

NILU
Teknisk notat nr 15/71
Referanse: IO 000869
Dato: Oktober 1971

BESTEMMELSE AV STERK SYRE I NEDBØR
UTPRØVING AV COULOMETRISK METODE

av

Jorunn Bysveen Larsen

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING
POSTBOKS 15 2007 KJELLER
NORGE

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1. INNLEDNING	1
2 PRINSIPP	1
3a INSTRUMENTER OG UTSTYR	2
3b REAGENSER	3
4 OVERSIKT OVER FORSØK	4
4a Første prøvekjøring av metoden	4
4b Titrering av standardløsninger av saltsyre (HCl)	5
4c Titrering av standardløsninger av svovelsyre (H ₂ SO ₄)	6
4d Oppbevaringsforsøk	
I Standardløsninger av svovelsyre	7
II Reelle nedbørsprøver	10
4e Reproduserbarhet - standardavvik	13
4f Titrering av reelle nedbørsprøver	19
4g Interferens	20
4h Avlesningsteknikk med og uten interfererende stoffer	
I Standardløsninger av svovelsyre	24
II Reelle nedbørsprøver	26
5 RESYME AV FORSØKENE UNDER /PKT 4	27
6 SAMMENLIGNING AV METODER	29
7 FAKTORER SOM VIRKER INN PÅ NØYAKTIGHETEN	30
8 FORBEDRING AV METODEN : (forslag)	31
9 REFERANSER	32
10 UTDRAK AV: "Handbook of Chemistry and Physics" Verdier av Faradays konstant	33
11 TABELL. Avlest elektrodepotensial, E, - Grans funksjon, Ψ	34

BESTEMMELSE AV STERK SYRE I NEDBØR.
UTPRØVING AV COULOMETRISK METODE.

1 INNLEDNING.

Kjemilaboratoriet har siden januar 1971 forsøkt å komme frem til en rask og nøyaktig metode til bestemmelse av sterk syre i nedbør. Man prøvde først en metode utarbeidet av professor Brosset (Chalmers tekn. Høgskola, Gøteborg). Denne metoden innebar to titreringer samt en ionebytting, og var således meget tidkrevende. Vi hadde videre vanskeligheter med reproduserbarheten.

I slutten av juni 1971 mottok vi professor Liberti's (Universita, Roma) metode : "Coulometric determination of atmospheric acidity due to strong acids". På grunnlag av denne forskriften har vi utført en del forsøk med å tilpasse metoden til bestemmelse av sterk syre i nedbørsprøver.

2 PRINSIPP.

Metoden er basert på en coulometrisk titrering. Ved en konstant strømtilførsel blir den sterke syren titrert med hydroxylioner, som blir frigjort ved en platinaelektrode. En sølvelektrode virker som motelektrode. Den totale reaksjon blir:



Svake flyktige syrer i løsningen blir drevet bort før titreringen ved gjennomblåsing av nitrogengass.

Elektrodepotensialet i mV, over glass - kalomel elektrodene, avleses i intervaller.

Verdiene blir omregnet til Gran's funksjon Ψ :

$$\text{hvor } \Psi = 10^{-EF/RT \ln 10}$$

E = avlest elektrode potensial i mV

F = Faradays konstant = 96 500 coulombs

R = Universale gass-konstant = 0,0828552 $\frac{\text{liter atm}}{\text{°K mole}}$

T = absolutt temperatur (grader Kelvin)

Dette gir:

$$\Psi = 10^{-E/59,15} \quad \text{ved } 25^\circ\text{C}$$

Kurve tegnes med tiden, t , på abscisseaksen og Gran's funksjon, Ψ , på ordinataksen. Skjæringspunktet med tidsaksen, t_e , (ekvivalenspunktet) finnes ved å ekstrapolere den rette delen av kurven. Syre i løsningen, i ekv/l, regnes ut etter formelen:

$$C_H = \frac{i \times t_e \times 1000}{F \times V_o}$$

hvor i = strømstyrken i ampere

V_o = volumet av prøven i ml

t_e = tiden i ekvivalenspunktet i sek

Merknad I alle forsøkene er bruk en faraday lik 96494 coulombs
Verdien er hentet fra : " Introduction to electrochemistry"
S. Glasstone (p. 19).

3a INSTRUMENTER OG UTSTYR

Elektrisk

pH meter : Radiometer pHM 26 c

Glasselektrode : Radiometer G 202 c

Kalomelelektrode: Radiometer K 101/B2

Sølvelektrode : Renhet 99,9%, \emptyset 1mm

Platinaelektrode: 11 x 12 mm²

Strømkilde : Helleesen 4,5V batteri

Motstand : Amphenol 33, T 2600 P, 5 kilo ohm

Ampermeter : Sanwa, U 50 o

Automatbyrette : Radiometer ABU 12,2,5 ml byrette

Termostat : Heto Ultra-thermostat med isolert vannbad (25°C)

Glass

Målekolber : 1000, 500, 100 ml (E-mil, Pyrex)

Titrerbeger : 100 ml med termostatkappe (Pyrex). Laget på IFA.

Fullpipetter : 25,50 ml (E-mil og Pyrex)

Mikropipetter : 10 - 500 μ l (Pyrex)

Polyetylen

Målekolbe : 1000 ml

Flasker : 1000 ml

Utstyr til behandling av vann

1 Forfilter : Cuno, modell 1B2 i bronse/kobber; max kap : 40 l/min
Rørdim. 1" , Patrontype 2278/B3, 5 μ m.

- 2 Ionebyttere : Illinois Water Treatment Company, IWT
"ion exchanger, research model".
- 3 Destillasjonsapparat : Fison, "Fisons water still" 8 l/hr
- 4 Filterholder : Millipore YY 30 142 00
- 5 Filter : Millipore, HAWP 142 50, 142 mm, 0,45 μ .
og AP 2012750.

Diverse

Holder til titrerbeleg: Radiometer TTA 3 (5 hull)

N₂ gass, ren tørr : Norgas.- brukes til utdriving av kullsyre
og fungerer samtidig som røreverk.

Stoppeklokke : Junghans

Oppsetting av elektrodeholder med elektroder, se fig.1

3b REAGENSER

Vann

Forfiltret (5 μ), ionebyttet, destillert, ionebyttet og filtret
(0,45 μ).

Den siste ionebyttingen og filtreringen er et resultat fra utprøvingen av prof Brosset's tidligere metode. Kvaliteten av vannet etter destillasjonen varierte sterkt, og vi fant det nødvendig å ionebytte vannet på nytt. Vannet kjøres gjennom et nytt filter for å fjerne eventuelle partikler fra ionebytteren. ("Supervann")

Syre

0,01 N HCl titrisol, Merck

0,01 N H₂SO₄ titrisol, Merck

Kaliumbromid

KBr p.a. (Merck)

2M Br⁻ løsning : 24,0 g KBr / 100 ml vann

Dimetyldichlorosilan

Brukt til "coating" av E-mil kolber i forsøk 2 (a).

