

# Analysemetoder og prøvetaking for svovelforbindelser i luft og nedbør

Cand.real Arne Semb

Arne Semb er ansatt som forsker ved Norsk institutt for luftforskning. Han er cand.real. fra Universitetet i Oslo i 1965, med kjemi som hovedfag.

*Etter foredrag i Norsk Forening for Vassdragspleie og Vannhygiene, Ingeniørenes Hus 24. januar 1972.*

Rammen for prøvetaking og kjemiske analyser i forbindelse med OECD-prosjektet ble fastlagt på et møte i Paris i juni 1971. De viktigste komponentene var sterk syre (svovelsyre) og sulfat i nedbør, og svoveldioksyd og aerosolbundet svovelsyre eller sulfat i luft. Dessuten skulle man såvidt mulig bestemme nitrat, klorid og kationene ammonium, natrium, kalium, magnesium og kalsium i nedbørprøvene.

I løpet av våren 1972 vil det være i drift ca. 70 bakkestasjoner for døgnet prøvetaking av luft og nedbør. Samtidig skal det foretas koordinert prøvetaking med i alt 6 fly under spesielle vær-situasjoner.

Prinsippet for luftprøvetakingen er gjengitt i fig. 1. Luftinntaket er dimensjonert i forhold til sugehastigheten slik at partikler med en sedimentasjonshastighet 1 cm/sek. ikke

blir suget opp. Dette tilsvarer en «cut-off» for partikkeldiameter større enn 10—20  $\mu\text{m}$ .

Mindre partikler blir samlet opp på et filter (Whatmann nr. 40), og prøveluften går videre gjennom en vaskeflaske med absorpsjonsløsningen. Sugehastigheten er ca. 3,5 m<sup>3</sup> i døgnet. Vi benytter inntil videre den såkalte «kommunekasse» som er utviklet ved NILU, men det er forutsetningen at denne skal erstattes av en mer avansert modell med blant annet bedre muligheter for kontroll av luftvolumet i prøven. I luftprøvetakeren må innføringsslange og filterholder være laget av et materiale som ikke absorberer SO<sub>2</sub>. SO<sub>2</sub> løses i en rekke plastmaterialer — særlig i myk PVC, men også endel i polyetylen, og til og med i teflon. Polyetylen er imidlertid brukbart til prøvetaking over 6 timer forutsatt at slangen ikke er urimelig lang.

Metaller må unngås, selv om rustfritt stål og gullbelagt messing kan brukes ved lave luftfuktigheter.

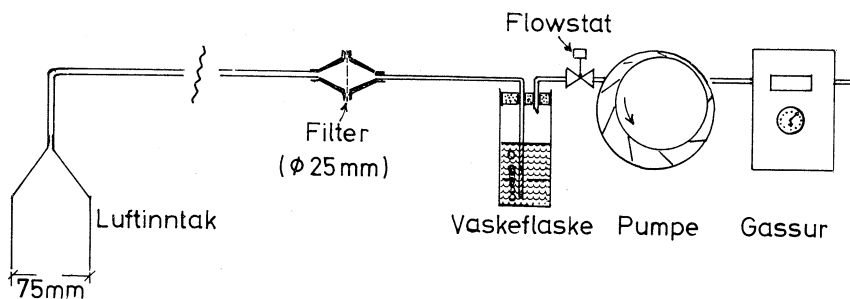
Sulfatmengden på prøvfilteret blir bestemt ved hjelp av røntgenfluorescens. Dette gir en meget gunstig påvisningsgrense, men det er visse problemer på grunn av filtermaterialets absorpsjon av den forholdsvis «bløte» svovel  $K_{\alpha}$ -linjen. Dette fører til at svovel på partikler som trenger dypere ned i filtermaterialet ikke bidrar med samme fluorescens-effekt som svovel på filteroverflaten.

Det ser imidlertid ut som om dette problemet er av mindre betydning enn man skulle frykte. NILU får forøvrig disse røntgenfluorescensbestemmelsene utført som oppdrag ved Institutt for Atomenergi.

