

Programområde: **Luft**

Undersökningstyp: **Partikulära och gasformiga kväveföreningar i luft**

### **Mål och syfte med undersökningstypen**

- bestämma halter av aktuella ämnen inklusive tidsmässiga och geografiska variationer
- ge underlag för och utföra beräkning av torrdeposition på olika mark- och vegetationstyper
- ge underlag för validering av modeller som beräknar transport, omvandling och deposition.

### **Att tänka på**

Mätningarna bör i princip ske på en sådan plats att koncentrationens variation med höjden kan uppskattas (för torrdepositionsuppskattningen)

Ammoniäkmätningarna kan vara känsliga för lokala utsläpp.

Utvärdering av torrdeposition förutsätter tillgång till meteorologisk och fysiografisk information.

### **Strategi**

Torrdepositionen av kväveföreningar bedöms vara betydande jämfört med våtdepositionen. En långsiktig kvantitativ bestämning av torrdepositionens storlek måste, åtminstone för närvarande och för svenska förhållanden baseras på mätta eller beräknade halter i luften. Depositionen av de gasformiga föreningarna ammoniak och salpetersyra ger ett stort bidrag trots att deras halter vanligen är lägre än för övriga kväveföreningar. Det är därför viktigt att bestämma halter av partikulära och gasformiga kväveföreningar var för sig. Eftersom både halter och torrdepositions-hastighet varierar över dygnet kan det vara lämpligt att dela upp provtagningen på dag och natt efter solens upp- och nedgång.

## Variabler

Genom en kombination av insamlat material på denudrar och filter och genomsugen luftmängd erhålles följande komponenters halter i luft:

Variabler i den form de anges i miljöövervakningens referensregister:

Nitrathalt i luft, partikulärt (nmol/m<sup>3</sup>)

Salpetersyrehalt i luft, gasformig (nmol/m<sup>3</sup>)

Ammoniumhalt i luft, partikulär (nmol/m<sup>3</sup>)

Ammoniakhalt i luft, gasformig (nmol/m<sup>3</sup>)

## Sammanställning av vad som ska mätas

Frekvens: Varje prov omfattar en halv månads provtagning på dag resp natt (fyra prov per station och månad).

<i>Determinand</i>	<i>Fraktion (metod-moment)</i>	<i>Enhet</i>	<i>Prioritet vid mätning *)</i>	<i>Provtagningsmetod</i>	<i>Referens Provt. metod</i>	<i>Analysmetod</i>	<i>Referens Analysmetod</i>
Nitrathalt	partikulär	nmol/m <sup>3</sup>	1	Se bilaga 1	Se bilaga 1	Se bilaga 1	Se bilaga 1
Salpetersyrehalt	gasformig	nmol/m <sup>3</sup>	1	Se bilaga 1	Se bilaga 1	Se bilaga 1	Se bilaga 1
Ammoniumhalt	partikulär	nmol/m <sup>3</sup>	1	Se bilaga 1	Se bilaga 1	Se bilaga 1	Se bilaga 1
Ammoniakhalt	gasformig	nmol/m <sup>3</sup>	1	Se bilaga 1	Se bilaga 1	Se bilaga 1	Se bilaga 1

\*) Prioritet 1 mäts i första hand

## Utvärdering

Från analysresultat och genomsugen luftvolym beräknas motsvarande halter i luft. Resultaten granskas med avseende på slumpmässiga och systematiska fel med beaktande av bl. a provtagningsprotokoll, blankvärden samt stora och onormala inbördes avvikelser mellan provtagningsenheterna vid resp. station. Uppenbart eller med stor sannolikhet felaktiga värden stryks. Efter detta beräknas halterna av önskade variabler.

Torrdepositionen till olika ytor (typfall) beräknas med användande av data från närliggande meteorologisk synoptisk station. Förslagsvis kan den meteorologiska informationen tas från ett referensår. De metoder och parametrar som används vid beräkningen av torrdeposition uppdateras efter hand i enlighet aktuella forskningsresultat.

Enhetliga rutiner bör eftersträvas då data saknas för en period. Förslagsvis kan ett dagvärde ersättas med motsvarande nattvärde med en omräkningsfaktor som gäller för årstid och station. Fattas hel månad interpoleras med hjälp av typisk säsongsvariation. Fattas data från

två eller fler månader måste tydligt anges att beräknat årsmedel (koncentration och deposition) ej gällde för hela året.

## Kvalitetssäkring

Rutiner ska finnas för provtagningsdelen när det gäller kvalitetssäkring.

En jämförelse kan göras med EMEP-provtagningen vad avser total-nitrat resp ammonium. Dubbelprovtagning är önskvärd, men kräver ökade resurser. Gasmätare kontrolleras i fält mot transportabla, certifierade mätare.