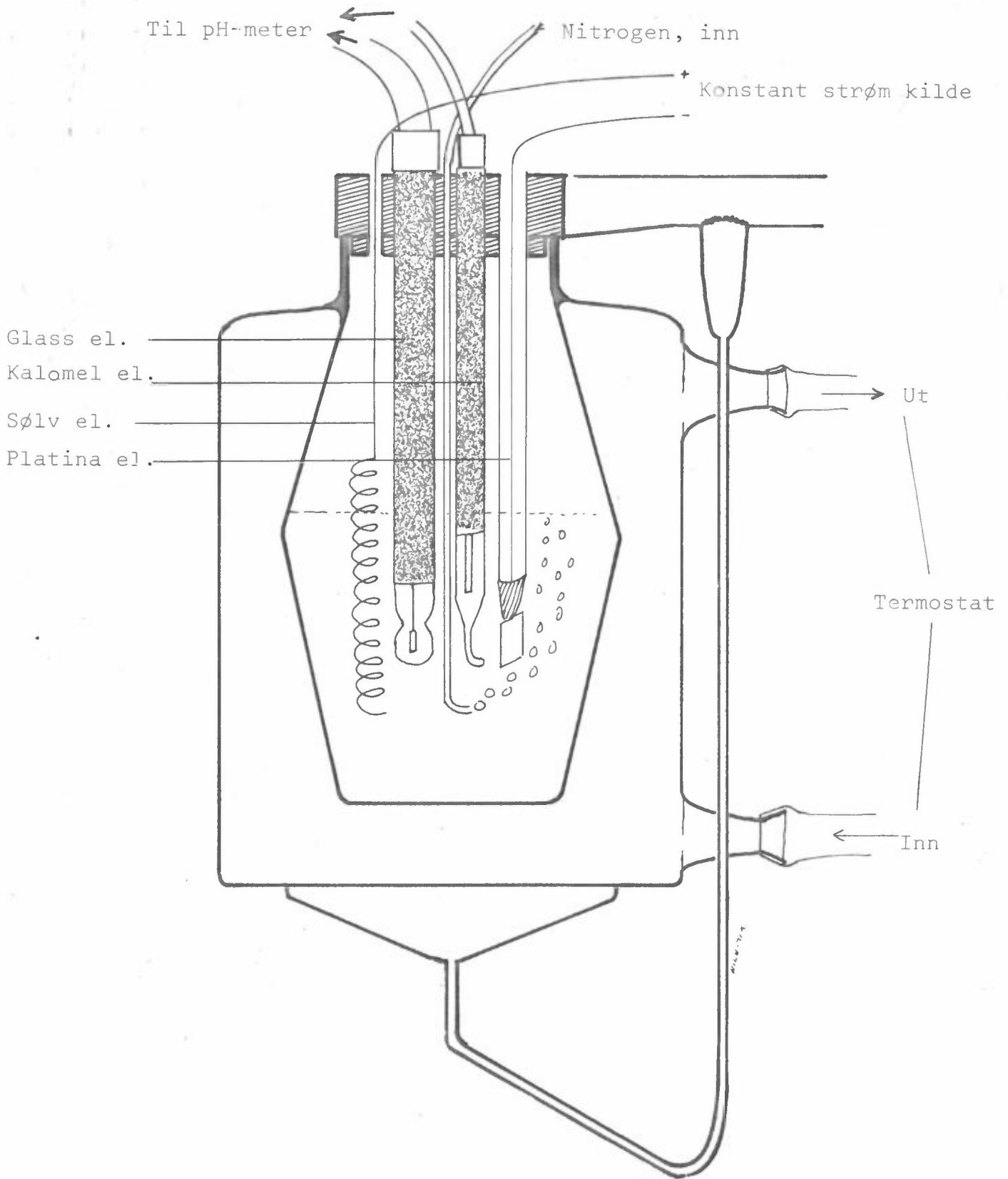


Fig 1. Titreringskar og elektrodeholder med elektroder.

4 OVERSIKT OVER FORSØK

a) Første prøvekjøring med ferdig opplagede standardløsninger av saltsyre (HCl), oppbevart på "coatede" (dimetyldichlorosilan behandlede) E-mil kolber ("soda-lime-silicone glas")

b) Standardløsninger av saltsyre, HCl, tillaget direkte i titrerbegeret. Tilsatt 100 μ ekv syre /l for hurtig utdriving av eventuell kullsyre, og for å bringe prøver med lavt innhold av sterk syre opp på et høyere nivå.

c) Som b, men med svovelsyre, H₂SO₄, i standardløsningene.

d) Oppbevaringsforsøk

I Standardløsninger av svovelsyre

II Reelle nedbørsprøver

e) Reproduserbarhet - standardavvik

f) Titrering av reelle nedbørsprøver

g) Interferens

h) Avlesningsteknikk, med og uten interferende stoffer.

I Standardløsninger av H₂SO₄

II Reelle nedbørsprøver

4a Første prøvekjøring av metoden

Hensikt

Prøvekjøring av Liberti's metode direkte etter forskriften.

Alle standardløsningene på 5, 10, 25, 60, 100 og 200 μ ekv saltsyre (HCl) /l ble laget opp på "coatede" 1000 ml E-mil målekolber. Pipetterte ut 50 ml prøve som ble overført til titrerbegeret og tilsatt 500 μ l 2 M Br⁻ løsning (K Br). Strømstyrken ble variert fra 0,6 mA på de laveste konsentrasjonene og 3,0 mA på de høyeste. Tiden varierte fra $\frac{1}{2}$ - 5 min.

Resultat

Prøve µekv/ syre/l	Resultat µekv/l			Avvik fra teor. µekv/l
	(a)	(b)	Gj. snitt	
Vann	5,6	5,7	5,65	
5	5,8	-	5,8	+ 0,8
10	1,6	-	1,6	- 8,4
25	12	12	12	- 13,0
60	50	53	51,5	- 8,5
100	95	-	95	- 5
200	197	-	197	- 3

Kommentar

De fleste verdier ligger lavere enn den teoretiske verdi.

Mulige årsaker :

1. Oppbevaring : Kolbene er ikke tilstrekkelig coatet, slik at prøvene tar opp natriumioner fra glassveggen.

Muligheten for at vannet er svakt basisk/eventuelt at syren er svakere enn det teoretiske er lite sannsynlig da det ikke er noen samsvar mellom verdiene av avviket.

Det tok forholdsvis lang tid å drive ut kullsyren på de laveste syrekonsentrasjonene mellom 0 - 60 µekv/l (10-60 min).

4b Titring av standardløsninger av saltsyre

Hensikt

- 1 Unngå oppbevaring av standardløsninger.
- 2 Hurtig utdriving av kullsyren.
- 3 Få de laveste konsentrasjonene opp på et høyere nivå.

Punkt 1 løses ved å lage opp standardløsningene direkte i titrerbegeret. Punkt 2 og 3 ved tilsetning av 100 µekv syre /l i tillegg til syren i prøven.

Standardløsningene består av : 50 ml vann, 500 µl 2 M Br⁻ løsn. og x µl 0,01 N HCl.

