

NILU
Teknisk notat nr 62/73
Referanse:
Dato: September 1974

LUFTPRØVERS HOLDBARHET
UNDER LAGRING MED HENSYN PÅ SO₂
(Absorpsjon i hydrogenperoksydløsning)

av

Odd Anda

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 115, 2007 KJELLER
KJELLER

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 INNLEDNING	1
2 EKSEMPEL PÅ "SO ₂ -ØKNING" VED HENSTAND	2
3 MULIGE SO ₂ -BIDRAG FRA ABSORPSJONSLØSNING OG ATMOSFÆRENS H ₂ S-BAKGRUNN	4
4 LAGRINGSEGENSKAPENE TIL SO ₄ ²⁻ -PRØVER SOM ER LAGRET PÅ FORSKJELLIGE MÅTER	4
5 STUDIE AV PRØVENES STABILITET UNDER LAGRING	5
5.1 <u>Effekten av temperatur og lys</u>	5
5.2 <u>Emballasjens betydning for lagringsstabiliteten</u>	9
5.3 <u>Interferens fra andre svovelforbindelser enn SO₄²⁻</u> ...	9
5.3.1 <u>Sulfider</u>	9
5.3.2 <u>Elementært svovel</u>	11
5.3.3 <u>Andre svovelforbindelser</u>	12
5.4 <u>Forsøk med 6 absorpsjonsløsninger i serie</u>	14
5.5 <u>Behandling av prøveflaske med ulike kjemikalier</u>	15
5.6 <u>Tilsetninger i absorpsjonsløsningen</u>	17
5.7 <u>Mekanisk røring og resirkulasjon av luft i absorpsjonsløsning</u>	17
5.8 <u>Ekstraksjon av prøven med benzen</u>	18
5.9 <u>Variasjon av bobletid og væsknivå i absorpsjonsflasken</u>	18
6 INNDAMPING AV LUFTPRØVER FRA PLASTFLASKER	20
6.1 <u>Inndamping av ueksponerte prøver</u>	21
6.2 <u>Forsøk med inndamping på ulike måter</u>	22
7 SO ₂ -ABSORPSJON I GLASSFLASKER	24
8 <u>EN AVSLUTTENDE FORSØKSERIE</u>	25
9 NOEN ORD OM STIGNINGSFENOMENETS MEKANISME	27
10 OPPSUMMERING AV DE VIKTIGSTE KONKLUSJONER	27

LUFTPRØVERS HOLDBARHET UNDER LAGRING MED HENSYN PÅ SO₂
(Absorpsjon i hydrogenperoksydløsning).

1 INNLEDNING

Feltprøveflasker som NILU anvender ved absorpsjon av SO₂ fra luft, er av polyetylen. Flaskens volum er ca. 180 cm³, og den fylles med ca. 100 ml absorpsjonsvæske. Absorpsjonsvæsken består av 0.3% H₂O₂ i ionebyttet vann som også er destillert. pH justeres til ca. 4,5 med hydrogenperklorsyre. SO₂ som ledes ned i flasken oksyderes til SO₄²⁻, hvis mengde bestemmes ved hjelp av Thorin-metoden. Prøvene representerer døgnprøver.

Hvis en lagrer en eksponert prøve og måler SO₂-mengden flere ganger med noen dagers mellomrom (SO₄²⁻-verdiene er omregnet til SO₂), vil en oppdage at SO₂-mengden pr. ml prøve stadig øker.

Hvis en damper inn en slik prøve (i varmeskap ved noe i underkant av 100 °C), vil en finne at inndampningen har forårsaket en relativt sterk økning av SO₂-mengden. En inndampet prøve vil dog være stabil ved videre lagring. Inndamping vil bli behandlet til slutt i dette notat.

I denne sammenheng skal nevnes at en nedbørprøve vil være lagringsstabil i meget lang tid med hensyn på SO₄²⁻. Noen få prøver kan dog vise en svak tendens til stigning etter meget lang tid.

Standardprøver laget av svovelsyre viser god lagringsstabilitet.

Notatet omfatter bl.a. en oversikt over hva som er gjort for eventuelt å kunne forklare og rette på disse uheldige stabilitetsegenskapene for SO₂-prøver fra luft.

2 EKSEMPEL PÅ "SO₂-ØKNING" VED HENSTAND

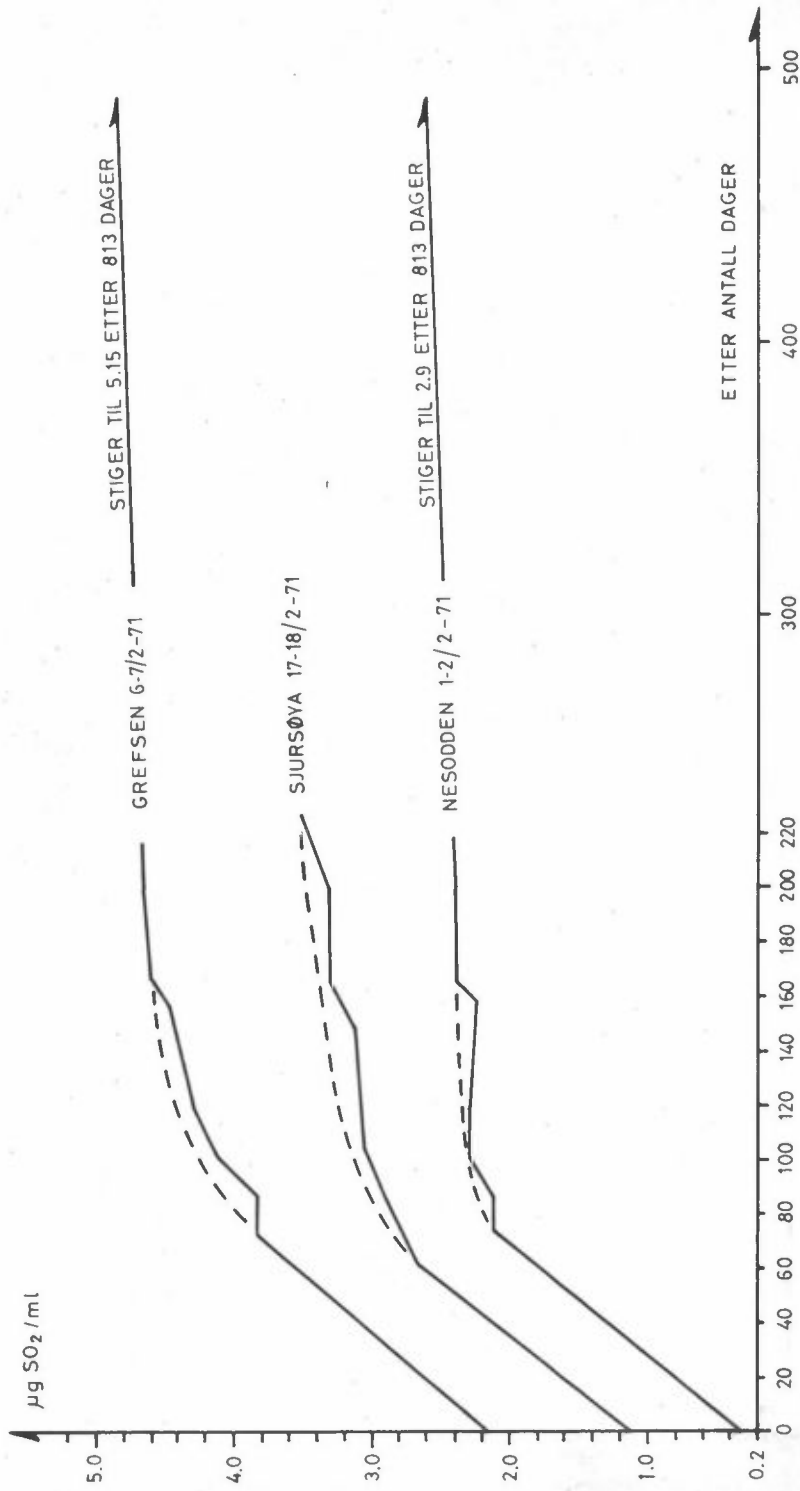
Fig. 1 viser SO₂-verdier for luftprøver tatt i Oslo-området vinteren 1970/71. En har fulgt langt flere prøver under lagring og sett hvordan de alle har øket på samme måte. De tre prøvene vist i fig. 1 er typiske i så måte. Ut fra kurvene kan man slutte følgende:

1. Stigningen er omtrent den samme uansett hvilket nivå kurven starter på. Det synes altså ikke å være noen sammenheng mellom opprinnelig SO₂-mengde og stigningens størrelse.
2. Etter 2-3 mndr. bøyer kurvene av, og stigningen avtar ganske meget, og blir stadig mer ubetydelig. Mens den er ca. 1,7 µg/ml for de første 2½ mndr., er den bare 0,55 etter de neste 4½ mndr.
3. Stigningen synes å nå en asymptotisk verdi på omkring 3 µg SO₂/ml.

