

NILU  
Teknisk notat nr 68/74  
Referanse: IO-0-07.72  
Dato: Januar 1974

ANALYSE AV  
VANNULØSELIG NEDFALLSTØV  
(Glødetap, SiO<sub>2</sub>, SiC, fri Si,  
blandede oksyder, samt Al og Fe ved AAS)

J Bysveen Larsen

NORSK INSTITUTT FOR LUFTFORSKNING  
POSTBOKS 15, 2007 KJELLER  
NORGE

INNHOLDSFORTEGNELSE

	Side
1 <u>INNLEDNING</u> .....	1
2 <u>EKSPERIMENTER</u> .....	2
2.1 <u>Smelter <math>K_2S_2O_7</math>, <math>Na_2CO_3</math>, NaOH (Al)</u> ..	3
2.2 <u>Blanding av sterke syrer</u> .....	3
2.2.1 <u>Dekomponering i en syreblanding av HF,</u> <u><math>HNO_3</math> og HCl (Al)</u> .....	3
2.2.2 <u>Dekomponering i en syreblanding av HF,</u> <u><math>HNO_3</math> og HCl (Fe)</u> .....	4
3 <u>SAMMENDRAG OG KONKLUSJON</u> .....	6
4 <u>LITTERATURHENVISNINGER</u> .....	7

Bilag 1: Analyseforskrift "Støvanalyser"  
19.12.1973

Bilag 2: Analyseforskrifter "Analyse av fri Si,  
fri C, glødetap, fri  $SiO_2$ , SiC og  
blandede oksyder i vannløselig ned-  
fallstøv".  
19.12.1973

Bilag 3: Analyseforskrift "Analyse av Aluminium  
i vannløselig nedfallstøv".  
19.12.1973

Bilag 4: Analyseforskrift "Analyse av jern i  
vannløselig nedfallstøv".  
19.12.1973

I INNLEDNING

Prosjektet ble opprettet etter ønske om å komme frem til en metode for bestemmelse av forskjellige komponenter i vannuløselig nedfallstøv (bilag 1). I første omgang gjaldt dette

- a) organisk materiale
- b)  $\text{SiO}_2$
- c) SiC
- d) fri Si
- e) blandede oksyder.

Til analyse av dette benyttet vi etter anbefaling av Synne Strømsøe, en forskrift fra American National Standard (1). Det ble foretatt noen små forandringer i disse forskriftene, og nye er utarbeidet (bilag 2).

Senere kom det ønske om å analysere på aluminium, Al, (i utslipp fra NORTON A/S, Lillesand) og jern, Fe, (i støv fra LKAB, Narvik).

Det eksisterer idag et stort antall metoder for oppslutning av geologisk materiale. En del benytter seg av forskjellige typer smelter : kaliumpyrosulfat (1), lithiummetaborat (2, 3), pyrofosfat (4), natronlut (5) og natriumkarbonat (9). Blandinger av sterke syrer som flussyre, salpetersyre og saltsyre blir også brukt (6, 7, 8, 10, 11, 12).

Problemet blir da

- a) å finne frem til en forholdsvis rask og enkel oppslutningsmetode som lett lar seg kombinere med etterfølgende analyse ved atomabsorpsjon-spektrofotometri, AAS,
- b) å få løst flest mulig elementer i én oppslutning, og
- c) fullstendig oppløsning av alle partikler.

## EKSPERIMENTER

Vi har gjort forsøk med fire typer oppslutningsteknikker :

- a) kaliumpyrosulfat,  $K_2S_2O_7$ , smelte (Al)
- b) natriumkarbonat,  $Na_2CO_3$ , smelte (Al)
- c) natronlut, NaOH, smelte (Al)
- d) sterke syrer i blanding, HF,  $HNO_3$ , HCl (Al,Fe)

Alle kjemikalier som ble brukt, var av p.a. kvalitet.

Analysene av aluminium (Al) og jern (Fe) ble utført på en Perkin-Elmer 403. For analyse av Al ble det brukt lystgass-acetylenflamme, bølgelengde 3093 Å og slit 4. For analyse av Fe ble det brukt en flamme av acetylen-luft, bølgelengde 2483 Å og slit 3.

For tillaging av standardløsninger av Al og Fe gikk vi ut i fra stamstandarder på 1000/ug/ml.

1000/ug Al/ml ble laget ved å løse 0,5000 g Al-band i 50 ml HCl (1:1). Når alt var løst, ble det hele overført til en 500 ml målekolbe og fortynnet til merket med destillert ionebyttet vann.

1000 /ug Fe/ml ble laget ved å løse 1,429 g  $Fe_2O_3$  i 100 ml HCl (1:1). Når alt var løst, ble det hele overført til en 1000 ml målekolbe og fortynnet til merket med destillert ionebyttet vann.

Bruken av lystgass-acetylenflamme ved analyse av Al medvirker til at vi får ionisasjonsinterferens. Graden av interferens avhenger av mengden av Na og K som er tilstede i prøven. Tilsetning av overskudd av et av alkalimetallene, f.eks. Na, K eller Cs eliminerer denne form for interferens.

Ved analyse av Fe må man kjøre med oksyderende, dvs. blå, flamme. Hvis flammen er reduserende, dvs. gul, fås interferens fra fosfat, natrium, kalium, ammonium og sulfat (13).

## 2.1 Smelter $K_2S_2O_7$ , $Na_2CO_3$ , $NaOH$ (A1)

Det er kun gjort ett forsøk på hver av teknikkene a), b) og c), og forsøket vil derfor bare bli kort omtalt her.

Til hvert av forsøkene ble det benyttet 2 prøver av vannuløselig nedfallstøv fra Lillesand. Disse ble før behandling med smelter forasket i platinadigel.

### Fremgangsmåte :

Oppslutningene er utført på samme måte som beskrevet i artiklene 1, 9 og 5, men med større saltkonsentrasjoner, 5g salt pr. prøve.