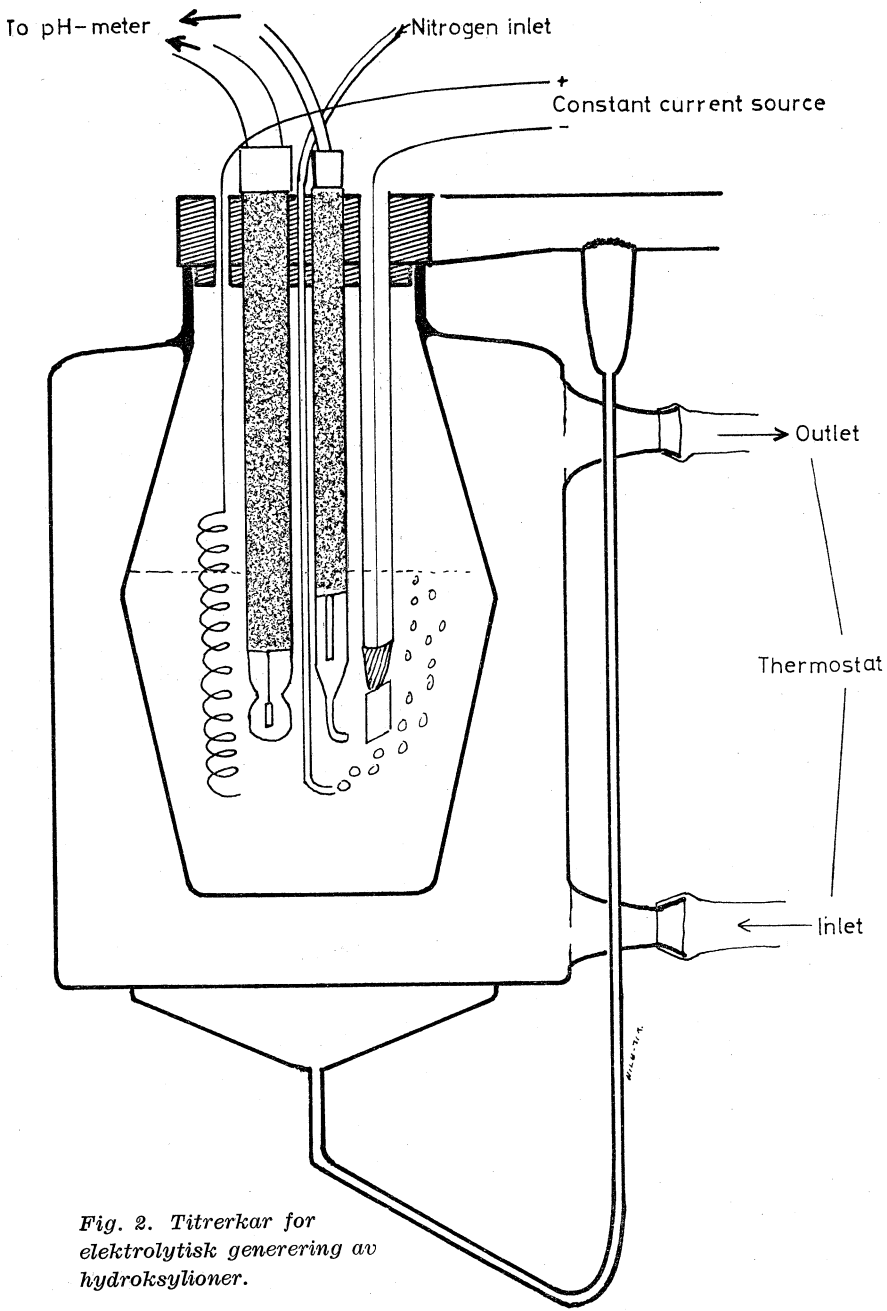
Svoveldioksyd i luften absorberes i en surgjort 0,3 %-ig hydrogenperoksydløsning i vaskeflasken. Det resulterende sulfat blir bestemt ved den såkalte «Thorin-metoden», som er basert på felling med bariumperklorat og spektrofotometrisk bestemmelse av overskudd barium (II) ioner, i 70 % dioksanløsning. Metoden (I) er tilpasset Autoanalyser-prinsippet og

foreligger dessuten som manuell metode. Påvisningsgrensen er meget lav, lav, ca.  $0,05 \mu\text{g}/\text{ml}$  som  $\text{SO}_2$ , tilsvarende  $1,5 \mu\text{g}$  pr. kubikkmeter. En svakhet ved metoden er forøvrig at hydrogensulfid reagerer på samme måte som svoveldioksyd. Nå er antagelig konsentrasjonen av hydrogensulfid i vanlig luft såvidt mye mindre enn svoveldioksydkonsentrasjonene at dette ikke betyr noe i praksis. I dag kjenner vi heller ikke til metoder som er følsomme nok og samtidig spesifikke for hydrogensulfid i «bakgrunnsområder».