Prøvene er analysert første gang 10 - 12 dager etter prøvetagning, slik at startverdien ligger sannsynligvis ca. 0,3 µg/ml lavere enn på kurvene. Dette kan en si ut fra tidligere undersøkelser som har vist at stigningskoeffisienten er tilnærmet konstant de første 2 månedene, dog ikke så konstant at den generelt kan anvendes som korrektiv ved rutineanalyser.

Som en ser, er kurvene noe "hakket". Dette kan forklares på grunnlag av lagringsforholdene. Prøvene er lagret mørkt og i skap med luke ut til friluft. Dette betyr at temperaturen har variert sterkt med utetemperaturen, men har alltid ligget et sted mellom romtemperatur og utetemperatur. Som vi siden skal se, spiller temperaturen en stor rolle for lagringsstabiliteten.

Regner en med en midlere asymptote-verdi som ligger 3 µg/ml høyere enn startverdien, og videre at avdampningen under boblingen er 30 ml (hvilket er et vanlig antall), fåes et tillegg i µg SO₂ totalt på grunn av denne uønskede stigningseffekt på : $3 \cdot 70 = 210$ µg SO₂. Dette vil i µg SO₂/m³ luft tilsvare $210 : 3,6 = \underline{58,5}$



Figur 1: Analyseverdier som funksjon av antall dager fra prøvetagningsdag.

3 MULIGE SO₂-BIDRAG FRA ABSORPSJONSLØSNING OG ATMOSFÆRENS H₂S-BAKGRUNN

For å gjøre bildet så fullstendig som mulig, er nedenforstående beregninger tatt med. En skal være oppmerksom på at disse bidrag forutsetter at en regner med de mest ugunstige forhold.

Inndampning har vist at det destillerte vann stort sett gir et SO₂-bidrag på ca. 2 µg pr. 100 ml. I noen tilfeller har en fått verdier på opp til 5, og vi vil bruke sistnevnte tall. Dette gir ca. 1,4 µg SO₂/m³ luft.

Fabrikken Merck oppgir følgende max-verdier for perhydrol:

Freie Säure (als H₂SO₄): 0,003%, SO₄: 0,0002%. Dette tilsvarer et SO₂-bidrag på ca. 6 µg SO₂/m³ luft. Nå er "fri syre" neppe bare å betrakte som svovelsyre.

Undersøkelser viser at en eksempelvis i byer kan regne med H₂S-konsentrasjoner på 0.015 - 0.9 µg H₂S/m³ luft. (Garber: Luftverunreinigung und ihre Wirkungen, 1967). Hvis vi regner med 1 µg H₂S vil dette gi et bidrag tilsvarende ca. 1,9 µg SO₂/m³ luft, forutsatt kvantitativ absorpsjon (se forøvrig punkt 5.3.1).

Tilsammen gir disse bidrag i underkant av 10 µg SO₂/m³ som er under femteparten av hva en måtte ha om dette skulle forklare stigningsfenomenet.

4 LAGRINGSEGENSKAPENE TIL SO₄²⁻-PRØVER SOM ER LAGET PÅ FORSKJELLIGE MÅTER

Prøve 1 Absorpsjonsløsning tilsettes SO₄²⁻ som svovelsyre. Dette tilsvarer de vanlige standarder som daglig anvendes. Disse viste seg å være holdbare over flere måneder selv ved oppbevaring i diffust lys ved romtemperatur. Ved direkte solbestråling vil i noen tilfelle en svak stigning kunne observeres, men ikke over 0,2 µg i løpet av flere uker.

Prøve 2 SO₂-gass ble rystet inn i absorpsjonsvæsken. Vi fikk følgende forløp : Start : 0,90 µg SO₂/ml. Det videre forløp ble (tallet i parentes angir antall dager etter første gangs analyse): 0,95 (4), 0,95 (10). Deretter direkte solbestråling : 1,0 (11), 0,95 (16).

En ser at en får ingen vesentlig stigning.

Prøve 3 1 µg SO₂-prøve laget ved hjelp av dosering fra Wösthoff-apparatet. Prøven ble lagret under direkte solbestråling: Resultat: 1 (0), 1,15 (5), 1,3 (7), 1,3 (10), 1,2 (24). Uteluft er her suget inn som fortykning av gassen, men prøvetagningstiden er meget kort sammenlignet med feltprøvene. En ser at stigningen ikke likner den en har for feltprøver.

Prøve 4 5 µg SO₂-prøver laget ved å tilsette absorpsjonsløsningen Na₂SO₃. Resultat: 4,75 (0), 4,8 (4), 4,8 (10). Deretter direkte solbestråling: 5 (11), 4,9 (16), 4,95 (21). Heller ikke her har vi stigning tilnærmedesvis som for feltprøvene.

Med tanke på de ugunstige lagringsforholdene for disse 4 prøver må man si at stigningen er ubetydelig.

5 STUDIE AV PRØVENES STABILITET UNDER LAGRING

Vi skal først nevne noen enkle forhåndsundersøkelser:

De spor av vaskemidlet Zalo en kunne tenke seg kunne bli igjen i prøveflaskene etter vask, viste seg ikke å ha noen interfererende effekt.

Avdampning fra prøveflaskene ved henstand var ubetydelig. Ved henstand i 1 mnd. vil avdampning fra flasker inneholdende 80 ml vann være ca. 1 ml med løs kork, og ca. 0,4 ml. med tett kork ved ca. 20 °C. Ved henstand i kjøleskap kunne disse tall halveres.

Ulike nivåer i prøveflasken ble funnet ikke å ha noen effekt.

Om prøvene daglig rystes noe eller om de får stå i ro, spiller heller ingen vesentlig rolle.

5.1 Effekten av temperatur og lys

Ulike prøvetyper ble analysert etter henstand under forskjellige temperatur- og lysforhold. Tabell 1 viser resultatet av dette.

Prøvetype	Lagrings- betingelser	1. gangs analyse	analyse etter ca. 1 mnd.	økning
Absorpsjons- væske	Kjøleskap	0	0	0
Absorpsjons- væske	Direkte sol- lys (rom)	0	0,1	0,1
Std 3 µg SO ₂	Kjøleskap	3	2,95	-0,05
" " " "	Direkte sol- lys (rom)	3	3,2	0,2
Feltprøve A	Kjøleskap	2,65	2,8	0,15
" " "	Temperert rom, dif- fust lys	2,65	3,15	0,50
Feltprøve B	Kjøleskap	4,4	4,5	0,1
" " "	Temperert rom, dif- fust lys	4,4	4,8	0,4

Tabell 1: Temperatur- og lyseffekter på lagringsstabiliteten for standard- og feltprøver. Tallene er angitt i µg/ml.

Fra tabellen kan man se følgende:

1. Lagring i kjøleskap gir best konservering av feltprøver. Stigningen synes å være liten selv etter ca. 1 mnd. (Analysefeilen: $\pm 0,05 \mu\text{g SO}_2$).
2. En ser at stigningen først og fremst gjelder feltprøver. Riktignok har en noe stigning for absorpsjonsløsning og Std. 3 ved direkte solbestråling. Men dette er under meget uheldige lagringsforhold. Bidraget her kan forklares ut fra det som er nevnt under pkt. 3, samt kontaminering fra ionebytter, som vi senere skal komme tilbake til. Praksis har vist at standardprøver kan stå i romtemperatur i diffust lys i månedsvis uten å forandre seg.

