

NILU
TEKNISK NOTAT: 13/80
REFERANSE:
DATO: AUGUST 1980

UTPRØVING AV HYDRIDMETODEN FOR
BESTEMMELSE AV ARSEN, SELEN OG
ANTIMON I LUFT OG NEDBØR

AV
HELGE STRAY

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 130, 2001 LILLESTRØM
NORGE

UTPRØVING AV HYDRIDMETODEN FOR BESTEMMELSE AV ARSEN,
SELEN OG ANTIMON I LUFT OG NEDBØR

FORANLEDNING

De miljøtoksiske elementene arsen (As), selen (Se) og antimon (Sb) er funnet anrikt i aerosoler i forhold til konsentrasjonen i jordskorpen hvilket man antar skyldes utslipp først og fremst fra forbrenning av kull. Elementene kan bl.a. bestemmes ved hjelp av neutronaktiveringsanalyse eller atomabsorbsjonsspektrofotometri. Et atomabsorbsjonsspektrofotometer med flamme eller grafittovn gir relativt dårlig følsomhet ved analyse av arsen, selen og antimon, men spesielt tilleggsutstyr gjør det mulig å måle ned i ppb-området. Slikt tilleggsutstyr ble bestilt og mottatt i september 1978. Utprøving av en målemetode for de tre elementene var tenkt å gjøre NILU i stand til å utføre slike målinger selv i stedet for å sende prøver til Institutt for energiteknikk for neutronaktiveringsanalyse. På grunn av problemer med det mottatte utstyret kom forsøkene først i gang i januar 1979.

ANALYSEPRINSIPP

Ved tilsetning av NaBH_4 i surt miljø frigjøres hydrogen som reagerer med de aktuelle elementene og danner flyktig hydrid. Hydridet ledes inn i et oppvarmet kvartsrør hvor det atomiseres og måles fotometrisk.

METODEUTVIKLINGEN

Problemene i forbindelse med analyse av arsen, selen og antimon har først og fremst hatt sammenheng med at elementene kan foreligge ved flere oksydasjonstrinn mens hydriddannelsen best finner sted ved et bestemt oksydasjonstrinn. As(V) må reduseres til As(III), Se(VI) til Se(IV) og Sb(V) til Sb(III) før hydriddannelsen. Dette problemet er ikke berørt i manualen som følger med instrumentet,

men forskjellige måter å utføre reduksjonen på er beskrevet i litteraturen. Metodeutviklingen har tatt lenger tid enn først antatt, da man ikke kjente til dette problemet ved planleggingen av prosjektet.

Til å begynne med ble analyse av elementene forsøkt uten forreduksjon og instrumentet gav langt dårligere følsomhet enn det som var oppgitt.

Analyse av arsen og selen ble deretter forsøkt utført slik som beskrevet av Brodie (1). Ved arsenbestemmelsen besto forreduksjonen i at prøven ble tilsatt konsentrert saltsyre og kaliumjodid til en konsentrasjon av henholdsvis 25 og 1%. Utslaget ble tredoblet og følsomheten var omtrent den samme som oppgitt av leverandøren. I følge analysemetoden skulle forreduksjonen være fullført etter 50 min. ved værelsestemperatur, men det viste seg at man fikk høyere utslag ved lengre tids henstand når man senere utførte målingen i atomabsorbsjonsspektrofotometeret.

Da det var vanskelig å utføre målingene slik at alle prøvene og standardene hadde fått like lang forreduksjonstid, lot man løsningene stå natten over, og da var utslaget ikke lenger så avhengig av forreduksjonstiden.

I artikkelen ble også en metode for reduksjon av seksverdig til fireverdig selen beskrevet. Den besto av oppvarming av prøven til 70° med 50% kons. saltsyre. Denne metoden ble ikke funnet brukbar da man ved standardtilsetting ikke fant igjen så mye som forventet.