Strømstyrken ble holdt på ca 3 mA på alle prøver fra 0-100 µekv/l. Tiden varierte fra 2-5 min avhengig av syrekonsentrasjon. To prøver på 400 µekv/l ble kjørt på strømstyrken 11 og 5 mA, tid ca 3 og 9 min.

Resultat

Prøve µekv syre / l	pH (ca)	Resultat µekv/l				Gj. snitt µekv/l	Avvik fra teor. µekv/l
		(a)	(b)	(c)	(d)		
Vann		1,0	0,2	0,5	-	0,6	
5	5,3	7,8	7,5	6,2	-	7,2	+ 2,2
10	5,0	11,8	13,6	11,9	12,8	12,5	+ 2,5
20	4,7	21,5	21,8	20,3	19,6	20,8	+ 0,8
50	4,3	49,0	49,1	47,8	47,7	48,4	- 1,6
100	4,0	97,0	-	-	-	97,0	-3,0
400	3,4	397	394	-	-	395,5	-4,5

Maksimalt avvik fra teoretisk :± 4,5 µekv/l

Kommentar

Resultatet meget bra i forhold til tidligere forsøk. Tilsetningen av 100 µekv/l gjør at vi kan utføre analysene mye raskere enn tidligere på grunn av hurtig utdriving av kullsyren. Likeledes at vi kan kjøre alle prøvene mellom 0 og 100 µekv syre / l med samme strømstyrke uten at titreringstiden forandres vesentlig.

4c Titring av standardløsninger av svovelsyre

Hensikt

Som forsøk 3 (b), men med svovelsyre i standardløsningene.

Standardløsningene består av :50 ml vann, 500 µl 2 M Br⁻ løsning og x µl 0,01 N H₂SO₄.

Resultat

Prøve µekv syre /l	Resultat µekv syre /l					Gj. snitt	Avvik fra teor. µekv syre/l	Merknad
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)			
Vann	5,8	4,2	4,0	3,7	2,2	4,0	-	} Disse verdier er regnet ut etter at syren i vanne er trukket i fra
10	10,3	10,8	-	-	-	10,6	+ 0,6	
20	15,4	21,1	19,0	-	-	18,5	- 1,5	
40	37,9	36,5	-	-	-	37,2	- 3,8	
100	101,4	105,2	-	-	-	103,3	+ 3,3	

Maksimalt avvik fra teoretisk: ± 3,8 µekv/l

Kommentar

Samme som punkt 3 (b)

4b Oppbevaringsforsøk

I Standardløsninger av H₂SO₄

Hensikt

Finne ut hvilket materiale som best egner seg til oppbevaring av standardløsninger.

Standardløsningene bestod av vann, 20, 60, og 100 µekv H₂SO₄/l. Oppbevares i romtemperatur på laboratoriet i 32 dager, skjermet mot direkte sollys.

Strømstyrken variert mellom ca 3 og 4 mA, tid 2-4 min.

Oppbevaringsmateriale:

A. E-mil_kolber ("sodalimesilicone glass")

Nye 500 ml målekolber, vasket i varmt vann uten såpe, skylt godt i "supervann". Ubehandlet med syre. Prøvene laget opp og oppbevart på E-mil kolber.

B__Polyetylen_flasker

1 liters flasker vasket i såpevann, skylt meget godt i varmt vann og "supervann". Ubehandlet med syre. Prøvene laget opp på polyetylen målekolber, oppbevart på polyetylenflasker.

C__Pyrex-kolber ("borosilicate glass")

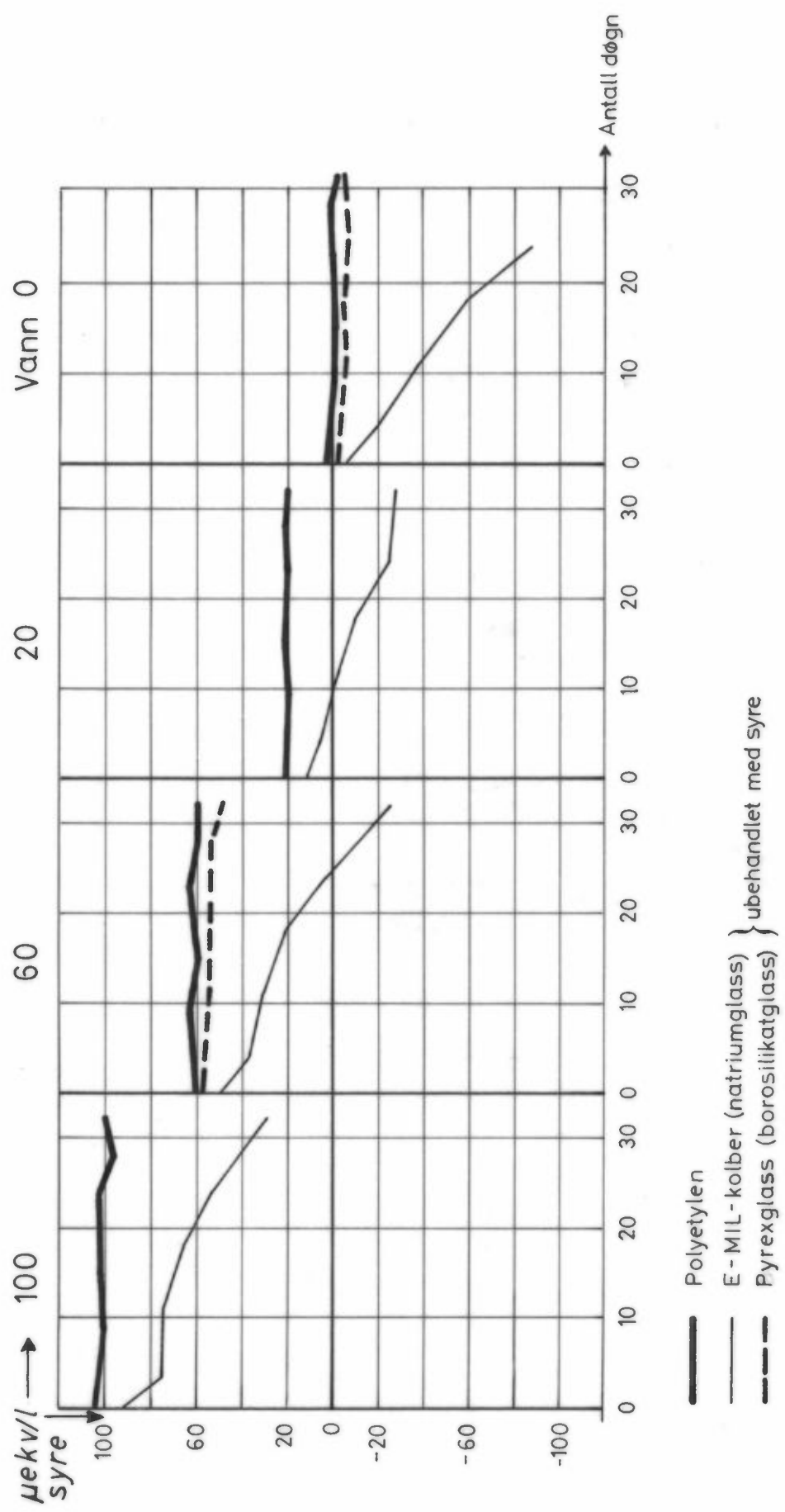
Nye 500 ml målekolber, vasket i varmt vann uten såpe, skylt godt i "supervann". Prøvene lages opp og oppbevares på Pyrex-kolber.

