

NILU  
Teknisk notat nr 63/73  
Referanse: IO-0-12.71  
Dato: September 1973

UTPRØVING AV ALTERNATIV TIL  
THORIN-METODEN

Indirekte bestemmelse av  
sulfat i vann ved  
atomspektroskopi

av

J Bysveen Larsen

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 15, 2007 KJELLER  
NORGE

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 <u>INNLEDNING</u> .....	2
2 <u>PRINSIPP</u> .....	3
3 <u>OVERSIKT OVER TIDLIGERE PUBLISERTE METODER</u> .....	3
4 <u>EKSPERIMENTER</u> .....	4
<u>Kjemikalier</u> .....	4
<u>Reagenser</u> .....	4
<u>OVERSIKT OVER EKSPERIMENTER (MED RESULTAT +, ÷)</u> .....	6
<u>DETALJERT BESKRIVELSE AV EKSPERIMENTENE</u> .....	7
<u>Sammendrag</u> .....	16
5 <u>REPRODUSERBARHET</u> .....	17
6 <u>SAMMENLIGNING MED THORINMETODEN</u> .....	18
7 <u>KONKLUSJON</u> .....	20
8 <u>LITTERATURHENVISNINGER</u> .....	21

Bilag 1

Foreløpig analyseforskrift "Indirekte bestemmelse av sulfat i vann ved flammeemisjonsspektrometri".

## I INNLEDNING

Høsten -71 ble det satt i gang forsøk for å komme frem til en alternativ metode til thorinmetoden. Dette ble gjort for å sjekke thorinmetodens verdier mot andre mindre anvendte metoder.

Det er hittil gjort forsøk med en nefelometrisk bestemmelse av sulfat ved felling med 2 aminoperimidin hydroklorid (1). Denne metoden viste god overensstemmelse med thorinmetoden når det gjaldt bestemmelse av sulfat i nedbør. Siden indikatoren ikke tåler peroksyder måtte alle luftprøver først inndampes til tørrhet og man får da problemer med det omtalte "stigningsfenomen" (2).

Det er senere kommet ønske om å finne frem til en metode som også analyserer sulfat i konsentrasjoner mindre enn 1/ug  $\text{SO}_2/\text{ml}$  ( $1,5/\text{ug SO}_4^{=}/\text{ml}$ ). Til det kan nevnes at den nefelometriske metoden har en langt bedre oppløsning mellom 0,1 og 1,0/ug  $\text{SO}_2/\text{ml}$  ( $0,15 - 1,5/\text{ug SO}_4^{=}/\text{ml}$ ) enn thorinmetoden.

Forsøk med indirekte bestemmelse av sulfat ved atomspektroskopi vil derfor omfatte:

- a) Utprøving av en ny metode i området 0,1 - 1,0 og 1,0 - 10/ug  $\text{SO}_2/\text{ml}$ .
- b) Sammenligning med thorinmetoden.

## 2 PRINSIPP

Prinsippet ved metoden går i korthet ut på følgende : Sulfatet i prøven reagerer med et overskudd av barium (Ba) under utfelling av bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ).  $\text{BaSO}_4$  skilles fra væsken og overskuddet av Ba analyseres enten ved hjelp av

- a) atomabsorpsjonsspektrofotometri (AAS),
- b) flammeemisjonsspektrofotometri (FES) eller
- c) flammeløs atomabsorpsjonsspektrofotometri.

## 3 OVERSIKT OVER TIDLIGERE PUBLISERTE METODER

Det er tidligere publisert flere metoder som anvender det samme prinsippet, men i konsentrasjoner i området større enn  $10 \mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ . Tre artikler anvender AAS (3, 4, 5). En artikkel anvender FES med oxohydrogenflamme (6).

Videre har jeg funnet tre artikler som bygger på helt andre prinsipper, men som anvender enten AAS eller FES :

- a) Indirekte bestemmelse av sulfat ved tilsetning med magnesium (område 1 -  $10 \mu\text{g SO}_4^{=}/\text{ml}$ ). Denne metoden virker tungvin og lite anvendelig (7).
- b) Indirekte bestemmelse av sulfitt-ion (eller svoveldioksyd) ved AAS, basert på den gode stabilitet av  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$  komplekset (område 10 -  $100 \mu\text{g SO}_2 / \text{ml}$ ) (8).
- c) Bestemmelse av svovel som hydrogensulfid eller svoveldioksyd i gassfase ved AAS og FES (område 100 -  $500 \mu\text{g S}/\text{m}^3$ ) (9).

## EKSPERIMENTER

I første omgang vil eksperimentene bli basert på å få til en metode til bestemmelse av sulfat i området 1 - 10  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  (1,5 - 15  $\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$ ). Noen av spørsmålene som melder seg er:

Må fellingen av  $\text{BaSO}_4$  foregå i vandig eller i organisk miljø? I tilfelle, hvilket organisk løsningsmiddel? Hvordan skal man på en enkel og hurtig måte fjerne de finfordelte  $\text{BaSO}_4$ -partiklene? Hvilken av de tre teknikkene: AAS, FES eller flammeløs atomabsorpsjon egner seg best til bestemmelse av Ba i området 0,5 - 10  $\mu\text{g Ba}/\text{ml}$ ?

### Kjemikalier

Perklorsyre,  $\text{HClO}_4$ , 70% p.a.

Bariumklorid,  $\text{BaCl}_2$ , p.a.; bariumperklorat,  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ , p.a.; svovelsyre,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,1N titrisol (Merck); isopropanol p.a.; dioxan p.a.; kaliumklorid,  $\text{KCl}$ , p.a.; destillert, ionebyttet vann.