Ved bestemmelse av sulfat i nedbørprøvene benytter man en ionebytterkolonne for å fjerne interfererende kationer. Da vi startet prøvetakingen i høst viste det seg snart at vi også fikk betydelige mengder sulfat fra sjøvann som var hvirvlet opp fra havoverflaten. Derfor bestemmer vi nå i tillegg Na og Mg i samtlige prøver for å kontrollere denne andelen. Selv langt fra kysten har det vært målt  $\text{Na}^+$ -konsentrasjoner over  $10 \mu\text{g}/\text{ml}$  (svarer til  $2,5 \mu\text{g}$  sulfat).



Figur 1. Luftprøvetaker for bakkestasjon



*Fig. 2. Titrerkar for elektrolytisk generering av hydroksylioner.*

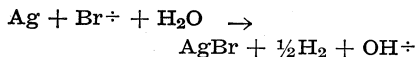
«Surheten» av nedbøren bestemmes vanligvis ved pH-målinger, en praksis som ikke kan sies å være helt tilfredsstillende. For det første er det aktiviteten og ikke konsentrasjonen av  $\text{H}_3\text{O}^+$ -ionene man måler. Dette introduserer en usikkerhet på ca. 0,05 pH-enheter. For det andre virker luftens innhold av karbondioksyd inn på resultatene. «Rent vann» i likevekt med luften får av denne grunn en  $\text{pH} = 5,65$ . I tråd med dette finner vi at det er ganske god overensstemmelse mellom pH og innholdet av sterke syrer ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) for prøver med  $\text{pH} 5,2$ , mens det derimot er ingen direkte sammenheng for pH-verdier større enn ca. 5,5. Siden det ikke bare er svovelsyre som transporteres gjennom luften var det derfor ønskelig å komme frem til en titrermetode for sterke syrer i nedbøren.

I samarbeide med professor C. Brosset i Göteborg fant vi etter hvert fram til en metode som er basert på s.k.

Gran's plot (2,3). I korthet går denne ut på at man plottes en funksjon

$$\psi = (V + v)e \frac{E \cdot F}{RT}$$

av titrer volumet og bestemmer endepunktet ved ekstrapolasjon til  $\psi = 0$ . I Göteborg titreres prøven ved 0,01 N natronlut. Vi har funnet fram til en metode for elektrolytisk generering av hydroksylioner etter reaksjonen



Figur 2 viser titrer karet. Løsningen er på forhånd tilsatt kaliumbromid og en kjent mengde syre. Endepunktet bestemmes ved å plote

$$E \text{ (mv)} / 59.15$$

Gran's funksjonen  $\psi = 10$

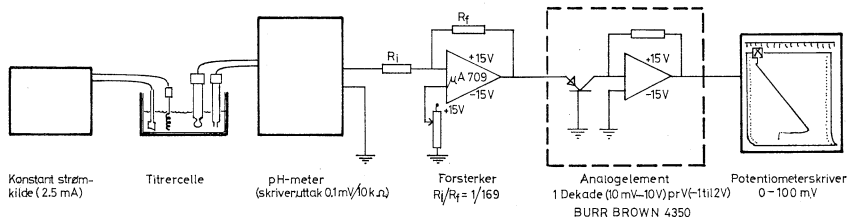
som funksjon av tiden ved konstant elektrolysestrøm, ekstrapolere den rette delen av kurven til  $\psi = 0$ , og regne ut konsentrasjonen etter:

$$C_{\text{H}^+} = \frac{t(\text{sek}) \cdot i(\text{ampere})}{F (\text{Faradays konst.}) \cdot V (\text{liter})} \div (C_{\text{H}^+}) \text{ tilsatt.}$$