### Resultat\_:

Ved kjøring av blindprøver og prøver oppstod det store problemer med tetting av kapillaret for innsuging av prøve. Dette skyldes sannsynligvis prøvenes store innhold av salter. Videre forsøk med lavere saltinnhold ble ikke prøvet.

## 2.2 Blanding av sterke syrer

Vi har her tatt utgangspunkt i de forskjellige syrers evne til å løse geologisk materiale (6, 7, 8, 10, 11 og 12). Til forsøkene har vi benyttet støv fra syklon og posefiltre fra NORTON A/S, Lillesand, malmstøv fra LKAB, Narvik, og vannuløselig nedfallstøv.

### 2.2.1 Dekomponering i en syreblanding av $HF$ , $HNO_3$ og $HCl$ (A1)

#### Fremgangsmåte :

Støv fra syklon og posefilter ble før innveining tørket ved  $110^{\circ}C$  i 2 timer og avkjølt i eksikator. Det ble veid inn tre paralleller av hver støvtype som igjen ble overført til 250 ml Erlenmeyer-kolber av plast.

Filteret etter analyse av vannuløselig nedfallstøv ble forasket i en Pt-digel. Askeresten ble overført til en 250 ml Erlenmeyer-kolbe av plast. Kolbene ble tilsatt 5 ml

40% HF, 0,25 ml 65% HNO<sub>3</sub> og 0,75 ml 37% HCl, og satt på vannbad ved 100°C i 4 timer.

Prøvene ble avkjølt og tilsatt 50 ml mettet borsyre for å binde fri fluorid i løsningen. Uløselig SiC i prøven ble filtrert fra gjennom et Schleicher og Schüll hvitbåndsfiler, 9 cm diameter. Filtratet ble overført til 100 ml målekolbe av plast, tilsatt 10 ml 10 mg K/ml og fortynnet til merket med destillert, ionebyttet vann.

Standardløsninger i området 1 - 10 µg Al/ml ble laget ved å fortynne 1000 µg Al/ml med destillert, ionebyttet vann. Standardløsningene ble tilsatt HF, HNO<sub>3</sub>, HCl og H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> slik at de hadde samme innhold av syrer som prøvene.

Støv fra sykklon, posefilter og vannuløselig nedfallstøv ble sendt til Steinnes på IFA for analyse av Al ved nøytronaktivering.

#### Resultat\_:

Gode stabile kurver.

Ingen tetting av kapillaret for innsuging av prøve. Sammenligningen mellom AAS og nøytronaktivering ga resultatet (% Al):

Prøve	Nøytronakt.	AAS
Posefilter	0,42%	0,33%
Syklon	0,26%	0,13%
Nedfallstøv 1/4 filter	9,8 mg	9,6 mg

Analyseforskrift er skrevet (bilag 3).

#### 2.2.2 Dekomponering i en syreblanding av HF, HNO<sub>3</sub> og HCl (Fe)

Til forsøkene har vi benyttet tre typer malmstøv fra LKAB Kiruna med oppgitt<sup>1)</sup> jerninnhold, samt prøver av vannuløselig nedfallstøv fra Narvik.

---

<sup>1)</sup> LKAB News, november 1971.

Fremgangsmåte :

Malmstøvet ble før innveining tørket i tørkeskap ved 110°C i 1 time. Det ble veid inn 2 paralleller av hver av typene KPB, KDF og KBF, som ble overført til 250 ml Erlenmeyer-kolber av plast.

Filteret etter analyse av vannuløselig nedfallstøv ble forasket i en Pt-digel. Askerestene ble overført til en 250 ml Erlenmeyer-kolbe av plast.

Kolbene ble tilsatt 5 ml HF (40%), 0,25 ml HNO<sub>3</sub> (65%) og 0,75 ml HCl (37%) og satt på vannbad ved 100°C. Når alt var løst (etter ca 2 - 3 timer), ble kolbene avkjølt og tilsatt 50 ml mettet borsyre for å binde fri fluorid i løsningen. Prøvene ble deretter overført til 100 ml målekolber av plast og fortynnet til 100 ml med destillert, ionebyttet vann.

Fortynning av prøver :

1 ml av opprinnelig prøveløsning ble overført til en 100 ml målekolbe, tilsatt 1,5 ml HCl (1:1) og fortynnet til 100 ml med destillert, ionebyttet vann.

Standardløsninger i området 1 - 10 µg Fe/ml ble laget ved å fortynne 1000 µg Fe/ml med destillert, ionebyttet vann. Standardløsningene ble tilsatt HCl slik at de hadde samme innhold av syre som prøvene.

Resultat :

Stabile kurver, ingen tetting av kapillaret for innsuging av prøve.

Prøve	Funnet	Oppgitt
K D F	62,8%	62,0%
"	60,7%	
K B F	66,0%	67,2%
"	66,7%	
K P B	64,9%	66,0%
"	65,7%	

Analyseforskrift er skrevet (bilag 4).

3 SAMMENDRAG OG KONKLUSJON

Oppslutning av prøver i saltsmelter skapte store vanskeligheter ved analyse på atomabsorpsjon. Dekomponering av prøver (vannuløselig nedfallstøv) i sterke syrer er lettvint og skaper få problemer ved analyse ved AAS.



LITTERATURHENVISNINGER

- 1) American National Standard : "Standard methods of chemical analysis of silicon carbide abrasive grain and abrasive crude".  
ANSI B 74.15 - 1971.
- 2) John W. Yule and Glenda A. Swanson : "A rapid method for decomposition and the analysis of silicates and carbonates by atomic absorption spectroscopy".  
Atomic Absorption Newsletter, Vol. 8, No. 2, March - April 1969.
- 3) J. H. Medlin, N. H. Suko, and J. B. Bodkin : "Atomic Absorption Analysis of Silicates Employing LiBO<sub>2</sub> Fusion".  
Atomic Absorption Newsletter, Vol. 8, No. 2, March - April 1969.
- 4) A. P. Ferris, W. B. Jepson, and R. C. Shapland :  
"Evaluation and Correction of Interference between Aluminium, Silicon, and Iron in Atomic-absorption Spectrophotometry".  
Analyst, June 1970, Vol. 95, pp. 574 - 578.
- 5) Amitai Katz : "The direct and rapid Determination of Alumina and Silica in Silicate Rocks and Minerals by Atomic Absorption Spectroscopy".  
The American Mineralogist, Vol. 53, Jan.-Febr. 1968.
- 6) F. J. Langmyhr, P. E. Paus : "The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique".  
Del I : "The analysis of silicate Rocks."  
Analytica Chimica Acta 43, 1968, 397 - 408.