En feltprøve ble så fordelt på flere flasker og utsatt for ulike temperatur- og lysforhold. Fig. 2 viser resultatet.

- nr. 1 - oppbevart i kjøleskap
- nr. 2 - oppbevart i sollys, men flasken var tildekket av sort tape
- nr. 3 - oppbevart temperert og mørkt (dekket med Al-folie)
- nr. 4 - oppbevart temperert og i diffust lys (rom)
- nr. 5 - oppbevart i direkte sollys

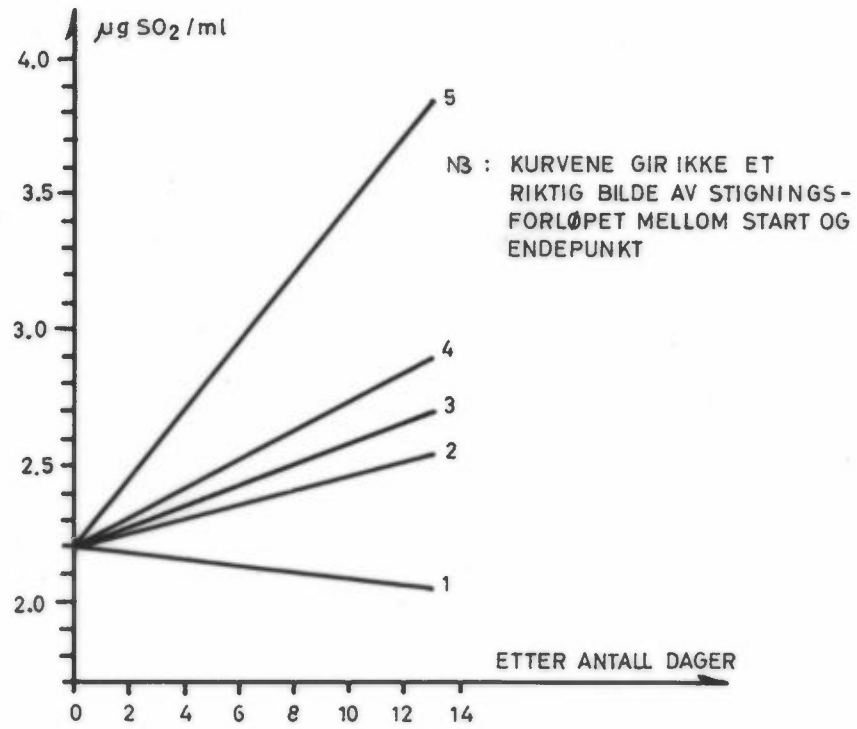


Fig. 2: Effekten av ulike temperatur- og lysforhold under lagring av samme feltprøve.

Forsøket viser at direkte sollys på prøvene er meget uheldig. Forøvrig ser en at også diffust lys har en tydelig effekt, men dog langt mindre enn direkte solbestråling. En skulle kanskje ventet at kurve 2 skulle ha ligget høyere enn kurve 3, p.g.a. sterk varme fra sollyset. Her må bare innskytes at prøve 2 har stått mellom doble vinduer. Dette betyr at temperaturen om natten for denne prøve blir adskillig lavere enn for prøve nr. 3. Dette er sannsynligvis forklaringen. Prøve nr. 1 har sunket noe. Vi skal ikke komme nærmere inn på dette, da utallige forsøk har vist at dette forløpet ikke er vanlig. Det vanlige er ubetydelig stigning.

Konklusjonen av dette må bli at prøvene konserveres best ved lav temperatur uten lystilgang.

Fig. 3 viser noenlunde stigningsforløpet for prøver oppbevart i direkte sollys. Den ene av de 6 prøvene som ble fulgt videre, er lite representativ, da det normale forløpet her ville være en svak fortsatt stigning (jmf. fig. 1). Det tilsynelatende fallet kan skyldes unøyaktig analyse.

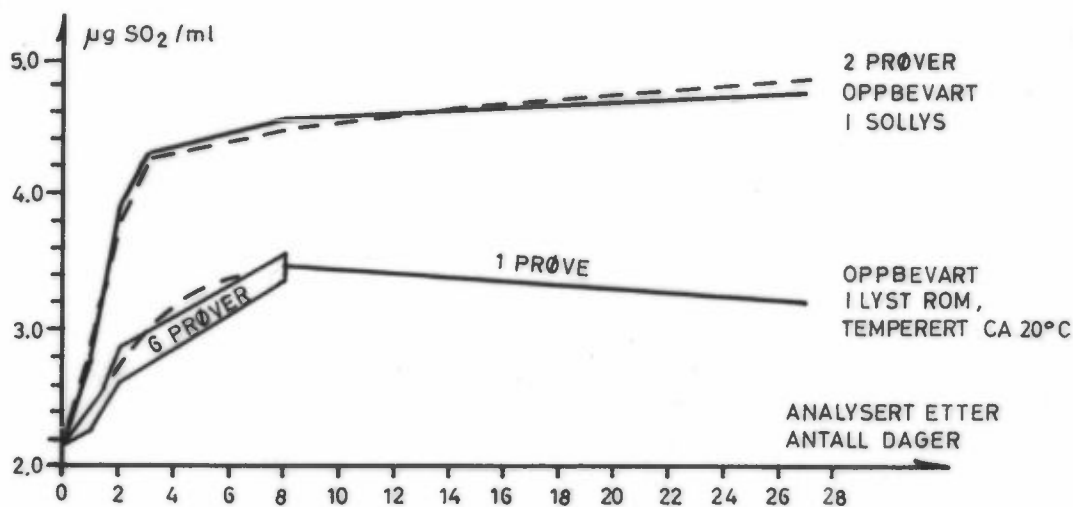


Fig. 3: Stigning på prøver oppbevart i sollys og diffust lys.

5.2 Emballasjens betydning for lagringsstabiliteten

a) Polyetylenflasken

Hvis en under prøvenes henstand vender flaskene på hodet, vil dette normalt føre til en ytterligere økning i stigningsforløpet som kan være ganske betydelig (se fig. 4). Det er vanskelig å forklare dette uten å ta i betraktning en effekt fra plastveggen. En kan eksempelvis tenke seg at plastveggen adsorberer svovelholdige stoffer under boblingen, eller at stoffer trekkes ut av plasten.

Det ble undersøkt lagring på gamle, dvs. brukte og nye flasker. En fikk ikke noe entydig svar på om den ene gruppe flasker var bedre enn den andre. Det kunne imidlertid se ut som om brukte flasker ga noe lavere stigning enn nye. En ville muligens ha fått et mer entydig svar om en også hadde boblet luften gjennom de to flaskegrupper.

b) Forskjellig emballasjemateriale

Vanlige feltprøver absorbert i polyetylenflasker ble fordelt på flasker av forskjellig materiale og satt til lagring.

En forsøkte flasker av PVC og teflon, samt flasker av pyrex glass. Resultatene var entydige. Ingen materialer syntes å innvirke på stigningsforløpet. Ut fra dette er det naturlig å søke årsaken til stigningsfenomenet i hva som skjer under selve prøvetakningen.

5.3 Interferens fra andre svovelforbindelser enn SO_4^{2-}

5.3.1 Sulfider

Oksydasjon av H_2S skjer meget raskt i absorpsjonsløsningen, og vil bli overført til SO_4^{2-} . Forsøk har vist at denne oksydasjon skjer uten tilstedeværelse av H_2O_2 , og at oksydasjonen skjer som ventet raskere ved høyere temperatur.

En prøve som ble laget ved å tilsette 1 μg SO_2 (som H_2SO_4) + 1 μg S^{2-} (som Na_2S) pr. ml løsning som ikke inneholdt H_2O_2 viste følgende forløp: 1,7 (0), 1,85 (7), 2,05 (24). Dette indikerer at sulfider vil gi en

stigning på samme måte som en har i feltprøver.