### Reagenser

1000  $\mu\text{g Ba}/\text{ml}$  ( $\text{BaCl}_2$ ): Vei inn 1,516 g  $\text{BaCl}_2$  og overfør til en 1000 ml målekolbe. Fortynn til merket med destillert ionebyttet vann (L 1).

10  $\mu\text{g Ba}/\text{ml}$  ( $\text{BaCl}_2$ ): Pipetter ut 10 ml av L 1 og fortynn til 1000 ml med destillert ionebyttet vann (L 2).

40  $\mu\text{g Ba}/\text{ml}$  ( $\text{BaCl}_2$ ): Pipetter ut 4 ml av L 1 og fortynn til 1000 ml med destillert ionebyttet vann (L 3).

10/ug\_Ba/ml, isopropanol (BaCl<sub>2</sub>) : Pipetter ut 5 ml av L 1, 20 ml destillert ionebyttet vann og fortynn til 500 ml med isopropanol (L 4).

858/ug\_Ba/ml (Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) : Vei inn 210 mg vannfri Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> og løs det i 100 ml 0,1N HClO<sub>4</sub> (L 5).

85,8/ug\_Ba/ml (Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) : Pipetter ut 100 ml av L 5 og fortynn til 1000 ml med destillert ionebyttet vann (L 6).

8,58/ug\_Ba/ml (Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), isopropanol : Pipetter ut 10 ml av L 5, samt 40 ml destillert ionebyttet vann og fortynn til 1000 ml med isopropanol (L 7).

8,58/ug\_Ba/ml (Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), dioxan : Pipetter ut 10 ml av L 5, samt 40 ml destillert ionebyttet vann og fortynn til 1000 ml med dioxan (L 8).

Standardløsninger\_Ba (Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) :

<u>/ug Ba/ml</u>	<u>Pipetter ut av L 6</u>	<u>Tilsett 65ml dioxan eller isopropanol og fortynn til 100 ml m/dest.ioneb.vann</u>
0,86	1 ml	— " — " — " —
1,72	2 "	— " — " — " —
2,58	3 "	— " — " — " —
3,44	4 "	— " — " — " —
4,30	5 "	— " — " — " —
5,16	6 "	— " — " — " —
6,02	7 "	— " — " — " —

100 ug SO<sub>2</sub>/ml (150 ug SO<sub>4</sub><sup>=</sup>/ml): 31,25 ml 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tas ut med en byrette og fortynnes til 1000 ml med destillert, ionebyttet vann. Denne løsningen benyttes for tillaging av standarder av sulfat.

OVERSIKT OVER EKSPERIMENTER (MED RESULTAT +, ÷)

Analyse av barium i området 1 - 10 µg Ba/ml (4.1)

- |     |                       |   |
|-----|-----------------------|---|
| (a) | Vannløselig, FES      | + |
| (b) | " , flammeløs AAS     | + |
| (c) | Isopropanol, FES      | + |
| (d) | " , AAS               | ÷ |
| (e) | " , AAS med ionelinje | ÷ |
| (f) | " , flammeløs AAS     | + |
| (g) | Dioxan , FES          | + |

Vandig miljø (1 - 10 µg SO<sub>2</sub>/ml) (4.2)

- |     |   |        |
|-----|---|--------|
| (a) | Sentrifugert, 3200 rpm. 4 timer, FES                | ÷      |
| (b) | Filtrert Millipore 0,45 µ, FES                      | ÷      |
| (c) | Oppvarming, avkjøling, filtrering 0,025 µ, FES      | litt + |
| (d) | Overskudd sulfat og barium, filtrering 0,025 µ, FES | ÷      |
| (e) | Sentrifugert, 16000 rpm., 5 min. flammeløs AAS      | ÷      |

Organisk miljø (1 - 10 µg SO<sub>2</sub>/ml) (4.3)

- |     |   |   |
|-----|---|---|
| (a) | Isopropanol, filtrert 0,025 µ, FES  | ÷ |
| (b) | Isopropanol, sentrifugert 16000 rpm. i 5 min.<br>flammeløs AAS (litt dårlig reproduserbarhet) | + |
| (c) | Isopropanol, sentrifugert 16000 rpm. i 5 min., FES  | + |
| (d) | Dioxan, sentrifugert 16000 rpm. i 5 min., FES   | + |
| (e) | " , " 3200 " " 25 min., FES   | + |
| (f) | Isopropanol, " 3200 " " 25 min., FES<br>(litt dårlig reproduserbarhet)                        | + |
| (g) | Dioxan, sentrifugert 3200 rpm. i 25 min.,<br>tilsetning av kalium for økt følsomhet, FES      | + |

Drift av kurven ved FES (organisk miljø) (4.4)

- |   |       |
|---|-------|
| (a) drift i bølgelengden                                  | ÷     |
| (b) forandring av suget under kjøring                     | ÷     |
| (c) drift av skriver                                      | ÷     |
| (d) gummiring kontra korkring som O-ring i<br>førstøveren | ÷     |
| (e) uren brenner  | +     |
| (f) varierende forstøvning                                | mulig |

Analyse av standardløsninger i område 0,1 - 1,0 µg SO<sub>2</sub>/ml (4.5)

- |  |   |
|--|---|
| (a) Dioxan, sentrifugert 16000 rpm, 5 min, med<br>kalium-tilsetning, FES<br>(lite skilnad mellom den høyeste og laveste<br>standard) | ÷ |
|--|---|

DETALJERT BESKRIVELSE AV EKSPERIMENTENE

4.1 Analyse av barium i området 1 - 10 µg Ba/ml

4.1(a) Vannløsning\_FES

Fremgangsmåte: Standardløsninger av BaCl<sub>2</sub> (1 - 10 µg Ba/ml) ble analysert med hensyn på Ba ved FES.