- 7) F. J. Langmyhr, P. E. Paus : (se pkt. 6)  
Del II : "The analysis of silica."  
Analytica Chimica Acta, 43, 1968, 506 - 507.
- 8) P. E. Paus : "Interference study of alkalimetals on aluminium determinations by atomic absorption spectrophotometry."  
Analytica Chimica Acta, 54, 1971, 164 - 165.
- 9) Arthur I. Vogel : "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis."
- 10) I. Dokžal, P. Povondra, Z. Šulcek :  
"Decomposition Techniques in Inorganic Analysis".
- 11) F. J. Langmyhr, P. E. Paus : (Se pkt. 6)  
Del V : "The analysis of ferrosilicon."  
Analytica Chimica Acta, 45, 1969, 173 - 176.
- 12) F. J. Langmyhr, P. E. Paus : (se pkt. 6)  
Del VII : "The analysis of iron ores and slags".  
Analytica Chimica Acta, 45, 1969, 157 - 162.
- 13) K. E. Curtis : "Interference in the Determination of Iron by Atomic-absorption Spectrophotometry in an Air-Acetylen Flame."  
Analyst, Dec. 1969, Vol. 94, pp. 1068 - 1071.

- Bilag 1 : Analyseforskrift "Støvanalyser"  
19.12.1973.
- Bilag 2 : Analyseforskrifter "Analyse av fri Si, fri C,  
glødetap, fri SiO<sub>2</sub>, SiC og blandede oksyder i  
vannuløselig nedfallstøv".  
19.12.1973.
- Bilag 3 : Analyseforskrift "Analyse av Aluminium i  
vannuløselig nedfallstøv".  
19.12.1973.
- Bilag 4 : Analyseforskrift "Analyse av jern i  
vannuløselig nedfallstøv".  
19.12.1973.

BILAG 1

Referanse: EO 022971/020172

Dato : 19 desember 1973

Analyseforskrift.  
Erstatter forskrift av  
9 oktober 1972.

## STØVANALYSER

### 1 APPARATUR

Varmeskap

pH-meter

Eksikator

Vannstrålepumpe

Stor sil (kjemisk inert), 20 mesh

Büchner trakt, 9 cm diameter

Filterpapir: Carl Schleicher & Schüll nr 589<sup>2</sup>, hvitt bånd,  
diameter 9 cm.

#### 1.1 Glassutstyr

Sugekolbe, 1 liter

Gummivisker

Urglass: 10 cm diameter

Målesylinder: 1 liter

Begerglass: 150 ml

Fullpipette: 100 ml

Merknad: Alt glassutstyr må være av borsilikatglass av hensyn  
til senere analyser av støvet.

BILAG 2

Dato: 19 desember 1973

Referanse: IO 00772

Analyseforskrift  
Erstatter forskrift av  
21 juli 1972

ANALYSE AV FRI Si, C (GLØDETAP),  
SiO<sub>2</sub>, SiC, BLANDEDE OKSYDER I  
VANNULØSELIG NEDFALLSTØV

- I Fri Silisium, Si
- II Fri carbon, C
- III Glødetap
- IV Fri Silisiumdioksyd, SiO<sub>2</sub>
- V Silisiumkarbid, SiC
- VI Blandede oksyder

Forskriftene er hentet fra: American National Standard.

"Standard methods of chemical  
analysis of siliconcarbide  
abrasive grain and abrasive  
crude".

Approved May 5, 1971. SPONSOR,  
Grinding Wheel Institute.

2 PROSEDYRE2.1 Vannuløselig støv

Prøven siktes gjennom en stor sil, 20 mesh, for å skille fra uinteressant materiale (fluer etc). Filterpapiret tørkes i varmeskap ved 110°C, i ca 2 timer, avkjøles i eksikator og veies, (a gram). Prøven filtreres (bruk vannstrålepumpe). Filterpapiret tørkes i varmeskap ved 110°C i ca 2 timer, avkjøles i eksikator og veies (b gram).

Mål opp totalvolumet av filtratet, (ml).

2.2 pH

Mål pH på filtratet fra punkt 2.1.

2.3 Vannløselig støv

Begerglasset tørkes i varmeskap ved 110°C i ca 2 timer, avkjøles i eksikator i 1 time og veies (c gram). 100 ml av filtratet pipetteres ut og has i begerglasset. Dampes inn til tørrhet i varmeskap ved ca 70°C, tørkes i varmeskap ved 110°C, avkjøles i 1 time og veies (d gram).

3 UTREGNING3.1 Vannuløselig støv

Total mengde vannuløselig støv i prøven = (b - a) gram.

3.2 Vannløselig støv

Total mengde vannløselig støv i prøven =

$$\frac{(d - c) \text{ gram} \times \text{totalvolumet av filtratet}}{100}$$



Kjeller, 19 desember 1973

Referanse: IO 000772

Analyseforskrift  
Erstatter forskrift av  
21 juli 1972.

I Fri Silisium, Si

1 Utstyr og instrumenter

Analysevekt

Polyetylenrakt, 7 cm Ø

Fleksibel plastslange, 10 cm

Slangeklemme

Filterpapir: S & S 589-2, 9 cm Ø (Hvitbånd)

Byrette: 50 ml

Begerglass: 150, 400 ml

Polyetylenbegerglass: 400 ml

Målekolbe: 1000, 100 ml

Målesylinder: 500 ml

2 Kjemikalier

Jern (III) ammoniumsulfat,  $\text{NH}_4 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a.