Laboratorieforsøk har vist at sulfider i løsning vil falle ut ved tilsetning av HgCl_2 . Feltflasker ble derfor tilsatt HgCl_2 og kjørt parallelt med flasker uten HgCl_2 i felt. En registrerte da etter eksponeringen lavere SO_4^{2-} -innhold i de flasker som inneholdt HgCl_2 (se tekn. notat 20/72, side 20-24). Dette var i grunnen ventet og viser at noe av den SO_4^{2-} en registrerer kan opprinnelig ha vært sulfid. Men forskjellen var mindre enn en skulle ventet, da disse prøvene ble tatt i Sarpsborg. Dette kan skyldes at absorpsjonen av H_2S ikke forløp kvantitativt. Det er også vanskelig å si hvor kvantitativ utfellingen med HgCl_2 er og hvilke ionemekanismer som råder ved disse lave konsentrasjoner. Som fig. 4 viser, fortsatte imidlertid stigningen under lagring.

Prøvene vist i fig. 4 var noe gamle da forsøket startet, og kurvene gir derfor ikke begynnelsesforløpet. Selv om HgCl_2 binder noe sulfid og således i felt ville gi et muligens mer korrekt bilde av SO_2 -mengden, så viser fig. 4 at lagringsegenskapene er dårligere ved HgCl_2 -tilsetning. Særlig kommer dette tydelig frem ved langtidslagring.

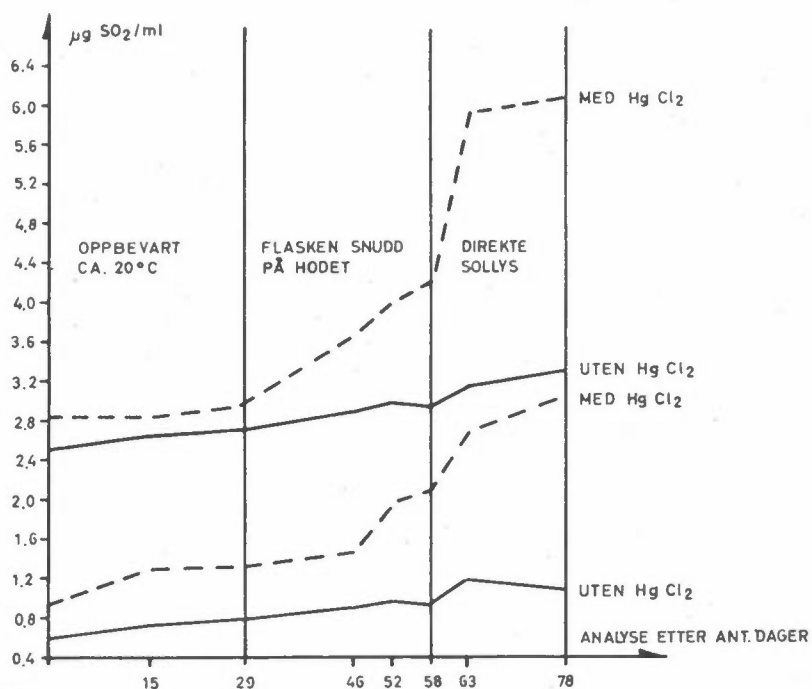


Fig. 4: Lagringsbestandighet ved tilsetning av HgCl_2 .

En kan ikke utelukke at tungtløselige sulfider kan bidra til en økning av sulfatinnholdet ved lagring av feltprøver, men det er lite sannsynlig at H₂S skulle være noen vesentlig faktor, fordi H₂S oksyderes nokså raskt p.g.a. H₂O₂ og fordi stigningsbidraget er nokså konstant fra prøve til prøve.

Vi kan også ta med at "odour threshold" er meget lavt for H₂S. I litteraturen finner en ulike tall for denne terskel, men det kan nevnes at Garber (1967) oppgir 0,04 µg H₂S/m³ luft og at 0,5 µg/m³ luktes tydelig. Det er derfor helt klart at skulle H₂S være årsaken til stigningsproblemet, så måtte luften inneholde så mye H₂S at det ville være til stor sjenanse for menneskene (jfr. punkt 3).

Til slutt skal bare nevnes at ved NILU ble gjort et forsøk med sølvfilter foran bobleflaske for absorpsjon av H₂S. Dette filter ga ingen effekt på prøven, hverken relativt til en parallellprøve uten sølvfilter eller til stigningsforløpet ved lagring.

5.3.2 Elementært svovel

Elementært svovel ble fremstillet av HCl og Na₂S₂O₃ og renses godt.

En laget 2 prøver, en som inneholdt 10 µg S/ml og en som inneholdt 1 µg S/ml. Henstanden skjedde i direkte sollys. Prøvene inneholdt H₂O₂ som i absorpsjonsløsningen.

Resultatene ble:

1 µg S - prøve	0,2 (3), 0,2 (14), 0,35 (22) og 0,35 (29)
10 µg S - prøve	0,25(3), 1,0 (14), 1,6 (22) og 1,95 (29)

En kunne innvende at stigningen kan skyldes rester av Na₂S₂O₃, men forsøk har vist at Na₂S₂O₃ oksyderes umiddelbart til SO₄²⁻ ved tilstedeværelse av H₂O₂.

En ser at 10 µg-prøven har en jevn stigning, men den stiger svakere enn feltprøver lagret under samme forhold. I tillegg må nevnes at 10 µg S/ml neppe er realistisk for feltprøver under normale forhold, og at en måtte vente variasjon fra prøve til prøve, at partikulært S burde også kunne

gi svovelbidrag til filteret (se tekn. notat 53/73), og endelig at stigningsfenomenet da også måtte kunne observeres i nedbørprøver, hvilket ikke er tilfelle.

5.3.3 Andre svovelforbindelser

En kan naturligvis tenke seg at mange svovelforbindelser ville kunne absorberes mer og mindre i feltflasken under boblingen, og at disse så etter hvert ville kunne omdannes til sulfat. Dette kan gjelde såvel organiske som uorganiske forbindelser. Av organiske stoffer kunne en tenke seg bl.a. merkaptaner som en vet finnes i atmosfæren. Men merkaptan kan sannsynligvis utelukkes som kilde til SO_4^{2-} -stigningen først og fremst fordi "odour threshold" er så lav ($2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for metyl mercaptan) at de mengder det her er snakk om, måtte kunne luktes uten vanskelighet. Det har ikke vært praktisk mulig å få testet organiske stoffer ennå. Derimot er en del uorganiske stoffer testet. Disse er:

Natriumsulfitt, Na_2SO_3
Natriumdisulfitt, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$
Natriumpyrosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$
Natriumhyposulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Natriumhydrogensulfat, Na_2HSO_4
Kaliumpersulfat eller Kaliumperoksodisulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Alle disse salter ble det laget prøver av, både med og uten H_2O_2 . De ble innveid ekvivalent til $3 \mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ løsning. De ble analysert umiddelbart og etter 3 dagers henstand. Alle unntatt $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oppførte seg som om tilsvarende mengder sulfat skulle ha blitt innveid (med H_2O_2 -tilsetning). Vi skal se nærmere på $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ som oppførte seg noe annerledes enn de andre.

Vi har 2 oxy-syrer av svovel: peroxosvovelsyre (H_2SO_5 , Caro's syre) og peroxodisvovelsyre ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$). Begge syrene og deres salter er moderat løselige i vann og forholdsvis stabile i løsning. Alkali peroxodisulfatene er helt stabile i tørr tilstand. Det er disse salter man betegner persulfater. Peroxosulfatene vet man lite om.

I fortynnete løsninger vil både peroxo- og peroxodisulfatene hydrolysere, og vi får dannet svovelsyre. Hydrolysen går noe senere for peroxosulfatene. Økt temperatur påskynder hydrolysen.

H₂SO₅ oksyderer jodid momentant selv i sterk fortynning. H₂S₂O₈ oksyderer jodid langsomt. Ingen av syrene reduserer permagnat.

Disvovelheptoksyd S₂O₇ kan oppfattes som et anhydrid til peroxodisvovelsyren. I elektriske utladninger kan dette oksyd dannes som reaksjonsprodukt av oksygen og svoveltrioksyd (eller svoveldioksyd). S₂O₇ dekomponerer delvis i vann og vi får H₂S₂O₈.

