

NILU  
Teknisk notat nr 41/72  
Referanse: IO 001372  
Dato: Juli 1972

BESTEMMELSE AV SVOVELDIOKSYD I  
LUFT (FLYPRØVER)  
UTPRØVING AV TITRIMETRISK METODE,  
THORIN-INDIKATOR

av

Jorunn Bysveen Larsen

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 15, 2007 KJELLER  
NORGE

REFERANSELISTE

		Side
1	<u>INNLEDNING</u> .....	2
2	<u>PRINSIPP</u> .....	2
3	<u>ANALYSE</u> .....	2
	3.1 <u>Instrumenter</u> .....	2
	3.2 <u>Glassutstyr</u> .....	2
	3.3 <u>Kjemikalier</u> .....	3
	3.4 <u>Reagenser</u> .....	3
	3.5 <u>Prosedyre</u> .....	3
	3.6 <u>Utregning</u> .....	4
4	<u>OVERSIKT OVER UTFØRTE FORSØK</u> .....	4
	4.1 <u>Analyse av standardløsninger av svovelsyre</u> ...	4
	4.2 <u>Bestemmelse av omslagspunkt</u> .....	5
	4.3 <u>Reproduserbarhet</u> .....	6
	4.4 <u>Sammenligning av den titrimetriske og automatiske metoden med Thorin som indikator</u> .....	7
5	<u>SAMMENDRAG AV FORSØKENE UNDER PUNKT 4</u> .....	10
6	<u>KONKLUSJON</u> .....	11
7	<u>REFERANSELISTE</u> .....	11

BESTEMMELSE AV SVOVELDIOKSYD I  
LUFT (FLYPRØVER)  
UTPRØVING AV TITRIMETRISK METODE,  
THORIN-INDIKATOR

1 INNLEDNING

I forbindelse med analyse av SO<sub>2</sub> i flyprøver var det ønskelig å komme frem til en mer nøyaktig metode til å bestemme SO<sub>2</sub> på. Flyprøvene var tidligere blitt analysert ved Thorin-metoden på Auto Analyser. Det ble derfor besluttet at man skulle prøve den titrimetriske metoden med Thorin som indikator.

2 PRINSIPP

Prøven blir titrert med en bariumperkloratløsning. Sulfatet i prøven vil felle ut som bariumsulfat. Så lenge utfellingen finner sted fås ingen fargeforandring. Når barium begynner å reagere med thorin skjer en fargeforandring som måles fotometrisk. Forbruket av bariumperklorat er ekvivalent med mengden av sulfat i prøven.

3 ANALYSE

3.1 Instrumenter

Titratør : m/kuvetter, EE1  
Autobyrette : 0,25 ml, Radiometer  
Galvanometer: Unigalvo, EE1

3.2 Glassutstyr

Fullpipetter: 5, 25 ml  
Mikropipette: 250 µl  
Målekolbe : 50, 100, 200 ml

### 3.3 Kjemikalier

Thorin-indikator p.a.  
Bariumperklorat vannfri,  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  p.a.  
Perklorsyre,  $\text{HClO}_4$ , p.a.  
Isopropanol, teknisk  
Aceton p.a.

### 3.4 Reagenser

Thorin-indikator: 125 mg Thorin + 5 ml 0,01N  $\text{HClO}_4$ , fortynnet til 50 ml med destillert ionebyttet vann.

0.1M  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ : 3.3627 g vannfri  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  løst i 100 ml destillert ionebytt et vann.

0.005M  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ : 10 ml 0.1M  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  + 10 ml destillert ionebyttet vann fortynnet til 200 ml med isopropanol.

### 3.5 Prosedyre

Pipetter ut x ml prøve, y ml aceton p.a. og ha det i kuvetten. Sett kuvetten i titratoren og still galvanometeret på 0 absorpsjon med "Zensitiv"-knotten.

Bryt lysstrålen ved å sette en lystett plate mellom lyskilden og fotocellen. Absorpsjonen justeres til  $\infty$  med "Zero"-knappen.