Kaliumthiocyanat,  $\text{KSCN}$ , p.a.

Sølvnitrat,  $\text{AgNO}_3$ , p.a.

<sup>1</sup>Sølvoksyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 99.995%

Sølvfluorid,  $\text{AgF}$ , p.a.

<sup>1</sup>Flussyre,  $\text{HF}$ , min 48%, p.a.

Saltsyre,  $\text{HCl}$ , min 37%, p.a.

Saltpetersyre,  $\text{HNO}_3$ , min 65%, p.a.

---

<sup>1</sup> Disse er kun nødvendig hvis man ikke har sølvfluorid,  $\text{AgF}$ .

### 3 Reagenser

#### 3.1 Treverdige jernammoniumsulfat indikator

Løs 20 g  $\text{NH}_4 \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i destillert ionebyttet vann. Tilsett 5 ml  $\text{HNO}_3$ , 65% p.a. og fortynn til 100 ml med destillert ionebyttet vann.

#### 3.2 Kaliumthiocyanate 0.1N:

Løs 9.718 g KSCN i destillert ionebyttet vann. Overfør løsningen til en 1000ml målekolbe og fortynn til merket med destillert ionebyttet vann. Standardiser løsningen ved å titrere 30 -40 ml porsjoner med 0.1N standard  $\text{AgNO}_3$  løsning. Bruk punkt 3.1 som indikator.

#### 3.3 Sølvfluoridløsning

a) Løs 10 g AgF i 400 ml destillert ionebyttet vann (Bruk målesylinder) eller

b) Løs 10 g AgO i 400 ml HF (48%). (Bruk målesylinder).

La løsningen stå i minst 24 timer. Filtrer løsningen før bruk.

#### 3.4 Saltsyre (1:3)

100 ml HCl (37%) fortynnes med 300 ml destillert ionebyttet vann. (Bruk målesylinder).

## 3.5 Saltpertersyre (1:3)

100 ml HNO<sub>3</sub> (65%) fortynnes med 300 ml destillert ionebyttet vann.  
(Bruk målesylinder).

4 Utførelse

Nedfallstøvet som på forhånd er analysert med hensyn på glødetap (analyse nr III) has i et 150 ml begerglass, tilsettes 60 ml HCl (1:3) og kokes i 10 - 15 minutter.

Sett plastslangen på polyetylentrakten. Ved bruk av denne trakten filtreres løsningen gjennom et askefritt hvitbåndsfiler. Vask filterpapiret med destillert ionebyttet vann til filtratet er fri for klorid (Cl<sup>-</sup>). (Test med sølvnitratløsning).

Sett på slangeklemmen og fyll polyetylentrakten (med filterpapiret) med sølvfluoridløsning. La det hele stå i 1 time.

La løsningen renne ned i et 400 ml polyetylenbegerglass. Vask papiret til filtratet er fri for sølvsalter. (Test med HCl). Kast filtratet og vaskevannet.

Løs det metalliske sølvet i bunnfallet ved å helle 100 ml varm HNO<sub>3</sub> (1:3) gjennom filterpapiret. Samle opp filtratet i et 400 ml begerglass. Vask filtratet med destillert ionebyttet vann.

Tilsett 1 ml jern (III) ammoniumsulfat indikatorløsning og titrer løsningen med KSCN-løsningen til vedvarende lyserødt omslag.

5 Utregning

$$\% \text{fri Si} = \frac{A \cdot N \times 7,022 \times 100\%}{1000 \times S}$$

A = forbruket av KSCN (ml)

N = normaliteten av KSCN

S = vekt av prøve (gram) før analyse av glødetap

7,022 = Ekvivalentvekten av Si (gram)

Kjeller, 19 desember 1973

Referanse: IO 000772

Analyseforskrift

Erstatter forskrift av

21 juli 1972

II Fri carbon, C

Innholdet av fri carbon, C, i støvprøver kan tilnærmet settes lik glødetapet ved 800°C. (Se punkt III).

JBL

Kjeller, 19 desember 1973

Referanse: IO 00772

Analyseforskrift

Erstatter forskrift av

21 juli 1972

### III Glødetap

800°C, konstant vekt

#### 1 Utstyr og instrumenter

Muffelovn, 800°C

Platinadigel m/lokk: 25 ml

Eksikator

Digeltenger

Analysevekt

Varmeskap

#### 2 Utførelse

Platinadigelen glødes til konstant vekt ved 800°C, avkjøles i eksikator og veies (a gram). Filteret med vannuløselig nedfallstøv has i platinadigelen og foraskes.

Digelen uten lokk glødes så til konstant vekt ved 800°C, avkjøles i eksikator og veies (c gram).

#### 3 Utrekning

$$\% \text{ glødetap, } 800^{\circ}\text{C, konstant vekt} = \frac{(A - C) 100}{S}$$

A = vekt av digel pluss prøve før gløding (gram).

C = vekt av digel pluss prøve etter gløding ved 800°C, konstant vekt uten lokk (gram).

S = vekt av prøve: (A - a) gram.

a = vekt av platinadigel, tom, glødet ved 800°C til konstant vekt (gram).

Skal prøven analyseres med hensyn på både % fri Si og % SiO<sub>2</sub> må prøven deles etter bestemmelsen % glødetap.

Kjeller, 19 desember 1973

Referanse: IO 000772

Analyseforskrift

Erstatter forskrift av

21 juli 1972

IV Fri Silisiumdioksyd, SiO<sub>2</sub>

1 Utstyr og instrumenter

Muffelovn: 800°C

Platinadigel: 25 ml

Eksikator

Digeltenger

Sandbad

Pipette : 1 ml

Målesylinder i plast: 10 ml

Analysevekt

2 Kjemikalier

Flussyre, HF, min 48%, p.a.

Saltpetersyre, HNO<sub>3</sub>, min 65%, p.a.

Svovelsyre, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95 - 97%, p.a.