Eddiksyr benzidin acetat kan anvendes som kvalitativt reagens på persulfater. Vi får en blåfarging ved så lite som 1 µg kaliumperoxodisulfat. (Karchmer: The Analytical Chemistry of sulphur and its compounds, Part 1, page 258). Det er sannsynlig at også peroxosulfatene vil gi samme farging. Dette kommer ikke klart frem i litteraturkilden.

Ved hjelp av ovennevnte metode er det påvist at persulfat kan dannes ved at SO₂ -gass ledes ned i en hydrogenperoksydløsning. Resultatet ble negativt dersom SO₂ ble byttet ut med H₂SO₄. Forsøk har videre vist at ved inndampning av persulfatløsninger får vi en kvantitativ overgang til sulfat. (Jmfr.: SO₂ prøvene er stabile etter inndampning og fortynning.) Perhydrotilsetning var ikke nødvendig for å få denne overgang.

I litteraturen finner en at peroxodisvovelsyren reagerer voldsomt med mange av de vanlige organiske stoffer, det samme gjør peroxosvovelsyren om enn noe svakere. (Jmfr.: Aceton er funnet å stabilisere prøven, punkt 5.5.)

Det var nærliggende å tro at forklaringen på stigningsfenomenet under lagring dermed var funnet, dvs. at noe SO₂ vil reagere med H₂O₂ og danne H₂S₂O₈, som så siden hydrolyserer og danner svovelsyre.

Men nedenfornevnte forsøksresultater kan likevel vanskelig forklares ut fra dette:

- 1) Gjennombobling i 1N NaOH før absorpsjon i H₂O₂-løsning endret ikke noe på stigningsforløpet.

- 2) Gjennombløsing i 6 seriekoblede absorpsjonsløsninger ga fremdeles stigning i samtlige flasker omtrent i samme størrelsesorden (se punkt 5.4).

En kan imidlertid ikke utelukke helt at S_2O_7 fra atmosfæren under spesielle forhold vil kunne gi et visst bidrag, men fenomenet har sannsynligvis bare teoretisk interesse.

5.4 Forsøk med 6 absorpsjonsløsninger i serie

"Samme luft" ble sugd gjennom 6 absorpsjonsflasker i serie. Foran første flaske var plassert et filter. Tabell 2 angir resultatet. Flaske nr. 1 er nærmest filter, dvs. luften passerer først gjennom denne flasken. Flaske nr. 2 følger deretter osv. Prøvene er mellom analysene lagret i sollys.

Prøve nr					Inndampet og lagret	
	Analysert etter antall dager					
	0	1	3	7	0	28
1	0.45	1.5	2.15	2.55	3.35	3.35
2	0	0.55	1.3	1.7	2.5	2.5
3	0	0.8	1.7	2.4	3	
4	0	0.95	2.35	3.75	5	
5	0	0.8			2.3	
6	0	0.75				

Tabell 2: Serieprøvenes egenskaper ved lagring.
Tallene er angitt i $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$.

Prøve nr. 6 ble etter 1 dag tatt ut og kokt i ca. 5 min., og avdampet vann ble kompensert for med destillert vann.

Prøven ble fordelt på 3 flasker:

- ble lagret som den var,
- ble tilsatt KI, og
- tilsatt FeCl_2 .

En fikk da følgende resultater. Tallene i parentes angir antall dager etter koking. Prøve nr. 6a som før koking iflg. tabellen viste 0,75, viste etter koking 1,15. Vi fikk videre 1,9 (2), 2,6 (6). For 6b: 1,2 (0), 1,25 (2), 1,35 (6). For 6c: 1,15 (0), 1,3 (2), 1,2 (6). Resultatet for 6c ble noe tvilsomt, da FeCl_2 ga noe interferens. (Alle prøver er lagret i sollys.)

Ut fra disse forsøk kan en slutte følgende:

- 1) En får ved lagring stigning i alle de seriekoblede prøver, og tendensen iflg. tabell 2 er at en får en større økning etter som en fjerner seg fra flaske nr. 1. Det sistnevnte er forsåvidt bemerkelsesverdig. Forsøksmaterialet er imidlertid her for lite til å dra noen sikre slutninger.
- 2) Inndamping betyr sterk økning av SO_4^{2-} -innholdet. Det er mulig at prøvenes SO_4^{2-} -innhold da når det nivå som oppnås ved langtidslagring. (Dette blir tatt opp siden.)
- 3) Koking av prøvene demper stigningen noe. Det er sannsynlig at dette skyldes at oksydasjonsmiljøet da svekkes (oksygenmengden reduseres raskt).
- 4) I sammenheng med det som er nevnt ovenfor må en se resultatet av KI-prøven (6b) og FeCl_2 -prøven (6c). Her får en reduserende miljø, og resultatet er som ventet en stabiliserende effekt. P.g.a. at et reduserende miljø syntes å påvirke stabiliteten i gunstig retning, ble også andre reduksjonsmidler forsøkt. Askorbinsyre ble tilsatt, men denne hadde ingen effekt. Derimot virket hydrokinon stabiliserende. Den var imidlertid ikke brukbar p.g.a. for mye interferens (ga uklar kurve). Se forøvrig punkt 5.6.

Et sterkere oksyderende miljø skulle følgelig øke stigningstendensen. Dette ble verifisert ved å øke pH til 8 med NaOH etter prøvetagning. Stigningen ble da noe kraftigere enn normalt. Na-tilsetningen var her så liten at den i denne sammenheng ikke hadde vesentlig interfererende effekt ved analyseringen.

5.5 Behandling av prøveflaske med ulike kjemikalier

Prøveflasker sto i flere dager påfylt ulike kjemikalier. Etter engangspyling med destillert vann ble flaskene forsynt med feltprøve (samme feltprøve i alle flasker). De kjemikalier som ble prøvd, var følgende: destillert vann, saltsyre, svovelsyre, salpetersyre, aceton, trikloretylen,

dioxane, etanol, white spirit og lynol.

Etter en tids lagring ble prøvene analysert.

Destillert vann, saltsyre og svovelsyre hadde ingen effekt. Bruk av salpetersyre ga sterk negativ interferens. De organiske løsningsmidlene syntes generelt å ha en konserverende effekt på prøvene. Men bare aceton og trikloretylen ga så lovende resultater at de ble undersøkt nærmere.

Når de andre organiske løsningsmidlene ikke syntes brukbare, skyldes det at de ga prøvene for store variasjoner i SO_4^{2-} -verdi under den lagringsperiode de ble studert. Det kan nevnes at flere av disse løsningsmidler var av teknisk kvalitet.

Når det gjelder aceton og trikloretylen (= "tri") synes aceton mest anbefalelsesverdig p.g.a. bedre reproduserbarhet. Ofte gir imidlertid "tri" gode resultater, bedre enn aceton, men "tri" synes ikke å være helt pålitelig av ukjent årsak.

Tabell 3 viser noen eksempler på acetoneens konserverende evne. Alle prøver er lagret temperert og mørkt.

Prøvenes SO_2 - innhold før lagring	SO_2 -innhold etter ca. 3 uker	
	ubehandlet	behandlet
2,2	2,85	2,3
1,6	2,5	1,45
0,55	0,9	0,8
0,15	1,2	0
0,05	0,8	0,2

Tabell 3: Ubehandlede- og acetonbehandlede prøveflaskers virkning på lagringsstabiliteten. SO_2 -mengden er angitt i $\mu\text{g/ml}$ absorpsjonsvæske. Det er nyttede brukte flasker.

Behandlingsprosedyrer med aceton:

- 1) Prøveflasken fylles med aceton og står natten over. En kan bruke tekn. kvalitet. Før bruk skylles flasken i p.a. aceton og prøven helles på uten forutgående tørking.

2) Forsøk har vist at det er like effektivt å tilsette ca. 1% p.a. acetone til prøven.

Det skal her nevnes at de aller beste resultater ble oppnådd ved å anvende prosedyre 1 på nye flasker. Men forbedringen i forhold til brukte flasker er neppe vesentlig. Forsøk tyder på at det ikke har noe for seg å behandle prøveflaskene med acetone før prøveetagningen. Acetonen synes å forsvinne etter kort tids bobling.

