

NILU
Teknisk notat nr 44/73
IO-00872
Dato: januar 1973

UTARBEIDELSE AV METODE FOR
KROM PÅ FILTER

av

Rolf Dreiem og K E Thrane

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
Postboks 15, 2007 KJELLER
Norge

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 <u>BAKGRUNN</u>	1
2 <u>FORSØK I FORBINDELSE MED UTARBEIDELSE AV ANALYSEMETODE..</u>	1
2.1 <u>Oppslutning med Na₂CO₃</u>	1
2.2 <u>Forsøk med fosforsyre som løsningsmiddel</u>	2
2.3 <u>Forsøk med mindre prøvemengde</u>	3
3 <u>KONTROLL AV ANALYSEMETODEN</u>	3
4 <u>FORSØK MED FILTERPRØVER</u>	4
5 <u>FORSØK MED BLINDPRØVER</u>	5
6 <u>ANALYSEFORSKRIFT</u>	7
7 <u>MERKNADER</u>	10
8 <u>LITTERATURLISTE</u>	11

UTARBEIDELSE AV METODE FOR
KROM PÅ FILTER

1 BAKGRUNN

På grunn av oppdrag fra Bjølvefoss Fabrikker måtte K-lab finne frem til en metode for bestemmelse av krom i svevestøv. Støvprøvene ble samlet ved å pumpe luft gjennom et papirfilter i ett døgn. To prøvetakere var satt ut. Papirfiltrene var av type Whatman nr 40.

2 FORSØK I FORBINDELSE MED UTARBEIDELSE AV ANALYSEMETODE

Som en prøve på støvet som slippes ut fra fabrikken, fikk vi støv fra posefilteret. Dette støv er lite sammenlignbart med svevestøvet i luften rundt fabrikken. Partiklene var store og meget vanskelig å knuse. Det tok også uforholdsmessig lang tid å oppslutte denne prøven. Det ble oppgitt at støvet hovedsakelig besto av jern-krom-oksyd med ca 20% krom.

2.1 Oppslutning med Na_2CO_3 (1).

Prøven ble smeltet med Na_2CO_3 og KNO_3 ved 900°C i 15 minutter, avkjølt og løst i 1:1 HCl og vann og litt alkohol. Løsningen ble filtrert, fortynnet og analysert med hensyn på krom ved atomabsorbsjonsspektrometri.

Resultater av to paralleller:

Prøve	Teoretisk	Funnet
1	ca 20% Cr	11.6% Cr
2	"	12.4 "

Resultatene er for lave og viser at på langt nær hele prøven er løst. Ved videre forsøk ble det veid inn 0.01 g støv. Dette ble smeltet med Na_2CO_3 og KNO_3 ved 1000°C i 30 minutter, avkjølt og løst i 1:1 HCl og vann. Løsningen ble filtrert, tilsatt 10% Na_2SO_4 for å dempe interferens fra jern (3), fortynnet og analysert med hensyn på krom ved atomabsorbsjonsspektrometri.

Analyseresultat av tre paralleller ga alle 14% Cr i prøven. Resultatene var fremdeles for lave, og det var mer hensiktsmessig å gjøre nye forsøk ved andre metoder enn å prøve å presse denne metoden ytterligere.

2.2 Forsøk med fosforsyre som løsningsmiddel (2)

En del av prøven fra posefilteret ble malt i en agatmorter, og 2 x 0.1 g av det pulveriserte støvet ble overført til to platina-digler og tilsatt 2 ml fosforsyre. Diglene fikk stå i sandbad $\frac{1}{2}$ time for å drive av vannet, deretter i muffelovn i 2 timer ved 310°C . Etter at prøvene var avkjølt ble innholdet i diglene overført kvantitativt til 10 ml målekolber og tilsatt 1 ml 10% Na_2SO_4 -løsning. Prøvene ble fortynnet til 10 ml med vann, og løsningene analysert ved atomabsorbsjonsspektrometri.

Analyseresultater:

Prøye	Teoretisk	Funnet
1	20% Cr	15% Cr
2	20% Cr	15% Cr

Resultatene var fremdeles for lave. Støvprøvene var ikke fullstendig løst. Sannsynligvis var partiklene fremdeles for store, og 0.1 g støv for mye.

2.3 Forsøk med mindre prøvemengde

To prøver på 5 mg støv ble behandlet på nøyaktig samme måte som foregående.