OBS! Ved behandling av flussyre, bruk briller og hansker og utfør alt i avtrekk. Alt utstyr som kommer i kontakt med flussyre må være av plast.

3 Utførelse

Digelen fra analyse nr III tilsettes 10 ml HF (48%), 1 ml HNO<sub>3</sub> (65%) og 1 - 2 dråper H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (95 - 97%). Det hele dampes inn til tørrhet på sandbad.

Når frigjøring av SO<sub>3</sub> har stanset, settes digelen i muffelovn ved 800°C, glødes til konstant vekt, avkjøles i eksikator og veies (D gram).

4 Utrekning

$$\% \text{ fri SiO}_2 = \frac{(C - D) 100}{S} - \% \text{ fri Si}$$

D = vekt av digel pluss prøve etter HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> behandlingen (gram)

C = vekt av digel pluss prøve etter gløding ved 800°C, konstant vekt (gram)

S = vekt av prøve (gram)

%fri Si: Se analyse nr I.

JBL

Kjeller, 19 desember 1973

Referanse: IO 000772

Analyseforskrift

Erstatter forskrift av

21 juli 1972

V Silisiumkarbid, SiC

1 Utstyr og instrumenter

Muffelovn: 800°C

Platinadigel

Digeltenger

Eksikator

Vannstrålepumpe

Begerglass: 250 ml

Filterpapir: S & S 589-2, 9 cm Ø (Hvitbånd)

Analysevekt

2 Kjemikalier

Kaliumpyrosulfat,  $K_2S_2O_7$ , p.a.

Saltsyre, min 37%, p.a.

Saltpetersyre, min 65%, p.a.

3 Reagenser

Saltsyre, HCl (1:9):

100 ml HCl, 37%, p.a. fortynnes i 900 ml destillert ionebyttet vann. (Bruk målesylinder).

Saltsyre, HCl (2:98):

20 ml HCl, 37%, p.a. fortynnes i 980 ml destillert ionebyttet vann. (Bruk målesylinder).



4 Utførelse

Digelen fra analyse nr IV, tilsettes 5 gram kalium-pyrosulfat ( $K_2S_2O_7$ ). Smelt  $K_2S_2O_7$  over en brenner og hold den svakt rød i 8-10 minutter.,

Løs smelten i 100 ml HCl (1:9) under oppvarming. Fjern digelen fra løsningen og tilsett 2-3 dråper  $HNO_3$ . Filtrer fra de faste partiklene gjennom et askefritt hvittbåndsfiler. Bruk vannstrålepumpe. Vask filterpapiret med HCl (2:98). Spar filtratet til bestemmelse av blandede oksyder.

Glød en platinadigel til konstant vekt ved  $800^{\circ}C$ , avkjøl i eksikator og vei (E gram). Ha filterpapiret med prøve opp i digelen. Forask filterpapiret. Glød digelen med prøve til konstant vekt ved  $800^{\circ}C$ , avkjøl i eksikator og vei (F gram).

5 Utregning

$$\% \text{ SiC} = \frac{(F - E) 100}{S}$$

F = vekt av digel med prøve (SiC) etter gløding ved  $800^{\circ}C$  (gram)

E = vekt av digel tom etter gløding ved  $800^{\circ}C$  (gram)

S = vekt av prøve (gram)

JBL

Kjeller, 19 desember 1973

Referanse: IO 000772

Analyseforskrift

Erstatter forskrift av

21 juli 1972

## VI Blandede oksyder

### 1 Utstyr og instrumenter

Muffelovn: 1200°C

Platinadigel: 25 ml

Eksikator

Digeltenger

Vannbad

Pipette : 5 ml

Filterpapir: S & S 589-2, 9 cm Ø (Hvitbånd)

Begerglass: 400 ml

Sandbad

Analysevekt

### 2 Kjemikalier

Hydrogenperoksyd, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3%, p.a.

Ammoniumklorid, NH<sub>4</sub>Cl, p.a.

Methylrødt indikator

Ammoniakk, NH<sub>3</sub>, min 25%, p.a.

Flussyre, HF, min 48%, p.a.

Svovelsyre, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95 - 97%, p.a.

### 3 Reagenser

#### 2% ammoniumkloridløsning:

2 gram NH<sub>4</sub>Cl løses i 100 ml destillert ionebyttet vann.

#### Saltsyre HCl (1:9):

100 ml HCl, 37%, p.a. fortynnes med 900 ml destillert ionebyttet vann. (Bruk målesylinder).

#### Ammoniakkløsning, NH<sub>4</sub>OH (1:1):

250 ml NH<sub>3</sub>, min 25% p.a. fortynnes med 250 ml destillert ionebyttet vann. (Bruk målesylinder).

4 Utførelse

Filtratet fra analyse nr V tilsettes 5 ml  $H_2O_2$ , 1 gram  $NH_4Cl$  og 3 dråper methylrødt indikator. Tilsett  $NH_4OH$  (1:1) inntil man får en vedvarende gul farge. Tilsett 10 dråper i overskudd. Kok løsningen og sett den på vannbad ( $100^{\circ}C$ ) til fullstendig koagulering.

Filtrer løsningen gjennom et askefritt hvittbåndsfiler. Vask filterpapiret med 2%  $NH_4Cl$  løsning. Overfør filterpapiret til original begerglasset. Tilsett 100 ml  $HCl$  (1:9) og rør til bunnfallet er løst og papiret godt oppslemmet. Fortynn med vann til ca 200 ml og kok løsningen.

Gjenta utfellingen med  $NH_4OH$  (1:1) og filtreringen.

Slå sammen filtratene fra de to utfellingene og ta vare på det til eventuell bestemmelse av  $CaO$  og  $MgO$ .

Glød en platinadigel ved  $1200^{\circ}C$  til konstant vekt, avkjøl i eksikator og vei (G gram). Overfør filterpapiret med bunnfall til digelen og glød det hele i 15 - 20 minutter ved  $1200^{\circ}C$ . Avkjøl og tilsett 1 ml  $HF$  (48%) og 1 - 2 dråper  $H_2SO_4$  (95 - 97%). Damp inn til tørrhet på sandbad. Glød på nytt til konstant vekt ved  $1200^{\circ}C$ , avkjøl i eksikator og vei (H gram).