Resultat: God forskjell på alle standardløsningene.

4.1(b) Vannløselig, flammeløs\_AAS

Fremgangsmåte og resultat som punkt 4.6(a).

4.1(c) Isopropanol\_FES

Fremgangsmåte: Standardløsninger av Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (0,86, 1,72, 2,58, 3,44, 4,30, 5,16 og 6,02 µg Ba/ml) ble analysert med hensyn på Ba ved FES.

Resultat: God forskjell på standardløsningene.



4.1(d) Isopropanol, AAS

Fremgangsmåte : Standardløsninger av  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  (0,86, 1,72, 2,58, 3,44, 4,30, 5,16 og 6,02  $\mu\text{g}$  Ba/ml) ble analysert m.h.p. Ba ved AAS med full skala ekspansjon. (40x).

Resultat : Instrumentet er ikke følsomt nok.

4.1(e) Isopropanol, AAS i ionelinje for barium

Fremgangsmåte : Standardløsninger av  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  (0,86, 1,72, 2,58, 3,44, 4,30, 5,16 og 6,02  $\mu\text{g}$  Ba/ml) ble analysert m.h.p. Ba ved AAS og ionelinje med full skala ekspansjon. (40x).

Resultat : Instrumentet er ikke følsomt nok.

4.1(f) Isopropanol, flammeløs AAS

Fremgangsmåte: Standardløsninger av  $\text{BaCl}_2$  (1 - 10  $\mu\text{g}$  Ba/ml) i isopropanol ble analysert med hensyn på Ba ved flammeløs AAS.

Resultat: God forskjell på standardløsningene.

4.1(g) Dioxan, FES

Fremgangsmåte: Standardløsninger av  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  (0,86, 1,72, 2,58, 3,44, 4,30, 5,16 og 6,02  $\mu\text{g}$  Ba/ml) i dioxan ble analysert med hensyn på Ba ved FES.

Resultat: God forskjell på standardløsningene.

4.2 Vandig miljø

Vi har her kjørt fem forsøk. I alle forsøkene har vi brukt bariumklorid ( $\text{BaCl}_2$ ) i bariumreagensløsningene. I de fire første forsøkene (a, b, c, d) er barium analysert ved FES og lystgass acetylen-flamme. I siste forsøk (e) har vi prøvet flammeløs atomabsorpsjonsspektrofotometri.

Innstilling av Perkin Elmer 403 ved FES :

Bølgelengde : 5536 Å  
Slit : 2  
Recorder respons: 2  
Recorder full scale: 0,5  
mV på skriver : 10  
Skriverhastighet: 20 mm/min.

Innstilling av Perkin Elmer 300 ved flammeløs atomabsorpsjonsspektrofotometri :

Bølgelengde : 5536 Å  
Slit : 2  
Strømstyrke på Ba-lampen: 30 mA  
Tørketemperatur : 100°C  
Foraskningstemperatur: 1580°C  
Atomiseringstemperatur: 2600°C  
Bæregass : Argon

4.2 (a) Sentrifugering, 3200 rpm., 4 timer, FES

Fremgangsmåte : 4 ml standardløsning (1,5 og 7/ug SO<sub>2</sub>/ml) samt 10 ml BaCl<sub>2</sub>-løsning (10/ug Ba/ml, L 2) ble overført til et 30 ml reagensglass og blandet, 10 ml av denne blandingen ble så overført til et 10 ml sentrifugeringsglass og sentrifugert ved 3200 rpm. i 4 timer. Øverste del av løsningen ble så analysert m.h.p. Ba ved FES.

Resultat : Vi får ingen forskjell på den laveste og høyeste standardløsningen.

4.2 (b) Filtrering gjennom Millipore-filter 0,45/μ, FES

Fremgangsmåte : 4 ml standardløsning (1, 3, 5 og 10/ug SO<sub>2</sub>/ml), samt 10 ml BaCl<sub>2</sub>-løsning (10/ug Ba/ml, L 2) ble overført til et 30 ml reagensglass og blandet. Løsningen ble filtrert gjennom et Millipore-filter 0,45/μ og analysert ved FES m.h.p. Ba.

Resultat : Ingen forskjell på den laveste og høyeste standardløsningen.

4.2 (c) Oppvarming, nedkjøling og filtrering 0,025/μ, FES

Fremgangsmåte : 5 ml standardløsning (1, 3, 5 og 10/μg SO<sub>2</sub>/ml), samt 20 ml BaCl<sub>2</sub>-løsning (10/μg Ba/ml, L 2) ble overført til et 150 ml begerglass (kvarts). Løsningen ble så kokt i 5 min., avkjølt i kjøleskap 2 dager, fortynnet til opprinnelig volum og filtrert gjennom et Millipore-filter 0,025/μ. Prøven ble deretter analysert ved FES m.h.p. Ba.

Resultat : En svak forskjell på den laveste og høyeste standardløsningen.

4.2 (d) Overskudd sulfat og barium, filtrert 0,025/μ, FES

Fremgangsmåte : 10 ml standardløsning (1, 2, 3 og 5/μg SO<sub>2</sub>/ml), 10 ml BaCl<sub>2</sub>-løsning (40/μg Ba/ml, L 3), samt 1 ml sulfatløsning (1000/μg SO<sub>2</sub>/ml) ble overført til et 30 ml reagensrør og blandes. Løsningen inneholder et overskudd av sulfat på 47,6/μg SO<sub>2</sub>/ml og tilsvarende for barium. Prøven ble filtrert gjennom et Milliporefilter 0,025/μ og analysert ved FES m.h.p. Ba.