Analyseresultater

Prøve	Teoretisk	Funnet
1	20% Cr	19% Cr
2	20% Cr	19% Cr

Dette resultat var tilfredsstillende og de forsøk som ble foretatt videre ble gjort med denne metode som utgangspunkt.

3 KONTROLL AV ANALYSEMETODEN

Ca 2 gram støv fra posefilteret ble pulverisert i en agatmater. Denne prøven ble delt i to og en del ble sendt IFA for aktiveringsanalyse. Resultat: 19.3% Cr.

Av den andre delen ble det tatt ut 12 paralleller for å undersøke reproduserbarheten av vår analysemetode. Prøvemengde var 5 mg. Resultatet foreligger i følgende tabell.

<u>Prøve nr</u>	<u>Totalt µg Cr</u>	<u>% Cr</u>
1	960	19.2
2	980	19.6
3	960	19.2
4	960	19.2
5	960	19.2
6	940	18.9
7	1000	20.0

<u>Prøve nr</u>	<u>Totalt µg Cr</u>	<u>% Cr</u>
8	980	19.6
9	960	19.2
10	970	19.4
11	960	19.2
12	960	19.2

$$\begin{aligned}\bar{x} &= 19.3\% \\ S^2 &= \frac{+}{-} 0.17 \\ S &= \frac{+}{-} 0.41 \\ R &= 1.1\%\end{aligned}$$

4 FORSØK MED FILTERPRØVER

Alle forsøk som ble foretatt med parallelle analyser av filterprøver er uten verdi. Forsøkene ble foretatt på filtre som hadde vært eksponert mens fabrikkens stod, og resultatene var så lave at de lå under den målbare terskel for analysen. To filtre fra tiden etter at fabrikkens igjen hadde startet opp ble delt i to, og de to halvdelene ble analysert hver for seg.

Filtrene ble forasket og askeresten ble behandlet med fosforsyre som foregående.

Resultater:

	Del A	Del B
Filter I	1.0 µg Cr	1.1 µg Cr
Filter II	2.5 " "	2.8 " "