5 Utregning

$$\% \text{ blandede oksyder} = \frac{(H - G) \times 100}{S}$$

H = vekt av digel pluss bunnfall etter gløding ved  $1200^{\circ}C$  til konstant vekt (gram).

G = vekt av digel etter gløding ved  $1200^{\circ}C$  til konstant vekt (gram).

BILAG 3

Dato: 19 desember 1973

Referanse: IO 00772

Analyseforskrift  
Erstatter forskrift av  
16 april 1973.

ANALYSE AV ALUMINIUM  
I VANNULØSELIG NEDFALLSTØV

1 PRINSIPP

Prøvene må først analyseres på totalt vannuløselig støv etter NILU's analyseforskrift av 19 desember 1973.

Filtrene blir så forasket og dekomponert i en syreblanding av fluss-syre, salpetersyre og saltsyre. Fri fluorid i løsningen blir bundet ved tilsetning av mettet borsyre. Det hele analyseres med hensyn på aluminium (Al) ved atomabsorpsjons-spektrofotometri.

2 INTERFERENS

Bruk av lystgass-acetylen flamme medvirker til at vi får ionisasjonsinterferens ved bestemmelse av aluminium (3). Graden av interferens avhenger av mengden av Na og K som er tilstede i prøven. Tilsetning av overskudd av et av alkali-metallene f.eks Na, K eller Cs eliminerer denne form for interferens. Ved å anvende cesium kan man i tillegg analysere prøvene med hensyn på Na og K.

Det er videre viktig at standarder og prøver inneholder de samme konsentrasjoner av syrer. Standardløsningene må derfor tilsettes fluss-syre og borsyre i samme mengder som i prøven.

3 KOMMENTARER TIL METODEN

Metoden er spesielt utarbeidet for å bestemme aluminium (Al) i nedfallstøv fra Lillesand. Innholdet av aluminium varierer her fra 0,1 - 1,5% Al av totalt vannuløselig støv. Støvet inneholder en del silisiumkarbid (SiC) fra NORTON A/S, og siden dette er uløselig i syreblandingen må SiC filtreres fra etter tilsetning av borsyre. Metoden bør derfor ikke uten nærmere undersøkelse anvendes på andre typer nedfallstøv.

4 INSTRUMENTER OG UTSTYR

Atomabsorpsjonsspektrofotometer, Perkin Elmer 403

Hullkatode-lampe for Al, 25 mA

Vannbad, 100°C

Platinadigler, 25 ml

Analysevekt

Filterpapir: C.Schleicher & Schüll Nr 589<sup>2</sup> hvitt bånd Ø 9 cm

Glassutstyr:

Målekolber: 500, 250, 100 ml  
Målesylinder: 1000, 100 ml  
Fullpipetter: 1, 2, 5, 7, 10 ml  
Målepipette : 1 ml  
Begerglass : 2000, 250, 50 ml

Alt glassutstyr bør være av borsilikatglass.

Plastutstyr:

Erlenmeyer-kolber i polycarbonat med skrukork: 125 ml  
Målesylinder: 25 ml  
Polyetylenflasker: 100, 1000 ml  
Trakter; polyetylen: Ø 9 cm

5 KJEMIKALIER

Fluss-syre, HF, min 40%, p.a.  
Saltsyre, HCl, min 37%, p.a.  
Salpetersyre, HNO<sub>3</sub>, min 65%, p.a.  
Borsyre, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 99,99%, p.a.  
Aluminium bånd, p.a. Merck nr 1057  
Cesiumklorid, CsCl, suprapur, Merck nr 2039

6 REAGENSERMettet borsyreløsning

Vei inn 70 gram H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> og løs det i 1000 ml destillert, ionebyttet vann. Bruk et begerglass på 2000 ml. Overfør løsningen til en polyetylenflaske på 1000 ml.

Cesium-løsning (10 mg Cs/ml)

Vei inn 12,67 gram CsCl og løs det i 1000 ml destillert, ionebyttet vann. Bruk en målekolbe på 1000 ml.

1000 µg Al/ml. Løsning I:

Vei inn 0,500 gram Al-bånd og overfør det til et 250 ml begerglass. Tilsett 50 ml saltsyre, HCl (1:1 v/d) og varm det hele til alt er løst. Avkjøl løsningen, overfør den til en 500 ml målekolbe og fortynn til merket med destillert, ionebyttet vann.

100 µg Al/ml. Løsning II:

Pipettér ut 25 ml av løsning I (1000 µg Al/ml) og ha det i en 250 ml målekolbe. Fortynn til merket med destillert, ionebyttet vann.

Standardløsninger for kalibreringskurve i området 1 - 10 µg Al/ml.

1 µg/ml:	Pipettér ut	1 ml	av Løsning II	og overfør det til en	100 ml	målekolbe
2 "	:	"	"	2 "	"	"
5 "	:	"	"	5 "	"	"
7 "	:	"	"	7 "	"	"
10 "	:	"	"	10 "	"	"

Tilsett 50 ml mettet borsyreløsning, 10 ml Cesium-løsning, og 5 ml fluss-syre, HF (40%) til alle standardløsningene (1 - 10 µg Al/ml). Fortynn til merket med destillert, ionebyttet vann.

Blindprøve består av

50 ml mettet borsyre og 5 ml fluss-syre, fortynnet til 100 ml med destillert, ionebyttet vann.

Standardløsningene og blindprøven overføres umiddelbart etter tillaging til 100 ml flasker av polyetylen.