Resultat

Oppbevarings- materiale	Analyse dato	Ant dager	Vann	20	60	100
Polyetylen	16.8.71	0	3	21	60	105
	25.8.71	9	0	20	63	101
	31.8.71	15	-1	21	59	102
	8.9.71	23	0	20	63	103
	13.9.71	28	1	21	60	97
	17.9.71	32	-2	20	60	100
E-mil	6.8.71	0	-6	12	49	93
"sodalime- siliconglass"	10.8.71	4	-19	6	37	76
	17.8.71	11	-37	-1	31	75
	24.8.71	18	-58	-10	21	66
	30.8.71	24	-88	-24	3	54
	7.9.71	32	-199	-27	-25	30
Pyrex "borosilicate glass"	13.8.71	0	-1		58	
	25.8.71	12	-5		55	
	31.8.71	18	-4		55	
	7.9.71	25	-7		-	
	10.9.71	28	-6		54	
	14.9.71	32	-5		49	

Se figur 2.

Figur 2. OPPBEVARINGSFORSKØK: Standardløsninger av svovelsyre (H_2SO_4)



Kommentar

Prøver oppbevart på:

a) E-mil kolber (natriumglass) gir sterkt synkende verdier og må regnes som ubrukelig.

b) Pyrex-kolber (borosilikatglass) gir litt for lave verdier i forhold til teoretisk. Dette kan sannsynligvis forbedres ved å behandle glasset med syre.

c) Polyetylenflasker gir konstante verdier, og ser ut til å egne seg bra til oppbevaring av standardløsninger av H_2SO_4 .

Spørsmålet er om oppbevaring av reelle nedbørsprøver gir samme resultat, punkt (4 (d) II)

4 d II Oppbevaring av reelle nedbørsprøver

Hensikt

Finne frem til det beste oppbevaringsmaterialet til lagring av reelle nedbørsprøver.

Alle prøvene er oppsamlet i polyetylenkar. Lagring er foretatt i romtemperatur på laboratoriet. Flaskene er skjermet mot direkte sollys.

Oppbevaringsmateriale

Polyetylen: ubehandlet*

Pyrex : (a) ubehandlet* (b) behandlet med 0,1 N HCl 2 mnd, stått med ionebyttet, destillert vann natten over.

Sovirel : (a) ubehandlet* (b) behandlet med 4% HCl, 6 t, 60⁰ C, stått med ionebyttet, destillert vann natten over (I) (c) behandlet med 4% HCl, 24 t, 60⁰, stått med destillert vann 2½ døgner (II).

*Ubehandlet innebærer at flaskene kun er vasket i varmt vann, uten såpe, og skylt godt i ionebyttet, destillert vann.

Behandlingsprosedyren av Sovirelflaskene er vilkårlig valgt.

Resultat

Prøve	Analyse dato	Resultat uekv syre/l						Merknad
		Poly-etylen ubeh.	Pyrex		Sov lrel			
			ubeh	beh	ubeh	Beh I	Beh II	
Nedbør,	9.9.71	38.1			-	-	-	Prøvene hat over fra polyetylen til Soveril, Ubeh og Beh 10.9.71. til :Sov.Beh 13.9.71.
Bergsv13,	10.9.71	39.0			40.0	39.5		
tatt inn	13.9.71	45.0			39.5	41.0		
26.7.71	20.9.71	62.0			40.5	41.5	45.0*	
	27.9.71	56.7			39.1	40.6	43.4	
Nedbør,	9.9.71	17.5		-	-	-		Prøvene hat over fra polyetylen til Pyrex, Sov. ubeh, beh I og II den 10.9.71
Kjeller	13.9.71	26.3		23.3	23.8	23.3		
6.9.71	20.9.71	35.0		22.0	24.0	21.0		
	27.9.71	30.0		20.6	21.8	17.0		
	1.10.71							
	8.10.71							
Nedbør,	16.8.71	42.0						
Kjeller	14.9.71	50.5						
bakgrunn-	15.9.71	50.5						
st., høst/	21.9.71	54.0						
vinter	28.9.71	54.4						
70/71	1.10.71							
	8.10.71							

Polyetylen

Nedbørsprøver oppbevart på polyetylenflasker gir en tydelig økning i syreinnholdet. Forløpige resultater av 3 nedbørsprøver viser en økning på ca 10 μ ekv syre/l pr uke. Årsaken til dette er ennå ikke klarlagt.

Pyrex, behandlet

Etter analyser av en nedbørsprøve i tre uker kan man spore en svak senkning i syrekonsentrasjonen på ca 3 μ ekv/l.

Sovirel, ubehandlet og behandlet I, II

Man kan spore en meget svak senkning av syrekonsentrasjonen etter tre uker. Det er kun foretatt analyser av to nedbørsprøver.

Kommentar

Flasker av polyetylen egner seg ikke til oppbevaring av nedbørsprøver. Pyrex- og Sovirelflasker av borosilikatglass ser ut til å egne seg godt til dette formål. Den svake senkningen som kan spores i de beskrevne forsøkene, skyldes sannsynlig at flaskene ikke er tilstrekkelig behandlet med syre, slik at prøven vil oppta alkali-ioner fra glassveggen. En sterkere behandling med syre skulle gi bedre resultater.

Merknad: Videre forsøk pågår.

4e Reproduserbarhet - standardavvik

Hensikt

Undersøke reproduserbarheten - standardavvik ved fire forskjellige konsentrasjoner 0, 20, 60 og 100 $\mu\text{ekv/l}$.

Prøvene er laget opp på polyetylenkolber. Oppbevart på polyetylenflasker i romtemperatur på laboratoriet, skjernet mot direkte sollys. Analysene strekker seg over 6 dager.

50 ml prøve, 500 μl 2 M Br^- løsn. og 500 μl 0.01 N H_2SO_4 ble overført til titrerbeholderet. Strømstyrken varierte mellom 3-5 mA, tiden: 2-4 min.

Resultat

<u>Prøve</u>	<u>Standardavvik</u>	
Vann	$\pm 1,7$ $\mu\text{ekv/l}$	} Gjennomsnitt $\pm 1,9 \approx \pm 2$ $\mu\text{ekv/l}$
20 $\mu\text{ekv/l}$	$\pm 1,5$ "-	
60 "-	$\pm 2,4$ "-	
100 "-	$\pm 1,9$ "-	

Se tabell over analyseresultat.

