

NILU  
Teknisk notat nr 5/71  
Dato: April 1971

AUTOMATISK KVANTITATIV BESTEMMELSE  
AV SO<sub>2</sub> I LUFT (THORIN-METODEN)

Odd Anda

## AUTOMATISK KVANTITATIV BESTEMMELSE AV SO<sub>2</sub> I LUFT

### (THORIN-METODEN)

#### Abstracts:

An automatic colorimetric method for the determination of low concentrations of sulphate, equivalent to 0-7.5 µg SO<sub>2</sub>/ml using the disodium salt of thorin as indicator, is described. Concentrations as low as 0.1 µg SO<sub>2</sub>/ml can be determined. The sulphur dioxide is oxydized to sulphate when absorbed in water containing 0,3% hydrogen peroxide. The method is based on precipitation of the sulphat with barium perchlorate, and the excess of barium is indicated with the thorin indicator. (A disodium salt of 4-[(o-arsenophenyl) azo]-3-hydroxy-2.7-naphtalene-disulphonic acid). The solvent for the barium perchlorate is dioxan and 10% water. The method described is applicable to a technicon Auto Analyser or an instrument based on similar principles.

#### 1 PRØVETAGNING

Luft suges gjennom et filter, eksempelvis Whatman-filter nr 1 eller et Milliporfilter, og bobles deretter gjennom en svak sur absorpsjonsløsning inneholdende 0,3% hydrogenperoksyd (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Tilstedeværende svoveldioksyd (SO<sub>2</sub>) i luften oksyderes derved umiddelbart til svovelsyre (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ca 2 ml av prøven går med til en bestemmelse.

#### 2 GENERELL OMTALE AV INSTRUMENTET

Man anvender Technicon's Auto-Analyzer eller instrumenter som arbeider etter samme prinsipp.

Instrumentet, som kan tilpasses mange ulike analyseprosedyrer er bygget opp av flere enheter. De enheter man i dette tilfelle har brukt for er:

Automatisk prøvetager.

Væskpumpe.

Blandespiraler, plastslanger, glasstilkoblinger, "puls suppressors" og "debobblers".

Colorimeter med spenningsstabiliserende enhet.

Skriver.

Kort fortalt virker instrumentet på følgende måte:

Prøver, reagens og fargeindikator pumpes samtidig gjennom slanger i definerte doser bestemt av pumpe slangenes indre diameter. Væskene føres sammen og blandes. Blandingen pumpes videre til colorimeter hvor fargeintensiteten registreres ved hjelp av en fotocelle tilkoblet en skriver.

### 3 THORIN-METODEN

Prøven tilsettes barium perklorat,  $Ba(ClO_4)_2$ . Eventuelt tilstedeværende sulfat vil falle ut som bariumsulfat,  $BaSO_4$ . Den totale doserte mengde  $Ba(ClO_4)_2$  pr prøve er konstant. Overskuddet av bariumioner etter utfellingen reagerer med fargeindikatoren som er dinatriumsaltet av thorin.

#### 3.1 Kjemikaliene

For å unngå unødige vanskeligheter er det konsekvent brukt destillert vann som også er ionebyttet. Alle kjemikaliene har p.a. kvalitet.

Ved tilbereding av absorpsjonsvæske og standardløsninger er det viktig å behandle disse væsker i utstyr av plast så langt råd er. Forsøk har klart vist at flere av de vanligste glasstyper avgir stoffer til løsningen som interfererer ved indikatorreaksjonen.

Absorbsjonsløsning: Pipettér ut 10 ml 30%ig  $H_2O_2$  (perhydrol) og fortynn til 1000 ml med vann. Juster pH til mellom 4,0 og 4,5 med perklorsyre,  $HClO_4$  (eksempelvis med 1 og 0,1 N løsninger  $HClO_4$ ).

Reagensløsning: En løsning av  $Ba(ClO_4)_2$  i en 90%ig dioksanvannløsning. Fremstilles som følger:

- a) Reservoar: 670 mg vannfri  $Ba(ClO_4)_2$  veies ut, has i en 1000 ml målekolbe og fortynnes til 1000 ml med vann. Hell dette i en 10 l plastflaske. Lag 1 liter 0,1 N eller 100 ml 1N  $HClO_4$  og hell dette i samme plastflaske. Fortynn til 10 l med vann.
- b) Reagens klar til bruk: Ta ut 250 ml i målekolbe av løsning a) og fortynn til 2500 l med dioksan.

Indikatorløsning: 100 mg dinatriumsalt av thorin innveies og fortynnes til 500 ml med vann.

Standardløsninger: Til dette anvendes enklest standard normalitesløsninger av svovelsyre,  $H_2SO_4$ .

0,1 N  $H_2SO_4$  er ekvivalent med 3200  $\mu g SO_2/ml$ . For å tilberede en løsning tilsvarende 100  $\mu g SO_2/ml$  behøves 31,25 ml 0,1 N  $H_2SO_4$ . Dette måles ut med en byrette og fortynnes til 1000 ml med vann. Denne konsentrerte standardløsning brukes videre for tilbereding av passende standardløsninger, eksempelvis 0,5-1-2-3-4-5-6-7 og 7,5  $\mu g SO_2/ml$ . Man fortynner med absorpsjonsløsning, som alene anvendes som null-standard.

Surgjøringsmiddel: Man bruker fortrinnsvis  $HClO_4$ , men også saltsyre,  $HCl$ , gjør nytten. Praktiske konsentrasjoner er 0,1 N og 1 N.

### 3.2 Kommentarer til de anvendte kjemikalier

Absorbsjonsløsning: For å hemme dekomponeringen av H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oppbevares absorbsjonsløsningen mørkt og kjølig (kjøleskap). Ved kontinuerlige prøvetagninger lages absorbsjonsløsningen ukentlig. Absorbsjonsløsningene skal ikke vise noe SO<sub>2</sub>-innhold, men de bør alltid kontrolleres i instrumentet, da interfererende forurensninger kan forekomme. Man vil da ha muligheter til korreksjoner.

Reagensløsning: Etter at Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-emballasjen er åpnet, bør saltet oppbevares i eksikator da det er noe hygroskopisk. Dioksan (dietylendioksyd), er en brennbar væske med kokepunkt 101°C og smeltepunkt +11°C. Den regnes som en stabil forbindelse, men vil som andre etere ved henstand kunne oksyderes til peroksyder. Ved inndamping vil man da ha eksplosjonsfare. Dioksan er noe giftig. Dampene irriterer øynene og nesen. Det er mulig at dette er et tilstrekkelig varsel om å trekke seg tilbake.

Dioksanen diffunderer gjennom silikonslangene og ut i rommet. Det er derfor påkrevet med ventilasjon. Ved moderat luftning er faren ved arbeidet med dioksan svært liten.

Man skal også være oppmerksom på at dioksan er eksplosiv i blandinger med luft. Her kan nevnes at nedre og øvre eksplosjonsgrense er henholdsvis 2 og 22,2%. Flåmme punkt er 12°C.

Dioksanen bør inneholde 10% vann. Dette vil gi et dioksaninnhold på 68,5% i den væske som passerer flow-cellen forutsatt at man følger doseringen vist på flowskjema, pkt 4. 70% vil imidlertid gi optimal fargerrespons (1). Når 68,5% likevel er valgt, er det fordi man da unngår problemer med utfelling av indikatorens bariumsalt i blandespiralene.

Indikatorløsning: Thorin er en azoforbindelse. Den går under flere betegnelser. De mest vanlige er:

4-[(o-arsenophenyl) azo]-3-hydroxy-2.7-naphtalenedisulphonic acid.  
(Anvendt i Chemical Abstracts etter 1966).

Firmaet Merck's betegnelse er:

1-(2'-arsonophenylazo)-2-hydroxynaphtalindisulfonsäure-(3.6).

Et fjerde navn er Thoron.

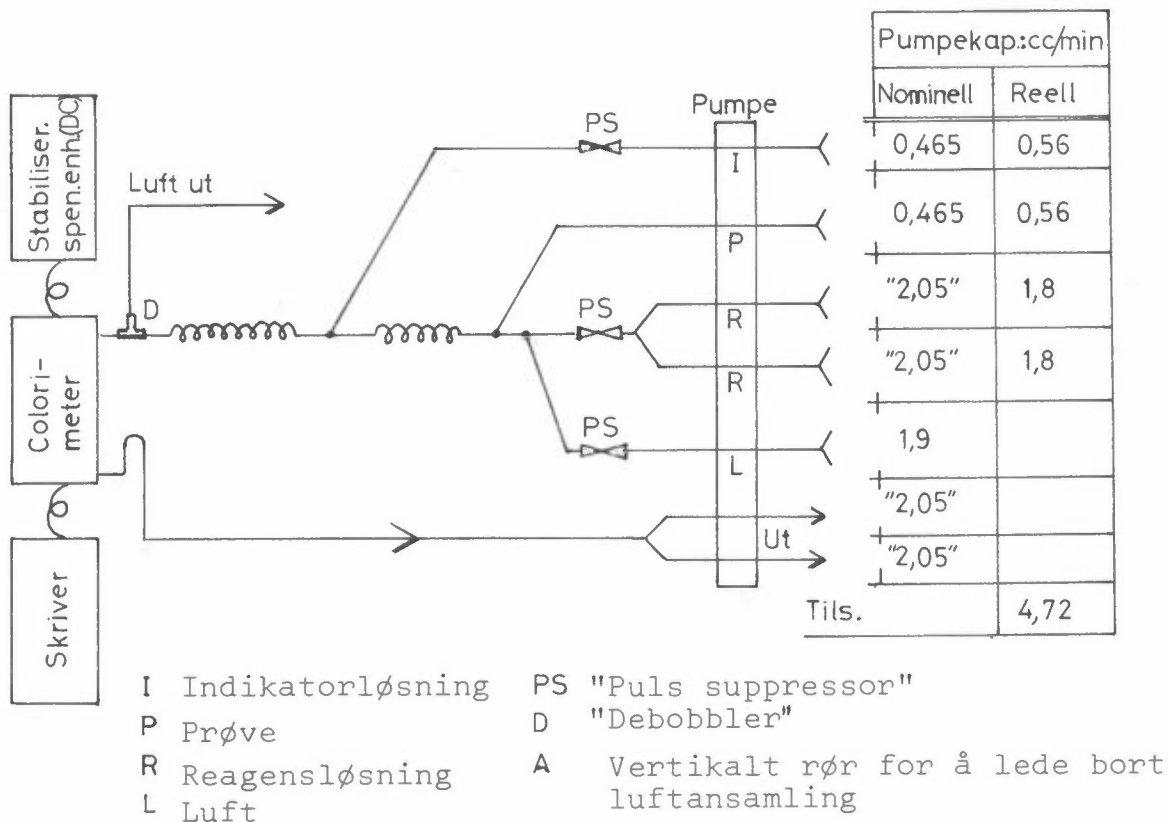
Ulike rødfarger fremkommer på natriumsaltene alt etter hvor mange hydrogenatomer som blir erstattet i molekylet. Man anvender dinatriumsaltet som er rødt til rustfritt av farge. Det gir sur reaksjon i vannløsninger.

Thorin oppgis av fabrikanten å være giftig.

Indikatorløsningen synes ikke å være særlig holdbar. Dette skyldes sannsynligvis bakteriell virksomhet. I fall man ikke bruker bakteriefritt vann bør man lage ny indikatorløsning ca 2 ganger pr uke.

4 FLOW-SKJEMA (DELVIS ETTER GÖRAN PERSSON)

Skjematisk kan man vise instrumentsammensetningen tillempet Thorin-metoden slik: (Prøvetaker ikke inntegnet):



I tabellen er oppført slangenes doseringsmengde. De nominelle tall er oppgitt av fabrikanten, og de reelle tall representerer tall fremkommet ved måling. De nominelle tall bør altså bare oppfattes som veiledende ved valg av slangedimensjoner.

Når avvikelsen er så stor for reagensslangenes vedkommende, så kommer det av at dette er en spesiell slangetype (fluorisilikon-slange) med langt større strekkbarhet enn den andre slangetype som er brukt (se forøvrig punkt 6.2).

## 5 VIRKEMÅTE OG BRUK AV INSTRUMENTENHETENE

### 5.1 Prøvetaker

Denne består av en sirkulær skive med huller rundt periferien. I hullene plasseres prøvekoppe. Skiven drives rundt av en motor. En arm stikker ned i prøvekoppen og suger opp prøver. Man må velge en sugetid som gir tilstrekkelig væskemengde for effektiv utvasking av flow-cellen og samtidig tilstrekkelig til å stabilisere signalet fra fotocelle til skriver. Mellom 1 og 2 min. vil vanligvis være passende tid.

Utvasking med 0-standard mellom hver prøve synes ikke å være nødvendig om sugetiden justeres passende.

### 5.2 Væskepumpe

Pumpingen skjer ved at tromler eller kjeder trykker og sleper over plastslangene. Spesielle kodete pumpe-slanger anvendes med ulik indre diameter. Diameteren bestemmer doseringsmengden. Når man skal stoppe pumpen under vanlig drift må man ha klart for seg om der foreligger muligheter for tilbakeslag. I så fall vil dioksanen kunne komme inn i normalslangene og disse blir da umiddelbart ødelagt. Forøvrig synes slangene å kunne brukes i flere uker. For tiden er det bare en fluorsilikon-slange som er funnet brukbar til dioksanen. Dog er heller ikke denne helt tilfredsstillende. Den føres av firmaet Technicon.

### 5.3 Flow- og blandesystemet. Debobbler

Med flow-og blandesystemet menes her det området av instrumentkomplekset fra væskene forlater pumpen til væskeblandingen når flow-cellen i colorimeteret. Under punkt 4 kan man på skissen følge væskestrømmen. Strømmen deles opp ved hjelp av luftbobler. Denne luft-segmenteringen har to viktige funksjoner. For det første effektiviseres blandingen i spiralene. For det andre bidrar den til god utvasking fra foregående prøve. Man segmenterer den væske som strømmer i størst mengde, dvs reagensløsningen. Etter tilsetting av en ny væske følger alltid en blandespiral.

Før væskestrømmen når flow-cellen i colorimeteret må luftboblene fjernes. Dette skjer i en såkalt debobbler. Dette er et T-rør som er vendt på hodet. Den rørende hvor luften unnslipper må stå vertikalt. En slange går fra denne rørende og ut i en uttaksflakse. For å være sikker på at alle luftboblene unnslipper, lar man også litt væske følge med ut. Dette reguleres ved at man pumper litt mindre væske gjennom flow-cellen enn gjennom systemet forøvrig.

For å få en så støyfri kurveutskrift som mulig er det viktig at avstanden mellom luftboblene er like stor, og at boblene er like store. For å få optimal blanding i spiralene må avstanden mellom boblene være slik at der alltid er minst to bobler pr runde i spiralen. Slinger og blandespiraler bør legges mest mulig horisontalt. Videre må man unngå skarpe kurver og kanter. Det er viktig at væsken strømmer uhemmet forbi alle skjøter.

For å dempe den pulserende virkning fra pumpen anvendes "puls suppressor" (PS). Dette er korte glassrør eller slangebiter (eksempelvis fra 2 til 6 cm lange) med meget liten indre diameter. Göran Persson anbefaler PS med indre diameter på 0.020 in. for reagens, og 0.005 in. for indikator. Erfaringen har vist at det også kan være en fordel å bruke PS på luftslangen, men derimot ikke på prøveslangen. Dette kan imidlertid avhenge en del av hvilken instrumenttype man bruker.



Standard glass-tilkoblinger anvendes der hvor væskestrømmer føres sammen. Luftinnførselen skjer best vertikalt ovenfra.

Standard teflontilkoblinger anvendes som skjøter mellom slanger.

#### 5.5. Skriveren

Skriveren bør ha måleområde mellom 5 og 15 mV. På grunn av muligheter for drift av null-linjen plasseres denne noen cm ovenfor papirets 0-linje. Det er neppe mulig å få kurven helt støyfri. Den blir småtagget.

Skriveren registrerer høyere spenninger jo høyere SO<sub>2</sub>-konsentrasjonen er.

### 6 KJØRING AV STANDARD- OG ANDRE PRØVER

Kravene til instrumentets plassering er små. Det bør dog stå støtt og beskyttet mot mekaniske vibrasjoner samt elektriske støykilder. Man starter opp ved å slå på spenningsstabilisatoren. Lyskilden i colorimeteret tennes. Man kobler til slangene og setter pumpen i gang. Som prøve anvendes destillert vann i starten. Etter ca 10 min har det hele stabilisert seg og man kobler til prøvetakeren.

Man starter opp med standardserien 0-7-0-0-0.5-1-2-3-4-5-6-7 og 7.5 µg SO<sub>2</sub>/ml; og videre 0-0 før de egentlige prøver kommer. 0-7 i starten velges for raskt å kontrollere at responsen er i orden. 0-prøven må vi kjøre to ganger for å få kurven helt ned til grunnlinjen Dette fordi konsentrasjonspranget her er så stort.

Relativt rene prøver dvs med konsentrasjoner fra 0,1 til 0,5 µg SO<sub>2</sub>/ml bør man kjøre dobbelt dersom ikke foregående prøve er meget lav. Det samme gjelder for absorpsjonsløsninger.

Lineæriteten har noen ganger vist seg å være dårlig mellom 0 og 1 µg SO<sub>2</sub>/ml. For prøver med konsentrasjoner lavere enn 1 µg vil

det derfor i noen tilfelle være hensiktsmessig for bestemmelsen å fortynne prøven med like deler standard inneholdende 4 eller 6 µg. Man får da registreringer som ligger i et mer lineært og reproduserbart område av standardkurven.

Prøver med meget lavt SO<sub>2</sub>-innhold, dvs under 0,1 µg SO<sub>2</sub>/ml må inndampes i plastbegere på vannbad ved ca 60°C. Prøvene inndampes til tørrhet og fortynnes så etter behov med vann.

Forsøk har vist at prøvenes surhetsgrad (pH) spiller meget liten rolle for målingene. Ingen merkbar effekt kan observeres mellom pH 3,5 og 6,5. For prøver med konsentrasjoner i øvre halvdel av registreringsområdet kan pH gå helt ned til 3 uten å forårsake interferens.

Hvor ofte man skal kjøre standardprøven og hvilke man skal velge er hovedsakelig avhengig av instrumentets stabilitet.

Det synes vanskelig å bli kvitt en kontinuerlig drift mot høyere absorpsjon. Etter flere timers kjøring kan man også registrere en merkbar reduksjon i respons. Det siste er kanskje det største problem med metoden for tiden. Det er nærliggende å tro at det skyldes dioksanens virkning på silikonslangen. Forsøk har imidlertid vist at så ikke er tilfelle. Så lenge dette problem ikke er løst anbefales å kjøre en kort standardserie for hver tyvende prøve, eksempelvis serien 4-7-0-0. Da har man muligheter til korreksjoner. Man avslutter med en hel standardserie.

Normalt vil reproduserbarheten være under ±0,1 µg SO<sub>2</sub>/ml.

Når det gjelder interfererende stoffer synes Ca<sup>2+</sup> og PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> å være mest alvorlige. Na<sup>+</sup> og NH<sub>4</sub><sup>+</sup>interfererer ikke merkbart i konsentrasjonsområder nær SO<sub>2</sub> konsentrasjonen. En meget svak effekt er dog observert i tilfelle K<sup>+</sup>. Få interferensforsøk er utført ennå.

9 SLUTTKOMMENTARER

Thorin-metoden er en relativt ny metode. Ved NILU har man anvendt metoden ca  $\frac{1}{2}$  år til automatisk sulfabestemmelse, og erfaringene må sies å være gode, selv om flere forhold bør undersøkes nærmere.

LITTERATUR:

- (1) Göran A Persson: Automatic Colorimetric Determination of low concentrations of sulphate for measuring sulphurdioxide in ambient air (Tidsskrift: Air and Water Pollution int. J. Pergamon Press 1966, Vol. 10, Page 845).