7 FREMGANGSMÅTE

Filteret med støv etter analyse av vannuløselig støv foraskes i en platinadigel. Overfør askeresten (bør ikke være over 0,2 gram) til en 125 ml Erlenmeyer-kolbe av polycarbonat og tilsett 1 ml HCl (37%), 0,25 ml HNO<sub>3</sub> (65%) og 5 ml HF (40%), (fluss-syren måles opp i en målesylinder av plast, 25 ml). Sett på korken. (Hvis silisium skal bestemmes i samme prøve, må dekomponeringen skje i et lukket system. Dette for å hindre at silisiumfluorid, (SiF<sub>4</sub>) damper av). Sett det hele på vannbad ved 100°C i 4 timer. Ta kolben ut av vannbadet og tilsett 50 ml mettet borsyre. Filtrer løsningen gjennom et hvitt-båndsfiler, og led filtratet ned i en 100 ml målekolbe. Tilsett 10 ml cesium-løsning og fortynn til merket med destillert, ionebyttet vann.

Prøvene overføres umiddelbart etter tillaging til 100 ml flasker av polyetylen.

INNSTILLING AV PERKIN ELMER 403:

Bølgelengde	: 3093 Å
Område	: UV
Slit	: 4
Chopper	: OFF
Filter	: OFF
Recorder full skala:	0,5 A
Recorder response	: 1
mV på skriver	: 1 mV

## Flowmeter innstilling:

- (1) Luft : 40  
Acetylen,  $C_2H_2$ : 25
- (2) Luft : 40  
Acetylen,  $C_2H_2$ : 60  
Lystgass,  $N_2O$  : 40

NB! Tenning av lystgass-acetylen flamme må gå via luft-acetylen. Se instruks for tenning av lystgass-acetylen flamme side 7.

ATOMABSORPSJONSSPEKTROMETRI  
Prosedyre for tenning og slukking av  
lystgassflamme på Perkin-Elmer 403

NB! Bruk brennerhodet for lystgass!

TENNING:

- 1) Kontroller "flow" for lufttilførselen. Den skal være i underkant av 40.
- 2) Skru over til lystgass og kontroller "flow" igjen. Den skal være i underkant av 40.
- 3) Kontroller "flow" for acetylen-tilførselen. Den skal være 25.
- 4) Slå tilbake fra lystgass til luft og tenn flammen. Se at den brenner pent og slukk den.
- 5) Skru opp "flow" for acetylen-tilførselen til flowmeteret viser 60.
- 6) Tenn luft-acetylen. Slå straks over fra luft til lystgass.
- 7) Se på flammen og skru acetylen-tilførselen forsiktig ned til flammen er som den skal være (det vil si rød nederst uten hvit eller gul farge).
- 8) Det er nødvendig å skrape vekk kull fra brennerhodet og til dette brukes en grafitt-stav.

SLUKKING:

- 1) Slå alltid over fra lystgass til luft først. Steng av i det øyeblikket flammen forandrer utseende.

Ved å følge denne prosedyre unngår en uhell som lett kan oppstå ved bruk av lystgassflamme.

Begynn med å kjøre blindprøven og trykk på "AUTO ZERO". Kjører så standardløsningene mellom 1 - 10 µg Al/ml. Mellom hver standardløsning kjøres destillert, ionebyttet vann. Deretter kjøres prøveløsningene. (Kjører destillert, ionebyttet vann mellom hver prøve). Sjekking av 0-linjen skjer ved å kjøre blindprøve for hver 5. standard- eller prøveløsning. Drift av 0-linjen korrigeres ved hjelp av knotten "AUTO ZERO".

## 8 UTREGNING

Les av antall mm utslag fra 0-linjen på alle standardløsningene. Tegn kalibreringskurve med antall mm utslag på ordinat-aksen og µg Al/ml på abscisse-aksen. For å finne konsentrasjonen av aluminium i prøven leses av antall mm utslag fra 0-linjen. Man går så inn på kalibreringskurven og finner antall µg Al/ml. Den totale mengde Al i prøven finnes ved å multiplisere µg Al/ml med det totale antall ml løsning (100 ml).

## 9 LITTERATUR

- |  |  |
|--|--|
| (1) Langmyhr, F. J.<br>Paus, P.E.                    | The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique.<br><br>Part I: The analysis of silicate Rocks. (Analytica Chimica Acta, 43 (1968), 397 - 408). |
| (2) Langmyhr, F. J.<br>Paus, P.E.                    | Part II: The analysis of silica. (Anal. Chim. Acta 43 (1968) 506 - 507).   |
| (3) Paus, P.E.                                       | Interference study of alkali metals on aluminum determinations by atomic absorption spectrophotometry. (Anal. Chim. Acta 54 (1971) 164 - 165).   |
| (4) König, P.,<br>Schmitz, K.H., and<br>Thiemann, E. | Determination of Aluminum in Low and High Alloy Steels in Ores, and slags by Atomic Absorption. (Atomic Absorption Newsletter, Vol. 9, No. 5, Sept - Okt 1970).  |
| (5) Dolezal, J.,<br>Povondra, P.,<br>Sulcek, Z.      | Decomposition Techniques in Inorganic Analysis.  |

BILAG 4

NILU  
Forskrift FUP - 2/73  
Referanse: IO-0-07.72  
Revidert utgave  
Dato: 19 desember 1973  
Navn: J B Larsen

(Erstatter forskrift av  
21 april 1973 (JBL))

## ANALYSE AV JERN I VANNULØSELIG NEDFALLSTØV

### 1 PRINSIPP

Prøvene må først analyseres på totalt vannuløselig støv etter NILU's analyseforskrift av 9 oktober 1972.

Filtrene blir så forasket og dekomponert i en syreblanding av fluss-syre, salpetersyre og saltsyre. Fri fluorid i løsningen blir bundet ved tilsetning av mettet borsyre. Det hele analyseres med hensyn på jern (Fe) ved atomabsorpsjons-spektrofotometri.

2 INTERFERENS

Hvis flammen er reduserende (gul flamme) fås interferens fra fosfat, natrium, kalium, ammonium og sulfat. Dette hindres ved å kjøre med oksyderende flamme (blå flamme) (ref (5)).