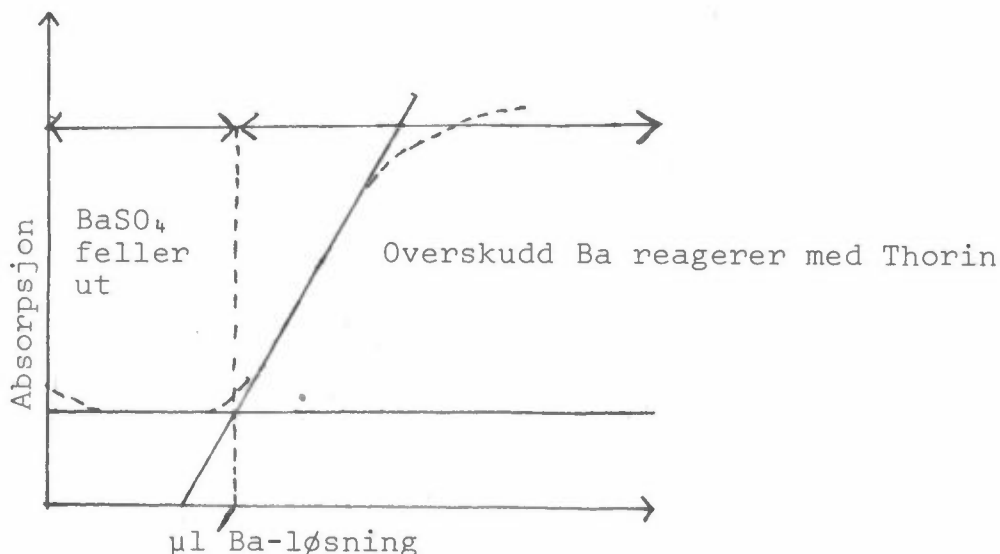
Tilsett 250  $\mu\text{l}$  Thorin og instrumentet stilles på ca 10 på absorpsjonsskalaen.

Titrer med 0.005M  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$  løsning. Tilsett 5  $\mu\text{l}$  av gangen og noter avlest absorpsjon.

Tegn opp kurve med absorpsjonen på ordinataksen og forbruk av bariumløsning på abscisseaksen.

### 3.6 Utrekning

Innholdet av antall  $\mu\text{g SO}_2$  i den titrerte prøve = antall  $\mu\text{l Ba-løsning} \times \text{normaliteten av (Ba-løsning)} \times \text{molvekt SO}_2 (64)$ .



## 4 OVERSIKT OVER UTFØRTE FORSØK

### 4.1 Analyse av standardløsninger av svovelsyre

4.1.1 Første prøvekjøring av metoden etter notater fra reiserapport nr 4/70 av Karin E Thrane (se referanselisten). Prøven bestod av 10 ml prøve, 1 dråpe 0.1N  $\text{HClO}_4$ , 7 ml Thorin-indikator.

#### Resultat

Prøve nummer	Total mengde $\text{SO}_2$ i prøven	
	Teoretisk $\mu\text{g SO}_2$	Funnet $\mu\text{g SO}_2$
1	40.0	40.0

Kommentarer: Meget bra resultat, men altfor stort væskevolum i kuvetten.

4.1.2 Forsøk med mindre væskevolum i kuvetten, samt raskere tilsetning av Thorin med mikropipette. Prøvene bestod av 5 ml prøve 25 ml aceton, 250  $\mu\text{l Thorin}$  (250  $\text{mg}/100 \text{ ml } 0.001\text{N HClO}_4$ ).

Resultat

Prøve nummer	Total mengde SO <sub>2</sub> i prøven	
	Teoretisk µg SO <sub>2</sub>	Funnet µg SO <sub>2</sub>
2	1.0	1.0
3	2.0	2.2
4	4.0	3.6
5	50	49.6
6	100	101.0
7	200	201.0
8	300	300.0

Kommentarer: Meget bra resultat, men vi får en senkning av avleste absorpsjonsverdier i begynnelsen av titreringen.

4.2 Bestemmelse av omslagspunkt

Hensikten er å finne ut hvorfor kurven bøyer av i starten.