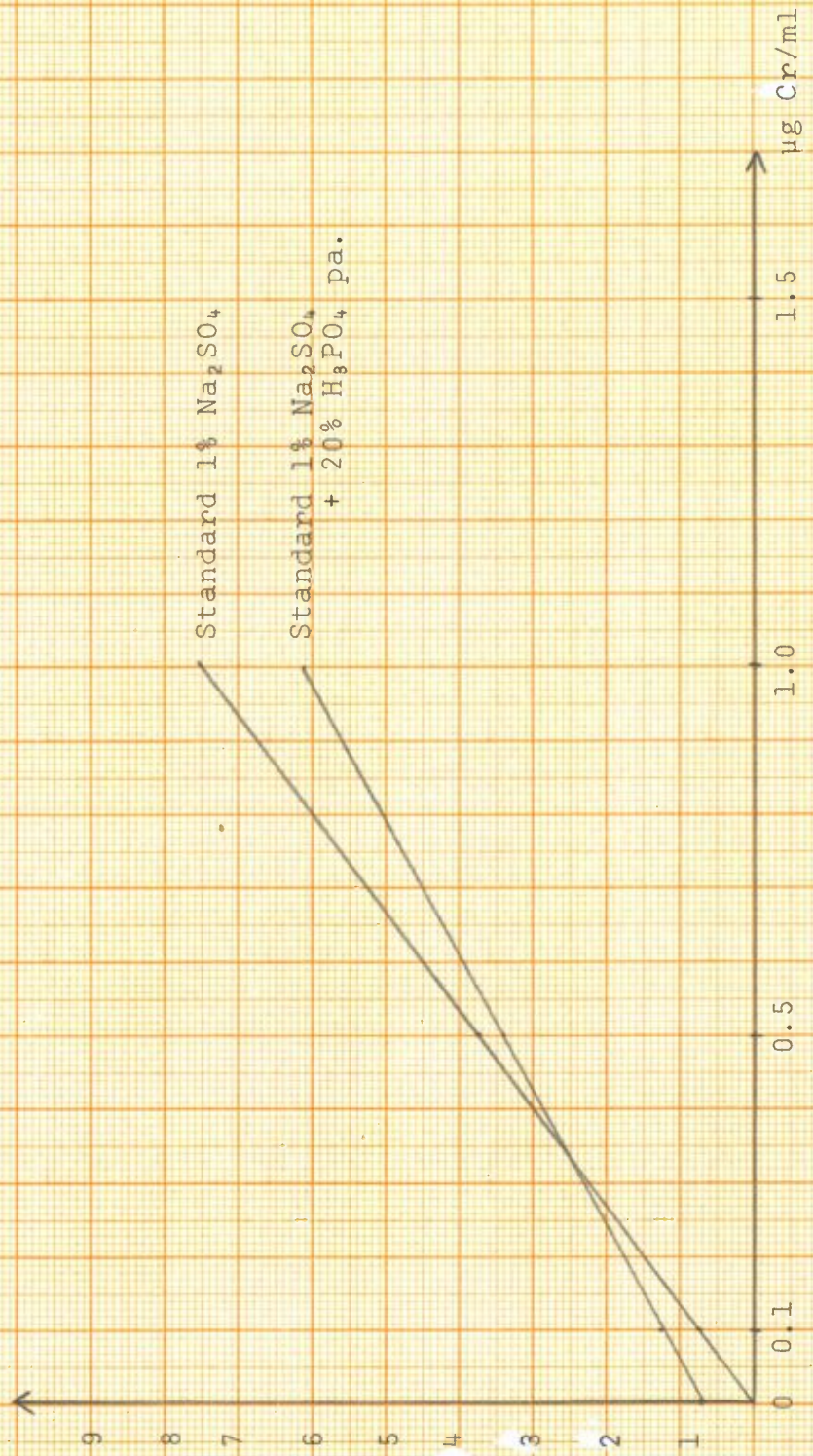
5 FORSØK MED BLINDPRØVER

Til forbehandling av prøvene brukes platinadigler som vi bare har et begrenset antall av. Som en regel skal blindprøver og standardprøver ha samme forbehandling som prøvene, men i dette tilfellet ville det være urasjonelt. Det ble derfor foretatt undersøkelser som viste at et forasket, ueksponert filter som ble behandlet med fosforsyre på samme måte som prøven, ikke ga mer absorpsjon enn 2 ml H_3PO_4 conc. og 1 ml 10% Na_2SO_4 fortynnet til 10 ml med vann. Det blir likevel kjørt blindprøver på filteret som en kontroll av og til.

Standardprøvene må inneholde samme konsentrasjonene av H_3PO_4 og Na_2SO_4 som prøvene. Vedlagt kurve viser at dette er viktig.

Forsøk viste at det ikke var nødvendig å forbehandle fosforsyren som skulle brukes til blindprøve. Det var ikke forskjell mellom nullpunktet for ubehandlet fosforsyre og for fosforsyre som hadde stått i sandbad og i muffelovn ved $310^{\circ}C$ i to timer.

Standardkurve med og uten H_3PO_4



6 ANALYSEFORSKRIFT FOR KROM PÅ FILTERPRØVER

Prinsipp

Filtrene foraskes i platina-digler. Askeresten løses i H_3PO_4 ved $310^\circ C$. Løsningen fortynnes med destillert ionebyttet vann og tilsettes Na_2SO_4 . Løsningen analyseres med hensyn på krom ved atomabsorbsjonsspektrometri.

Instrumenter og utstyr

Atomabsorbsjonsspektrofotometer, Perkin Elmer 403.

Lampe for Cr, type 303-6021 M-2298

Glødeovn

Muffelovn

Sandbad

Platinadigler m/lokk

Målekolber 10, 100 og 1000 ml borsilikatglass

Pipetter 1, 2, 5 og 10 ml "

Glasstaver "

Trakter "

Kjemikalier

Natriumsulfat, Na_2SO_4 , p.a.

Fosforsyre, H_3PO_4 , 85% ig, p.a.

Kaliumkromat, K_2CrO_4 , p.a.

Reagenser

Alt vann som brukes skal være destillert og ionebyttet.

10% Na_2SO_4 -løsning: Løs 10.0 g Na_2SO_4 i 100 ml destillert, ionebyttet vann.

Løsning I, 1000 µg Cr/ml: Nøyaktig 3.735 K₂CrO₄ veies inn og overføres kvantitativt til en 1000 ml målekolbe. Saltet løses i destillert ionebyttet vann og fortynnes til 1000 ml.

Løsning II, 10 µg Cr/ml: 1 ml av løsning I fortynnes til 100 ml i en målekolbe.

Standardløsninger

0.0 µg Cr/ml 1% Na₂SO₄: 10 ml 10% Na₂SO₄ og 20 ml H₃PO₄ fortynnes til 100 ml i målekolbe.

0.1 µg Cr/ml 1% Na₂SO₄: 1 ml løsning II og 10 ml Na₂SO₄ og 20 ml H₃PO₄ fortynnes til 100 ml i målekolbe.