Resultat : Ingen forskjell på den laveste og høyeste standardløsningen.

4.2 (e) Sentrifugert 16000 rpm. 5 min. flammeløs atomabsorpsjons-spektrofotometri

Fremgangsmåte : 0,5 ml standardløsning (1, 4 og 10/μg SO<sub>2</sub>/ml), samt 1 ml BaCl<sub>2</sub>-løsning (10/μg Ba/ml, L 2) ble overført til et 1,5 ml sentrifugeglass av polyetylen. Løsningen ble så sentrifugert ved 16000 rpm., 5 min. og analysert ved flammeløs atomabsorpsjonsspektrofotometri (grafittovn HGA 72) m.h.p. Ba.

Resultat : Ingen forskjell på den laveste og høyeste standardløsningen.

4.3 Organisk miljø

Vi har her kjørt ni forsøk. Problemet her var å finne frem til et løsningsmiddel som

- I) ga en god felling av  $BaSO_4$ ,
- II) kunne brukes sammen med lystgass-acetylenflamme uten å gjøre denne ustabil.

Vi måtte dessuten finne en rask og enkel metode til å skille fri Ba i løsningen fra det utfelte  $BaSO_4$ . Av organiske løsningsmidler ville vi i første omgang prøve både isopropanol og dioxan, da begge disse anvendes i thorinmetoden (11, 12).

I de fire første forsøkene (a, b, c og f) anvender vi isopropanol; i de tre andre dioxan (d, e og g).

Innstilling av Perkin Elmer 403:

	AAS	FES
Bølgelengde	5536 Å	5536 Å
Slit	2	2
Recorder full scale	0,25 A	0,25 A
mV på skriver	1	10
Recorder respons	2	2
Flowmeter: acetylen	60	60
lystgass	40	40
Hastighet skriver mm/min.	20	20

Innstilling av Perkin Elmer 300 med grafittovn HGA 72 :

Bølgelengde : 5536 Å  
Slit : 2  
Strømstyrke på Ba-lampen: 30 mA  
Tørketemperatur : 100°C  
Foraskningstemperatur: 1580°C  
Atomiseringstemperatur: 2600°C  
Bæregass : Argon

4.3(a) Isopropanol, filtrering gjennom Millipore-filter 0,025  $\mu$ , FES

Fremgangsmåte : 5 ml standardløsning (1, 3, 5 og 10  $\mu$ g SO<sub>2</sub>/ml) samt 20 ml BaCl<sub>2</sub>-løsning (10  $\mu$ g Ba/ml isopropanol, L 4) ble overført til et 30 ml begerglass og blandet. Løsningen ble filtrert gjennom et Millipore-filter 0,025  $\mu$  og analysert ved FES m.h.p. Ba.

Resultat : Ingen forskjell på den laveste og høyeste standardløsningen.

4.3(b) Isopropanol, sentrifugert 16000 rpm. i 5 min. flammeløs

Fremgangsmåte : 0,5 ml standardløsning (1, 4 og 10  $\mu$ g SO<sub>2</sub>/ml), samt 1 ml BaCl<sub>2</sub>-løsning (10  $\mu$ g Ba/ml isopropanol, L 4) ble overført til et 1,5 ml sentrifugeglass i polyetylen og blandet. Løsningen ble sentrifugert ved 16000 rpm i 5 min. og analysert m.h.p. Ba ved flammeløs atomabsorpsjon.

Resultat : God forskjell på standardløsningene (1,4 og 10  $\mu$ g SO<sub>2</sub>/ml). Litt dårlig reproducerbarhet.

4.3(c) Isopropanol, sentrifugert 16000 rpm. i 5 min., FES

Fremgangsmåte : 0,5 ml standardløsning (1, 2, 4, 6 og 8  $\mu$ g SO<sub>2</sub>/ml) samt 1,0 ml Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-løsning (8,58  $\mu$ g Ba/ml i isopropanol, L 6) ble overført til et 1,5 ml sentrifugeglass av polyetylen og blandet. Løsningen ble sentrifugert ved 16000 rpm. i 5 min. og analysert m.h.p. Ba ved FES.

Resultat : God forskjell på standardløsningene. Drift under kjøring.

4.3 (d) Dioxan, sentrifugert 16000 rpm. i 5 min., FES

Fremgangsmåte : 0,5 ml standardløsning (1, 2, 4, 6 og 8  $\mu$ g SO<sub>2</sub>/ml), samt 1,0 ml Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-løsning (8,58  $\mu$ g Ba/ml dioxan L 8) ble overført til et 1,5 ml sentrifugeglass av polyetylen og blandet. Løsningen ble så sentrifugert ved 16000 rpm. i 5 min. og analysert m.h.p. Ba ved FES.

Resultat : God forskjell på standardløsningene. Drift under kjøring.

4.3(e) Dioxan, sentrifugert 3200 rpm. i 25 min., FES

Fremgangsmåte : 3 ml standardløsning (1, 2, 4, 6 og 8  $\mu$ g SO<sub>2</sub>/ml), samt 6 ml Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-løsning (8,58  $\mu$ g Ba/ml, L 8), ble overført til et 10 ml sentrifugeglass (borsilikat) og blandet. Løsningen ble sentrifugert ved 3200 rpm., 25 min. og analysert m.h.p. Ba ved FES.

Resultat : God forskjell på standardløsningene. Drift under kjøring.