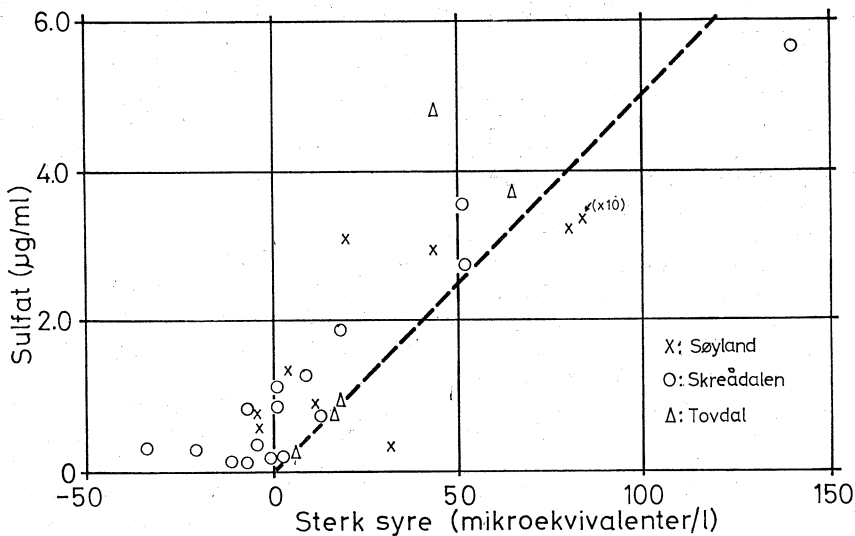
Dette blir en forholdsvis tungvint metode, særlig når vi har mange prøver, og vi har derfor bygget et lite analogregnelement, slik at vi om

kort tid får Gran's plot direkte på potensiometerskriver (fig. 3).

Figur 4 viser en sammenstilling av syretitreringsresultatene og sulfat-



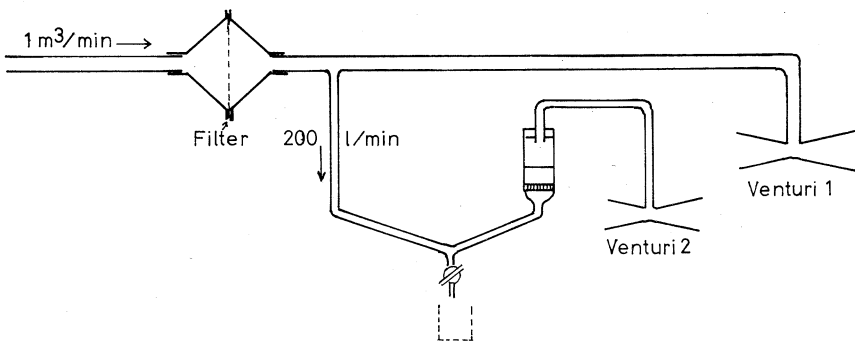
Figur 3 Instrumentoppsetting for titrering av sterk syre med Gran's plot.



Figur 4 Kons. av sterk syre og sulfat i nedbørprøver 16/10-6/11-71

konsentrasjonene for 3 stasjoner i Sør-Norge. Sulfatkonsentrasjonene er korrigert for nedbørens innhold av sulfat fra havsalter, via en bestemmelse av natriumkonsentrasjonen. De tre stasjonene her er alle gunstig

plassert, det viser seg nemlig at lokale forurensningskilder har lett for å påvirke resultatene for sterk syrebestemmelsene. For en enkelt stasjon som ligger svært utsatt ved kysten bør det sannsynligvis også



Figur 5. Luftprøvetaker for fly.

korrigeres for havsaltenes bikarbonatinnhold.

Ellers synes sammenhengen å være tydelig nok, særlig når vi får virkelig høye syre- og sulfatkonsentrasjoner.

Flymålinger er et viktig punkt i kartleggingen av svovelforbindelsenens sprednings- og utfellingsforløp. Et prøvetakingsutstyr for fly er konstruert ved IMI i Stockholm, og har vært montert i fly siden i høst. Figuren (5) viser NILU's versjon av flyprøvetakeren. Foruten de enkle delene som er vist på figuren er det montert avstengningsventiler, strømningsmålere og annet utstyr. Dimensjoneringen er basert på 10 minutters prøvetakingstider, slik at man får 2 m<sup>3</sup> luft gjennom absorpsjons-

løsningen. Denne blir konsentrert ved inndampning fra 100 til 10 ml for å påvise ned til 0,5 µg SO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

Partikulært sulfat fanges opp på et glassfiberfilter, og skal bestemmes ved hjelp av Thorin-metoden etter en utlakning med destillert vann.

#### REFERANSER :

- (1) *G. A. Persson*. Air Water Poll. Int. Journ. 10, 845—52.
- (2) *G. Gran*. Analyst, 77, 661—671 (1952).
- (3) *C. Askne og C. Brosset*. Determination of Strong Acid in Precipitation, Lake-water and Airborne Matter. IVL-Publikasjon B 107. (Göteborg, Dec. 1971).