Reproduserbarhet
Analyseresultat

Dato	Resultat $\mu\text{ekv syre/l}$				Merknad
	Vann	20	60	100	
18.8.71	3.9	23.0	60.5	98.3	13 analyser av hver prøve
	3.2	21.0	62.5	100.8	
	2.9	20.8	63.6	102.7	
19.8.71	-2.1	20.7	60.3	105.0	
	3.1	21.3	62.0	101.4	
	5.0	19.4	63.3	97.6	
	-	-	-	101.2	
20.8.71	3.8	19.1	58.9	102.7	
	2.9	20.2	59.2	99.3	
	2.0	21.3	57.9	101.2	
	1.0	16.6	55.6	101.9	
23.8.71	2.1	19.9	58.7	99.8	
	2.5	19.3	56.9	100.6	
	1.8	18.8	58.6	-	
Middelverdi	2.5	20.1	59.9	101.0	
Max -"-	5.0	23.0	63.6	105.0	
Min -"-	-2.1	16.6	55.6	97.6	
Standardavvik: ± 1.7		± 1.5	± 2.4	± 1.9	

Standardavvik Vann

	\bar{X}	$X-\bar{X}$	$(X-\bar{X})^2$
x_1	3,9	1,4	1,96
x_2	3,2	0,7	0,49
x_3	2,9	0,4	0,16
x_4	-2,1	-4,6	21,16
x_5	3,1	0,6	0,36
x_6	5,0	2,5	6,25
x_7	3,8	1,3	1,69
x_8	2,9	0,4	0,16
x_9	2,0	-0,5	0,25
x_{10}	1,0	-1,5	2,25
x_{11}	2,1	-0,4	0,16
x_{12}	2,5	0	0
x_{13}	1,8	-0,7	0,49

$$\bar{X} = 2,5$$

$$\text{Sum } 35,38$$

$$\sigma = \sqrt{35,38/13} = \sqrt{2,72}$$

$$\sigma = 1,65 \approx \underline{\underline{1,7 \text{ } \mu\text{ekv/l}}}$$

Standardavvik 20 $\mu\text{ekv/l}$

	X	X- \bar{X}	(X- \bar{X}) ²
x ₁	23,0	2,9	8,41
x ₂	21,0	0,9	0,81
x ₃	20,8	0,7	0,49
x ₄	20,7	0,6	0,36
x ₅	21,3	1,2	1,44
x ₆	19,4	-0,7	0,49
x ₇	19,1	-1,0	1,0
x ₈	20,2	0,1	0,01
x ₉	21,3	1,2	1,44
x ₁₀	16,6	-3,5	12,25
x ₁₁	19,9	-0,2	0,04
x ₁₂	19,3	-0,8	0,64
x ₁₃	18,8	-1,3	1,69
\bar{X}	= 20,1		Sum 29,07

$$\sigma = \sqrt{29,07/13} = \sqrt{2,236}$$

$$\sigma = 1,49 \approx \underline{\underline{1,5 \mu\text{ekv/l}}}$$

Standardavvik 60 $\mu\text{ekv/l}$

	x	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
x_1	60,5	0,6	0,36
x_2	62,5	2,6	6,76
x_3	63,6	3,7	13,69
x_4	60,3	0,4	0,16
x_5	62,0	2,1	4,41
x_6	63,3	3,4	11,56
x_7	58,9	-1,0	1,0
x_8	59,2	-0,7	0,49
x_9	57,9	-2,0	4,0
x_{10}	55,6	-4,3	18,49
x_{11}	58,7	-1,2	1,44
x_{12}	56,9	-3,0	9,0
x_{13}	58,6	-1,3	1,69

$$\bar{x} = 59,9$$

Sum 73,05

$$\sigma = \sqrt{73,05/13} = \sqrt{5,619}$$

$$\sigma = 2,37 \approx \underline{\underline{2,4 \mu\text{ekv/l}}}$$

Standardavvik 100 $\mu\text{ekv/l}$

	X	(X- \bar{X})	(X- \bar{X}) ²
x ₁	98,3	-2,7	7,29
x ₂	100,8	-0,2	0,04
x ₃	102,7	1,7	2,89
x ₄	105,0	4,0	16,0
x ₅	101,4	0,4	0,16
x ₆	97,6	-3,4	11,56
x ₇	101,2	0,2	0,04
x ₈	102,7	1,7	2,89
x ₉	99,3	-1,7	2,89
x ₁₀	101,2	0,2	0,04
x ₁₁	101,9	0,9	0,81
x ₁₂	99,8	-1,2	1,44
x ₁₃	100,6	-0,4	0,16

$$\bar{X} = 101,0$$

$$\text{Sum } 46,21$$

$$\sigma = \sqrt{46,21/13} = \sqrt{3,555}$$

$$\sigma = 1,88 \approx \underline{\underline{1,9 \mu\text{ekv/l}}}$$

Kommentar

Utrekning av standardavviket σ (sigma) er foretatt etter følgende formel:

$$\sigma = \sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 / N}$$

X = målt verdi

\bar{X} = middelvei av N antall analyser

4f Titring av reelle nedbørprøver

Hensikt

Kontroll av tidligere titreringer med standardløsninger. Om kurvens form skulle bli noe annerledes på grunn av eventuelle interfererende stoffer.

Resultat

Prøve	Resultat $\mu\text{ekv/l}$					Gj.snitt $\mu\text{ekv/l}$	Merknad Analyse dato
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)		
Thyvold							
25/1-71							
Gram	÷121	÷119	÷126			÷122	16.8.71
Thyvold							
25/1-71	46	46	45	45		45,5	12.8.71
Kjeller							
bakgrunnst.							
høst/vinter							
70/71	44	40				42	16.8.71
Bergsv 13,							
tatt inn							
26/7-71	43	45	43	43	44	43,7	10.9.71
Kjeller							
6/9-71	18						
Kjeller							
1/9-71	31	33	33			32,3	1.9.71
Kjeller,							
tatt inn							
21/9-71	÷67	÷67	÷67,5			÷67	21.9.71

Kommentar

De fleste kurvene har samme form, (tilnærmet rettlinjet) som tidligere titrerte standardløsninger.

Kurvene for analysene av "nedbør Kjeller 21.9.71" bøyer av nederst. Årsaken til dette vil bli nærmere belyst i interferensforsøkene punkt 4 (g).

Alle de titrerte nedbørsprøver er blitt oppbevart på polyetylenflasker og har stått mørkt og kjølig (kjøleskap) siden de ble tatt inn. Man bør ikke legge for stor vekt på de fremkomne verdier på grunn av oppbevaringen på polyetylenflasker. Referer til forsøk 3 (d) II.

Merknad: Videre forsøk pågår.

4g Interferens

Hensikt

Ved titrering av reelle nedbørsprøver får man enkelte ganger en avbøyning på titerkurven. Dette kan skyldes en reaksjon mellom hydroxylioner, som frigjøres ved platinaelektroden, og et metallion, f.eks. Al^{+++} , Fe^{+++} , Mg^{++} , Ca^{++} .

I dette forsøket undersøkes interferens fra de ovennevnte ionene.

I forsøkene blir brukt følgende salter:

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$; alle av p.a. kvalitet. De tilsatte mengdene av saltene er vilkårlig valgt.