Senere ble en annen forreduksjonsmetode (2) for arsen, selen og antimon forsøkt. Den gikk ut på å fortynne prøven i en blanding av saltsyre og svovelsyre, slik at den endelige løsningen inneholdt 30% kons. saltsyre og 5% kons. svovelsyre. Ved analyse av arsen og antimon tilsatte man så litt kaliumjodid og ventet 1 minutt før målingen i atomabsorbsjonsspektrofotometeret. Denne forbehandlingen var enklere og mindre tidkrevende, og viste seg

å fungere bra. Metoden var beregnet på analyse av arsen, antimon og selen i mat med en forutgående oppslutningsprosedyre. Under denne oppslutningsfasen ville eventuell Se(VI) bli redusert til Se(IV). Tilsetning av jodid vil redusere Se(IV) ytterligere til elementert selen som gjør hydridannelsen umulig. Metoden foreskrev derfor at løsningen skulle analyseres uten tilsetning av kaliumjodid. Ved analyse av prøver som ikke hadde gjennomgått en slik oppslutning viste det seg at Se(VI) ikke ga noe utslag verken med eller uten tilsetning av kaliumjodid. Forskjellige grader av varmebehandling ble derfor forsøkt og man fant at oppvarming til 100°C i 15 min. var tilstrekkelig til å få redusert Se(VI) til Se(IV). Figur 1 viser utslaget av en standardløsning av 2 ppb Se(VI) før og etter varmebehandlingen sammenliknet med standardløsninger av Se(IV). Filteruttrekkene som skulle analyseres inneholdt salpetersyre og det ble undersøkt om dette interfererte ved analysen av selen. Som også beskrevet av Pierce og Brown (3) var virkningen av salpetersyre neglisjerbar så lenge konsentrasjonen var under 2%. Dette gjaldt også arsen og antimon.

Figur 2 viser forskjellen i utslag med og uten varmebehandling ved forreduksjon av selen i syreuttrekk av filtre fra Birkenes. Utslaget ble ca 40% høyere etter varmebehandlingen. Man kan derfor si at filterekstraktens innhold av selen besto av ca 60% Se(IV) og 40% Se(VI), men det er ikke mulig dermed å trekke den slutning at partiklene har samme sammensetning av Se(IV) og Se(VI), da man ikke vet hva som skjer med selenforbindelsene når de blir løst i 1N salpetersyre. Dette kan derimot gjøres ved bestemmelse av selen i nedbør. Å bestemme forholdet As(III)/As(V) eller Sb(III)/Sb(V) med hydridmetoden er vanskelig fordi As(V) og Sb(V) gir et visst utslag selv uten tilsetning av jodid.

Som vist i tabell 1 ble det gjort noen forsøk med standardtilsetning av selen til prøver av filteruttrekk. Resultatene viste ikke noe systematisk avvik fra de forventete verdiene, så avvik på opptil 20% må skyldes analysemetodens usikkerhet. Det ble bare analysert 1 parallell av prøven og 1 parallell av

prøve + standard.

Hydridmetodens følsomhet og nøyaktighet

Ved analyse av nedbør kommer man ned til en deteksjonsgrense på 0.2 µg/l for de tre elementene. Deteksjonsgrensen for elementene i luft er selvfølgelig avhengig av hvor mye luft som suges gjennom filteret, hvor stort volum man løser filteret i osv. Ved gjennomstrømming av 1500 m³ luft, 1/4 av filteret løst i 50 ml 1N salpetersyre og forbruk av 4 ml av denne løsningen, ble deteksjonsgrensen ca 0.1 ng/m³. Dette er minst like god følsomhet som det som oppnås ved neutronaktiveringsanalyse av de tre elementene.

Det er ikke gjort noe systematisk forsøk på å bestemme metodens repeterbarhet, men ved analyse av standardløsninger varierte utslaget med omtrent ± 10%. Man må derfor også regne med at resultatene vil kunne variere med ca ± 10%. Hvis mulig bør man derfor analysere flere paralleller.

Sammenligning med neutronaktiveringsanalyse

Analyse av arsen i 25 nedbørprøver og 13 filterprøver ble utført ved hjelp av hydridmetoden og neutronaktivering og resultatene er vist i tabell 2.

Samsvaret mellom de to metodene må betegnes som tilfredsstillende. Nedbørprøvene ble lagret i over et år ved romtemperatur fra de ble analysert ved hjelp av neutronaktivering til de ble analysert med hydridmetoden. Den relativt gode overensstemmelsen tyder på at arsen holder seg godt i nedbørprøvene som var konserverte med 0.015N HNO₃.