4.3(f) Isopropanol, sentrifugert, 3200 rpm. i 25 min., FES

Fremgangsmåte : 3 ml standardløsning (1, 2, 4, 6 og 8  $\mu$ g SO<sub>2</sub>/ml), samt 6 ml Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-løsning (8,58  $\mu$ g Ba/ml, L 7) ble overført til et 10 ml sentrifugeglass (borsilikat) og blandet. Løsningen ble sentrifugert ved 3200 rpm., 25 min. og analysert m.h.p. Ba ved FES.

Resultat : God forskjell på standardløsningene. Litt dårlig reproduserbarhet.

4.3(g) Dioxan, sentrifugert, 3200 rpm., i 25 min., FES  
tilsetning av 1000  $\mu$ g kalium for økt følsomhet

Fremgangsmåte : 3 ml standardløsning (1, 2, 4, 6 og 8  $\mu$ g SO<sub>2</sub>/ml), 6 ml Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-løsning (8,58  $\mu$ g Ba/ml, L 8), samt 100  $\mu$ l KCl-løsning (10 000  $\mu$ g K/ml) ble overført til et 10 ml sentrifugeglass (borsilikat) og blandet. Løsningen ble sentrifugert ved 3200 rpm., 25 min. og analysert m.h.p. Ba ved FES.

Resultat : God forskjell på standardløsningene. Økt følsomhet.

#### 4.4 Drift av kurven ved FES (organisk miljø)

Under kjøring ved FES har vi alltid hatt en stor drift. Årsaken til dette ble her undersøkt nærmere.

##### 4.4(a) Drift av bølgelengden

Fremgangsmåte : Det ble laget opp tre standardløsninger på 4,3 µg Ba/ml ( $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ) i 1) vann og 2) isopropanol og 3) dioxan. Løsningene ble i tur og orden "scannet" for å finne maksimal emisjon. Deretter ble prøvene kjørt i ca. 5 min. og scannet på nytt. Vi fikk nå en lavere avlesningsverdi.

Resultat : Ingen drift i bølgelengden.

##### 4.4(b) Forandring av suget under kjøring

Fremgangsmåte : Det ble laget opp en standardløsning på 5,16 µg Ba/ml ( $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ , dioxan). Innsugningen ble justert til å gi maksimum emisjon, og løsningen ble så kjørt i 5 min. Deretter ble suget på nytt justert til å gi maksimum emisjon. Vi fikk nå en lavere avlesningsverdi.

Resultat : Ingen drift i innsugningen.

4.4(c) Drift i skriver kan vi utelukke da det kun er ved denne analysen vi har så stor drift av kurven.

##### 4.4(d) Gummiring, kontra korkring som O-ring i forstøveren

Jeg har under alle forsøkene kjørt med gummiring i stedet for korkring som O-ring i forstøveren. Dioxan kan ha reagert med denne og gitt en drift.

Fremgangsmåte : Gummiringen ble byttet ut med kork-  
ringen. Deretter ble standardløsninger av barium  
( $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ) i dioxan) (0,86, 1,72, 2,58, 3,44, 4,30  
5,16 og 6,02  $\mu\text{g}$  Ba/ml) kjørt på samme måte som tid-  
ligere. Vi fikk fortsatt drift.

Resultat : Det har ingen betydning for analysen hvor-  
vidt man bruker gummi eller kork i O-ringen i forstø-  
veren.

#### 4.4(e) Uren brenner

Fremgangsmåte : Under kjøring av standardløsningene av  
barium i forsøk d) dannet det seg som vanlig meget kull  
på brenneren. Da jeg skrapte vekk det synlige kullet,  
sluttet kurven å drive. Etter en stund begynte kurven å  
drive på nytt, og man kunne tydelig se at det igjen var  
dannet seg meget kull på brenneren. Kullet ble skrapet  
vekk på nytt, men kurven fortsatte likevel å drive.  
Flammen ble slukket, og videre undersøkelse av brenner-  
hodet viste at det hadde dannet seg store kullavleiringer  
nede i brennerhodet.

Resultat : Det ser ut til at mye av driften skyldes  
kullavleiringer i brennerhodet.

4.4(f) Variierende forstøvning kan muligens også forårsake drift  
under kjøring, men dette er ikke undersøkt nærmere.

#### 4.5 Analyse av standardløsninger i område 0,1 - 1,0 $\mu\text{g}$ $\text{SO}_2$ /ml

Siden metoden fungerer bra i området 1,0 - 8  $\mu\text{g}$   $\text{SO}_2$ /ml, ble  
det gjort videre forsøk med å analysere prøver i området  
0,1 - 1,0  $\mu\text{g}$   $\text{SO}_2$ /ml.



4.5(a) Dioxan, sentrifugert 16000 rpm. i 5 min., FES m/kalium-tilsetning

Fremgangsmåte : 0,5 ml standardløsning av sulfat (0,2, 0,4, 0,8 og 1,0  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ); 1,0 ml  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -løsning (8,58  $\mu\text{g Ba/ml}$  i dioxan, L 8), samt 15  $\mu\text{l}$  KCl-løsning (100 000 ppm K) ble overført til et 1,5 ml sentrifugeglass. Løsningen ble sentrifugert ved 16000 rpm. i 5 min. og analysert m.h.p. Ba ved FES.

Resultat : Liten forskjell på den laveste og høyeste standarden.

4.6 Sammendrag

Forsøk viser at felling av  $\text{BaSO}_4$  i vannløsning i de konsentrasjoner vi her opererer med, ikke er mulig. Av organiske løsningsmidler gir dioxan tilfredsstillende resultater. For å fjerne det utfelte  $\text{BaSO}_4$  fra løsningen, kan man sentrifugere prøven ved 3200 rpm. i 25 min.