Prøvene består av 50 ml vann, 500 μl 2 M KBr løsning, 500 μl 0,01 N H_2SO_4 , x μl av Al^{+++} , Fe^{+++} , Mg^{++} , Ca^{++} løsningene. Det kjøres to paralleller for hver titrering av ett ion.

4g(1) Aluminium, Al⁺⁺⁺

0,1 g Al⁺⁺⁺/l:

125,13 mg Al (NO₃)₃ x 9H₂O til 100 ml vann, (pH ca 4 dvs. [H⁺] 1x10⁻ M).

Mengden av tilsatt Al⁺⁺⁺ varierer fra 0-1 mg Al⁺⁺⁺/l.

Strømstyrken varieres mellom 3 og 5 mA. Dette for å undersøke om resultatet avhenger av strømstyrken.

Resultat

Prøve	Tilsatt Al ⁺⁺⁺ mg/l	Strømstyrke mA	Tid min	Resultat µekv syre/l		Kurvens utseende
				3 mA	5 mA	
Vann	0	3 og 5	1½-3	103	102	Rettlinjet
+100 µekv syre/l	0,02	"-	"-	101	101	- " -
	0,05	"-	"-	101	104	- " -
	0,1	"-	"-	103	104	- " -
	0,2	"-	"-	104	104	Svak avbøyning
	0,5	"-	"-	107	106	Sterk avbøyning
	1,0	"-	"-	114	115	- " - " -

Ved titrering av 0,5 mg Al⁺⁺⁺/l fås en økning på ca 3-4 µekv syre/l. Ved 1 mg Al⁺⁺⁺/l - 11-12 µekv syre/l. Kurvene i disse tilfeller bøyer sterkt av nær ekvivalentspunktet. Dette skyldes dannelse av aluminiumhydroxyd Al(OH)₃ før ekvivalentspunktet og aluminatet, [AlO₂]⁻ etter ekvivalentspunktet. [AlO₂]⁻ fås ved overskudd av hydroxylioner.

$$\text{Al(OH)}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{AlO}_2]^- + 2 \text{H}_2\text{O}.$$

Strømstyrken har ingen innvirkning på resultatet.

Merknad

Utfelling av Al(OH)₃

Utfelling av aluminiumhydroxyd starter allerede ved pH 3. Den er fullstendig ved pH 7, men løser seg igjen ved pH 9. Dette henger sammen med at Al(OH)₃ oppfører seg som et amfotært stoff. I syreløsning løses hydroxydet og danner Al⁺⁺⁺ ionet:



I basisk miljø fås en reaksjon mellom hydroxydet og hydroxylioner under dannelse av aluminatet $[\text{AlO}_2]^-$:



Aluminiumhydroxyd har minimum løselighet i pH området 6,5-7,5.

4g(2) Jern, Fe⁺⁺⁺

0,1 g Fe⁺⁺⁺/l:

48,4 mg FeCl₃ · 6H₂O til 100 ml vann (pH ca 2,3 dvs $[\text{H}^+] \approx 5 \times 10^{-3} \text{M}$)

Mengden av tilsatt Fe⁺⁺⁺ varierer fra 0-2 mg Fe⁺⁺⁺/l.

Resultat

Prøve	Tilsatt Fe ⁺⁺⁺ mg/l	Strøm- styrke mA	Tid min	Resultat		Kurvens utseende
				µekv syre/l (a)	(b)	
Vann	0	ca 3,5	2-3½	102	102	Retttlinjet
+100 µekv	0,1	- " -	"	106	107	- " -
syre/l	0,5	- " -	"	126	125	- " -
	1,0	- " -	"	147	145	- " -
	2,0	- " -	"	197	201	- " -

Økningen i syreinnholdet skyldes syre som ble tilsatt med Fe⁺⁺⁺ løsningen.

Merknad

Utfelling Fe(OH)₃

Jernhydroxyd Fe(OH)₃ felles meget lett, selv fra svakt sure løsninger. Løselighetsproduktet, K_L, av [Fe⁺⁺⁺] [OH⁻]³ er ca 10⁻³⁶. Ved pH ca 4 er konsentrasjonen av hydroxylioner omkring 10⁻¹⁰ M. Ved et løselighetsprodukt på < 10⁻³⁶ blir mengden av jern, Fe⁺⁺⁺, mindre enn 10⁻⁶ molar (dvs. 0,05 mg Fe⁺⁺⁺/l).

4g(3) Magnesium, Mg⁺⁺

0,1 g Mg⁺⁺/l:

83,6 mg Mg Cl₂ · 6 H₂O til 100 ml vann (pH ca 5,5 dvs [H⁺] ≈ 3,2x10⁻⁶). Det kjøres to paralleller med tilsatt av 1,0 mg Mg⁺⁺/l.

Resultat

Prøve	Tilsatt Mg ⁺⁺ mg/l	Strømstyrke mA	Tid min	Resultat		Kurvens utseende
				uekv syre/l (a)	(b)	
Vann	0	1,2-3	2½-6	103,5	100	Rettlinjet
+100 uekv syre/l	1,0	- " -	- " -	101	99	- " -

4g(4) Kalsium, Ca⁺⁺

0,1 g Ca⁺⁺/l:

54,91 mg CaCl₂ · 6 H₂O til 100 ml vann (pH ca 6,4 dvs [H⁺] ≈ 2,5x10⁻⁷ M).

Mengden av Ca⁺⁺ tilsatt varieres fra 0-2mg Ca⁺⁺/l.

Resultat

Prøve	Tilsett Ca ⁺⁺ mg/l	Strøm- styrke mA	Tid min	Resultat		Kurvens utseende
				µekv syre/l (a)	(b)	
Vann	0	1,6-3,6	2-5	103,5	100	Rettlinjet
+100 µekv syre/l	1,0	- " -	"	98,6	98	- " -
	2,0	- " -	"	100	102	- " -

Kommentar

De foreløpige interferensforsøkene av Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺ viser at det kun er aluminium som gir en avbøyning på titerkurven, og som gir for høye syreverdier i forhold til det teoretiske.

Videre interferensforsøk for metoden pågår.

4h Avlesningsteknikk med og uten interfererende stoffer:

Hensikt

På møtet 30 august 1971 ved NILU angående forberedelse til OECD-prosjektet, reiste prof. Brosset spørsmålet om man ved NILU's fremgangsmåte kunne få systematiske feil på grunn av at man leste av mV verdiene i farten. Spesielt hvis prøvene inneholdt aluminiumsalter. Dette undersøkes nærmere i forsøk I. I forsøk II kjøres reelle nedbørsprøver.

I) Standardløsninger av svovelsyre

Det blir kjørt prøver med tre forskjellige konsentrasjoner 20, 40 og 100 µekv syre/l. Som interfererende stoff tilsettes aluminium i tre forskjellige konsentrasjoner 0,1, 0,5 og 1 mg Al⁺⁺⁺/l. Tilsetningen av aluminium er vilkårlig valgt. Det kjøres to prøver av hver syrekonsentrasjon og aluminium tilsats. mV verdiene avleses:

a) kontinuerlig: Strømmen kjøres kontinuerlig gjennom løsningen

og mV verdiene avleses "i farten".

b) diskontinuerlig: Strømmen kjøres i 10 sek av gangen. mV verdiene avleses etter at nålen har innstilt seg på en konstant verdi (etter ca 1 min).