Tabell 3 viser tilsvarende sammenligning for antimon av 14 nedbørprøver og 20 filterprøver. Filterprøvene viser godt samsvar, mens man finner jevnt over lavere konsentrasjoner med hydridmetoden enn med neutronaktivering i nedbørprøvene. Det tyder på at antimon er ustabil i nedbørprøvene som var ca 1 år gamle, og konservert med 0.015N HNO₃.

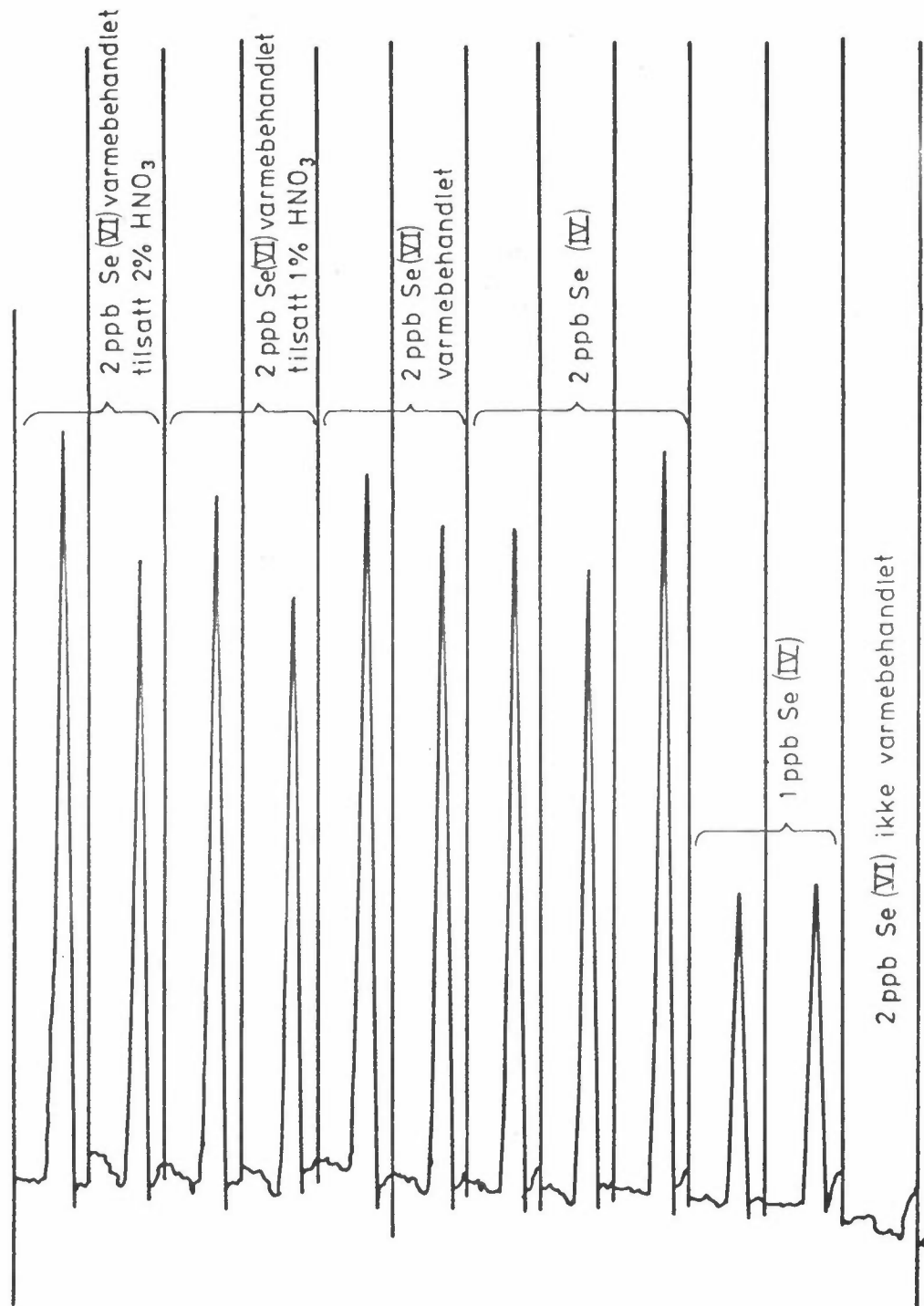
Tabell 4 viser sammenligning mellom analyse av selen i 7 filterprøver. Hydridmetoden gir gjennomgående noe lavere verdi og det tyder på at selenet er ustabil i filterekstraktet. Analyse av nedbør ble ikke utført, men Cheam og Agemian (3) har rapportert at selen er ustabil i vannprøver.