Av de tre teknikker til analyse av Ba er AAS med flamme ikke følsom nok. FES og flammeløs AAS kan begge anvendes med godt resultat i området 1 - 8  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ .

5 REPRODUSERBARHET

For å undersøke reproduserbarheten på metoden har jeg brukt en nedbørprøve, Søyland 2-3/6-72. Konsentrasjonen i prøven skulle ligge på ca.  $4,0 \mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ . ( $6,0 \mu\text{g SO}_4^{=}/\text{ml}$ )

Fremgangsmåte : 3 ml prøve, 6 ml  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -løsning i dioxan ( $8,58 \mu\text{g Ba}/\text{ml}$ ), samt  $100 \mu\text{l}$  KCl-løsning (100 000 ppm K) ble overført til et 10 ml sentrifugeglass (borsilikat) og blandet. Løsningen ble sentrifugert ved 3200 rpm. i 25 min. og analysert m.h.p. Ba ved FES med lystgass-acetylenflamme.

Det ble kjørt 9 paralleller. (Se bilag 1. Foreløpig analyseforskrift).

Resultat:

Parallell	$\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$	$\mu\text{g SO}_4^{=}/\text{ml}$
1	4,00	6,00
2	4,30	6,45
3	3,90	5,85
4	4,10	6,15
5	4,00	6,00
6	4,20	6,30
7	4,10	6,15
8	4,20	6,30
9	4,10	6,15
$\bar{x}$	4,10	6,15
x maks.	4,30	6,45
x min.	3,90	5,85
Varians $S^2$ :	0,01	0,03
Standardavvik S : $\pm$	0,11	0,17
Spredningen R :	0,40	0,60
Midlere avvik $\bar{S}$ : $\pm$	0,10	0,15

Dette gir den samme reproduserbarheten som vi har ved den manuelle thorinmetoden.

6 SAMMENLIGNING MED THORINMETODEN

Til å sammenligne denne metoden mot thorinmetoden har jeg benyttet meg av nedbørprøver.

Prøvene er analysert uten noen form for forbehandling før bestemmelse ved FES, og ionebyttet før analyse etter thorinmetoden (automatisk).

Fremgangsmåte : Som ved pkt. 5, reproduserbarhet. Verdiene er oppgitt i  $\mu\text{g SO}_4^-/\text{ml}$ .

Stasjon, dato 1972	$\mu\text{g SO}_4^-/\text{ml}$		Differanse FES/Thorin(autom.)
	FES	Thorin	
Søyland 19-20/6	0,80	1,65	- 0,85
Gjerstad 18-19/6	2,60	3,10	- 0,50
Skreå 9-10/6	4,95	4,60	+ 0,35
Søyland 2-3/6	6,40	5,75	+ 0,65
Lista 2-3/6	7,65	7,30	+ 0,35
Lyngør 4-5/6	9,70	11,60	- 1,90
Mandal 2-3/6	10,20	10,10	+ 0,10
Lista 3-4/6	13,35	11,40	+ 1,95
Skreå 18-19/6	0,40	1,50	- 0,90
Lyngør 12-13/6	1,80	2,80	- 1,00
Mandal 22-23/6	4,20	4,65	- 0,45
Søyland 11-12/6	5,60	5,70	- 0,10
Mandal 6-7/6	7,80	7,50	+ 0,30
Tovdal 4-5/6	8,50	8,85	- 0,35
Skreå 5-6/6	11,20	9,60	+ 1,60
Birkeland 3-4/6	7,50	7,35	+ 0,15
Lyngør 22-23/6	1,65	2,10	- 0,45
Søyland 6-7/6	3,70	3,15	+ 0,55
Skreå 10-11/6	3,30	4,10	- 0,80
" 11-12/6	5,60	5,85	- 0,15

Se figur 1.





7 KONKLUSJON

Metoden egner seg bra til analyse av sulfat i vann i området 1,5 - 12  $\mu\text{g SO}_4^-/\text{ml}$  (1- 8  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ). Metoden skulle også være fullt brukbar til bestemmelse av  $\text{SO}_2$  i luft under forutsetning at man bruker 0,3% perhydrol til absorpsjonsløsning. Siden metoden ikke er aktuell har man ikke gjort videre forsøk på dette. Interferensforsøk er heller ikke utført, av samme grunn.

Det blir skrevet en foreløpig analyseforskrift for bestemmelse av sulfat i vann ved FES. Hvis man senere ønsker å ta opp igjen denne metoden, bør man gjøre flere forsøk for å finne ut hvilken av de to teknikkene FES eller flammeløs AAS som er best egnet.

Tillegg: Etter at forsøkene var avsluttet i april 1973 ble det i juli-nummeret av "Analyst" publisert en tilsvarende metode for indirekte bestemmelse av sulfat i området 0.5 - 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (12). Vedkommende feller sulfatet i prøven med bariumklorid i 50% propan-2-01, tilsetter kaliumløsning, ryster i 15 timer (!) og sentrifugerer ved 3500 g i 20 minutter. Overskudd av barium analyseres ved FES og lystgass-acetylen flamme.

Konsentrasjon av K i prøven er da på 600 ppm. Kaliumløsningen lages ved å løse kalilut i en blanding av kloreddiksyre og destillert vann. Dette skal ifølge forfatteren gi 97% større intensitet enn ved bruk av 1000 ppm ren K.