Samme strømstyrke brukes i a og b.

Resultat

Prøve µekv syre/l teoretisk	Al ⁺⁺⁺ tilsatt mg/l	Resultat	
		kont. strøm	diskont strøm
20	0	21,9	21,3
40	0	38,5	38,0
100	0	107,5	107,5
20	0,1	25,6	24,0
40	0,1	43,5	43,4
100	0,1	104,2	106,2
20	0,5	23,8	18,9
40	0,5	40,5	37,8
100	0,5	97,4	101,1
20	1,0	27,7	21,2
-	1,0	25,0	26,8
40	1,0	46,3	41,8
-	1,0	51,0	43,2
100	1,0	102,0	94,0
-	1,0	115,4	102,6

Kommentar

Resultatet viser ingen systematisk feil ved kontinuerlig avlesning i forhold til diskontinuerlig avlesning, når det ikke er interfererende stoff som f.eks Al⁺⁺⁺ tilstede. Det samme gjelder når konsentrasjonen av Al⁺⁺⁺ <0,5 mg/l.

Ved tilsats av 1 mg Al⁺⁺⁺/l får vi ved kontinuerlig avlesning en økning i resultatet på ca 5-15 µekv syre/l i forhold til diskontinuerlig avlesning i området 20-100 µekv syre/l.

Merknad: Cand real Henriksen ved NIVA, regnet det for svært lite sannsynlig at innholdet av aluminium ville overskride 0,5 mg Al⁺⁺⁺/l.

II Avlesningsteknikk, reelle nedbørsprøver

50 ml nedbørsprøve, 500 μ l, 0,01 N H_2SO_4 , 500 μ l 2 M KBr
løsning overføres til titrerbeholderen. mV-verdiene avleses:

a) kontinuerlig: Strøm kjøres kontinuerlig gjennom løsningen
og mV verdiene avleses "i farten".

b) diskontinuerlig: Strømmen kjøres i 10 sek, eventuelt
30 sek, av gangne. mV verdiene avleses etter at nålen har
innstilt seg på en konstant verdi (etter ca 1 min).

Samme strømstyrke brukes i a og b.

Resultat

Prøve	Resultat μ ekv syre/l						
	kont. strøm			diskont. strøm			
Nedbør Kjeller 30.9.71	94.4	92.2	92.4	93.2	91.7	91.3	92.3
	Gj.snitt: 93.0			Gj.snitt: 91.8			
Nedbør Thyvold 25.1.71	49.5	53.4	51.0		46.8	49.6	48.2
	Gj.snitt: 51.3			Gj.snitt: 48.2			

Kommentar

Resultatet av 2 nedbørsprøver viser en svak tendens til at
man får lavere verdier ved diskontinuerlig avlesning i
forhold til kontinuerlig.

Merknad: Videre forsøk pågår.

5. RESYME AV FORSØKENE UNDER PKT 4.

Tid

Den manuelle versjon, som er delvis utprøvet i de foregående forsøk, tar forholdsvis kort tid. Analyse av en prøve utføres på totalt ca 13 min. Herunder er regnet: utpipettering- 2 min, kondisjonering og utdriving av kullsyre- 2 min, titrering - 2 til 4 min, utregning 5 min.

Kondisjonering av prøven

Her brukes termostatert titrerbeleg, $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Utdriving av kullsyre.

Man bobler N_2 gass (99,9 %, ren tørr) gjennom prøven. Tilsetning av syre slik at pH blir <4 , fremskynder utdrivingen av kullsyren. Vanligvis ligger tilsatsen av syre på 500 μl 0,01 N H_2SO_4 til 50 ml prøve. Det vil si en økning av syreinnholdet på 100 $\mu\text{ekv}/\text{l}$.

Røring

Gjennombobling av prøven med nitrogen gass er tilfredstillende ved et prøvevolum på 50 ml. Ved mindre volum (ca 25 ml) fås en mer ustabil avlesning. Her er muligens en magnetrører en bedre løsning.

Strømstyrke

Strømstyrke tilpasses løsningsens pH, og ligger vanligvis mellom 2-4 mA. Jo lavere pH, dess sterkere strøm.

Avlesningsteknikk

Avlesninger foretas hvert 10 sekund . Dette skulle vanligvis gi mellom 10-20 avlesninger pr prøve. (Kontinuerlig avlesning) (Videre forsøk pågår).

Utrekning

Til omgjøring av avlest elektrodepotensial E (i mV) til Grans funksjon Ψ , brukes tabell 1 (25°C).

Skjæringspunktet med tidsaksen, t_e , fås ved å ekstrapolere den rette del av kurven. Innholdet av syre i prøven, $\mu\text{ekv}/\text{l}$:

$$C_{\text{H}^+} = \frac{i \times t_e}{F \times V_0}$$

F = Faradays konstant (se : "Utdrag av Handbook of Chemistry and Physics, 1969-1970, 50 th edition")

(F \approx 96500 coulombs)

V_o = volumet av prøven i ml.

i = strømstyrken i milliampere (mA).

Reproduserbarhet

Standardavviket ligger mellom \pm 1,5-2,5 μ ekv/l på prøver mellom 0-100 μ ekv/l. Ved verdier over 100 μ ekv/l regnes ca 1-2% avvik.

Interferens

Interfererende stoffer kan være metallioner som reagerer med hydroxylioner. Av de utprøvde ionene Al⁺⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺, er det bare Al⁺⁺⁺ som gir en avbøyning på kurven, og som i konsentrasjoner >0,5 mg Al⁺⁺⁺/l gir en økning i resultatet ved kontinuerlig avlesning av mV verdiene.

Merknad: I følge cand real Henriksen ved NIVA er det svært lite sannsynlig at innholdet av Al⁺⁺⁺ blir >0,5 mg/l.

(Videre interferensforsøk pågår).

Oppbevaring av nedbørsprøver

bør skje i syrebehandlet borosilikatglass (f. eks Pyrex eller Sovirel)

Oppbevaring på polyetylenflasker gir en økning i syreinnholdet på ca 10 μ ekv/l pr uke. (foreløpig resultat av 3 prøver)

Oppbevaring av standardløsninger av svovelsyre

kan enten skje i syrebehandlet borosilikatglass eller polyetylen. Oppbevaring på ubehandlet natriumglass gir en senkning i syrekonsentrasjonen på ca 20 μ ekv/l pr uke og må regnes som ubrukelig til dette formål.

6. SAMMENLIGNING AV METODER

a) Professor Brosset's metode med titrering med 0,001 N natronlut.

b) Coulometrisk metode slik den utføres ved NILU.

Det er foreløpig kun foretatt sammenligning av en nedbørsprøve. Prøven er blitt oppbevart på polyetylen mørkt og kjølig.