Analyse av mose og lavprøver

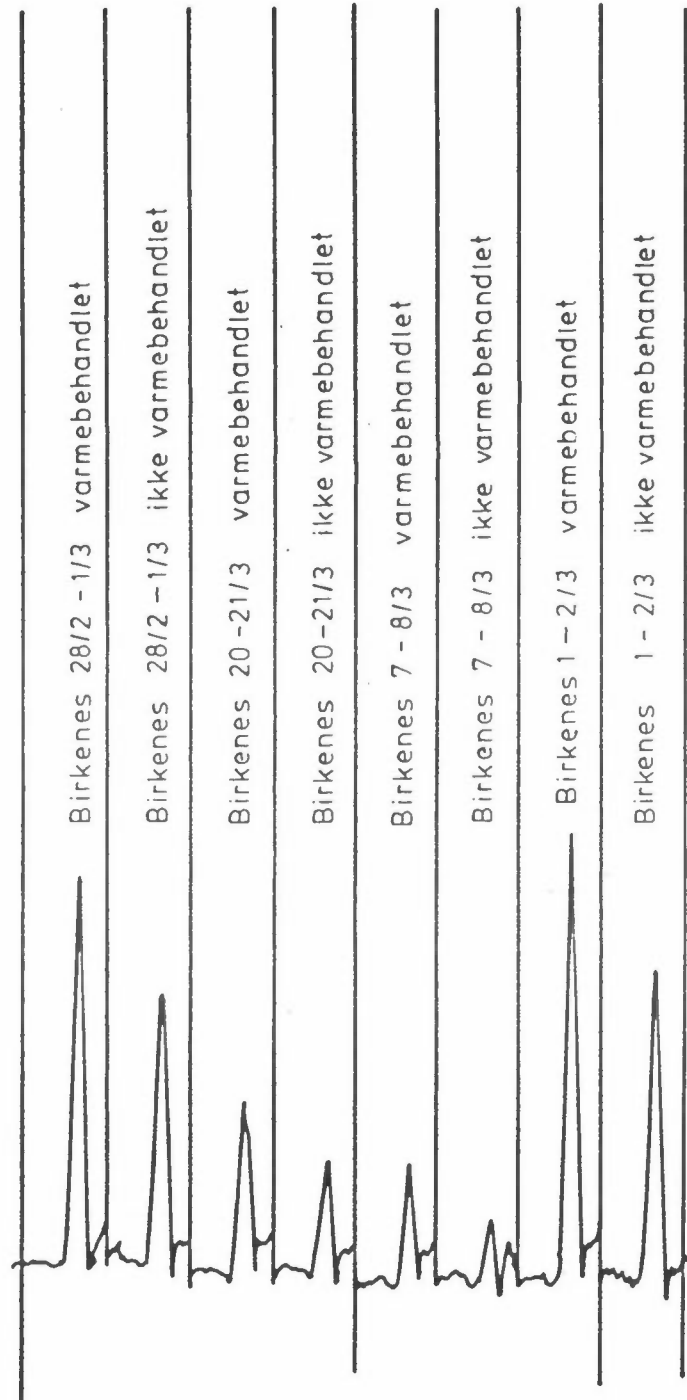
Det ble gjort forsøk på å bestemme arsen i oppsluttete prøver av mose og lav. Dette bød imidlertid på problemer pga. skumdannelse under tilsettingen av natriumborhydrid. Et skumhindrende middel ble forsøkt, men dette hindret også hydridannelsen. Et nytt skumhindrende middel er rapportert brukt med godt resultat på hydridmetoden (4), men er ikke forsøkt her.

