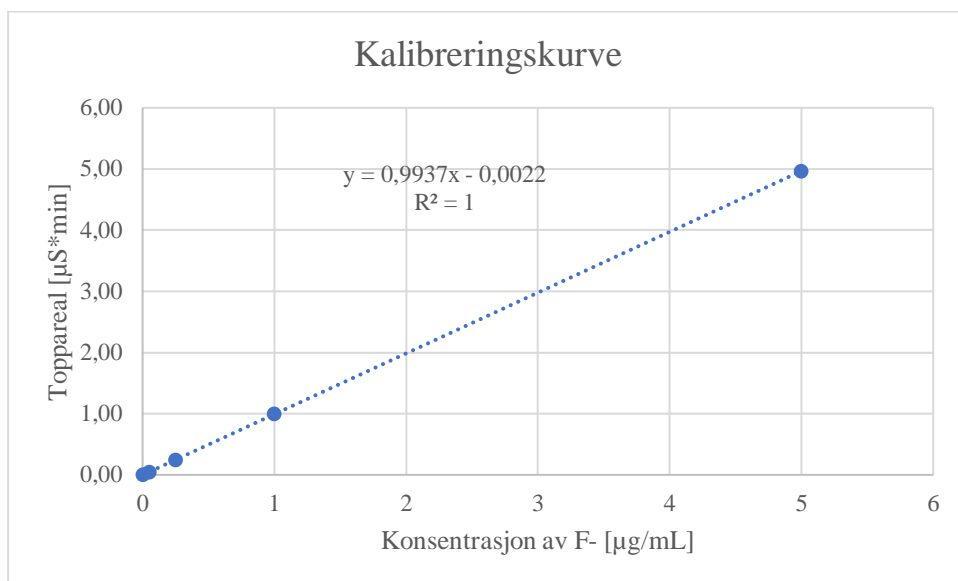
Lagringstid [dager]	Kvartsfiltre med KOH impregnering	
	Gasskonsentrasjon HF [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Konsentrasjon i løsning [mg/L]
7 (n=3)	$0,5 \pm 0,84$	$0,02 \pm 0,03$
15 (n=3)	$1,00 \pm 0,14$	$0,08 \pm 0,01$
19 (n=3)	$1,25 \pm 0,084$	$0,13 \pm 0,01$
26 (n=3)	$1,2 \pm 0,24$	$0,17 \pm 0,034$

Vedlegg G: Utregning av LOD/LOQ

Tabell G: utregnede verdier av alle blindprøver som ble sendt til Årdal, med gjennomsnittsverdier, standardavvik, LOD og LOQ.

	Gasskonsentrasjon [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		Gasskonsentrasjon [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Blindprøve med cellulosefilter	1,606	Blindprøve med kvartfilter	0,251
Blindprøve med cellulosefilter	4,627	Blindprøve med kvartfilter	0,149
Blindprøve med cellulosefilter	1,396	Blindprøve med kvartfilter	0,206
Gjennomsnitt	2,543	Gjennomsnitt	0,202
Standardavvik	1,808	Standardavvik	0,051
LOD	5,424	LOD	0,152
LOQ	18,079	LOQ	0,507

Vedlegg H: Kalibreringskurve



Figur H: Kalibreringskurven benyttet i den endelige analysen av prøvene fra Årdal. Kalibreringskurven er plottet med toppareal av fluorid som funksjon av konsentrasjon i standardprøver. I kalibreringen er Milli-Q vann benyttet gjennom analysen satt til å være $0 \mu\text{g}/\text{mL}$.

Vedlegg I: Nøyaktighet

Tabell I: Resultater fra IVL sin rutineanalyse av HF konsentrasjon i luften rundt Hydro Årdal. Det ble analysert tre prøvetakere fordelt på de to lokasjonene Hjelle og Moa, samt en blindprøve.

	Gjennomsnitt [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Blindverdi (n=1)	<0,09
Hjelle (n=1)	<0,09
Moa (n=2)	0,93 \pm 0,021

Vedlegg J: Presisjon

Resultater fra eksponerte prøvetakere ved lokasjon Moa.

Tabell J1: Tabellen viser utregnete verdier av konsentrasjonen av HF i luft ved lokasjonen Moa i Årdal. Det ble benyttet KOH impregnering på begge prøvetakere, men de hadde forskjellige filtre; cellulose og kvarts. Det er regnet ut gjennomsnitt, standardavvik og relativt standardavvik (RSD) til alle fortyngninger og den opprinnelige prøven. Det er presentert rådata fra instrumentet, detektorrespons i mg/L.