Det må her konkluderes med at acetone og trikloretylen er effektive konserveringsmidler for SO₂-prøver på polyetylenflasker. En må dog være oppmerksom på at disse midler ikke stopper stigningen helt, og at det fortsatt er meget viktig å oppbevare prøvene kaldt. De fleste prøver vil sannsynligvis holde seg bra i over 1 mnd. på denne måten.

Varmebehandler en prøve inneholdende acetone, forsvinner konserverings- effekten. Acetone reduserer derfor ikke stigningen ved inndampning.

5.6 Tilsetninger i absorpsjonsløsningen

En har forsøkt å tilsette feltprøver ulike kompleksbindende og reduserende stoffer som: titriplox III og IV, oksalsyre, borsyre, maurusyre, vinsyre og metol. Alle disse stoffene viste seg imidlertid å interferere mer eller mindre, og synes således å være lite egnede. Det kan innskytes her at disse forsøk ikke var så omstendelige som de kanskje burde ha vært. Men da de synes å være så lite lovende, ble de likevel nok så raskt forlatt.

5.7 Mekanisk røring og resirkulasjon av luft i absorpsjonsløsning

En lot en prøve (absorpsjonsløsning) stå natten over med moderat røring, dvs. slik at minst mulig luft ble virvlet inn i prøven. SO₂ lot seg ikke påvise etter henstand i sollys.

Så ble luften resirkulert i en prøve ved hjelp av en kommunekassepumpe. Luften gikk fra pumpen til prøve og tilbake gjennom pumpen til prøven igjen, osv. Den samme luften sirkulerte gjennom prøven. Dette ga et meget høyt S-innhold i prøven, med økende tendens ved henstand.

Da det var overveiende sannsynlig at svovelet kom fra pumpen, ble forsøket gjentatt med trommelpumpe, hvor luften bare passerte pumpe-slanger. Selv om pumpen gikk i flere døgn, gikk langt mindre luftmengder gjennom bobleflasken enn i kommunekassen. Likevel merket en her en stigende tendens av SO_2 ved henstand. Det ser med andre ord ut for at selve luftgjennomboblingen har betydning for ustabiliteten.

Nok et forsøk ble utført som viste at en vanskelig kan tenke seg at svovelsure gasser fra uteluften har noe med stigningen å gjøre. En lot uteluften passere en bobleflaske fylt med ca. 0,05 n NaOH, deretter et filter før den passerte en absorpsjonsløsning. Prøven ble like ustabil som før.

5.8 Ekstraksjon av prøven med benzen

En feltprøve ble ekstrahert med benzen.

Hensikten med denne ekstraksjonen var å se om det var mulig å fjerne et eventuelt uønsket organisk stoff som ga opphav til vårt problem. Prøven (vannfasen) ble imidlertid like ustabil som før.

5.9 Variasjon av bobletid og væsknivå i absorpsjonsflasken

6 flasker med absorpsjonsløsning ble koblet i serie etter aerosolfilter. Alle flasker inneholdt 100 ml absorpsjonsløsning, unntatt flaske nr. 2, som inneholdt 50 ml. Bakenfra ble så flaskene koblet fra etter henholdsvis 1, 2, 8 og 24 timers bobling.

Tabell 4 viser resultatet av analysene etter ulik lagringstid.

Prøve nr.	Volum	Bobletid (timer)	Analyse ($\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$)	
			straks	etter 4 dager
1	100	24	0,4	1,0
2	50	24	spor	0,9
3	100	24	0	0,7
4	100	8	0	0,35 (0,45)
5	100	2	0	0,2 (0,25)
6	100	1	0	0,15 (0,2)

Tabell 4: Stigning sett i relasjon til bobletid og væskevolum.

En kan regne med at flaske nr. 1 har absolutt all SO_2 fra luften. SO_2 - påvisningene i de andre flaskene skyldes da stigningseffekten.

Forsøket viser at det er sammenheng mellom bobletid og stigning. En har en avtagende stigning når bobletiden reduseres. Tallene i parentes ytterst til høyre i tabellen viser resultatene ved inndampning.

En kan ut fra dette si at en bobletid på et par timer gir en relativt lav stigning.

Det er ikke mulig ut fra tabellen å si noe sikkert om effekten av halvert væskevolum. Avvikelsen er ikke større enn at den kan tilskrives analysefeil. Det er sannsynlig at et redusert væsknivå neppe har noen betydning.

Om en utelater H_2O_2 i absorpsjonsløsningen, vil en oftest ikke få noen nevneverdig stigning i væsken, men det hender at stigningen også under disse forhold kan bli betydelig ved lagring. En må likevel konkludere med at H_2O_2 medvirker under stigningsforløpet.

Dette forsøk tyder på at en under bobling kan få frigjort stoffer (fra plasten) som enten inneholder svovel eller som virker interfererende ved Thorin-metoden.

Hvis polyetylen og luftgjennomboblingen sammen er hovedårsaken til stigningsproblemet, gjenstår å få svar på to viktige spørsmål:

- 1) Vil variasjoner i lufthastighet gjennom bobleflasken ha innflytelse på stigningsforløpet ?
- 2) Vil øket eksponert polyetylenoverflate bidra til øket stigning?

Forsøk som besvarer disse spørsmål er omtalt under punkt 8. Disse forsøk omfatter også inndampningsforsøk, og er derfor ikke tatt med her. En annen grunn til at dette er tatt med til slutt sammen med inndampningsforsøkene er at problemene med inndamping og ustabilitet ved lagring også bør sees i sammenheng.

6 INNDAMPING AV LUFTPRØVER FRA PLASTFLASKER

På sidene 1, 13, 15 og 19 har en allerede berørt inndampingsproblematikken. En konkluderer foreløpig med at prøvene under inndamping synes å stige til et SO₂-innhold som tilsvarer det en får under langtidslagring. Videre så vi at inndampede prøver var stabile ved henstand når de ble fortynnet med vann. Fortynning med absorpsjonsløsning syntes å kunne frembringe noe stigning igjen, men her er forsøksmateriale for lite til å kunne dra sikre slutninger. Vi skal nå se nærmere på inndampningsforsøkene.

Etter en del forsøk fant vi at inndampingen burde foregå i krystallisasjonsskåler av glass forsynt med filterdekke (eksempelvis glassfilter). Over filteret ble plassert et messingnett for å holde filteret på plass. En passelig størrelse på skålene : diameter 90 mm, høyde 45 mm. Temperaturen i væsken under inndamping kan ligge helt opp til 95 °C. Inndampingen av 100 ml vil da ta ca. 3 timer. En kan bruke vanlig varmeskap.

Ca. 9/10 av opprinnelig prøvemengde inndampes. Det synes å være mest pålitelig å avbryte inndampingen før all væske forsvinner. Hvis prøven dampes inn til tørrhet, må en være oppmerksom på at eventuelle destillasjonsrester da vil ha vært oppe i temperaturer godt over 100 °C.

Som vi har sett under avsnitt, 5 pkt. 9, vil økningen i SO₂-innhold i prøvene under lagring ha sammenheng med bobletiden. Med kort bobletid (< 2 t) vil prøvene være nokså stabile, og analyseforskjellen mellom uinndampete og inndampete prøver er liten.

Et forsøk med 9 paralleller som ble dosert i kort tid med Wösthoff-apparaturen til 0,3 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ga uinndampet i middel 0,26 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ (min. 0,20, maks 0,35), inndampet 0,36 (min. 0,35, maks 0,40). Dette understreker hva som er sagt ovenfor.

6.1 Inndamping av ueksponerte prøver

Inndamping av "ionebyttet og destillert vann" og absorpsjonsløsning gir nesten alltid samme resultat. Tallene ligger mellom 0,01 og 0,03 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ for inndampete prøver regnet tilbake til opprinnelig volum. Absorpsjonsløsningen har en svak tendens til å ligge noe høyere i middel, men dog innen samme område som nevnt ovenfor.