Dette kan skyldes:

- a) Instrumentenes ustabilitet.
- b) Blandingseffekten, 10% vannholdig isopropanol - 17% vannholdig aceton.
- c) Fortynningseffekten, 10% vannholdig isopropanol - 17% vannholdig aceton.
- d) Utfelling av bariumsulfatpartikler.

a) utføres ved å la en konstant fargeløsning stå i titratoren med røring i 1 time med avlesning hvert 5 minutt. b) og c) utføres ved å tilsette 10% vannholdig isopropanol (uten barium) til kuvetten med 5 ml prøve + 25,0 ml aceton + 250 µl Thorin-indikator.

Resultat

- a) Ingen forandring i avlest absorpsjon over 1 time.
- b) og c) Ingen forandring før etter tilsetting av ca 100 µl 10% vannholdig isopropanol.

Kommentarer: Avbøyningen på kurven skyldes ikke instrumentenes ustabilitet, blandingseffekten eller fortynnings-effekten. Trolig årsak er utfellingen av barium-sulfatpartikler. Riktig omslagspunkt fås ved å trekke en linje parallelt med x-aksen gjennom den laveste avleste absorpsjonsverdi, og ekstrapolere den rettlinjede del av kurven. Omslagspunktet fås ved skjæringen av disse linjer.

#### 4.3 Reproduserbarhet

Hensikten er å undersøke reproduserbarheten på metoden.

Det ble kjørt 16 analyser på en 10 µg SO<sub>2</sub>-standard (av svovel-syre). 5 ml av en 2 µg SO<sub>2</sub>/ml løsning + 25 ml aceton + + 250 µl Thorin-indikatorløsning.

#### Resultat

<u>Antall</u> <u>analyser</u>	<u>Totalt</u> <u>µg SO<sub>2</sub></u> <u>i prøven</u>
X1	9.4
X2	8.3
X3	6.2
X4	7.8
X5	7.7
X6	8.5
X7	9.9
X8	10.6
X9	9.4
X10	10.9
X11	10.6
X12	11.4
X13	8.6
X14	8.6
X15	8.5
X16	10.4
X max	11.4
X min	6.2
X middel	9.2

Middelverdi :  $\bar{X}$  = 9.2 µg SO<sub>2</sub>  
Varians :  $S^2$  = ±1.8356 µg SO<sub>2</sub>  
Standardavvik: S = ±1.3548 µg SO<sub>2</sub>  
Spredningen : R = 5.2 µg SO<sub>2</sub>  
Midlere avvik:  $\bar{S}$  = ±1.1 µg SO<sub>2</sub>

4.4 Sammenligning av den titrimetriske og automatiske metoden med Thorin som indikator

Prøvene bestod av en 0,3% peroksyd-løsning med varierende innhold av SO<sub>2</sub>. Prøvene ble dosert på instrumentet ved NILU's laboratorium ved hjelp av et gassdoseringsapparat, type Wøsthof.

Prøvene ble delt i to like deler. Den ene delen ble sendt til O Anda til analyse ved auto Analyser. Den andre delen ble sendt til undertegnede til titrimetrisk bestemmelse.

Alle prøvene ble dampet inn til tørrhet ved ca 70°C og utspedd til et bestemt volum.