Komplett utrustning av preparerade denudrar och filter, som regelbundet skickas till mätplatserna men ej exponeras, fungerar som test på kontaminering under hela provhanteringskedjan.

Analyserna kvalitetssäkras genom upprepade analyser, regelbunden användning av kontrollprover och certifierade referensprover (som dock är svåra att få med aktuell sammansättning).

## Rapportering, presentation

En årlig redovisning bör publiceras för att göra resultaten tillgängliga för olika användare. Här redovisas medelhalter av aktuella komponenter och uppskattad deposition till några typytor i anslutning till mätningarna. En mer omfattande redovisning kan göras vart tredje eller femte år, som då innehåller säsongvariationer och trender samt en mer utförlig diskussion av torrdepositionsuppskattningen.

## Datalagring

Det är rationellt att lagra data hos en datavärd. Före överföringen till datavärden skall data vara validerat. Meteorologiska uppgifter och information om eventuella parallella mätningar av andra parametrar bör lagras i anslutning till miljögiftsdata. Det är nödvändigt att data åtföljs av en notering om mätnoggrannheten.

Datavärd för nationell miljöövervakning är IVL, Box 47086, 402 58 Göteborg, tel. 031/46 00 80. Kontaktpersoner är Karin Sjöberg eller Karin Kindbom.

## Referenser

Allegrini, I., de Santis, F., di Paolo, V., Ferbo, a., Perrino, C. and Pozzanzini, M. 1987.

Annular denuders for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere. Sci. Tot. Env. 67, 1-16

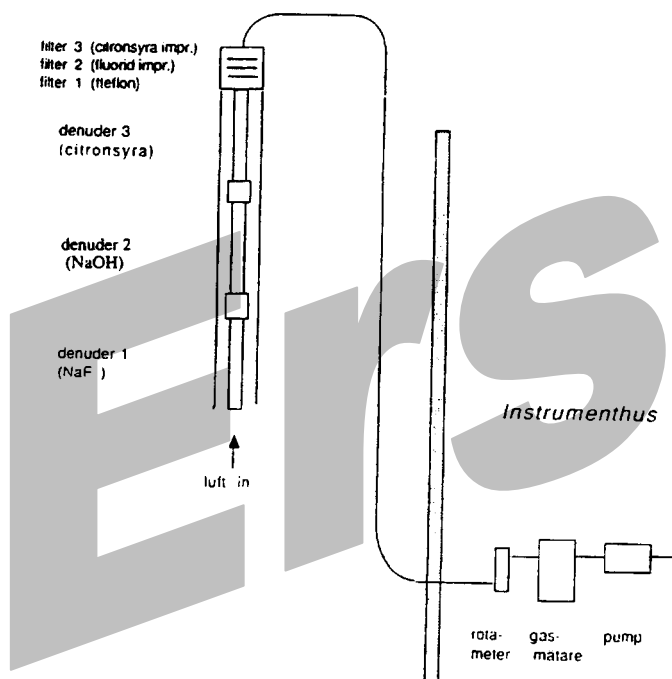
Granat, L. 1992. Partikulära och gasformiga nitrat- och ammoniumföreningar i luft. Rapport från verksamheten 1991. Naturvårdsverket Rapport 4041

Granat, L. 1994. Partikulära och gasformiga nitrat- och ammoniumföreningar i luft. Rapport från verksamheten 1992. Naturvårdsverket Rapport 4214

## Bilaga 1. Provtagnings- och analysmetoder

### A. Insamlingsutrustning

Som insamlingsmetod för att separera gasformiga och partikulära komponenter väljs denuder med efterföljande filterpaket. Genom detta sker minsta möjliga störning av fördelningen av gas- och partikelfas under och efter provtagningen. Annular denuders (se nedan) har valts framför enkelrör pga större kapacitet och behändigare dimensioner. Filter för partiklar (teflon) måste kompletteras med efterföljande impregnerade filter, som absorberar de gaser som lämnar partiklarna på filtret (pga borttagande av gasfas i denudrarna och eventuell blandning av partiklar på filtret, som normalt inte kommer i kontakt med varandra).



**Figur 1.** Denudersystemet. Principskiss över placering av denudrar och filterpaket samt pumpar och flödesmätare i instrumenthuset. Hela denuderpaketets längd c:a 1 m, luftintagets höjd över marken c:a 1,5 - 2 m.