En kan ikke med sikkerhet si hva denne bakgrunnen kan skyldes. Men der er mange mulige forklaringer, og det kan naturligvis dreie seg om en samvirkning av flere faktorer.

- a) En meget nærliggende forklaring er at en ikke får vannet helt svovelfritt ved destillasjon og ionebytting. For det første kan flyktige svovelforbindelser følge med under destillasjonen, og for det andre har forsøk vist at ionebyttere kan gi fra seg svovelforbindelser. (Dette kommer eksempelvis tydelig frem om en koker noe ionebytter i vann og deretter analyserer vannet.)

Et forsøk med absorpsjonsløsning ble utført med 4 prøver, 100 ml i hver prøve. Etter inndamping ble prøvene analysert. Prøvene ble så påfylt til 100 ml absorpsjonsvæske og inndampet på nytt. Dette ble gjentatt nok en gang og prøvene analysert. Tabell 5 viser resultatene i $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ etter første og tredje gangs inndamping.

	A	B
Prøve 1	0.20	0.30
" 2	0,15	0,20
" 3	0,10	0,15
" 4	0,15	0,25

Tabell 5: Absorpsjonsløsning inndampet til ca. 1/10 av opprinnelig volum. A-prøvene etter første og B-prøvene etter tredje gangs inndamping (forsøket utført av Skjellmoen).

En ser at SO₂ -innholdet etter tredje gangs inndamping er lavere enn hva en skulle vente. Det er derfor rimelig å tro at det kan dreie seg om flyktige svovelforbindelser.

- b) Absorpsjon av svovelforbindelser fra luften i varmeskapet under inndamping er annen mulighet. I så fall skulle en vente at inndampingstiden og varierende overflate på inndampingsskålen ville gi målbare utslag. Forsøk har imidlertid ikke kunnet bekrefte dette.
- c) Under tilbereding av det destillerte vannet anvendes polyetylen-beholdere. På samme måte som luftboblingen sammen med polyetylen-flaskene under prøvetakingen synes å gi stigningseffekt, kan luften i destillasjonsapparatet ha samme virkning.

6.2 Forsøk med inndamping på ulike måter

Tabell 6 angir resultatene (i µg SO₂/ml) av inndampingsforsøk under ulike betingelser. Alle prøvene er etter behandling utspedt til opprinnelig volum før analyse. En har anvendt en stor mikset feltprøve som er fordelt på flere prøver. Før behandlingen inneholdt prøven 0,75 µg SO₂/ml.

Prøve nr.	Oppr. volum	Inndampet (=D) Innkokt (=K) til (ml)	µg SO ₂ /ml	Merknader
1	50	D 25	1,25	
2	20	D 10	1,25	
3	50	D 5	1,7	
4	50	D 0	1,9	
5	20	D 0	2,05	
6	100	K 50	0,85	
7	100	K 10	0,95	
8	100	K 0	1,8	Siste rest innd. i varmeskap.
9-14	100	D 0	2,075	Middel av 6 prøver (min 2,0, maks 2,15)
15	100	K 100	1,05	Lang koketid med stadig etterfylling
16	100	K 0	1,35	Stående på varmeplate etter tørrhet.

Tabell 6: Inndamping under ulike betingelser.

Med en viss reservasjon p.g.a. det lille antall prøver kan en trekke følgende konklusjoner av resultatene fra tabell 6:

- a) Inndamping til halve væskevolumet gir ingen analyseforskjell med ulike opprinnelige væskevolumer. Det som egentlig varierer her, er inndampingstiden, og den synes altså ikke å spille noen avgjørende rolle (P-1 og 2).
- b) Etter som en inndamper større og større del av opprinnelig volum synes SO₂-innholdet å øke. Størst verdier får en således ved inndamping til tørrhet. Inndamping til tørrhet bør følgelig unngås.
- c) Innkoking av prøvene gir samme tendens som inndamping, men gir lavere SO₂-økning. Forsøk har imidlertid vist at koking er lite pålitelig ved rutineanalyser, sannsynligvis p.g.a. skvetting under koking. Metoden ville også kreve stor påpasselighet. En ser også av P-15 at den høye temperatur alene bidrar til SO₂-økningen (jfr. punkt 5.4).
- d) Fortsatt oppvarming etter inndamping til tørrhet kan gi tap av SO₂. Det er dog mulig at den temperatur en normalt anvender i varmeskapet under inndamping (120 °C - 130 °C) er for lav til å frembringe et slikt tap.

De ovennevnte prøver har alle vært tatt i kommunekasse i bobleflasker av polyetylen over 24 timer. I forbindelse med prøvetaking i fly vil bobletiden være så sterkt redusert at stigningsfenomenet gjør seg lite gjeldende. En rekke forsøk er gjort som viser dette (se tekn. notat 53/73).

Nå vet en imidlertid at en har en viss usikkerhet i den bakgrunnsverdi en alltid får på ueksponerte inndampete prøver. Luftprøver som derfor totalt har et SO₂ -innhold på < 5 µg SO₂ vil være beheftet med forholdsvis stor usikkerhet, og i nærheten av 0 µg SO₂ kan ikke verdiene vurderes absolutt. Skal en nå høyere grad av nøyaktighet ved lave SO₂ -verdier og bibeholde vaskeflaskesystemet, må en forlate plastflaskene, og anvende glassflasker (se neste kapitel).

7 SO₂-ABSORPSJON I GLASSFLASKER

Tabell 7 gir resultatene fra forsøk utført med glassflasker (vanlige gassvaskeflasker) istedenfor polyetylenflasker. Prøvene er analysert umiddelbart etter prøvetakingens slutt og også inndampet. Noe av hver prøve ble tatt ut og satt til henstand i sollys i ulike lang tid. Alle analysetallene er i µg SO₂/ml beregnet på opprinnelig mengde.

Analyser foretatt

Prøve nr.	Straks	Etter 1 dag	Etter 2 dager	Etter 3 dager	Etter inndamp.	Merknader
1	0.61	0.5			0.67	Innsug direkte på flaske
2	0,08	0,15			0,16	Innsug direkte på flaske
3	0,05	0,05			0,08	Med filter foran flaske
4	0,4		0,45	0,3	0,34 ^{x)}	Innsug direkte på flaske
5	0,1		0,35	0,22	0,32 ^{x)}	Henstand på plastflaske
6	0,45	0,55	0,5		0,56 ^{x)}	Innsug direkte på flaske
7	0,22	0,25	0,2		0,27 ^{x)}	Tilkoblet vanlig innsugningssslange
8	0,41	0,75			1,0 ^{x)}	Prøvetaking med polyetylenflaske

Tabell 7: Feltprøver absolutt i glassflasker. Analyseresultater

^{x)} Her har inndamping foregått etter lengste oppgitte lagringstid.

Antallet prøver er ikke særlig stort, men resultatene er så entydige at en likevel må kunne trekke følgende konklusjoner:

1. Anvendelse av bobleflasker i glass gir ikke større stigning enn hva en måtte vente ut fra den bakgrunn en finner i absorpsjonsløsningen. Dette gjelder da for lagrede prøver så vel som for inndampede prøver.
2. Det ser ikke ut for at den innsugningssslange som anvendes til kommune-kassen innvirker på stigningsforholdet.
3. Prøve 5 indikerer at selv om absorpsjonen har foregått i glassflaske,

kan lagring på plastflaske av samme prøve være uheldig. Men bare en prøve er naturligvis for lite til å si dette med sikkerhet. (Tallet er sannsynligvis unormalt høyt).

8 EN AVSLUTTENDE FORSØKSERIE

Denne forsøksserie tok sikte på å klargjøre hvilken betydning økt polyetylenoverflate samt redusert gjennombobling under prøvetakingen har på stigningsforløpet (jfr. side 20). I tillegg til dette var det av interesse å se hvordan disse prøver ville oppføre seg ved inndamping.

Det kan nevnes at det ble foretatt flere prøveserier. Da de ga samme resultat refereres det her bare til en serie (Tabell 8).