3 KOMMENTARER TIL METODEN

Metoden er spesielt utarbeidet for å bestemme innholdet av jern (Fe) i nedfallstøv fra losseanlegget i Narvik. Innholdet av jern varierer her fra ca 5 - 70% av vannuløselig nedfallstøv. Metoden bør derfor ikke uten nærmere undersøkelse anvendes på andre typer nedfallstøv.

4 INSTRUMENTER OG UTSTYR

Atomabsorpsjonsspektrofotometer, Perkin Elmer 403.

Hullkatode-lampe for Fe, 30 mA

Vannbad, 100°C

Platinadigler, 25 ml

Analysevekt

Glassutstyr

Målekolber: 1000, 250, 100 ml

Målesylinder: 1000 ml

Fullpipetter: 1, 2, 5, 7, 10 ml

Målepipette: 1 ml

Begerglass: 2000, 200, 50 ml

Alt glassutstyr må være av borsilikatglass.

Plastutstyr:

Erlenmeyer-kolber i polycarbonat med skrukork: 125 ml

Målesyldinger: 25 ml

Polyetylenflasker: 100 ml

5 KJEMIKALIER

Fluss-syre, HF, minimum 40%, p.a.

Saltsyre, HCl, minimum 37%, p.a.

Salpetersyre, HNO<sub>3</sub>, minimum 65%, p.a.

Borsyre, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 99,99%, p.a.

Jernoksyd, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, minimum 99%, p.a.

6 REAGENSER

1000 µg Fe/ml, Løsning I:

Vei inn 1,4297 gram Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> og løs det i 100 ml HCl (1:1).

Overfør løsningen til en 1000 ml målekolbe og fortynn til merket med destillert ionebyttet vann.

100 µg Fe/ml, Løsning II:

Pipettér ut 25 ml av løsning I (1000 µg Fe/ml) og ha det i en 250 ml målekolbe. Fortynn til merket med destillert, ionebyttet vann.

Standardløsninger for kalibreringskurve i området 1 - 10 µg Fe/ml.

1	µg/ml:	Pipettér ut	1 ml	fra Løsning II	+ 1 ml	HCl 37%	og fortynn							
							til 100 ml							
2	"	:	"	"	2	"	"	"	"	"	"	"	"	"
5	"	:	"	"	5	"	"	"	"	"	"	"	"	"
7	"	:	"	"	7	"	"	"	"	"	"	"	"	"
10	"	:	"	"	10	"	"	"	"	"	"	"	"	"

Blindprøve: 1 ml 37% HCl fortynnes til 100 ml.

Bruk destillert, ionebyttet vann til fortynningen.



Mettet borsyreløsning

Vei inn 70 gram  $H_3BO_3$  og løs det i 1000 ml destillert, ionebyttet vann.

7 FREMGANGSMÅTE

Filteret med støv etter analyse av vannuløselig støv foraskes i en platinadigel. Overfør askeresten (bør ikke være over 0,2 gram) til en 125 ml Erlenmeyer-kolbe av polycarbonat og tilsett 1 ml HCl (37%), 0,25 ml  $HNO_3$  (65%) og 5 ml HF (40%). (Fluss-syren måles opp i en målesylinder av plast, 25 ml). Sett på korken. (Hvis silicium skal bestemmes på samme prøven må dekomponeringen skje i et lukket system. Dette for å hindre at siliciumfluorid,  $SiF_4$ , stikker av). Sett det hele på vannbad ved  $100^{\circ}C$  til alt er løst (1 - 4 timer). Ta kolben ut av vannbadet og tilsett 50 ml mett borsyre. Overfør det hele til en 100 ml målekolbe og fortynn til merket med destillert, ionebyttet vann.

Fortynningen kan foretas i kolber av borosilikatglass.

Oppbevaring av prøver må imidlertid skje på flasker av polyetylen (100 ml).

Fortynning:

Pipetter ut 1 ml av prøveløsningen og overfør dette til en 100 ml målekolbe. Tilsett 1 ml HCl, 37%, og fortynn til merket med destillert, ionebyttet vann.

Innstilling av Perkin Elmer 403:

Bølgelengde: 2483 Å  
Område : UV  
Slit : 3  
Chopper : OFF  
Filter : OFF

Knappene for "ABSORBANCE", "REPEAT" og "10 AVERAGE" skal være inne.

Flowmeter : Luft : 60  
Acetylen: 40

Begynn med å kjøre standardløsninger mellom 1 - 10 µg Fe/ml. Notér ned absorbanseverdien. Kjører prøvene og notér ned absorbanseverdiene. Sjekking av 0-linjen skjer ved å kjøre blindprøve mellom hver standard og prøve. Drift av 0-linjen korrigeres ved hjelp av knotten "AUTO ZERO".

Utregning:

Tegn kalibreringskurve (standardkurve) med absorbanse på ordinat-aksen og µg Fe/ml på abcisse-aksen. For å finne konsentrasjonen av jern i prøven leses av på kalibreringskurven µg Fe/ml. Den totale mengde jern i prøven finnes ved å multiplisere antall µg Fe/ml med det totale antall ml (f eks 100 × 100 (fortynning) for LKAB-prøver).

8 LITTERATUR

- (1) F. J. Langmyhr, P. E. Paus      The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and hydrofluoric acid decomposition technique.
- "      Part I: The analysis of silicate Rocks. (Analytica Chimica Acta, 43 (1968), 397 - 408).
- (2)                                       "      Part V. The analysis of ferrosilicon. (Analytica Chimica Acta, 45 (1969) 173 - 176).
- (3)                                       "      Part VII: The analysis of iron ores and slags. (Analytica Chimica Acta, 45 (1969) 157 - 162).
- (4) J. Dolezal, P. Povondra,      Decomposition Techniques in  
      Z. Sulcek                           Inorganic Analysis.
- (5) K. E. Curtis                       Interferences in the Determination of Iron by Atomic-absorption Spectrophotometry in an Air - Acetylene Flame. (Analyst, Dec. 1969, Vol. 94 p.p. 1068 - 1071)