Insamlingsutrustningen består av sk annular denuders, filterpaket i hållare, pump och gasmätare (Fig. 1). Varje denuder består av två glaströr; ett yttre med innerdiameter  $14.3 \pm 0.1$  mm och ett inre med ytterdiametern  $12.0 \pm 0.1$  mm, längden av yttre röret är 25 cm. I vardera änden av det inre glaströret sitter en ungefär konisk teflonplugg och i denna är inslaget tre stålstift som fungerar som distanshållare. Dessutom en bit rostfri tråd som går runt kanten på ytterröret och som ger ytterligare låsning i längsled. De ytor av glaströren som kommer i kontakt med gasen är blästrade (bättre än etsning) för att ge en matt yta och ge bra fäste för beläggningen.

Vid provtagningen monteras tre denudrar i serie vertikalt. Den första belagd med natriumfluorid, den andra med natriumhydroxid och den tredje med citronsyra. Denudrarna kopplas glas till glas och hålls ihop med en bit silikongummislang. Efter denudrarna monteras en filterhållare innehållande teflonfilter (Zeeflour 3µm) samt pappersfilter (Whatman 4.0) impregnerade med natriumfluorid respektive citronsyra, åtskilda av rena pappersfilter. Filter och denuderrör monteras i en hållare som fungerar som regnskydd. Provtagningslinjen innehåller vidare en gasmätare (total volym), flödesmätare (enkel rotameter, som kontroll) och en enkel pump. Flödet är ca 3 l/minut, vilket i genomsnitt ger ca 32 m<sup>3</sup> vid en halv månads provtagning uppdelat på dag och natt.

## B. Preparering

Denuder och filter beläggs med sorberande material enligt följande där prepareringen sker i en renluftsbox. Denudrarna prepareras genom att respektive lösning suggs upp till ca 2 cm från övre kanten. Vätskan får sedan rinna ut. Filtrerad, ren luft blåses genom denudern, som då hålls horisontellt och roteras. Denudern monteras så att luften först når den obehandlade ändan. Filtren måste rengöras före användning. C:a 30 cellulosafilter läggs i en Büchnertratt. Sköljning sker med först 500 ml avjoniserat vatten, därefter med 200 ml på metanol som suggs av. Filtren får torka utlagda i renluftsboxen varpå 0.30 ml av resp lösning tillsättes (fyller filtret helt) som sedan får torka.

Lösningar: Citronsyra,monohydrat: 15 g i 1 l metanol. Natriumfluorid: 7.5 g i 1 l metanol. Natriumhydroxid: 7.5 g i 1 l metanol.

Lakning: Denudrar lakas genom att med en propp i ena ändan tillsätta 7 ml avjoniserat rumstempererat vatten och därefter rotera denudern. Impregnerade pappersfilter plus föregående mellanfilter läggs i burkar varefter 7 ml avjoniserat, 60 vatten tillsättes. Teflonfilter lakas på samma sätt men med 10 ml avjoniserat 60 vatten. Därefter skakas burkarna då och då. Analys sker vanligen tidigast efter en vecka.

## C. Provtagning

Provtagning sker fn vid fyra stationer inom det nationella miljöövervakningsprogrammet: Arup (Ap), Aspveten (As), Bredkälén (Br) och Rörvik (Rv), placering framgår av fig2. As, Ap och Jä är alla placerade i öppningar i barrskog, de två senare med luftintaget ca 2 m över mark. I As är insamlarna placerade i anslutning till fältstationen ca 5 m över mark. Rv är placerad på fältstationens tak ca 4 m över mark på ett större gårde. Stationen Ap ligger visserligen i Skåne men på Söderåsen och omgiven av skog och är troligen utsatt för inverkan av några lokala (ammoniak-) källor.

Provtagning sker vid varje station under en halv månad i taget med två parallella linjer. Den ena för provtagning under dagen, den andra under natten. Växling sker ungefär vid solens upp- och nedgång och ändras alltså under året med tanke på torrdepositionsberäkningarna.

Denudrarna förvaras under transport en och en i en hård väska med stötdämpande material. Alla filter ligger i en hållare som ej öppnas på platsen.

För att undersöka blankvärden skickas en omgång denuder och filter till en station varifrån den återsänds utan att ha exponerats för luft.

## D. Analyser

Anjoner (klorid, nitrat, sulfat och, i förekommande fall, nitrit) analyseras med jonkromatografi (Dionex 400, karbonateluvent, separationskolonn AS4A och elektrolytisk supressor). Ammonium analyseras med s.k. flow injection (FIA) där ammoniak drivs av, får diffundera genom en porös teflonfilm och bestäms kolorimetriskt. Katjoner från teflonfiltret kan alternativt analyseras med jonkromatografi (Dionex 400,MSA som eluent, separationskolonn CS12 och elektrolytisk supressor. I detta fall erhålles även halten av natrium, kalium, magnesium och calcium.



**Figur 2** Stationer med denudermätningar