Prøve	Konsentrasjon i løsning	C0	Prøve	Konsentrasjon i løsning	C0
	[mg/L]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]		[mg/L]	[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Moa Cellulose 10x fortyngning	0,3557	0,7	Moa Kvarts 10x fortyngning	0,0305	0,14
Moa Cellulose 10x fortyngning	0,1839	0,3	Moa Kvarts 10x fortyngning	0,0360	0,17
Moa Cellulose 10x fortyngning	0,1469	0,3	Moa Kvarts 10x fortyngning	0,0331	0,16
Gjennomsnitt		0,4	Gjennomsnitt		0,16
Standardavvik		0,21	Standardavvik		0,013
RSD [%]		48,7	RSD [%]		8,287
Moa Cellulose 5x fortyngning	0,9540	1,8	Moa Kvarts 5x fortyngning	0,0307	0,14
Moa Cellulose 5x fortyngning	0,5121	1,0	Moa Kvarts 5x fortyngning	0,0370	0,17

Moa Cellulose 5x fortynning	0,4015	0,8	Moa Kvarts 5x fortynning	0,0322	0,15
Gjennomsnitt		1,2	Gjennomsnitt		0,16
Standardavvik		0,55	Standardavvik		0,015
RSD [%]		46,9	RSD [%]		9,9
Moa Cellulose 2x fortynning	0,9339	1,8	Moa Kvarts 2x fortynning	0,0348	0,16
Moa Cellulose 2x fortynning	0,5224	0,9	Moa Kvarts 2x fortynning	0,0409	0,19
Moa Cellulose 2x fortynning	0	0,0	Moa Kvarts 2x fortynning	0,0346	0,16
Gjennomsnitt		0,9	Gjennomsnitt		0,17
Standardavvik		0,88	Standardavvik		0,017
RSD [%]		96,4	RSD [%]		9,7
Moa Cellulose ufortynnet	1,9231	3,6	Moa Kvarts ufortynnet	0,6100	2,9
Moa Cellulose ufortynnet	1,7911	3,4	Moa Kvarts ufortynnet	0,4917	2,3
Moa Cellulose ufortynnet	1,8363	3,4	Moa Kvarts ufortynnet	0,5507	2,6
Gjennomsnitt		3,5	Gjennomsnitt		2,6
Standardavvik		0,13	Standardavvik		0,27
RSD [%]		3,6	RSD [%]		10,7

Tabell J2: Tabellen viser utregnete verdier av gasskonsentrasjonen av HF ved lokasjonen Hjelle i Årdal. Det ble benyttet KOH impregnering på begge prøvetakere, men de hadde forskjellige filtre, cellulose og kvarts. Det er regnet ut gjennomsnitt, standardavvik og relativt standardavvik (RSD) til alle fortyninger og den opprinnelige prøven. Det er presentert rådata fra instrumentet, detektorrespons i mg/L.

Prøve	Konsentrasjon i løsning	C0	Prøve	Konsentrasjon i løsning	C0
	[mg/L]	[µg/m ³]		[mg/L]	[µg/m ³]
Hjelle Cellulose 10x fortyning	0,0606	0,11	Hjelle kvarts 10x fortyning	0,0074	0,035
Hjelle Cellulose 10x fortyning	0,0663	0,12	Hjelle kvarts 10x fortyning	0,0053	0,025
Hjelle Cellulose 10x fortyning	0,0953	0,18	Hjelle kvarts 10x fortyning	0,0052	0,024
Gjennomsnitt		0,14	Gjennomsnitt		0,028
Standardavvik		0,035	Standardavvik		0,0058
RSD [%]		25,1	RSD [%]		20,8
Hjelle Cellulose 5x fortyning	0,1583	0,29	Hjelle kvarts 5x fortyning	0,0044	0,021
Hjelle Cellulose 5x fortyning	0,1728	0,32	Hjelle kvarts 5x fortyning	0,0057	0,027
Hjelle Cellulose 5x fortyning	0,2532	0,47	Hjelle kvarts 5x fortyning	0,0036	0,017
Gjennomsnitt		0,37	Gjennomsnitt		0,021
Standardavvik		0,096	Standardavvik		0,0050
RSD [%]		26,2	RSD [%]		23,2
Hjelle Cellulose 2x fortyning	0,1588	0,3	Hjelle kvarts 2x fortyning	0,0035	0,016
Hjelle Cellulose 2x fortyning	0,1742	0,3	Hjelle kvarts 2x fortyning	0,0053	0,025
Hjelle Cellulose 2x fortyning	0,2599	0,5	Hjelle kvarts 2x fortyning	0,0033	0,015

Gjennomsnitt		0,4	Gjennomsnitt		0,019
Standardavvik		0,10	Standardavvik		0,0052
RSD [%]		27,6	RSD [%]		27,3
Hjelle Cellulose ufortynnet	1,3332	2,5	Hjelle kvarts ufortynnet	0,0751	0,4
Hjelle Cellulose ufortynnet	0,8766	1,6	Hjelle kvarts ufortynnet	0,1136	0,5
Hjelle Cellulose ufortynnet	1,0317	1,9	Hjelle kvarts ufortynnet	0,1317	0,6
Gjennomsnitt		2,0	Gjennomsnitt		0,5
Standardavvik		0,44	Standardavvik		0,14
RSD [%]		21,5	RSD [%]		27,1



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway