

NILU  
Teknisk notat nr 9/71  
Dato: Mars 1971

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

0 Anda

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
Postboks 15, 2007 KJELLER  
NORGE

INNHALDSFORTEGNELSE

|  | Side |
|--|------|
| 1 <u>PRØVENE</u> .....   | 2    |
| 2 <u>INSTRUMENTET (Generell omtale)</u> .....                    | 2    |
| 3 <u>THORIN-METODEN</u> .....                                    | 3    |
| 3.1 <u>Emballasjevalg</u> .....                                  | 3    |
| 3.2 <u>Kjemikaliene (Løsningene)</u> .....                       | 4    |
| 3.3 <u>Kommentarer til de anvendte kjemikalier</u> .....         | 6    |
| 4 <u>FLOW-SKJEMA</u> .....                                       | 14   |
| 5 <u>BEREGNING AV MAKSIMAL SO<sub>2</sub>-REGISTRERING</u> ..... | 15   |
| 6 <u>VIRKEMÅTE OG BRUK AV INSTRUMENTENHETENE</u> .....           | 15   |
| 6.1 <u>Prøvetaker (Liquid Sampler)</u> .....                     | 15   |
| 6.2 <u>Væskepumpe (12-channel pump) - Pumpeslanger</u> ..        | 17   |
| 6.3 <u>Flow- og blandesystemet, "Debobbler"</u> .....            | 19   |
| 6.4 <u>Colorimeter</u> .....                                     | 25   |
| 6.5 <u>Innstilling av skriver</u> .....                          | 26   |
| 7 <u>KJØRING AV STANDARD- OG ANDRE PRØVER</u> .....              | 27   |
| 8 <u>KONSENTRASJONSAVLESNINGER</u> .....                         | 29   |
| 9 <u>TYDNING AV KURVENE. DIAGNOSTISERING</u> .....               | 30   |
| 10 <u>SLUTTBEMERKNINGER</u> .....                                | 33   |
| <u>LITTERATUR</u> .....  | 35   |

1 PRØVENE

Luftprøvene tas ved at luft suges gjennom et papirfilter eksempelvis Whatman-filter nr 1 (eventuelt et Milliporfilter), og bobles gjennom en svakt sur absorpsjonsløsning inneholdene 0.3% hydrogenperoksyd,  $H_2O_2$ . Svoveldioksyd ( $SO_2$ ) oksyderes umiddelbart og man får en fortynnet svovelsyreløsning,  $H_2SO_4$ . Filteret anvendes for å holde tilbake eventuelle partikler og dråper. Således regner man med at all svovelsyre vil bli holdt tilbake i filteret. Filteret kan siden gjøres til gjenstand for supplerende analyser. Man må imidlertid være oppmerksom på at de ubrukte Whatman-filtrene inneholder stoffer som interfererer, ved Thorin-metoden.

2 INSTRUMENTET (Generell omtale)

Det anvendte instrument er produsert av Cenco, Nederland. I prinsippet er det en nær kopi av et instrument først produsert av Technicon, USA, og lansert under betegnelsen "Auto Analyzer". I dag produseres imidlertid liknende instrumenter av flere fabrikanter. Instrumentet kan inndeles i følgende enheter:

- Automatisk prøvetaker (Liquid Sampler)
- Væskepumpe (12-channel pump)
- Blandespiraler, plastslanger, glasstilkoblinger, "puls suppressors" og debobbler
- Colorimeter
- Spenningsstabiliserende enhet til colorimeter
- Skriver

Man kan videre få diverse tilleggsenheter etter behov. For fullstendighetens skyld skal her nevnes:

- Forsinkelsesenhet i tilfelle en reaksjon krever tid
- Termostatregulert bad om man ønsker reaksjon ved bestemte temperaturer

(De ovennevnte enheter er gjerne koblet sammen)

- En dialysator kan videre brukes om man behøver filtrering eller fortynning før måling i colorimeter.

Intet av dette tilleggsutstyr er nødvendig til den metode som omtales her (Thorin-metoden).

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 colorimeteret og fargeintensiteten registreres av en fotocelle. En skriver registrerer til slutt spenningen fra fotocellen.

### 3 THORIN-METODEN

Prøven tilsettes bariumperklorat,  $Ba(ClO_4)_2$ . Eventuelt tilstedeværende sulfat vil falle ut som bariumsulfat,  $BaSO_4$ . Den totale mengde  $Ba(ClO_4)_2$  er på forhånd kjent. Overskuddet av bariumioner etter utfellingen reagerer med fargeindikatoren som er dinatriumsaltet av thorin. Fargen blir lysere dess mindre overskuddet av bariumioner er, dvs jo mer sulfat prøven inneholder.

Ved å "kjøre" en sulfatfri prøve vil man altså få maksimal absorpsjon, dvs minimal spenning til skriveren, og en får derved avtegnet 0-linjen eller grunnlinjen.

#### 3.1 Emballasjevalg

Forsøk har vist at kationer fra glass interfererer ved Thorin-metoden. Ved oppbevaring av prøver på glass kan man således introdusere tildels store feil på grunn av for høy lysabsorpsjon i colorimeteret. Ulike glasstyper gir ikke samme feil. Forbehandlingen av glasset spiller også en stor rolle. Mest uheldig er det å vaske glass vekselvis med sur og alkalisk løsning. Interferensen er mer markert jo høyere sulfatinnholdet er. Ut fra dette synes det helt nødvendig å oppbevare alle prøver samt standardprøver på plastflasker, eksempelvis polyetylenflasker. Også under tilberedelsen av standardprøvene bør man ta hensyn til dette.

Hvorvidt man også bør oppbevare reagens- og indikatorløsninger på plast er ikke undersøkt enda. Det er imidlertid grunn til å tro at plastanvendelsen her ikke er så påkrevd.

### 3.2 Kjemikaliene (Løsningene)

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

Absorpsjonsløsning: 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 1 N-løsning  $HClO_4$ ).

Reagensløsning: En løsning av bariumperklorat,  $Ba(ClO_4)_2$  i en 90%ig dioksanvannløsning fremstilles som følger:

- a) Reservoar av  $Ba(ClO_4)_2$ -løsning: 670 mg vannfri  $Ba(ClO_4)_2$  veies ut og has i en 1000 ml målekolbe. Man fortynner til 1000 ml med vann. Hell dette i en 10 liters plastflaske. Tilbered 100 ml 1 N  $HClO_4$ , fortynn til 1000 ml og ha dette i samme plastflaske. Fortynn til 10 liter med vann. Denne løsning er nå 0,01 N med hensyn på  $HClO_4$ .
- b) Reagens-klar til bruk: Ta ut 250 ml i målekolbe av løsning a), og fortynn det hele til 2500 ml med dioksan. Det gir i underkant av 0,00002 M  $Ba(ClO_4)_2$ , og 0,001 M  $HClO_4$ .

Indikatorløsning: 100 mg av thoriens dinatrumsalt innveies og fortynnes til 500 ml med vann.

Standardløsninger: Til dette anvendes tørkede sulfater som etter innveiling løses i vann og kationebyttes. Ionebytting er nødvendig på grunn av interferens. Mest brukt er kaliumsulfat,  $K_2SO_4$ . Ellers kan man også meget vel bruke svovelsyre,  $H_2SO_4$ . Her skal vi ta for oss standarder med  $K_2SO_4$  og  $H_2SO_4$ .

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

Vei inn i overkant av 3 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Saltet tørkes støvbeskyttet i ovn ved ca 105°C i ca 1 time. Etter nedkjøling ca ½ time i eksikator er saltet klar til innveing.

Løsning 1: (tilsvarer 1000 µg SO<sub>2</sub>/ml)

Vei inn 2.7200 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> og fortynn til 1000 ml med vann. Bruk plastkolbe.

Løsning 2: (tilsvarer 100 µg SO<sub>2</sub>/ml)

En sterk sur kationbytterkolonne (eks Dowex 50W), ca 10 cm høy og 1 cm i diameter settes opp. Skyll godt med vann og hold den fuktig. En 1000 ml målekolbe settes under kolonnen. Fyll (nøyaktig) ut en 100 ml målekolbe med løsning 1, og la denne renne gjennom ionebytteren og ned i målekolben (1000 ml). Fyll så kolonnevolumet med vann 10 ganger og la skyllevannet hver gang renne ned i kolben. Fyll deretter kolben med vann til 1000 ml. Bruk plastkolbe.

Fyll opp en 50 ml byrette (eventuelt en mindre for de laveste konsentrasjoner) og doser til passende standarder, f eks 0.5-1-2-3-4-5-6-7 og 7.5 µg SO<sub>2</sub>/ml. Man fortynner med absorpsjonsløsning. Da 4 og 7-standardene brukes som referanser for standardkurven lages ekstra mye av disse.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

Under tilberedelsene brukes plast- og ikke glassutstyr i den grad dette er mulig. 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> er ekvivalent med 3200 µg SO<sub>2</sub>/ml,  $(\frac{49.04 \cdot 64.1 \cdot 10^6}{98.1 \cdot 10 \cdot 1000})$ .

For å lage løsning 2 behøver en altså 31.25 ml 0.1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pr liter løsning.  $(\frac{1000 \cdot 100}{3200})$ . Dette måles ut med en 50 ml byrette, og fortynnes til 1000 ml med vann i en målekolbe. Fortsetter så som nevnt ovenfor.

Som "null-standard" brukes absorpsjonsløsningen, som er laget i stor mengde.

Surgjøringsmiddel: Man bruker fortrinnsvis  $\text{HClO}_4$ , men også saltsyre,  $\text{HCl}$ , gjør nytten. Praktiske konsentrasjoner er 0.1 og 1 N.

### 3.3 Kommentarer til de anvendte kjemikalier

Vannet ionebyttes før destillasjon. Ionebyttingen synes nødvendig da det destillerte vannet noen ganger har vist seg å være utilfredsstillende. Man bruker en kombinert kationbytter, eksempelvis type Ilco-way.

Hydrogenperoksyd,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , er en klar væske som i handelen føres i ulike fortynninger. Den er et kraftig oksydasjonsmiddel som i konsentrasjoner over 50% eksempelvis vil kunne antenne tekstiler og papir ved kontakt.  $\text{H}_2\text{O}_2$  vil stadig dekomponeres, hastigheten er bestemt av temperatur, konsentrasjon og tilstedeværende katalysatorer. Spesielt sterk katalytisk effekt har metallsalter. På laboratoriet anvendes gjerne perhydrol som er en 30%ig løsning. Skulle man få perhydrol på huden, bør den straks skylles med vann, i motsatt fall vil hvite flekker oppstå på huden. Disse forsvinner vanligvis raskt, men i uheldige tilfeller kan sår oppstå. Slike sår behandles som brannsåre.

$\text{H}_2\text{O}_2$  oppbevares på godt rengjorte flasker og helst i kjøleskap. Brukes glassflasker, bør ikke korken sitte fastere enn at den slipper taket før flasken eksploderer ved eventuelt overtrykk. Man bør unngå at perhydrol kommer i kontakt med "uvedkommende" stoffer. Sterkt fortynnede  $\text{H}_2\text{O}_2$ -løsninger ansees som harmløse til laboratoriebruk.

Perklorsyre,  $\text{HClO}_4$ , er en meget sterkt syre og er, spesielt i varm tilstand, et kraftig oksydasjonsmiddel. Den konsentrerte handelsvaren er ca 70%. 72%ig  $\text{HClO}_4$  er en konstantkokende væske med kokepunkt  $203^\circ\text{C}$ . (Tilsvarende  $\text{HClO}_4 \cdot 2 \text{aq}$ ).  $\text{HClO}_4$  er fullstendig stabil under 85%. I kald tilstand og i fortynninger taper syren mye av sin oksyderende virkning. Den 72%ige syren må behandles med varsomhet, da den i blandinger med andre stoffer kan eksplodere. Spesielt farlig er kontakt med

reduksjonsmidler og mange organiske stoffer som f eks alkohol. Tre vil kunne antennes i kontakt med varm  $\text{HClO}_4$ .

$\text{HClO}_4$  kan ekstrahere vann fra organiske stoffer. Man kan således få karbon i væsken og den vil mørkne. En slik kontaminert væske kan lett eksplodere ved oppvarming, endog i kald tilstand kan eksplosjon inntreffe. Missfarget  $\text{HClO}_4$  bør derfor kastes eller fortynnes sterkt.

Syren bør oppbevares kalt. Under arbeid med den bør beskyttelsesbriller brukes. Arbeidet må foregå i avtrekksskap hvor brennbare stoffer ikke bør finnes blottlagt.

På samme måte som  $\text{H}_2\text{O}_2$  er også  $\text{HClO}_4$  temmelig ufarlig i sterkt fortynnede løsninger.

Absorbsjonsløsning: 100 ml av en 0.3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ -løsning vil teoretisk kunne oksydere ca 565 mg  $\text{SO}_2$  til  $\text{SO}_3$ . Det er en mengde som langt overskrider aktuelle prøver i forbindelse med luftforurensninger. Nå vil  $\text{H}_2\text{O}_2$  dekomponere etterhvert. Det anbefales derfor å oppbevare absorbsjonsløsningen kjølig, og ikke la den bli stående lenger enn en uke. Man må videre bruke plastflaske, og unngå unødig eksponering i sollys, hvilket beforder dekomponeringen.

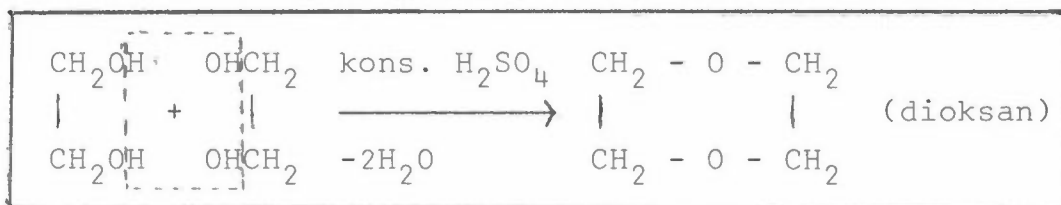
Ved å ta slike forholdsregler er det sannsynlig at absorbsjonsløsningen vil være brukbar etter atskillig lengre oppbevaringstid enn en uke. En oppbevaringstid på 1 uke må således kunne sies å være meget betryggende.

I absorbsjonsløsningene vil man vanligvis ikke registrere noe sulfat. Den vil altså være identisk med null-standarden. Den må imidlertid alltid "kjøres" i instrumentet, da den enkelte ganger kan avvike fra denne.

Reagensløsning:  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  er lettløselig i vann (nesten 200 g løser seg i 100 g vann ved  $25^\circ\text{C}$ ), og meget tungt løselig i dioksan. Molekylvekt: 336.24. Etter at  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ -emballasjen er åpnet, bør saltet oppbevares i eksikator, da det er noe hygroskopisk.  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  finnes også som  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{ aq}$ , hvor vannet begynner å dampe bort ved  $400^\circ\text{C}$ .



1.4-dioksan,  $C_4H_8O_2$  kan betraktes som et anhydrid av glykol, slik:



Dioksan eller dietylendioksyd som den også kalles, er en væske med kokepunkt  $101^\circ\text{C}$  og smeltepunkt  $+11^\circ\text{C}$ . Den er blandbar med vann, og regnes som en meget stabil forbindelse. Som andre etere vil den imidlertid ved henstand og under tilgang på luft og lys oksyderes langsomt under dannelse av peroksyder. Inndamping av dioksan kan således være forbundet med stor eksplosjonsfare dersom peroksyder er tilstede. Man kan påvise slike peroksyder ved tilsetning av kaliumjodid-løsning eller kaliumkromatløsning til en prøve som surgjøres med  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Eventuell peroksyd fremkommer som henholdsvis gul- eller blåfarging. Tilsats av ferrosalter hemmer dannelsen av peroksyder. Her skal kort nevnes noen av dioksanens typiske reaksjoner. Den gir addisjonsforbindelser med halogenene brom og jod, samt  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Den vil videre under gitte betingelser reagere med  $\text{KMnO}_4$  og danne oksalsyre og  $\text{CO}_2$ . Dioksan og konsentrert jodhydrogensusyre ved  $140^\circ\text{C}$  gir jod, etylenjodid og eddiksyre. Ved opphetning med bromhydrogensusyre spaltes dioksan under dannelse av etylenbromid. Ved destillasjon med noe konsentrert  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eller  $\text{ZnCl}_2$  fås acetaldehyd.

Dioksan er et kraftig løsningsmiddel. Dette setter meget strenge krav til "Auto Analyzerens" plastslanger. De dioksan-førende slanger må således være av en spesiell type plast. En fluor-siliconplast er funnet å være brukbar. (Se avsnitt 6.2).

Dioksan må betraktes som giftig, selv om de yrkeshygieniske grenseverdier ikke synes så avskrekkende. Grenseverdiene er satt til 100 ppm eller  $360 \text{ mg/m}^3$  luft, dvs atskillig mindre giftig enn f eks ammoniakk som har de respektive verdier 50 og 35. Effekten er dog ulik. Dioksan-damper irriterer øynene og nesen. Det er mulig at dette er et tilstrekkelig varsel om å trekke seg tilbake. Større mengder virker narkotisk.

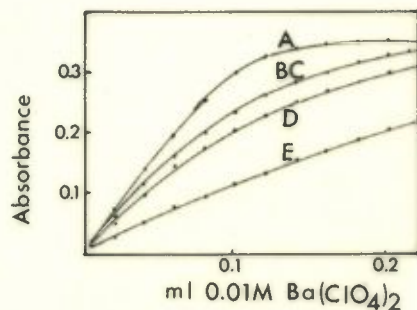
Ved akutt eksponering er symptomene øyne- og neseirritasjon. Disse symptomer kan så avta, og hodeverk, døsighet og kvalme kan overta.

For kronisk eksponering er symptomene appetittmangel, kvalme, smerte og ømhet i underlivet og rygg. De organer som angripes er fortrinnsvis lever, nyrer, lunger og også hjernen. Dioksan absorberes i en viss grad gjennom huden. Selv om ovennevnte symptomer bare opptrer ved relativt høye konsentrasjoner, bør man unngå dioksandamp i arbeidsrommet i den grad det er praktisk mulig. Hvis man ikke har luftavsug direkte på instrumentet, bør man i alle fall plassere instrumentet i et rom for seg, hvor man da ikke oppholder seg mer enn strengt tatt nødvendig, og hvor man lufter ut av og til. Den største dampkilden er de dioksanførende slanger, hvor dioksanen diffunderer gjennom slangeveggen og ut i rommet.

I denne forbindelse skal nevnes at dioksanens passasje gjennom silikonslangeveggen er utrolig rask. Undersøkelser har vist at i pumpe slangene alene unnslipper i overkant av 2 g pr time. Dette vil si at vi taper nesten 0,5% dioksan før den har passert pumpen. Siden vil tapet bli minimalt da den hovedsakelig ledes gjennom glassrør. For å redusere diffusjonen mest mulig bør man bruke glass også etter at colorimeteret er passert. Man kan regne med en unslippeshastighet på 1 til 1,5 g dioksan pr meter slange pr time.

Dioksan er meget brennbar. Flammepunktet (flash point) er imidlertid såpass høyt som 12°C. Tilsvarende verdier for eksempelvis etanol og eter er henholdsvis 13°C og +45°C. (Flammepunkt for en væske er den temperatur ved hvilken væsken gir fra seg damper tilstrekkelig til å nå nedre eksplosjonsgrense). Faren for å oppnå ca 2% i luften hvilket er nedre "eksplosjonsgrense" er derfor liten i vårt tilfelle. Øvre grense er forøvrig 22,2%. Like i nærheten av dioksan vil man naturligvis kunne nå flammepunktet dersom temperaturen i rommet er 12°C eller mer. Videre skal man være oppmerksom på at dampene er adskillig tyngre enn luft, og vil sige nedover mot gulvet. Dette kan gi opphav til eksplosive lokale lommer.

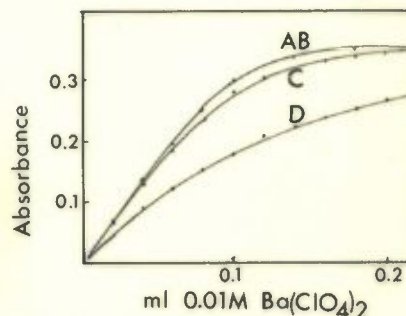
Selv om flere løsningsmidler kan anvendes til Thorin-metoden, synes dioksan å være det beste, både med hensyn til farge- metningsvariasjonen som funksjon av de aktuelle konsen- trasjoner og med hensyn på utvaskingstid. Figur 3.3.1 gir et godt bilde av lysabsorpsjonen som funksjon av ulike løsnings- midler. For å utnytte dioksanen optimalt bør den inneholde 30% vann, se figur 3.3.2.



Figur 3.3.1

Effekten av ulike organiske løsnings- midler på fargen som dannes når bariumioner tilsettes en 50 ml løsning inneholdende 1 mg thorinindikator (80% organisk løsnings- middel).

A. Dioksan B. Isopropanol  
C. Etanol D. Aceton og  
E. Metanol



Figur 3.3.2

Effekten av forskjellig prosentinnhold av dioksan på fargen som dannes når bariumioner tilsettes en 50 ml løsning inneholdende 1 mg thorinindikator.

A. 90% B. 80% C. 70% og  
D. 60%

Beregning av vanninnholdet i reagensløsningen:

Gjennom instrumentet pumpes pr minutt:

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| Vann fra indikatorløsning | 0.56 ml |
| " " prøven                | 0.56 ml |
| <hr/>                     |         |
| Tilsammen                 | 1.12 ml |
| <hr/>                     |         |

Dioksan + vann utgjør tilsammen 3.6 ml. Totalt væskevolum gjennom instrumentet blir 4.72 ml. Når x er ml vann i dioksanløsningen, fåes:

$$\frac{1.12 + x}{4.72} = \frac{30}{100}, \quad x = \frac{30 \cdot 4.72}{100} - 1.12 = 0.3$$

For 2,5 liter reagensløsning får vi da:

$$\frac{0.3 \cdot 2500}{3.6} = 208 \text{ ml vann.}$$

Her skal bemerkes at G Persson som har foreslått 70% dioksan, selv synes å bruke ca 75% ifølge beskrivelsen. Han anvender også høyere pH i reagensløsningen på grunn av bruken av kvikksølv ved "displacement bottles". Under disse betingelser vil en nokså raskt få utfelling av indikator umiddelbart etter dennes innløp. Selv med 70% har det vist seg vanskelig å unngå utfelling. En har derfor funnet det nødvendig å øke vanninnholdet fra det "optimale" 208 ml til 250 ml pr 2,5 liter reagens. Dette svarer til ca 68,5% dioksan i flowcellen.

Indikatorløsning: Som fargeindikator er brukt en azoforbindelse som i litteraturen kan finnes under ulike betegnelser. Den vanligste betegnelsen er imidlertid dinatriumsaltet av thorin. Thorin er en syre som kan gå under følgende navn:

2-[(2-hydroxy-3.6-disulpho-1-naphtyl) azo] benzenearsonic acid.

Nevnte betegnelse er anvendt i Chemical Abstracts før 1967. Fra og med 1967 er navnet forandre til:

4-[(o-arsenophenyl) azo]-3-hydroxy-2.7-naphtalenedisulphonic acid.

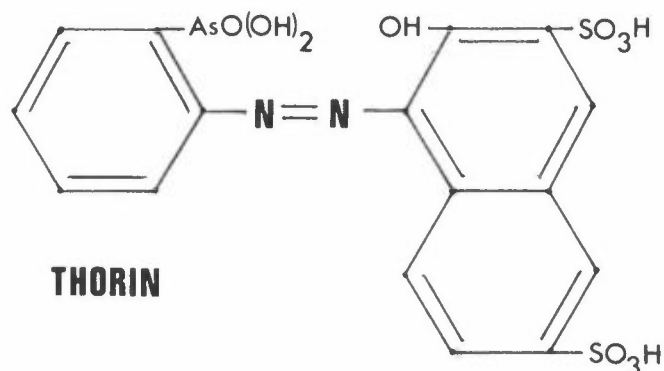
Fabrikanten Merck's betegnelse er:

1-(2'-Arsonophenylazo)-2-hydroxynaphthalindisulfonsäure-(3.6)

Andre betegnelser er:

1-(o-arsenophenylazo)-2-naphthol-3.6-disulphonic acid.

thoron  
thoronol  
naftharson  
apans



Thorin er en azoforbindelse. (En azoforbindelse karakteriseres ved konstitusjonen  $R \cdot N = N \cdot R$ , og ved kraftig reduksjon spaltes molekylet mellom N-atomene).

Thorin kan fås som mono-, di-, tri-, tetra- eller pentanatrium-salt, eller som blandinger av disse. Det er krystallisasjonsbetingelsene som avgjør hvilke salt man får. Fargen på saltet er avhengig av hvor mange hydrogenatomer som er erstattet med natrium. Den varierer fra orange for monosaltet til rødt for trisaltet og rustrødt for pentasaltet. Alle natriumsaltene kan tørkes i ovn uten fare for dekomponering. Thorin er stabil i sure løsninger, men dekomponerer langsomt i basiske løsninger. Dinatriumsaltet har sur reaksjon i vanndig løsning.

Det er lite trolig at thorinens toksikologiske effekter er særlig godt kjent. Fabrikken har merket emballasjen med "gift". Man gjør nok klokt i å betrakte thorinen som meget giftig, og således også forsøkte å unngå hudkontakt med stoffet.

Det finnes en rekke azoforbindelser med samme molekylskelett som Thorin, og som er utmerkede fargeindikatorer for sulfation. Her skal bare nevnes Eriochromrødt som fås ved å erstatte  $\text{AsO}(\text{OH})_2$ -gruppen med gruppen  $\text{COOH}$ .

En noe annen type azoforbindelse er dimetylsulfoazo III som i litteraturen er fremholdt som en utmerket  $\text{SO}_4$ -indikator.

Det har fra enkelte hold vært hevdet at indikatorløsningen med dinatrium Thorin nedbrytes av bakterier og således ofte må fornyes. Enkle forsøk har vist at instrumentets respons kan reduseres med ca 30% ved å bruke indikatorløsning som har vært oppbevart på mørk glassflaske i 2 måneder. Mer omfattende undersøkelser vil bli gjort senere.

Men allerede nå kan man si at indikatoren synes å holde seg best i mørk glassflaske med så lite tilgang på luft og lys som mulig. Oppbevaring på plastflaske synes å være meget uheldig. Dette kan tyde på bakteriell virksomhet. Det er sannsynlig at man ikke bør bruke indikatorløsning som er eldre enn 2-3 dager.

Det hender at indikatoren faller ut på glassveggene like etter blandingen med reagens og prøve. Det er sannsynligvis et tungt løselig Ba-salt det dreier seg om. Følgelig vil dette lettest kunne inntreffe når man har størst bariumoverskudd, dvs ved kjøring av 0-standard. Man kan da øke forholdet vann : dioksan ved å justere reagensløsningen. Også en reduksjon i pH vil øke løseligheten av Thorin-saltet. Det hjelper naturligvis ikke å redusere konsentrasjonen av indikatorsalt, da det er saltets Ba-forbindelse som faller ut, og den forblir den samme så lenge Thorin-konsentrasjonen er på det nødvendige nivå for analysen. Eventuell felning fjernes lett ved å lede f eks 0.1 N HCl eller  $\text{HClO}_4$  gjennom rørene og forvarme væskestrømmen med en fyrstikk 5-6 cm foran utfelningsstedet. (Vær oppmerksom på dioksandampens brennbarhet).

Hvis man lager reagens- og indikatorløsninger slik som nevnt under punkt 3.2 vil neppe utfelling skje.

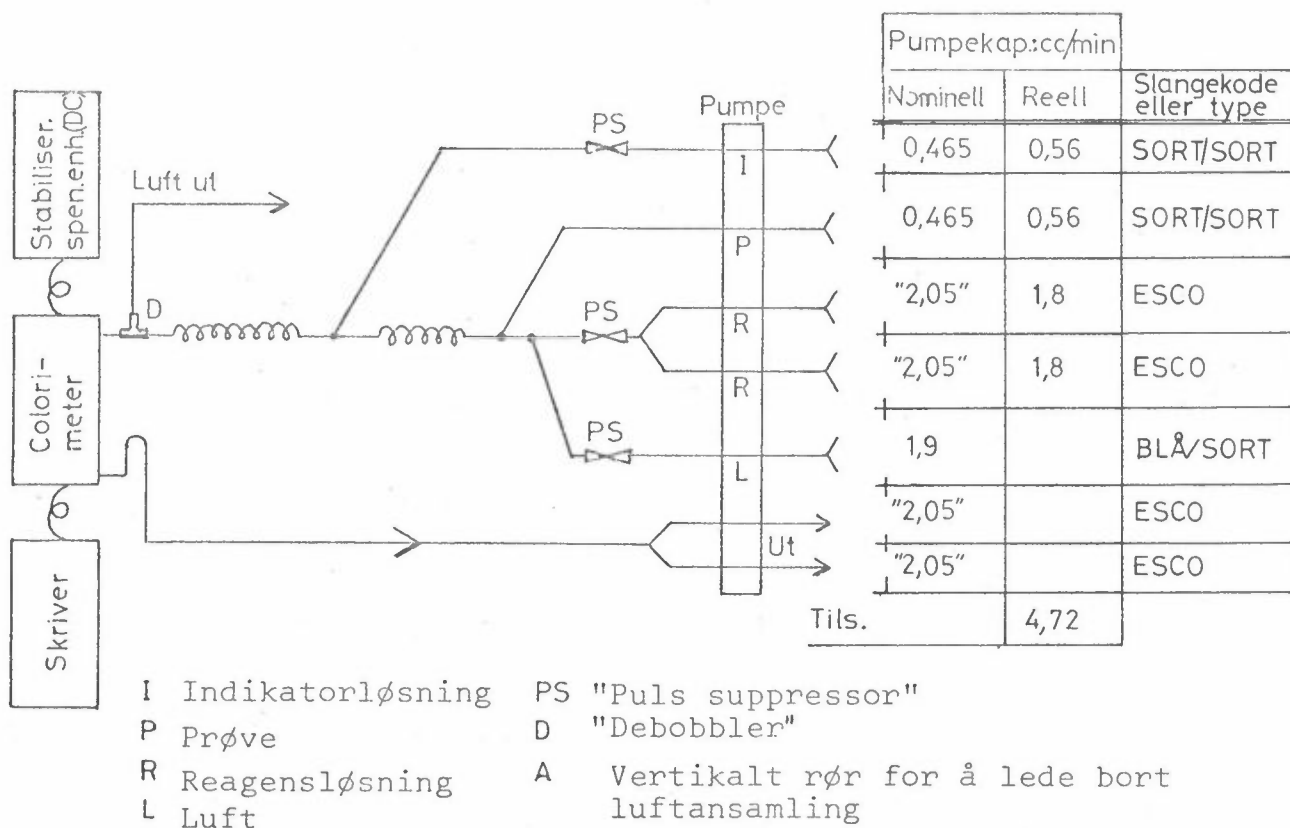
Forskyves imidlertid forholdet dioksan : vann slik at man får 70% dioksan istedenfor det normale, nemlig 68,5% ved passasje i flowcellen, så vil utfelling kunne skje. Forsøk har vist at pH på væsken som passerer flowcellen bør ligge på 3 eller litt i underkant. Dette oppnår man nettopp ved reagensoppskriften nevnt i punkt 3.2. Å tilsette indikatoren syre, er helt unødvendig. Den har likevel sur reaksjon (ca pH 4.1).

Det kan forøvrig nevnes at hvis pH på væsken som befinner seg i flowcellen er noe høyere enn 3, eksempelvis 3,8 som ble anvendt under forsøket, vil riktignok fargerresponsen øke, men reproducerbarhet og stabilitet nedsettes ganske mye. Omvendt vil en for sterk senkning av pH føre til reduksjon av følsomheten (responsen).

4

FLOW-SKJEMA

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



Figur 4.1

Det er brukt andre slangedimensjoner enn dem G Persson har benyttet. Dette skyldes at alle slangene måtte dimensjoneres etter de tilgjengelige ESCO-slanger (fluorsilikonslanger). Doseringsforholdene er dog omtrent de samme som Persson har brukt. Nominell og reell pumpekapasitet er ført opp i ovenstående tabell. De reelle (målte) verdier danner naturligvis grunnlaget for alle beregninger. Se ellers avsnitt 6.2.

## 5 BEREGNING AV MAKSIMAL SO<sub>2</sub>-REGISTRERING

Prøvetilførselen er på 0.56 ml/minutt. Reagenstilførsel er 3.6 ml/minutt. 1000 ml reagens holder 6.7 mg, dvs 6.7 µg Ba(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> pr ml. Prøven reagerer etter



Den mengde SO<sub>2</sub> (M = 64.06) som kan bestemmes blir:

$$\frac{x}{64.06} = \frac{6.7 \cdot 3.6}{336,24} \quad x = \frac{6.7 \cdot 64.06 \cdot 3.6}{336,24} = 4.6 \text{ µg SO}_2 \text{ pr } 0.56 \text{ ml prøve.}$$

Man skal altså kunne registrere  $4.6 : 0.56 = \underline{8.2 \text{ µg SO}_2 \text{ pr ml prøve}}$

Dette stemmer også med det faktiske forhold. Det er dog ikke tilrådelig å sette den praktiske grense høyere enn 7.5 µg. Synes prøven å ligge høyere bør den fortynnes.

## 6 VIRKEMÅTE OG BRUK AV INSTRUMENTENHETENE

### 6.1 Prøvetaker (Liquid Sampler)

Denne består av en sirkulær skive med 40 huller rundt periferien. I hullene plasseres prøvekopper. Disse tar ca 2 ml prøve. Skiven drives rundt av en motor. En arm stikker ned i prøvekoppen og suger opp prøve. "Sugetiden" som naturligvis er proporsjonal med den prøvemengde man analyserer på, er avhengig av den motor man anvender. Prøvetakeren kan også styres eksternt ved hjelp av en "timer", hvor man da har mulighet til å varierer "sugetid" etter ønske. Dette er imidlertid ikke nødvendig i dette tilfelle. Man må velge en "sugetid" som gir tilstrekkelig væskemengde for



effektiv utvasking av flowcellen og samtidig tilstrekkelig til å stabilisere signalet fra fotocelle til skriver. Det optimale synes å være en "sugetid" på  $1\frac{1}{2}$  minutt pr prøve og at man kjører en parallell prøve. For å spare tid er imidlertid 2 minutter valgt og ingen parallellkjøring. Er konsentrasjonsspranget så mye som ca 3  $\mu\text{g/ml}$  mellom prøvene må man av og til likevel kjøre ny prøve for å oppnå en stabil kurve. Ved lave konsentrasjoner (0.5  $\mu\text{g}$ ) bør man alltid kjøre parallellprøver dersom ikke foregående prøve lå i nærheten av samme konsentrasjonsnivå. Over prøveskiven plasseres en perspeksplate for å beskytte prøvene mot støv.

Med prøvetakeren følger en "indikatorpil" som monteres i sentrum av skiven. Pilens funksjon er å stoppe prøvetakingen ved en på forhånd innstilt prøvekop. Indikatorpilen anvendes vanligvis ikke, da den vanskeliggjør monteringen av perspeksplaten. Man må da være oppmerksom på at motoren ikke alltid greier å skyve prøveplaten fullstendig frem på grunn av for liten friksjon. Dette betyr at man må etterjustere dens stilling 1-2 ganger pr runde. Hvis man ikke gjør dette kan det resultere i at plastslangen fra sugearmen ikke treffer prøvekoppen. Slangen i prøvearmen bør være meget tynn (kapillar). Til slutt skal nevnes at det kan hende at prøvearmen ikke utløses i det hele tatt. Prøvearmen blir da stående og suge på samme sted hele tiden. Det skyldes at en hake som sitter i periferien av en liten roterende skive (sugetiden representerer en omdreining av denne skive), ikke greier å utløse et relé som styrer prøvearmen. Dette lar seg lett ordne ved demontering av prøvetakeren.

Utvasking med 0-standard mellom hver prøve synes ikke å være nødvendig.

6.2 Væskepumpen (12-channel pump) - Pumpeslanger

Pumpingen foregår ved at tromler trykker og sleper over plast-slanger. Det er mulig å pumpe i 12 slanger samtidig. Spesielle pumpeslanger anvendes av ulik indre diameter. Alle har samme veggtykkelse (1.6 mm). Det er altså den indre diameter som bestemmer pumpehastigheten. Man kan få slanger som leverer fra 0.03 til 4.0 ml væske pr minutt. Pumpens reproducerbarhet oppgis av fabrikanten å være ±0.5%. Slangenes eventuelle varians kommer så i tillegg. Alt etter slangenes indre diameter har de bestemte fargekoder. Fargekodene (se nedenfor) representerer en fortykkelse (ring) i begge endene av slangen, og bidrar samtidig til festingen og stramningen over tromlene.

ACCESSORIES FOR 12-CHANNEL PUMP

Inserts are available in pre-cut lengths with color coded lock-in sleeves to insert instantly in the 12-Channel Pump. The color coding indicates the internal diameter of each tube and therefore the pump speed obtainable on that specific channel. Sleeve tubing is used in small lengths to slip over the ends of tubing to be connected. If properly matched, no glue or kit is needed. Connectors are: Teflon<sup>R</sup> inserts to connect tubing with similar or dissimilar I.D. and glass manifolds in many shapes to combine or split liquid streams. Pump inserts of all types with color coded fastening cuffs, \$ 1.00 each, to be ordered by color coding and number are:

| PUMP INSERTS |                 |           |           |                    |                              |
|--------------|-----------------|-----------|-----------|--------------------|------------------------------|
| Cat. No.     | Color coding    | I.D. inch | O.D. inch | Nominal pump speed | Fits inside<br>Fits around * |
| 34510-602    | Red/Black       | 0.0078    | 0.0703    | 0.028              | 34510-616 Blue/Blue          |
| 34510-603    | Orange/Black    | 0.0117    | 0.0743    | 0.056              | Same                         |
| 34510-604    | Red/Blue        | 0.0156    | 0.0781    | 0.084              | Same                         |
| 34510-605    | Orange/Blue     | 0.0195    | 0.0820    | 0.12               | Same                         |
| 34510-606    | Red/Green       | 0.0234    | 0.0859    | 0.168              | Same                         |
| 34510-607    | Orange/Green    | 0.0273    | 0.0898    | 0.224              | Same                         |
| 34510-608    | Red/Yellow      | 0.0312    | 0.0937    | 0.30               | Same                         |
| 34510-609    | Orange/Yellow   | 0.0351    | 0.0977    | 0.37               | Same                         |
| 34510-610    | Black/Black     | 0.0390    | 0.1015    | 0.465              | 34510-619 Blue/Black         |
| 34510-611    | Orange/Orange   | 0.0429    | 0.1054    | 0.57               | Same                         |
| 34510-612    | Red/Red         | 0.0468    | 0.1093    | 0.67               | Same                         |
| 34510-613    | White/White     | 0.0508    | 0.1133    | 0.79               | Same                         |
| 34510-614    | Yellow/Yellow   | 0.0546    | 0.1171    | 0.93               | Same                         |
| 34510-615    | Black/White     | 0.0585    | 0.1210    | 1.07               | Same                         |
| 34510-616    | Blue/Blue       | 0.0624    | 0.1249    | 1.22               | Same                         |
| 34510-617    | Green/Yellow    | 0.0663    | 0.1288    | 1.41               | Same                         |
| 34510-618    | Green/Green     | 0.0712    | 0.1337    | 1.58               | 34510-607 *                  |
| 34510-619    | Blue/Black      | 0.0780    | 0.1405    | 1.90               | Same *                       |
| 34510-620    | Black/Green     | 0.0860    | 0.1485    | 2.33               | 34510-608 *                  |
| 34510-621    | Blue/Green      | 0.0937    | 0.1562    | 2.74               | Same *                       |
| 34510-622    | Blue/Yellow     | 0.1015    | 0.1640    | 3.25               | 34510-611 *                  |
| 34510-623    | Black/Yellow    | 0.1080    | 0.1715    | 3.70               | 34510-612 *                  |
| 34510-650    | Tubing set (15) |           |           |                    |                              |

Pump speeds depend on the tension regulator knob in the pump; e.g. the nominal pump speed of tubing 34510-619 (Blue/Black) which is 1.90 cc/min. can be varied between 1.65 - 2.15 cc/min.; once set the reproduceability is ± 0.5%.

Man kan godt stoppe pumpen under vanlig rutinekjøring. Når man setter i gang igjen vil det imidlertid ta 2-3 minutter før instrumentet stabiliserer seg. Man må dog ikke løsne på pumpe slangene, eventuelt lukke opp "trykkdekslet" etter stopping av pumpen. Grunnen til dette er at man kan få tilbakeslag i slangesystemet. Dette kan medføre at dioksan kommer i berøring med andre slanger enn ESCO-typen. Disse vil da bli ødelagt umiddelbart. Skal man ordne eller skifte pumpe slange, kjøres først vann gjennom apparatet, og så kan man stoppe og skifte slanger. Man kan naturligvis koble fra alle slanger unntatt silikonslangene hvis man mener å spare tid med det. Når apparatet slås av for lenger tid, eksempelvis ved dagens slutt, slakkes pumpe slangene fullstendig. Dette er viktig for å unngå unødig deformering av slangene.

Å kjøre med tom slange (dvs luft) synes å deformere slangene mest. Således blir luftslangen temmelig flat etter forholdsvis kort tid (< 1 måned). Slangen kan likevel brukes utover denne tiden (for luftinnføring).

Som tidligere nevnt er dioksan et meget kraftig løsningsmiddel. Man må derfor anvende en spesiell slangetype, laget i fluor-silikon. Det har ikke vært mulig å få disse fra Cenco. Slangene er derfor innkjøpt fra Technicon som leverer slike i løpende meter. "Koderingen" på pumpe slangene må man følgelig sette på selv. Dette kan kjøres ved at man bruker en normalslange, noe mindre i diameter enn pumpe slangen. Normal slangen kuttet opp i biter på ca 15 mm lengde, og snittes på langs med barberblad. Man fukter pumpe slangen med lim og trer den snittede slangebit inn på pumpe slangen. Det er få limtyper som er brukbare, blant disse er type Z65. (Fabrikant: Hottinger Baldwind Messtechnik GMBH, Darmstadt og norsk agent: Solberg & Andersen A/S, Hansteensgt 5, Oslo 2). Med dette lim sitter biten fast etter å være holdt under trykk (m/hånden og teflonfolie) i ca 1 minutt. Bare i få tilfeller har bitene løsnet under kjøring. På grunn av at fluorsilikonslangen har større strekkbarhet enn normalslangene, er det bedre å ha avstanden mellom slangebitene (ringene) ca 15 mm kortere enn for de vanlige slangene. Strammingen på pumpens utløpsside blir da omtrent den samme som for normalslangene, og man slipper

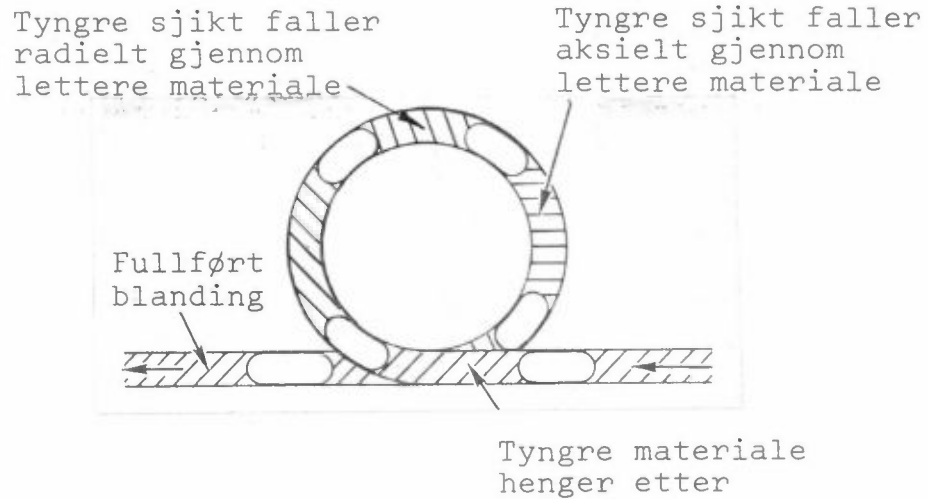
å stramme normalslangene så kraftig. Hvis fluorsilikon-slangene blir for slakke på utløpssiden, vil de lett slå bøyer på seg, hvilket er uheldig for flow-stabiliteten. Det er i dette tilfelle spesielt viktig at slangene blir strammet likt hver gang man skal bruke instrumentet. Dette skyldes bruken av to slangetyper. Disse har forskjellig strekkbarhet, slik at ved ulik stramming vil doseringsforholdet forskyves. Dette vil til slutt forandre kalibreringskurven.

For å oppnå like forhold hver gang slangene strammes er det ved siden av pumpe slangene klebet på en mm-skala. Under strammingen vil en pil vise hvor mange mm man har strammet. Erfaring viser at en passende stramming ligger på 15 mm. Her er avsatt et merke. En avvikelse på 2,5 mm til begge sider vil for normalslangene bety en doseringsforandring på ca  $\pm 1.8\%$  og for ESCO-slangen ca  $\pm 2.8$  og  $+4.2\%$ . (Tallene er fremkommet ved prøver). Forøvrig må nevnes at de doseringsmengdene pr tidsenhet for slangene som er oppgitt fra fabrikanten som et normaltall, alltid må kontrolleres.

### 6.3 Flow- og blandesystemet, "Debobbler"

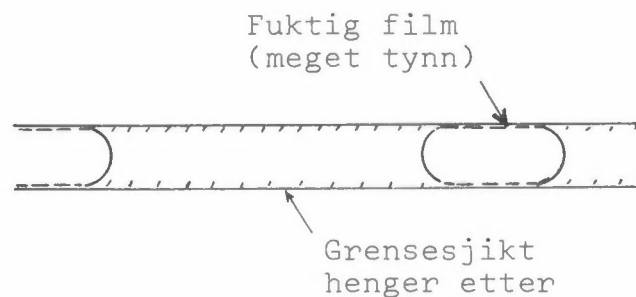
Med flow- og blandesystemet menes området av instrumentkomplekset fra væskene forlater pumpen til væskeblandingen når flowcellen i colorimeteret. (Tar man også med pumpe slangene, men ikke "debobbler" kalles dette system ofte manifold).

Under punkt 4 kan man på skissen følge væskestrømmen. Strømmen deles opp ved hjelp av luftbobler ("air segmentation"). En regel er at man segmenterer den væske som strømmer i størst mengde. Det vil i dette tilfelle være  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  reagenset. Luftboblene har spesielt to viktige funksjoner. For det første bidrar de til effektiv blanding av væskene når disse passerer blandespiralene. For det andre effektiviseres utvaskingen fra foregående prøve vesentlig. Luftsegmentasjonen er egentlig kjernen i instrumentets funksjonsmåte. Vi skal derfor se litt nærmere på den:



Figur 6.3.1

Etter segmenteringen av reagenset føres prøve inn. Væskene blandes så i en blandespiral. Prinsippet for blandingen er forsøkt anskueliggjort i figur 6.3.1. Den tyngste væske blir hengende etter, og ettersom segmentene går rundt i spiralen blir de stadig invertert samtidig som blandingens tyngste substanser "faller" ned i den lettere væske. Man ser at for å få effektiv blanding, dvs invertering for hver "loop" må man ha minst to bobler samtidig inne i en sirkel. I praksis betyr dette at forholdet luft/væske bør ligge mellom 1 : 4 og 1 : 3 alt etter spiralens diameter. Hvis distansen væskene tilbakelegger er stor, dvs lange slange- og rørtilkoblinger, kan man få tilstrekkelig blanding innen segmentene uten blandespiraler; men dette skjer alltid på bekostning av utvaskingstiden, og er således ikke å anbefale.



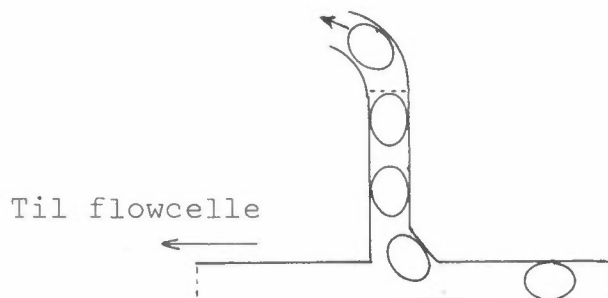
Ved å bruke luftbobler vil overflatespenningen mellom luft og væske redusere det stasjonære grensesjikt til en tynn film som fukter rørveggene. Væsken vil således strøkke fremover, og bare meget lite væske blir hengende etter.

Figur 6.3.2

Utvaskingen med luftbobler blir effektiv fordi den etterhengende væskefilm blir brutt ned av boblene. Bare en redusert film blir tilbake etter boblene. Dette er vist på figur 6.3.2. Utvaskingstiden er også avhengig av hvilke væsker som er i systemet. (Thorin-metoden tillater som tidligere nevnt bruk av andre løsningsmidler enn dioksan, eksempelvis alkoholene etanol og propanol).

Etter blandingen av reagens og prøve føres indikator inn, og deretter følger nok en blanding, denne gang i to påfølgende blandespiraler. Det er mulig at en spiral vil være tilstrekkelig. Men da bør man bruke et større luftvolum for å få mer effektiv blanding.

Technicon anbefaler alltid blanding i spiral etter inntak av en ny væske. Før væskestrømmen når flowcellen i colorimeteret må luftboblene fjernes. Dette gjøres i en såkalt debobbler. Dette er som figur 6.3.3 viser et T-rør som er vendt på hodet.



Figur 6.3.3

Det har en utvidelse ved rørkrysset for å lette luftavgangen. Den rørenden hvor luften unnslipper må stå vertikalt. En slange går fra denne rørende og ut i en uttaksflaske. For å vær sikker på at alle luftboblene unnslipper, lar man også litt væske følge med ut. Dette reguleres ved at man pumper litt mindre væske gjennom flowcellen enn gjennom systemet forøvrig.

Får å få en så støyfri kurveutskrift som mulig er det viktig at avstanden mellom luftboblene er like stor; og at boblene er like store. Her ligger mye av "kjernen" til et vellykket resultat. Her skal nevnes det som synes å være mest relevant. Pumpingen vil alltid skape noe pulsering i væskestrømmen. På grunn av ulike lengder og dimensjoner på slangene vil man lett

få faseforskyvninger, dvs trykkimpulsen kommer på forskjellig tidspunkt i to væskestrømmer som føres sammen. Ettersom vækesegmentene strømmer forbi et nytt inntak for væske, kan trykkimpulsen i den nye væske være i utakt med luftboblene som skiller segmentene fra hverandre. Dette vil naturligvis føre til ujevn dosering i segmentene ettersom trykkimpulsen kan komme enten når segmentet passerer, eller når en luftboble passerer. Oftest vil denne ujevne dosering vise et mer eller mindre godt periodisk forløp. Men skriveren vil da ofte likevel gi en altfor høy støyamplitude til at det kan kalles tilfredsstillende. Enda verre blir forholdene dersom også avstanden mellom boblene er forskjellig samt at boblestørrelsen varierer. Erfaringen viser at det er lettest å oppnå et jevnt "boblemønster" og jevn dosering når systemets mottrykk reduseres til et minimum. Mottrykket reduseres ved at man alltid sørger for å legge alle slanger og blandespiraler horisontalt, videre at man unngår skarpe kurver og kanter, samt unødige innsnevringar som væsken må passere. Det er viktig at væsken strømmer uhemmet forbi alle skjøter. Slange- og blandesystemet bør gjøres så kort som mulig. Man bør tilstrebe å anvende så ensartede slangedimensjoner som mulig. Slangene bør være tynne selv om dette øker mottrykket. For å dempe pulseringen anvendes "puls suppressors" (PS). Dette er korte glassrør eller slangebiter (eksempelvis fra 2 til 6 cm lange) med meget liten indre diameter. Selv om de øker mottrykket kraftig, er de nødvendige, da reduksjonen i pulseringen derved blir betydelig. Totalt betraktet vinner man således her mer enn man taper.

Prinsippet for PS er at væsken hopper seg opp foran og skaper overtrykk. Da væskemengden her er relativt stor og slangene fleksible vil man oppnå et noenlunde konstant trykk mot PS. Støtene fra pumpen vil "dø hen". For å oppnå dette effektivt bør slangen fra pumpen til "puls suppressor" være minst 10 cm lang.

I vårt tilfelle anvendes PS på reagens-, indikator- og luftslangen. G Persson anbefaler PS med indre diameter på 0,020 inches for reagens, og 0,005 inches for indikator. Nå er G Persson's PS for reagens egentlig brukt til kvikksølv, da

han anvendte såkalt "displacement bottles". Det er derfor mulig at den indre diameter i dette tilfelle burde være mindre enn 0,020 inches for å oppnå størst mulig effektivitet. Erfaringen hittil har vist at det også er en fordel å bruke PS på luftslangen, men ikke på prøveslangen. PS for luften kan ha meget liten indre diameter. Det er brukt den samme som for indikator, men man kunne nok med fordel anvende enda tynnere slange her. Det er mulig at det ville være fordelaktig å bruke PS også for prøveslangen. Men dette krever sannsynligvis mindre diameter på PS for reagens, for å dempe pulseringen ytterligere. Det gjenstår å undersøke dette nærmere.

I de dioksanførende slanger kan man ikke bruke de normale standard PS. Det er derfor brukt glassrør, men man kan også anvende teflonslange. Som skjøter mellom slangene anvendes standard teflontilkoblinger. Disse er meget "glatte", og man må være oppmerksom på at slangene kan skli en del, og endog skli helt av. Selv en liten forskyvning kan forstyrre boble- og doseringsstabiliteten.

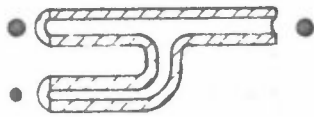
Standard glasstilkoblinger anvendes der hvor væskestrømmene føres sammen. Den delen av røret som går ut i hovedstrømmen er alltid kapillær. Det er uvesentlig om innføringen av væske skjer fra undersiden, fra siden eller fra oversiden av hovedvæskestrømmen. I sistnevnte tilfelle kan imidlertid luftbobler bli "hengende" fast.

Et unntak er lufttilførselen. Det gir best resultat å føre luften inn ovenfra. Ettersom man reduserer innførselsvinkelen av luft i forhold til hovedstrømmen, reduserer man avstanden mellom luftboblene. Samtidig blir det også vanskeligere å oppnå et "pent" boblemønster.

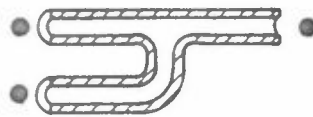
Selv om man tar hensyn til alt det ovennevnte, hender det likevel at resultatet ikke blir tilfredsstillende. Da kan man prøve seg frem ved å klippe av slangene litt etter litt. Dette vil ofte føre frem til et gunstigere resultat. Det hender at det hele fungerer bra en viss tid og så forandrer seg. Dette kan skyldes at en slange har sklidd på en skjøt, eller at støv mer eller mindre hemmer passasjen gjennom PS.



Skjøter og forbindelser:



34510 - 652



34510 - 654



34510 - 625



34510 - 627



18295 - 001



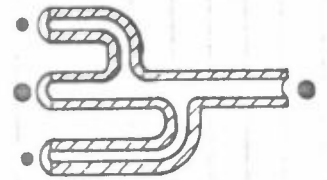
34510 - 628



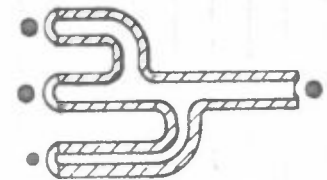
34510 - 651



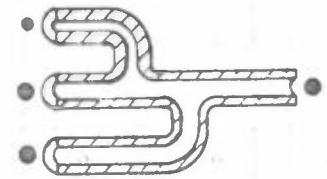
34510 - 626



34510 - 653



34510 - 655



34510 - 658

| Cat. No.  | Type          |
|-----------|---------------|
| 34510-625 | Teflon        |
| 34510-626 | Teflon        |
| 34510-651 | glass y-shape |
| 34510-652 | glass h-shape |
| 34510-653 | glass trident |
| 34510-654 | glass h-shape |
| 34510-655 | glass trident |
| 34510-658 | glass trident |
| 18295-001 | Tygon y-shape |

#### 6.4 Colorimeter

Colorimeteret består av lyskilde og fotocelle som får strøm fra en spenningsstabilisator. Utgangen fra stabilisatoren er 3 ampére og 6 volt. Videre har colorimeteret et optisk system bestående av linse, blender og filter. Mellom det optiske system og fotocellen er en flowcelle (kuvette) plassert. Signalene fra fotocellen kan reguleres ved hjelp av to potensiometre, ett for grov - og ett for fininnstilling. Colorimeteret er dobbelt, dvs en har to sett flowceller og fotoceller med felles lyskilde. Man kan altså kjøre to væskestrømmer uavhengig av hverandre gjennom colorimeteret.

Ulike blenderåpninger kan settes inn etter behov. Det spiller liten rolle i dette tilfelle hvilken blenderåpning man velger. Blir åpningen svært liten taper man følsomhet. Det synes gunstig å bruke en åpning på 4 mm.

Væskestrømmens gulbrune farge varierer som tidligere nevnt i intensitet med konsentrasjonen av bariumioner. Lysabsorpsjonen er størst i området 520 nm. Man anvender derfor et grønt filter som hovedsakelig slipper gjennom denne bølgelengde, dvs løsningsens komplementærfarge. (Filteret er oppgitt til 518 nm).

Flowcellen bør være 15 mm. 20 mm kan også brukes, og det øker følsomheten noe. Men den lange cellen holder lettere igjen luftbobler og er således ikke så gunstig. Cenco's flowceller har større indre diameter enn ønskelig. Mindre cellediameter ville ha redusert turbulensen samt øket hastigheten gjennom cellen, hvilket ville effektivisert utvaskingen samt hemmet tilbakeholding av luftbobler.

Potensiometrene anvendes for å gi grunnlinjen på skriverpapiret en gunstig plassering. Det synes som om lineariteten ikke er like god over hele potensiometerområdet. Men dette spiller liten rolle da man så ofte må kjøre kalibreringsserier. Man bør imidlertid skru minst mulig på potensiometeret. Da vil man nemlig ofte kunne bruke samme kalibreringskurve over lengre tid.

Man må sørge for at lysstrålen fra lyskilden treffer flowcellen i cellevinduets sentrum, og videre at lyset faller i sentrum av fotocellen. Fotocellen kan ved hjelp av en skrue stilles i ulike vinkler i horisontalplanet. Noen andre stillingsmuligheter finnes ikke. Man kan eventuelt stille på flowcellen ved å bygge opp underlaget. Ellers kan naturligvis celleholderen demonteres og ordnes på.

Det er tidligere nevnt at man bør tilstrebe så høy hastighet som mulig på væskestrømmen gjennom flowcellen. Man må derfor pumpe eller egentlig suge væsken gjennom ved hjelp av pumpen. Meget små luftbobler kan likevel bli hengende igjen i flowcellen og akkumuleres. Lyset vil dermed spres, og man ser det straks på skriverpapiret. Det fremkommer som en meget sterk drift mot grunnlinjen. Disse luftbobler kan etter en viss akkumuleringstid sees. De samles i forkant av cellen, og fremkommer som sterkt lysreflekterende punkter. Man fjerner dem ved å pumpe manuelt litt ekstra kraftig eller ved å sende alkohol gjennom cellen. Det kan også bli aktuelt med demontering og ordentlig rengjøring av cellen. Man må ved behandling av flowcellen være oppmerksom på at dens sorte belegg ikke tåler mye hverken av løsningsmidler eller mekanisk berøring.

For å hemme akkumulering av luftbobler i flowcellen, er hele colorimeteret stillet skrått (ca  $30^{\circ}$ ). Denne skråstilling vanskeliggjør bruk av colorimeterets dobbeltsystem. Umiddelbart etter at væskestrømmen forlater colorimeter er den ført vertikalt oppover ca 10 cm; dette også for å hjelpe til å fjerne luft fra slangene i colorimeteret. Væskestrømmen føres via pumpen og ut, dvs til utslagsflasken.

#### 6.5 Innstilling av skriver

Skriveren bør ha måleområdet mellom 5 og 15 mV, med mulighet for fritt valg av fullt skalautslag på 3 mV innen dette intervall. Det bør videre være en "flat-bed" type slik at det lett lar seg gjøre å notere på kurvepapiret. Papirbredden 25 cm. Skriveren innstilles slik at man har 3 mV utslag over hele papirbredden. 0-linjen plasserer man mellom 7 og 9 mV. Fullt utslag har man

da mellom 10 og 12 mV alt etter hvor man legger 0-linjen. På grunn av muligheter for drift av 0-linjen plasseres denne noen cm ovenfor papirets 0-linje. Det er neppe mulig å få kurven helt støyfri. Den blir småtagget. Man bør tilstrebe å holde amplityden på taggene minst mulig, helst under 1% av fullt skalautslag. For eventuelt å redusere støynivået følges fremgangsmåten som er nevnt i punkt 6.3.

7

#### KJØRING AV STANDARDPRØVER OG ANDRE PRØVER

Før man starter opp må man forvise seg om at instrumentet står beskyttet mot vibrasjon av noen art. Røyking i rommet hvor instrumentet er plassert frarådes på grunn av dioksandampene. Forøvrig kan nevnes at forsøk har vist at sigarettøyk ikke virker forstyrrende på analyseresultatene i registrerbar grad. Man må riste røyken inn i væsken for å få nevneverdig utslag. Da vil absorpsjonen øke noe på grunn av gulfarvingen av væsken. Disse forsøk ble utført med standardene 0 og 5  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ .

Man starter opp instrumentet ved å slå på spenningsstabilisatoren. Pæren i colorimeteret tennes da samtidig. Denne bør stå på minst 5 minutter før man kobler til slangene og setter pumpen i gang. Man starter med destillert vann som prøve. Etter ca 10 minutter har instrumentet vanligvis stabilisert seg. Dette ser man naturligvis lett på kurven som skal være parallell med delstrekene på papiret. Så kobler man til prøvetageren som er forsynt med standardprøver. Man kjører en serie med konsentrasjonene 0-7-0-0.5-1-2-3-4-5-6-7 og 7.5  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ . Og videre 0-0. 0-7 i starten er valgt for raskt å få et inntrykk av responsen. 0-prøven må deretter kjøres to ganger for å få kurven helt ned til grunnlinjen. En slik parallellkjøring bør man ofte foreta når konsentrasjonen er 3  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  (eller mer) lavere enn foregående prøve. Nødvendigheten av dette vil vanligvis fremgå av kurven. Er konsentrasjonen høyere enn foregående prøve vil derimot parallellkjøring oftest ikke være nødvendig før spranget er 5  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  eller mer. Ut fra dette vil det være naturlig å forsøke å kjøre flest mulige prøver med noenlunde samme konsentrasjonsnivå ved siden av hverandre.

"Rene" prøver, dvs som holder fra 0,1 til 0,5  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  bør man kjøre dobbelt dersom ikke foregående prøve er meget lav. Det samme gjelder kjøring av absorpsjonsløsninger. (Se forøvrig punkt 3.2 Absorpsjonsløsning).

Lineæriteten kan noen ganger være dårlig mellom 0 og 1  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ . For prøver med konsentrasjoner lavere enn 1  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  vil det derfor i noen tilfelle være hensiktsmessig før bestemmelsen å fortynne prøven med like deler standard 4 eller 6  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ . Man får da registreringer som ligger i et mer lineært og reproduserbart område av standardkurven. Interpoleringen vil da gi mer pålitelige tall. Intervallet 0 - 1  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  er imidlertid ofte tilstrekkelig lineært til at spesielle forholdsregler ikke er nødvendige å ta. Lineæritetsforholdet observeres lett ved kjøring av fullstendig standardserie. Lineæritetsforholdet vil bli undersøkt nærmere siden.

Prøver med meget lavt  $\text{SO}_2$ -innhold, under 0,1  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ , må inndampes i plastbegere på vannbad ved ca  $60^\circ\text{C}$ . Prøven inndampes til tørrhet og fortynnes så etter behov med vann. Inndamping kan være aktuelt særlig om sommeren da luftforurensningsnivået normalt er lavt.

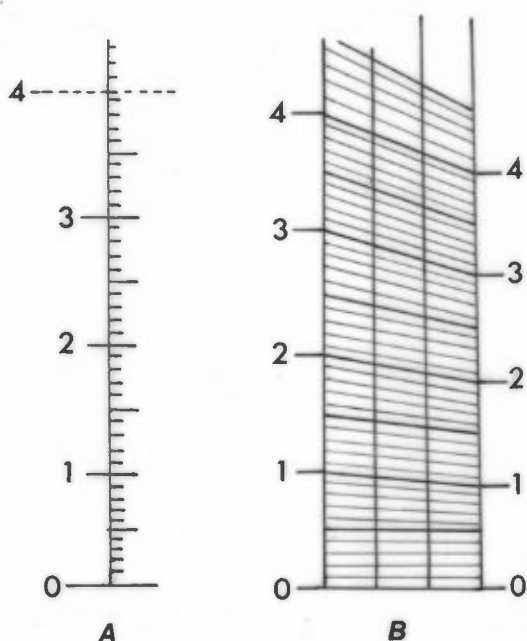
Forsøk har vist at pH på prøvene spiller meget liten rolle. Dette gjelder i området fra pH 3,5 til opp i mot 8. Målingene over pH 6,5 er noe usikre. For prøver med lavt  $\text{SO}_2$ -innhold, mindre enn 1  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ , bør ikke pH være under 3,5. For prøver med høyere  $\text{SO}_2$ -innhold, eksempelvis 6  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ , kan pH gå helt ned til 3 uten at det influerer på målingene. En prøve med 6  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  vil normalt ligge på pH 3,5.

Hvor ofte man skal kjøre standardprøver og hvilke man skal kjøre er vanskelig å si konkret. Det er blant annet i høy grad avhengig av instrumentets stabilitet. Erfaring tyder på at man alltid vil ha en naturlig drift mot høyere absorpsjon. I fall man ikke samtidig får forandring i følsomhetsgrad vil det være tilstrekkelig med en standardprøve eksempelvis for ca hver tyvende prøve. Dette for å ha kontroll med kontinuiteten av driften. Helt til slutt bør man dog kjøre en større standardserie.

Det viser seg under tiden at man alltid får en følsomhetsreduksjon etter 2-3 timers kjøring. Dette gjelder spesielt i den øvre del av registreringsområdet dvs fra 5 til 7,5  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ . Man får en høyere absorpsjon, dvs mindre utslag, og dette kan noen ganger utgjøre opptil 0,5  $\mu\text{g}$  i det øvre området etter 5-6 timers kjøring. Området 0 - 4  $\mu\text{g}$  vil normalt holde seg nesten stabilt hele dagen (dvs 6-7 timer). Når man starter opp dagen etter er forholdene omtrent som ved start dagen før, og etter noen timer gjentar det samme seg. Forholdet vil imidlertid bli undersøkt nærmere ved en senere anledning. (Forklaringen synes ikke å ligge i dioksanens innvirkning på pumpe­slangen som tidligere antatt. Forsøk har vist dette).

Inntil videre må det på grunn av ovennevnte forhold anbefales å kjøre en kort standardserie for hver tyvende prøve, eksempelvis serien 4-7-7-0-0. Da får man muligheter til korreksjoner. Hvis man får utfelling av indikator på glassveggene i blandesystemet, vil følsomheten reduseres temmelig mye og man kan få vanskeligheter med å finne de riktige korreksjoner. (Se forøvrig punkt 3.3 Reagensløsning. Indikatorløsning). Når man er ferdig for dagen må man huske på å slakke pumpe­slangene, og fylle systemet med vann.

8 KONSENTRASJONSAVLESNINGER



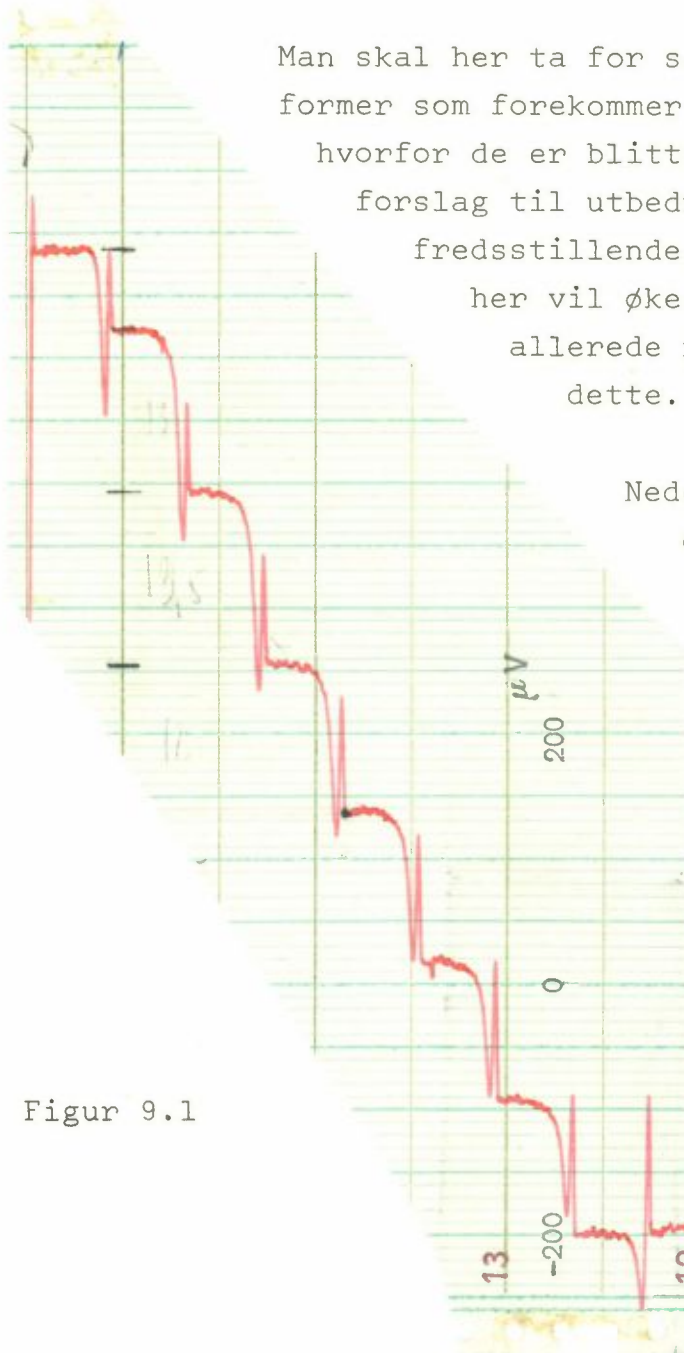
På grunnlag av standardkurven (se figur 9.1) lager man en måleskala av type A, vist på figur 8.1, og i fall følsomhetsreduksjon kan man lage den som type B. Måleskalaen klebes på en perspeksplate som kan skyves over kurven under avlesningen. Man avmerker eksempelvis 4  $\mu\text{g SO}_2/\text{ml}$  med en ekstra tydelig strek (med rødt) på måleskalaen. Man tar så for seg målingene. Hvert standardnivå er målt

Figur 8.1

flere ganger. For hvert nivå forbindes målepunktene med linjer. Ved å sammenligne med måleskalaen ser man lett om denne er brukbar eller om man må lage ny. Man ser også straks om det har forekommet følsomhetsreduksjon. Er alt i orden legger man skalaen slik at 4  $\mu\text{g}$  linjen på skriverpapiret dekker 4  $\mu\text{g}$  streken på skalaen, og avlesning av konsentrasjonene foretas så fortløpende ved å føre skalaen langs denne 4  $\mu\text{g}$  linjen. En kilde til små feilavlesninger har vi her, da en drift ikke alltid vil skje etter en rett linje, men kan foregå delvis i rykk. Under avlesningen må man for øvrig ta hensyn til de forhold som er nevnt under punkt 7 og punkt 9.

9

### TYDNING AV KURVENE. DIAGNOSTISERING



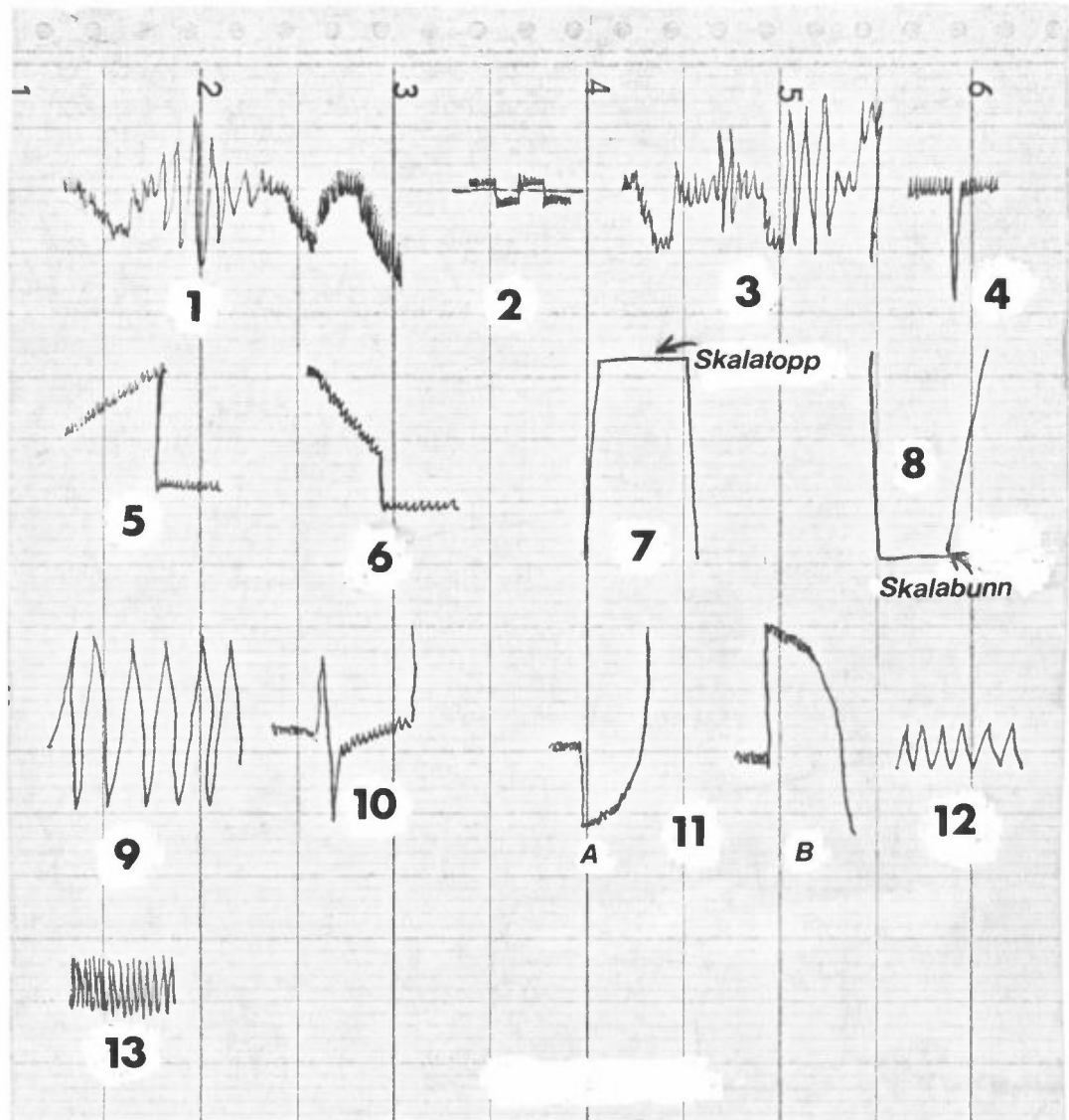
Figur 9.1

Man skal her ta for seg de vanligste kurveformer som forekommer, og forsøke å forklare hvorfor de er blitt slik, og videre komme med forslag til utbedring, ifall de ikke er tilfredsstillende. Det er klart at erfaringen her vil øke betydelig etter hvert, men allerede nå kan en hel del sies om dette.

Nedenfor er vist et eksempel på en standardkurve. Det er plataene som angir konsentrasjonsnivåene. (Den viste kurve har unormalt lavt støynivå). Mellom hver prøve får man en positiv og en negativ peak. Dette kommer sannsynligvis av at man mellom hver prøve har en luftboble. Man får da i overgangen mellom prøvene endringer i forholdet vann : dioksan. Fargen og dermed absorpsjonen vil forandre seg ved at dette forhold

forandres. Hvis boblen mellom prøvene fjernes, uteblir den positive og negative peak.

I figur 9.2 er vist en rekke uregelmessigheter i kurveformene. Eksemplene er diskutert i det påfølgende.



Figur 9.2

Eksempel 1: Dette kan skyldes

- 1) Små luftbobler på grunn av for mye hydrogenperoksyd i prøven.
- 2) Smårusk eller støv i prøven.
- 3) Ujevnheter i boblemønsteret og dermed ujevn kjemikaliedosering.

(Man øyner en jevn doseringsforskyvning).



Eksempel 2: Kan skyldes korte periodiske doseringsvariasjoner.

Eksempel 3: Representerer en mer alvorlig feil:

- 1) Ujevn dosering som følge av hindringer i væskestrømmen.
- 2) Pumpeslangene virker ikke som de skal.
- 3) Fortettninger i "puls suppressors".
- 4) Slangen kan ha sklidd på teflon-skjøtene.  
Gå over hele slange- og blandesystemet.

Eksempel 4: En større boble har passert flowcellen. Spiller ingen rolle.

Eksempel 5: Dette skyldes akkumulering av småbobler i flowcellen. Må utbedres ved skylling eller demontering og vask av cellen.

Eksempel 6: Indikator faller i dette tilfelle raskt ut på glassrørveggen. Kjør gjennom med vann, eventuelt noe surgjort med  $\text{HClO}_4$  eller  $\text{HCl}$ . Varm opp røret 5-6 cm foran utfellingsstedet. Man kan her endre på indikatorens surhet, eventuelt øke vanninnholdet i reagenset. En eller annen form for oppvarming av reagens eller indikator anbefales ikke, da dette kan forårsake fnokking av fellningsprodukter, og således gjøre problemet enda større. Er doseringsforskriftene fulgt vil ikke dette problem neppe oppstå.

Eksempel 7: Dette kan skyldes

- 1) Indikatorløsning mangler.
- 2)  $\text{SO}_2$ -innholdet i prøven er så høyt at skriveren går i peak. I så fall fortynnes prøven.

Eksempel 8:

- 1) Prøvetilførselen har sviktet.
- 2) Prøven er forurenset, eksempelvis av Ca eller Ba.
- 3) Colorimeterlampen er slukket.

Eksempel 9: Presslokket på pumpe slangene er ikke strammet  
Tilstrekkelig.

Eksempel 10: Dette er vanskelig å forklare. Det kan skyldes  
ufullstendig utvasking, men kan også skyldes feil  
eller uregelmessigheter i instrumentets elektronikk.  
En jevn tilfeldig doseringsvariasjon kan også  
tenkes. Feilen synes å være forbigående. For få  
undersøkelser er imidlertid gjort til å kunne ha en  
sikker forklaring på dette. En slik prøve må tas  
om igjen.

Eksempel

11A og B: Her har konsentrasjonsdifferansene vært for store,  
slik at kurven ikke har rukket å stabilisere seg.  
Utvaskingen har med andre ord ikke vært tilstrekkelig.  
Ny prøve må kjøres.

Eksempel 12: Blandingen av væskene er for dårlig. Mer luft må  
føres inn mellom segmentene, eller man kan eventuelt  
øke blandespirallengden. Det første er å  
foretrekke.

Eksempel 13: Dette er kanskje den vanligste "feil". Man har her  
en periodisk doseringsvariasjon. Man kan rette på  
forholdet ved å gå over slangene, eventuelt for-  
korte dem. Det er spørsmål om å prøve seg frem.

10

#### SLUTTBEMERKNINGER

En nærliggende alternativ metode til den beskrevne er "manuell"  
spektrofotometrisk metode. Manuelt vil man sannsynligvis greie  
opptil 10 prøver pr time med ett instrument.

Med en kalkulatorisk timelønn på kr 40,- vil da enhetsprisen bare  
i lønnsutgifter til instrumentoperatøren utgjøre minst kr 4,-.  
I tillegg kommer lønn til utregningsarbeidet og for vask av  
glassutstyr. Det er derfor klart at med stor prøvemengde er den  
manuelle metode prismessig ikke konkurransedyktig. Man må også  
regne med at påliteligheten er større ved å bruke Auto Analyser  
da en del operatørmessige feilkilder vil bli eliminert. Det

siktes da spesielt til operatørens muligheter til å gjøre feil ved pipettering og instrumentavlesning. Thorin-reaksjonen er noe tidsavhengig. Variasjoner i tidsintervallene mellom målingene vil således kunne introdusere feil som ikke vil forekomme ved bruk av Auto Analyser. Parallellkjøring av de to fremgangsmåtene har også vist at det ganske ofte er relativt store avvikelser i resultatene.

Normalt er reproduserbarheten med Auto Analyser under  $\pm 0,1 \mu\text{g SO}_2/\text{ml}$ . Større målefeil vil som oftest lett avsløres ved studie av kurvene. De feil som naturligvis ikke lar seg avsløre er kontaminasjon av prøven under prøvetilberedningen eller innhold av interfererende ioner. De ioner som vil introdusere alvorlige feil er spesielt  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{S}^{2-}$  og  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Selv om Thorin-metoden normalt går utmerket på Auto Analyser, er det en rekke forhold man gjerne skulle ha visst noe mer om, for dermed å kunne øke påliteligheten av resultatene. Her skal nevnes det viktigste av det som kommer til å bli undersøkt nærmere siden:

- 1) Følsomhetsreduksjonen ved lengre tids kjøring.
- 2) Lineæritetsforholdene for standardkurven.
- 3) Pumpeslangenes varighet.
- 4) Interfererende stoffer. Mulighetene for at de kan nå absorpsjonsløsningen gjennom filteret. Det er tegn som tyder på at dette av og til kan forekomme.
- 5) Lagringsundersøkelser av standarder, reagens- og indikatorløsning.
- 6) Forholdet mellom pulseringsfasene og slangelengder.
- 7) Bariumsulfatens løselighet. Dennes betydning for måling av lave  $\text{SO}_2$  verdier spesielt.
- 8) Spenningsstabilisatorens effektivitet og stabilitet.
- 9) Betydningen av temperaturen på prøvene, reagens- og indikatorløsning.
- 10) Om hvor egnet de ulike plast-typer er for oppbevaring av prøver (med hensyn på interferens).

Av disse punkter er det punkt 1) som etter forfatterens mening representerer den største svakhet i øyeblikket. Følsomhetsreduksjonen gjør kurveavlesningene og standardkjøringen unødige omfattende og tidskrevende, og er en kilde til unøyaktigheter. Det er derfor mest presserende å løse nettopp dette problem.

#### LITTERATUR

- Brosjyre fra Technicon: "Principles of operation. Basic Auto Analyzer System".
- Göran A Persson: Automatic Colorimetric determination of low concentrations of sulphate for measuring sulphur dioxide in ambient air. (Tidsskrift: Air & Water Pollution int. J. Pergamon Press 1966, Vol 10, page 845).
- Fritz, Yamamura: Rapid Microtitration of Sulphate. (Tidsskrift: Analytical Chemistry, Volum 27, No 9, Sept 1955, page 1461).
- Budesinsky & Vrzalova: Determination of organic sulfur and sulfates with dibromosulfonazo III and dimethylsulfonazo III. (Tidsskrift: Chemist-Analyst, Vol 55, 1966, page 110).
- Margerum, Byrd, Reed and Banks: Preparation and properties of 2(-2-hydroxy-3.6-disulfo-1-naphthylazo)-benzenearsonic acid (Thorin). (Tidsskrift: Analytical Chemistry, Vol 25, No 8, Aug 1953, page 1219).
- Budesinsky, Krumlova: Determination of sulphur and sulphate by tirtatrion with barium perchlorate. Comparison of various colour indicators. (Tidsskrift: Anal. Chim. Acta 39 (1967) page 375).
- H Wagner: Beitrag zur Mikrobestimmung des Schwefels in organischen Substanzen. (Tidsskrift: Mikrochim. Acta 1957/1, s 20).
- Beilstein: 19<sup>2</sup>, 4.