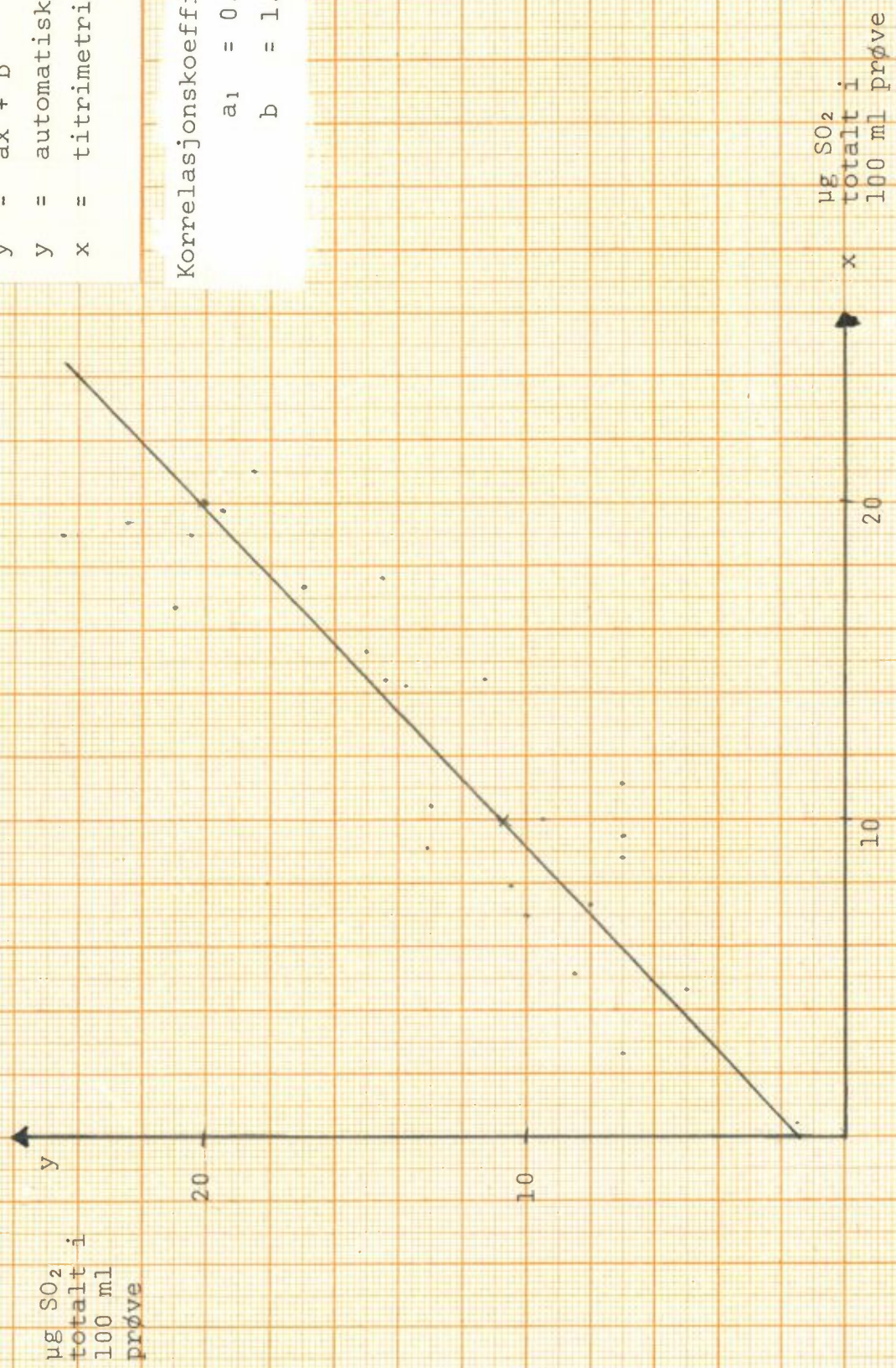
## Sammenligning av titrimetrisk metode/automatisk metode

Prøve merket	Dosert µg SO <sub>2</sub> totalt i 100 ml 0,3% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> - løsning	Funnet µg SO <sub>2</sub> totalt		MERKNAD
		Titrimetrisk metode x	Automatisk metode y	
11 <sup>32</sup>	11.8	14.4	14.4	1uhell ved analyse
12 <sup>32</sup>	"	14.4	11.3	
13 <sup>32</sup>	"	- <sup>1</sup>	12.5	
14 <sup>32</sup>	"	14.2	13.8	
15 <sup>32</sup>	"	9.1	13.1	
A5	12.0	15.3	15.0	
A6	"	17.3	17.0	
A7	"	21.0	18.5	
A8	"	17.6	14.5	
B5	6.0	9.5	7.0	
B6	"	-	10.0	
B7	"	11.1	7.0	
B8	"	10.4	13.0	
C5	3.0	8.8	7.0	
C6	"	4.6	5.0	
C7	"	2.6	7.0	
C8	"	0.4	1.5	
6 <sup>37A</sup>	19.4	19.0	24.5	
7 <sup>37A</sup>	"	16.7	21.0	
8 <sup>37A</sup>	"	19.8	19.5	
9 <sup>37A</sup>	"	19.0	20.5	
10 <sup>37A</sup>	"	19.4	22.5	
1 <sup>37B</sup>	6.1	7.3	8.0	
2 <sup>37B</sup>	"	5.1	8.5	
3 <sup>37B</sup>	"	10.0	9.5	
4 <sup>37B</sup>	"	7.0	10.0	
5 <sup>37B</sup>	"	7.9	10.5	
I	3050/70	33.9	34.0	