Luftgjennomgangen ble målt ved start og avslutning av forsøket, og middelverdien ble anvendt. Filtere ble ikke brukt foran flaskene for å sikre en så jevn luftstrøm som mulig. Luften ble tatt inn utenfor Villa 15, IFA-området i mars måned 1974 over 44 timer. Prøvene ble ved henstand plassert i direkte sollys. Det er korrigert for avdampet væske.

P-1 : glassflaske, normal luftgjennomgang

P-2 : plastflaske, redusert luftgjennomgang

P-3 : " normal "

P-4 : " " " (fylt med polyetylenbiter)

Tabell 8 viser analyseresultatene:

Analyseresultater $\mu\text{g SO}_2$							
P-nr.	Luftmengde l/time	Umiddelbart (pr ml)	pr m^3 luft	Etter umiddelbar inndampning	Stigning ved innd.	Etter 5 d henstand	Stigning etter henstand
1	155	0.83	13.40	0.8	ca. 0	0.8	ca. 0
2	35	0.20	15.-	0.9	" 0.7	0.75	" 0.55
3	140	0.87	15.55	1.55	" 0.7	1.35	" 0.50
4	150	0.90	15.35	1.7	" 0.8	1.9	" 1.0

Tabell 8: Luftmengden og polyetylenoverflatens betydning for stigningsforløpet.

Forsøket viser følgende:

1. En får meget god overensstemmelse i målt $\mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ luft mellom prøvene uansett luftgjennomgang.
2. Prøve 1 som er i glassflaske viser som ventet noe lavere verdi. Dette må skyldes at en i plastflaskene får et stigningsbidrag også under selve prøvetakingen. Bidraget synes å være i størrelsesorden $1 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ luft ved 24 timers gjennombobling. Dette er da den feil en må regne med ved bruk av kommunekassen og polyetylenflasker ved døgnprøver, forutsatt at prøvene analyseres umiddelbart etter prøvetaking.
3. Øket polyetylenoverflate (tilsats av plastbiter i flasken) ga tydelig forøket stigningsbidrag. Ved å følge stigningsforløpet over lengre tid, viser det seg imidlertid at stigningen ikke synes å bli så markert sterkere enn normalprøvene ved langtidslagring over flere uker.
4. Redusering av luftgjennomgangen til ca. $1/4$ ga ingen merkbar forskjell i stigningsforløpet i forhold til normalprøver.
5. Inndamping ga som en ser ikke noe heldig resultat. Stigningstendensen som fremkommer i tabell 8 er her den samme som for prøver som er lagret. Tidligere forsøk har tydet på at en ved inndamping ville få den analyseverdi en ville få om prøvene hadde vært langtidslagret.

Ved å følge prøvene i flere uker var det tydelig at de steg langt over inndampningsverdien. Inndampingen syntes å gi et stigningsbidrag som lå et sted mellom $1/4$ og $1/5$ av det bidrag en får om prøvene lagres så lenge at de har nådd sitt "endepunkt". Dette gjelder forutsatt at en anvender den inndampingsprosedyre som er beskrevet under punkt 6. Når en tidligere har kommet til en annen konklusjon, skyldes det at en til forsøkene brukte gamle prøver, og disse prøvene hadde da allerede steget så høyt at en ved inndamping kom svært nær den asymptotiske lagringsverdi.

9. NOEN ORD OM STIGNINGSFENOMENETS MEKANISME

Det er ikke mulig med sikkerhet å gi en korrekt fremstilling av hva som egentlig skjer når en SO_2 -prøve synes å stige under lagring, men de arbeider som er utført gir grunnlag for visse refleksjoner.

Flere forsøk har vist at stigningen vanskelig kan tilskrives stoffer utenfra (atmosfæren). Videre har en sett at bobling og plastflasker må til for å få stigning av betydning. Sannsynligheten taler derfor for at en under boblingen "river ut" stoffer fra plasten. Det kan være enten et svovelholdig stoff eller et stoff som interfererer under analysen. Stoffet er enten meget tungt løselig i abs.væsken eller er utløsningen forbundet med en kjemisk reaksjon som er meget treg, slik at det i begge tilfeller blir tiden som blir bestemmende for hvor store mengder som utløses. Dette eventuelle stoff må en være flyktig eller relativt tregt nedbrytbart. (Inndamping reduserer stigningsbidraget).

Under lagring skjer så en nedbryting eller omdanning av stoffet som influerer på analysen. Denne kjemiske reaksjon hemmes ved acetontilsats og oppbevaring i kjøleskap, og fremmes ved varme og sollyspåvirkning. Denne "teori" om et ukjent stoff fra plasten forklarer alle de fenomener en har observert, men det gjenstår altså å identifisere dette stoff.

10. OPPSUMMERING AV DE VIKTIGSTE KONKLUSJONER

- 1) Ved anvendelse av bobleflasker av polyeten under absorpsjon av SO_2 fra luft, får en prøver som ved henstand stadig vil øke i verdi.
- 2) En kurve over stigningsforløpet viser at stigningen er kraftigst de første 2 - 3 mndr. (nesten lineær) og avtar siden sterkt for til slutt å nå en asymptotisk verdi.

En vanlig stigning de første ukene er i underkant av $0,2 \mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ (tilsvarer ca. $4 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ luft) pr uke hvis prøvene står lagret i mørke og ved temperaturer noe under romtemperatur.

- 3) Stigningen synes ikke å ha noen sammenheng med prøvens innhold av absorbert SO_2 , men vil være nokså like for alle prøver.

Etter et halvt til flere år alt etter lagringsbetingelsene, vil stigningen opphøre. Stigningsbidraget synes da totalt å tilsvare omkring $60 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ luft for de prøver som er fulgt over så lange tidsrom.

- 4) Direkte solbestråling av prøvene under lagring er meget uheldig, og gir stor ustabilitet.
- 5) Prøvene lagres best i kjøleskap. Stigningen kan da hemmes såpass mye at den normalt blir uvesentlig i løpet av en uke for prøver høyere enn $5 \mu\text{g SO}_2/\text{m}^3$ luft. Har prøvene lavere innhold, øker påliteligheten av analyseresultatet betydelig om en foretar analysen umiddelbart etter prøvetagning.
- 6) Er først prøvetakingen foregått med polyetylenflasker, er det intet å oppnå ved å lagre prøvene på flasker av annet materiale.
- 7) Om prøvene helles på polyetylenflasker som er behandlet med aceton eller tilsatt 1 ml aceton, vil en dempe stigningen så mye at prøvene kan lagres ved romtemperatur i 1 - 3 uker, og i kjøleskap sannsynligvis over 1 mnd. Har prøvene meget lavt innhold av SO_2 , bør prøvene analyseres umiddelbart uten acetonbehandling, da aceton gjør analysene noe mindre reproducerbare.
- 8) Det har ikke lyktes å finne noen fullstendig forklaring på årsaken til stigningsfenomenet. En rekke forsøk i denne forbindelse er utført. Problemet synes å henge sammen med polyetylenens reaksjon på luftboblingen uten at en kan si noe mer sikkert om mekanismen (jfr. forøvrig punkt 9).
- 9) Hvis en inndamper prøver som er tatt i polyeten-bobleflasker, får en et stigningsbidrag som synes å ligge rundt $1/4$ til $1/5$ av det en får om prøven langtidslagres.
- 10) Prøver som er inndampet, er ved fortsatt lagring stabile.
- 11) Prøver som er tatt over kort tid (< 1 time), gir ingen merkbar stigning ved inndamping. Dette er viktig i forbindelse med flyprøvetaking.
- 12) En har funnet frem til en brukbar inndampingsprosedyre. Det kan her nevnes at prøvene ikke bør koke, og ikke inndampes til tørrhet (jfr. punkt 6).

- 13) Bruker en bobleflasker av glass istedenfor polyeten under prøvetakingen, bortfaller stigningsproblemet. Prøvene blir da omtrent like stabile som standardprøver som lages av svovelsyre og lagres på polyetenflasker.

- 14) Prøvetaking med glassbobleflasker gir prøver som kan inndampes og som i analyseresultat ikke avviker fra uinndampete prøver. En må imidlertid huske på at for prøver med meget lave SO_2 -verdier kan absorpsjonsløsningens bakgrunnsverdi ved inndamping gi en viss feil (forhøyet verdi).