Resultat

Prøve	Analyse		Metode	Resultat $\mu\text{ekvsyre/l}$				gj.snitt
	dato	sted		(a)	(b)	(c)	(d)	
Merket								
"Thyvold"	1-9-71	NILU	Coulo.	44,0	45,1	46,1	46,3	45,5
25-1-71	"	Gøteb.	Brosset's	46,2	45,8	47,0	-	46,3
	6-9-71	NILU	"	45,0	47,8	48,4	-	47,1

Kommentar

Resultatet må regnes som meget bra.

7. FAKTORER SOM VIRKER INN PÅ NØYAKTIGHETEN

I Ustabil avlesning.

- a) Variasjon i røringen.
- b) N₂-gass bobling mellom kalomel-og glasselektodene.
- c) Temperatursvingninger.
- d) Luftboble i kalomelelektrodens spiss.
- e) Luftboble i glasselektrodens membran"kule".

II Store mV-utslag i startøyeblikket.

- a) For sterk strømstyrke i forhold til mengden av syre.
- b) Platina elektrodens posisjon i forhold til sølvelektroden.

III Avbøyning på kurven.

- a) Interferens av f.eks Al⁺⁺⁺
- b) Synkende strømstyrke under titreringen.

IV Tidsforsinkelse ved start av stoppeklokke-strømtilførsel.

V Unøyaktighet ved syretilsetningen.

- a) Gal normalitet
- b) Gal dosering i antall µl.

8. FORBEDRING AV METODEN

Den coulometriske metoden til bestemmelse av sterk syre i nedbør kan utbedres og tilpasses rutineanalyser ved :

I Anskaffelse av en konstant strømkilde med tidsur (sek).

Må være variabel på minst 1 mA mellom 0-10 mA.

(Coulometer) (Tidsuret er kun nødvendig hvis det ikke blir brukt skriver)

II Tilkobling av skriver med omregningsmodul til direkte tegning av kurven, med tidsakse (sek) og Gran's funksjon Ψ . Omregningsmodulen brukes til omregning fra avlest elektrodepotensial

E i mV til $\Psi = 10^{-E/59,15}$

III Tilsette kaliumbromid i syreløsningen slik at man får en tilsetning istedet for to.

IV Få en mer konstant røring i prøven. Her kan f.eks brukes en magnetrører, eller ett røreverk som settes ned i løsningen. Det siste må muligens utelukkes på grunn av for liten plass i titrerbegeret. Den nåværende røring ved bruk av nitrogengass gir litt ustabil avlesning ved "mindre" prøvevolumer (<50 ml).

V Anskaffe en mer hensiktmessig "Open Liquid" kalomel elektrode enn K 101/B2. Den bør være enklere å etterfylle med KCl løsning.

VI Anskaffe utskiftbare begere som kan settes ned i det termostatert titrerbegeret.

Polyetylenbegere kan brukes.

9. REFERANSER

A. Liberti, M. Possanzini, M. Vicedomini

Laboratorie Inquinamento Atmosferico

Instituto di Chimica analitica - Università - Roma

" Coulometric determination of Atmospheric acidity due to strong acids ".

F. J. C. Rossotti and Hazel Rossotti.

University of Oxford, England

"Potentiometric Titrations Using Gran Plots "

Referat fra møtet 30 august 1971 ved NILU angående forberedelse til OECD- prosjektet.

Christer Askne, Chalmers tekniska högskola, institutionen för oorganisk kemi, Gøteborg

" Utdrag ur : Rapport angående bestämning av stark syra i regn och sjøvatten samt stoft. " (Professor Brosset's metode).

10.UTDRAG AV : " Handbook of Chemistry and Physics "
(Chemical Rubber Company) 1969-1970 50 th edition

" Faradays laws : In the process of electrolytic changes equal quantities of electricity charge or discharge equivalent quantities of ions at each electrode.

One gram equivalent weight of matter is chemically altered at each electrode for 96,501 int. coulombs , or one faraday, of electricity passed through the electrolyte "

" Faraday, new determination of (1960) :

By the national Bureau of Standards which uses an electrochemical method that dissolves, rather than deposits, silver from a solution

The new value,

96,516 \pm 2 coulombs (physical scale) or

96,489 \pm 2 coulombs (chemical scale).

NBS used its mass, time, and electrical standards in measuring the faraday, and have found that its value agreed within 22 ppm with one obtained by an independent physical method using the omegatron".

11. Tabell 1: AVLEST ELEKTRODEPOTENSIAL, E, GRANS FUNKSJON Ψ .

Gran's funksjon $\Psi = 10^{-E/59.15}$, ved 25°C,
utregnet for 0 - ÷ 160 mV

E ÷ mV	Ψ	E ÷ mV	Ψ	E ÷ mV	Ψ	E ÷ mV	Ψ
1	1.04	41	4.94	81	23.43	121	111.2
2	1.08	42	5.13	82	24.35	122	115.6
3	1.14	43	5.33	83	25.32	123	120.1
4	1.17	44	5.55	84	26.32	124	124.9
5	1.21	45	5.77	85	27.38	125	129.9
6	1.26	46	6.00	86	28.46	126	135.1
7	1.31	47	6.23	87	29.59	127	140.5
8	1.37	48	6.48	88	30.77	128	146.1
9	1.42	49	6.74	89	31.99	129	151.8
10	1.48	50	7.00	90	33.26	130	157.9
11	1.54	51	7.28	91	34.57	131	164.2
12	1.60	52	7.57	92	35.95	132	170.6
13	1.66	53	7.87	93	37.38	133	177.4
14	1.73	54	8.19	94	38.86	134	184.5
15	1.79	55	8.51	95	40.41	135	191.8
16	1.89	56	8.85	96	42.02	136	199.5
17	1.94	57	9.20	97	43.68	137	207.3
18	2.02	58	9.57	98	45.41	138	215.6
19	2.10	59	9.95	99	47.22	139	224.2
20	2.18	60	10.34	100	49.09	140	233.0
21	2.27	61	10.75	101	51.04	141	242.3
22	2.36	62	11.18	102	53.07	142	251.9
23	2.45	63	11.62	103	55.17	143	261.9
24	2.55	64	12.09	104	57.36	144	272.3
25	2.65	65	12.57	105	59.65	145	282.4
26	2.75	66	13.07	106	62.01	146	294.4
27	2.86	67	13.58	107	64.48	147	306.1
28	2.98	68	14.12	108	67.04	148	318.2
29	3.09	69	14.69	109	69.69	149	330.9
30	3.22	70	15.26	110	72.46	150	344.0
31	3.34	71	15.87	111	75.34	151	357.6
32	3.48	72	16.50	112	78.32	152	371.8
33	3.61	73	17.16	113	81.43	153	386.6
34	3.76	74	17.83	114	84.67	154	401.9
35	3.91	75	18.56	115	88.04	155	417.9
36	4.06	76	19.29	116	91.53	156	434.5
37	4.22	77	20.05	117	95.16	157	451.7
38	4.39	78	20.84	118	98.95	158	469.7
39	4.57	79	21.67	119	102.9	159	488.3
40	4.75	80	22.53	120	106.9	160	507.7