Korrelasjonskoeffisient: 0.9330

$y = ax + b$   
 $y =$  automatisk metode  
 $x =$  titrimetrisk metode

Korrelasjonskoeffisient: 0.9330  
 $a_1 = 0.9348$   
 $b = 1.5264$



Regresjonslinje: Automatisk - titrimetrisk analyse  
 med Thorin-indikator

5 SAMMENDRAG AV FORSØKENE UNDER PUNKT 4

- Analysetid : Totalt ca 20 minutter, herav utpipettering - 5 minutter, titrering med bariumperklorat - 10 minutter, utregning - 5 minutter.
- Røring : Magnetrorer innebygget i titratoren.
- Dosering av  $Ba(ClO_4)_2$  : 0,25 ml automatbyrette.
- Avlesning av absorpsjonen : for hver 5  $\mu l$  for prøver under 20  $\mu g$   $SO_2$ . For hver 10  $\mu l$  mellom 20 - 50  $\mu g$   $SO_2$ .
- Beskrivelse av omslagspunktet : Omslagspunktet fås ved å trekke en linje parallelt med x-aksen gjennom den laveste avleste absorpsjonsverdi, og ekstrapolere den rettlinjede del av kurven. Omslagspunktet fås ved skjæringen av disse linjer.
- Utregning : Antall  $\mu l$  bariumløsning (0.005M) i omslagspunktet multipliseres med 0.32. Svaret fås direkte i  $\mu g$   $SO_2$ .
- Interferens : Samme som for automatiske metode, ref teknisk notat nr 9/71 av O Anda "Automatisk kvantitativ bestemmelse av  $SO_2$  i luft (Thorin-metoden)".
- Reproduserbarhet : Midlere avvik =  $\pm 1.1$   $\mu g$   $SO_2$   
Standardavvik =  $\pm 1.3548$   $\mu g$   $SO_2$   
Varians =  $\pm 1.8356$   $\mu g$   $SO_2$   
Spredningen = 5.2  $\mu g$   $SO_2$
- Sammenligning av den automatiske og den titrimetriske metoden : Korrelasjonskoeffisienten er 0.9330.

6 KONKLUSJON

Det viser seg at den titrimetriske metoden til analyse av svoveldioksyd i luftprøver tatt fra fly, ikke har større nøyaktighet enn den automatiske metoden med Thorin som indikator.

Metoden egner seg allikevel bra til bestemmelse av både svoveldioksyd i luft og sulfat i nedbør. Nedbørprøvene må først kationbyttes ved en sterk sur kationbytter.

Fordelene med den titrimetriske metoden, er at man slipper tegning av standardkurve. Dessuten rimelige kjemikalier og rimelige instrumenter. Ulempene er at metoden er meget tidkrevende (ca 20 minutter pr analyse).

7 REFERANSELISTE

- |                                 |  |
|---------------------------------|--|
| Thrane, Karin, E.:              | Reiserapport nr 4/70 fra møtet i Schallstadt 6 - 20/9 1970.  |
| Evans Electro Selenium Limited: | "Operating Instructions".<br>EEI Titrator.   |
| Leithe, Wolfgang:               | "The analysis of Air Pollution".   |
| Kündig, S.:                     | "Beitrag zur schwefeldioksyd bestimmung". Chem Rundschau, 18 (1965) 123  |
| Fielder, R.S. and Morgan, C.H.  | "An Improved Titrimetric method for determining sulfur trioxid in flue gas".<br>Anal. Chim. Acta, 23 (1960) 538 - 540. |