Konklusjon

Hydridmetoden ser ut til å fungere tilfredsstillende etter at man kom fram til måter å utføre forreduksjonen av arsen, antimon og selen på. Sammenligning med neutronaktiveringsanalyse av arsen i nedbør og filteruttrekk viste godt samsvar. Tilsvarende sammenligning for antimon og selen viste delvis lavere verdi for hydridmetoden. Det skyldes antagelig at det gikk lang tid fra aktiveringsanalysen til hydridanalysen slik at løsningene var blitt for gamle.



Figur 1: Skriverutslag fra atomabsorpsjonsspektrofotometeret som viser forskjellen mellom utslaget for varmebehandlet og ikke varmebehandlet selenløsning. Figuren viser også at opptil 2% HNO₃ i prøven ikke gir reduksjon av utslaget.



Figur 2: Forskjell i skriverutslag fra syreuttrekk av filtre med og uten varmebehandling.

Fortynning	Funnet ppb Se uten standardtilsetting	Funnet ppb Se etter tilsetting av 1 ppb Se	Kalkulert verdi	% avvik
1 + 20 ml	0.9	2.0	1.9	+ 5
" "	1.0	2.4	2.0	+ 20
" "	1.15	1.9	2.15	- 12
" "	0.4	1.45	1.4	+ 4
4 + 20 ml	1.2	1.9	2.2	- 14
" "	1.35	2.25	2.35	- 4
" "	1.0	1.7	2.0	- 15

Tabell 1: Standard tilsetting til syreekstrakter av filter ved analyse av selen.

Arsen i nedbør µg/l		Arsen i luft ng/m ³	
Hydridmetoden	Aktiveringsanalyse	Hydridmetoden	Aktiveringsanalyse
2.1	2.4	4.9	4.2
2.7	3.7	1.0	1.1
0.6	0.4	1.7	1.4
0.4	0.5	1.9	0.6
0.9	0.9	0.07	0.1
1.2	0.8	1.4	1.2
0.7	0.9	1.2	0.8
0.6	0.7	3.4	2.4
1.0	0.8	1.2	1.1
1.0	1.0	0.8	0.6
0.7	0.5	1.2	0.9
1.4	1.4	1.8	1.1
1.0	1.1	1.8	1.0
1.1	0.8	y = 0.79x - 0.09 r = 0.95	
0.3	0.4		
0.4	0.4	y = 1.12x + 0.03 r = 0.90	
0.4	0.7		
0.7	1.3		
0.6	1.1		
0.4	1.0		
0.3	0.6		
0.2	0.4		
1.2	1.0		
0.3	0.3		
0.6	0.8		

Tabell 2: Sammenligning av analyse av arsen i nedbør og filteruttrekk ved hjelp av hydridmetoden og neutronaktivering.

Antimon i nedbør µg/l		Antimon i luft ng/m ³	
Hydridmetoden	Aktiveringsanalyse	Hydridmetoden	Aktiveringsanalyse
< 0.2	0.6	7.2	6.7
< 0.2	0.5	2.3	2.6
< 0.2	1.2	0.33	0.57
< 0.2	2.2	0.11	< 0.2
< 0.2	1.6	0.58	0.45
< 0.2	1.6	0.33	0.29
< 0.2	3.4	0.29	0.30
0.3	0.5	0.15	0.07
< 0.2	0.2	0.26	0.41
< 0.2	0.3	0.25	0.27
< 0.2	< 0.1	0.48	0.51
1.0	0.6	0.58	0.58
0.2	0.2	0.63	0.68
0.3	0.3	0.84	0.82
		0.55	0.56
		2.19	2.7
		1.06	0.90
		1.04	0.93
		< 0.04	0.08
		0.41	0.29
		$y = 0.95x + 0.06$ $r = 0.99$	

Tabell 3: Sammenligning av analyse av antimon i nedbør og filteruttrekk ved hjelp av hydridmetoden og neutronaktivering.

Selen i luft ng/m ³	
Hydridmetoden	Aktiveringsanalyse
2.1	0.7
2.5	4.2
0.5	1.0
0.6	1.1
2.6	3.5
0.8	1.1
0.7	1.1
$y = 1.12x + 0.24$ $r = 0.76$	

Tabell 4: Sammenligning av analyse av selen i filteruttrekk ved hjelp av hydridmetoden og neutronaktivering.