0.2 µg Cr/ml 1% Na₂SO₄: 2 ml løsning II og 10 ml Na₂SO₄ og 20 ml H₃PO₄ fortynnes til 100 ml i målekolbe.

0.5 µg Cr/ml 1% Na₂SO₄: 5 ml løsning II og 10 ml Na₂SO₄ og 20 ml H₃PO₄ fortynnes til 100 ml i målekolbe.

1.0 µg Cr/ml 1% Na₂SO₄: 10 ml løsning II og 10 ml Na₂SO₄ og 20 ml H₃PO₄ fortynnes til 100 ml i målekolbe.

Utførelse

Filteret legges i en platinadigel og foraskes fullstendig. Deretter tilsettes 2 ml fosforsyre, H₃PO₄, 85% ig. Digelen uten lokk, settes på sandbad som holder en temperatur på over 110°C, til alt vannet er drevet av (ca ½ time). Lokket legges på og digelen settes i muffelovn ved 310°C i 2 til 2½ time. Digelen tas ut av muffelovnen, avkjøles og tilsettes 2 ml destillert, ionebyttet vann. (Dette gjøres fordi fosforsyren er så tykkflytende at den ikke uten fortykning kan overføres til måle-

kolbe). Det hele blandes godt (bruk glasstav), og overføres til en 10 ml målekolbe. Digelen skylles så 2 ganger med 2 ml destillert ionebyttet vann. Dette overføres også til målekolben, tilsettes 1 ml 10% natriumsulfatløsning og kolben fylles opp til merket med destillert ionebyttet vann. Denne løsning analyseres med hensyn på krom ved atomabsorpsjonsspektrometri (Perkin Elmer 403). Standardløsningene kjøres før prøvene.

Innstilling av apparatet og skriver

Lampe	Cr	
Bølgelengde	3579 Å	
Slit (spalteåpning)	4	
"Recorder Full Scale"	0.25A	
"Recorder Responce"	2	
"Oxidant Flow"	60	luft
"Fuel Flow"	45	acetylen

Skriver

Fullt utslag: 5 mV
Hastighet : 20 mm/min

Kalibreringskurve tegnes på millimeterpapir etter standardløsningene. 1 cm lik 0.1 µg Cr/ml.

Utrekning

Prøven er løst i 10 ml løsningsmiddel og luftmengden er 3.6 m³.

a = µg Cr/m³ luft

b = avlest µg Cr/ml av kurven

c = antall ml løsningsmiddel (10 ml)

d = luftmengde (3.6 m³).

$$a = \frac{b \cdot c}{d} \text{ µg/m}^3 \quad): \quad a = \frac{b \cdot 10}{3.6} = b \cdot 2.8 \text{ µg/m}^3$$

Litteratur

R. P. Lucas og B. C. Ruprecht, Analytical Chemistry, vol 43, no 8, 1971 s 1013.

J. A. Hurlbut og C. D. Chriswell, Analytical Chemistry, vol 43, no 3, 1971 s 465.

7

MERKNADER

På grunn av et begrenset antall platinadigler, det vil si 6 stykker, kan ikke analysen utføres mer rasjonelt. Forbehandlingen tar tilsammen 3 3/4 timer. Bare 6 prøver kan forbehandles pr dag. De blir overført til målekolber og nye 6 forbehandles neste dag. Etter at de siste prøvene er ferdige og overført til målekolber, fyller en opp alle 12 kolbene og analyserer løsningene med hensyn på krom ved atomabsorbsjonsspektrometri.

Forutsatt at en kan analysere 12 analyser som ovenfor, er arbeidstiden pr analyse 40 minutter. For utregning av analyseprisen må en også ta med nedskrivning av atomabsorbsjonsspektrofotometeret, Cr-lampe og platinadigler, samt forbruk av kjemikalier.

REFERANSELISTE

- (1) Laszlo Erdey: Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse. Bind I s 54 og Bind II s 378-391.
- (2) R. P. Lucas and B. C. Ruprecht: Analysis of Chrome Ores and Chrome-Magnesite Refractory Samples by Atomic Absorption Spectrometry. Analytical Chemistry, vol 43, no 8 July 1971 s 1013-1016.
- (3) J. A. Hurlbut and C. D. Chriswell: Suppression of Interferences by Sodium Sulfate in Trace Chromium Analyses by Atomic Absorption Spectrometry. Analytical Chemistry, vol 43, no 3, March 1971 s 465-466.