LITTERATURHENVISNINGER

- 1) J. Bysveen Larsen : "Bestemmelse av svoveldioksyd i luft og sulfat i nedbør. Utprøvning av nefelometrisk metode." NILU, teknisk notat nr. 51/73.
- 2) O. Anda: Teknisk notat om stigning av SO<sub>2</sub>-innholdet i absorpsjonsløsning med 0,3% peroksyd. NILU, teknisk notat nr. 62/73.
- 3) R. Dunk, R.A. Mostyn og H. C. Hoare : "The determination of sulfate by indirect atomic absorption spectroscopy".  
Atomic, Absorption Newsletter, Vol. 8 No. 4  
July - August 1969.
- 4) F. Yates Bordon og Larry H. McConnick : "An indirect method for the measurement of sulfate by barium absorption spectrophotometry". Soil.Sci.Soc.Amer.Proc. Vol. 34, 1970.
- 5) Daphne A. Roe, Pearl S. Miller og Leo Lutwak : "Estimation of Sulfur in Biological Materials by Atomic Absorption Spectrometry". An.Bioch. 15, 313 - 322 (1966).
- 6) W. M. Shaw : "Indirect Flame Spectrophotometric Determination of Sulfate Sulfur". Anal.Chem. Vol. 30, No. 10, October 1958.
- 7) R. W. Looyenga og C. O. Huber : "The Determination of Sulfate by Atomic Absorption Inhibition Titration." Anal.Chim.Acta. 55 (1971) 179 - 183.
- 8) Philip W. West og Erwin Jungreis : "Determination of Sulfphite ion (or Sulphur dioxide) by Atomic Absorption Spectroscopy ". Anal.Chim. Acta, 45 (1969) 190-192

- 9) H. E. Taylor, J. H. Gibson og R. K. Skogerboe :  
"Determination of Trace Amounts of Sulfur by Atomic  
Absorption and Emission Spectrometry". Anal.Chem.  
Vol. 42, No. 13, November 1970.
  
- 10) K. E. Thrane : "Spektrofotometrisk bestemmelse av  
sulfat ved thordinmetoden. Analyseforskrift, NILU  
8/12-71.
  
- 11) K. E. Thrane : "Bestemmelse av SO<sub>2</sub> i luft og av  
SO<sub>4</sub><sup>=</sup> i nedbør ved fotometrisk titrering". Analyse-  
forskrift, NILU, 6/10-72.
  
- 12) E. A. Forbes : "The Determination of Microgram  
Amounts of Sulphate by Emission Spectroscopy of  
Barium with a Nitrous Oxide - Acetylen Flame".  
Analyst, July, 1973, Vol. 98, 506 - 511.

#### Bilag 1

Foreløpig analyseforskrift "Indirekte bestemmelse av sulfat  
i vann ved flammeemisjonsspektrometri".

Dato : 15 august 1973  
Referanse: IO 01271

INDIREKTE BESTEMMELSE AV  
SULFAT I VANN VED  
FLAMME-EMISJONSPEKTROFOTOMETRI  
(Foreløpig analyseforskrift)

PRINSIPP

Sulfatet i prøven reagerer med et overskudd av barium (Ba) under utfelling av bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ).  $\text{BaSO}_4$  skilles fra væsken ved å sentrifugere løsningen ved 3200 rpm i 25 minutter. Overskuddet av Ba analyseres ved flamme-emisjonspektrofotometri (FES) med lystgass - acetylen-flamme.

Konsentrasjonsområde: 1 - 8  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  (1,5 - 12  $\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$ ).

For analyse av  $\text{SO}_2$  i luft, benyttes NILU's prøvetakingsutstyr for  $\text{SO}_2$  med absorpsjonsløsning av 0,3% peroksyd i surt miljø (pH 4,5).



(Indirekte bestemmelse av sulfat i vann ved flammeemisjonspektrofotometri. (Foreløpig analyseforskrift)).

### INSTRUMENTER OG UTSTYR

Atomabsorpsjonsspektrofotometer, Perkin Elmer 403

Sentrifuge, 3200 rpm

Sentrifugeglass: 10 ml

Målekolber: 100, 1000 ml

Fullpipetter: 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10 ml

Mikropipette: 100  $\mu$ l

Analysevekt

Lystgass,  $N_2O$

Acetylgass,  $C_2H_2$

Trykkluft

### KJEMIKALIER

Svovelsyre,  $H_2SO_4$ , titrisol 0,1N

Bariumperklorat,  $Ba(ClO_4)_2$ , vannfri p.a.

Dioxan, p.a.

Kaliumklorid, KCl, p.a.

### REAGENSER

858  $\mu$ g Ba/ml: Vei inn 210 mg  $Ba(ClO_4)_2$  og løs det i 100 ml destillert, ionebyttet vann. (L. 1).

8,58  $\mu$ g Ba/ml: Pipetter ut 10 ml av L.1, 40 ml destillert, ionebyttet vann og fortynn til 1000 ml med dioxan p.a. (L. 2).

100.000 ppm K-løsning: Vei inn 19,07 gram KCl og løs det i 100 ml destillert, ionebyttet vann.

100  $\mu$ g  $SO_2$ /ml (150  $\mu$ g  $SO_4^{=}$ /ml)

31,25 ml 0.1N svovelsyre tas ut med en byrette og fortynnes til 1000 ml med destillert, ionebyttet vann. (L. 3).

(Indirekte bestemmelse av sulfat i vann ved flammeemisjonsspektrofotometri. (Foreløpig analyseforskrift)

Standardløsninger 1 - 8  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  (1,5 - 12  $\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$ )

1,0 $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ :	Pip. ut 1 ml av L. 3 og fortynn til 100 ml med dest. ioneb. vann
2,0 " :	" " 2 " " " " " " " "
5,0 " :	" " 5 " " " " " " " "
7,0 " :	" " 7 " " " " " " " "
8,0 " :	" " 8 " " " " " " " "

Standardløsningene overføres etter tillaging til 100 ml flasker av polyetylen.

FREMGANGSMÅTE

Pipetter ut 3 ml standardløsning (1 - 8  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) eller prøve-løsning samt 6 ml  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  løsning L.2 og ha det hele i et 10 ml sentrifugeglass. Tilsett 100  $\mu\text{l}$  K-løsning (100.000 ppm K) og bland godt. Sentrifuger løsningen ved 3200 rpm i 25 minutter. Løsningene må behandles med stor forsiktighet og ikke rystes på etter at de er ferdig sentrifugert.

Blindprøve, 0  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ : Pipetter ut 30 ml destillert, ionebyttet vann og ha det i en 100 ml flaske av polyetylen. Tilsett 60 ml  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  løsning L.2 og 1 ml KCl-løsning og bland det godt. Denne løsningen brukes til å justere bølgelengden til maksimum emisjon.

Blindprøve, 0  $\mu\text{g Ba}/\text{ml}$ : Pipetter ut 30 ml destillert, ionebyttet vann og ha det i en 100 ml flaske av polyetylen. Tilsett 60 ml dioxan p.a. og 1 ml CsCl-løsning og bland det godt. Denne løsningen brukes til å justere null-linjen.

(Indirekte bestemmelse av sulfat i vann ved flammeemisjonsspektrofotometri. (Foreløpig analyseforskrift)).

Innstilling av Perkin Elmer 403

Bølgelengde: 5536 Å

Område : Vis

"Slit" : 2

"Chopper" : ON

"Filter" : OUT

"Recorder full scale": 0,25 A

mV på skriver : 10

"Recorder response" : 2

Flowmeter (1) luft 40 (2) luft : 40

acetylen: 25 acetylen: 60

lystgass: 40

Hastighet på skriver mm/min: 20

Tenning av lystgass-acetylenflamme må gå via luft-acetylen.  
Se instruks for tenning av lystgass-acetylen-flammen side 5.

HUSK Å BRUKE BRENNERHODET FOR LYSTGASS.

(Indirekte bestemmelse av sulfat i vann ved flammeemisjonsspektrofotometri. (Foreløpig analyseforskrift)).

ATOMABSORPSJONSSPEKTROMETRI  
Prosedyre for tenning og slukking av  
lystgassflamme på Perkin-Elmer 403

NB! Bruk brennerhodet for lystgass!

TENNING:

- 1) Kontroller "flow" for lufttilførselen. Den skal være i underkant av 40.
- 2) Skru over til lystgass og kontroller "flow" igjen. Den skal være i underkant av 40.
- 3) Kontroller "flow" for acetylen-tilførselen. Den skal være 25.
- 4) Slå tilbake fra lystgass til luft og tenn flammen. Se at den brenner pent og slukk den.
- 5) Skru opp "flow" for acetylen-tilførselen til flowmeteret viser 60.
- 6) Tenn luft-acetylen. Slå straks over fra luft til lystgass.
- 7) Se på flammen og skru acetylen-tilførselen forsiktig ned til flammen er som den skal være (det vil si rød nederst uten hvit eller gul farge).
- 8) Det er nødvendig å skrape vekk kull fra brennerhodet og til dette brukes en grafitt-stav.

SLUKKING:

- 1) Slå alltid over fra lystgass til luft først. Steng av i det øyeblikket flammen forandrer utseende.

Ved å følge denne prosedyre unngår en uhell som lett kan oppstå ved bruk av lystgassflamme.

(Indirekte bestemmelse av sulfat i vann ved flammeemisjonsspektrofotometri. (Foreløpig analyseforskrift))

Knappene for "INTENSITY", "REPEAT" og "10 AVERAGE" skal være inne. Skru "GAIN" nesten helt ned. Skru knotten "CONCENTRATION" nesten helt opp.

Begynn med å kjøre blindprøven (0  $\mu\text{g Ba/ml}$ ) og trykk på "AUTO ZERO". Kjører deretter blindprøven (0  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) og juster bølgelengden til maksimum utslag på skriveren. Kjører blindprøven (0  $\mu\text{g Ba/ml}$ ) på nytt og trykk på "AUTO ZERO". Kjører blindprøven (0  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ ) på nytt og juster "GAIN" til passende utslag på skriveren. Kjører deretter blindprøven (0  $\mu\text{g Ba/ml}$ ) og trykk på "AUTO ZERO". Instrumentet er nå klar til kjøring.

Kjører standardløsningene mellom 1 - 8  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ . Deretter kjøres prøveløsningene. Mellom hver standard og hver prøve kjøres destillert, ionebyttet vann. Sjekking av 0-linjen skjer ved å kjøre blindprøve (0  $\mu\text{g Ba/ml}$ ) for hver 5. standard- eller prøveløsning. Kjører standardløsninger mellom hver tidende prøve. Ta paralleller av ca hver tiende prøve. Prøver som inneholder mer enn 8  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  (12  $\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$ ) må fortynnes.

#### Utregning:

Les av antall mm utslag fra 0-linjen på alle standardløsningene. Tegn kalibreringskurve med antall mm utslag på ordinat-aksen og  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  ( $\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$ ) på abscisse-aksen. For å finne konsentrasjonen av  $\text{SO}_2$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) i prøven leses av antall mm utslag fra 0-linjen. Man går så inn på kalibreringskurven og finner antall  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  ( $\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$ ).