

IVL

Refax

INSTITUTET FÖR VATTEN- OCH LUFTVÅRDSFORSKNING

HÄLSINGEGATAN 43
STEN STUREGATAN 42

BOX 21060
BOX 5207

100 31 STOCKHOLM
402 24 GÖTEBORG

TEL. 08-24 96 80
TEL. 031-81 02 80

METALLANALYS I FÄLT MED ANVÄNDANDE
AV RINGUGNSTEKNIK

Gun Lövblad

Kent Andersson

IVL
B 515
Göteborg
Oktober 1979

INSTITUTET FÖR VATTEN-
OCH LUFTVÅRDSFORSKNING

Biblioteket

79-10-19

1 Utförande institution/Rapportutgivare
Institutet för Vatten-
och Luftvårdsforskning,
Box 5207, 402 24 Göteborg

PROJEKTBESKRIVNING 2 REF
 TITELBLAD-RAPPORTER
3 Datum okt. -79

4 Ärendebeteckning (Diarienum)

PR

Läs anvisningarna innan blanketten fylls i!
Denna sida får kopieras!

5	6	7 MI projektnr		
8 Projekt		9 MI rapportnr		
<input type="checkbox"/> 1 Uppläggnig	<input type="checkbox"/> 2 Komplettering	<input type="checkbox"/> 3 Avslutat		
10	11 Kontraktår	12 Startår	13 Slutår	14 MI projektnr (i förekl fall)
15 Finansierande organ				

I V L Programbudget

16 Projektbeskrivning/Rapportens titel och undertitel

Metallanalys i fält med användande av ringugnsteknik

Projektledare/Författare

Gun Lövblad, Kent Andersson

18 Sammandrag (ange gärna målsättning, metod, teknik, resultat m m)

En fältutrustning för metallanalys baserad på ringugnsteknik har tagits fram. Analystekniken har testats för ett tiotal metaller på laboratorium och i fält. Resultaten visar att tekniken är användbar i många fall, men också kan vara komplicerad och ta längre tid än vad som är önskvärt.

19 Sammandraget skrivet av
förf.

20 Förslag till nyckelord

Y Metaller, Ringugn, Fältmetod

21 Klassifikationssystem och klass

22 Indexterm (ange källa)

23 Övriga bibliografiska uppgifter

IVL rapport B 515

24 ISSN

25 ISBN

26 Hemligt

Nej Ja jämlikt

paragraf

§ sekretesslagen

27 Språk

svenska

28 Antal sidor

29 Pris

30 Projektbeskrivning/Rapporten beställs hos

IVL, Box 21060
100 31 Stockholm, tel: 08-249680

Blanketten beställs hos

MILJÖDATANÄMNDEN

Postadress
Jordbruksdepartementet
Fack
103 20 STOCKHOLM

Telefon

08 - 763 10 00

INNEHÅLL:

Sammanfattning

1. Bakgrund och syfte
2. Ringugnsteknikens princip
3. Utrustning för analys i fält
4. Provpreparering
5. Analysens utförande
6. Test av metoden i fält
7. Slutsatser
8. Referenser

Figurer

Bilaga

Sammanfattning

En fältutrustning för metallanalys baserad på ring-
ugnsteknik har tagits fram. Analystekniken har tes-
tats för ett tiotal metaller på laboratorium och i fält.
Resultaten visar att tekniken är användbar i många fall,
men också kan vara komplicerad och ta längre tid än vad
som är önskvärt.

METALLANALYS I FÄLT MED ANVÄNDANDE AV RINGUGNSTEKNIK

1. Bakgrund och syfte

Vid undersökning av metallhalter i omgivningarna runt metallemitterande industrier måste arbetet idag utföras i två steg. Först insamlas proverna på platser som enligt tidigare erfarenheter bedöms vara speciellt utsatta och representativa för källans påverkan på miljön i området. Proverna analyseras sedan på laboratorium. Först efter analysen kan man bedöma om ett tillräckligt antal prover tagits, om dessa prover sannolikt tagits på lämpliga platser och om provtagningen behöver kompletteras.

Genom möjligheten att redan i fält kunna göra en preliminär metallbestämning skulle en säkrare provtagning erhållas, vilket i de flesta fall medför totalt sett minskade provtagningskostnader.

Önskemålet är att få fram en enkel, snabb och någorlunda noggrann metod för analys i fält av metallhalter i mark, luft och vatten. Den metod som vi bedömt vara mest lämpad för detta ändamål är den s.k. ringugnstekniken, som sedan länge använts för metallanalys på laboratorium, om än inte i någon större omfattning.

Målsättningen med vårt arbete har varit att ta fram en fältutrustning baserad på denna teknik samt att testa den praktiska användbarheten i fält.

2. Ringugnsteknikens princip

Ringugnstekniken för analys av metalljoner (och även andra joner) i lösning har utarbetats av Weisz (se vidare (1)).

Provlösningen appliceras med en mikroliterspruta i mitten av ett runt filter, placerat koncentriskt på en tunn ring (se figur 1). Ringen är upphettad till mellan $105 - 115^{\circ}\text{C}$. Med hjälp av en tvättlösning – för våra ändamål vanligen en utspädd saltsyrelösning – som droppvis tillföres filtrets mitt, tvättas provet ut mot filtrets periferi. Vätskan avdunstar och metallerna i provet anrikas i en tunn ring vid den upphettade ringen. Olika reagens – beroende på vilken metall som ska analyseras – droppas, sprayas eller ångas på filtret. Om flera metaller ska bestämmas delas filtret i flera sektorer som behandlas var för sig. Ur intensiteten på de färgreaktioner som uppträder beräknas metallhalterna i provet genom visuell jämförelse med de intensiteter som erhålles från lösningar med kända halter.

3. Utrustning för analys i fält

Den konventionella ringugnen upphettas elektriskt genom anslutning till elnätet. En ringugn kan köpas färdig från bl.a. USA^{x)} men är lätt att konstruera själv.

Vi tillverkade en batteridrivna ringugn för fältbruk av en urborrad aluminiumstång ($\varnothing_i = 21\text{ mm}$, $\varnothing_y = 55\text{ mm}$, $L = \sim 40\text{ mm}$) som isolerades med glasull och placerades i en metallburk. Upphetningen sker elektriskt genom att utnyttja kollektor-förlusteffekten i en transistor och temperaturen hålls konstant vid ca 110°C med hjälp av en termostat. Spänning till transistorn levereras av ett motorcykelbatteri (12 V, 14Ah, eventuellt fabrikat: YUASA 12N14-3A, vikt: 4,9 kg).

För att underlätta användandet i fält byggdes ugnen med tillhörande batteri in i en låda (se figur 2) med plats även för reagens och annan kringutrustning.

x)

Arthur H Thomas
Scientific Apparatus and Reagents
Vine Street at Third
Philadelphia, P.A. 19105
USA

Lådan är försedd med nackband för att kunna bäras omkring någorlunda bekvämt. Hela lådan med all kringutrustning väger 10-12 kg.

Lådan innehåller förutom ugn och MC-batteri:

- 1 st enliters flaska med destillerat vatten
- 3 st 45 ml flaskor med koncentrerad HCl
- 1 st 45 ml flaska med koncentrerad HNO_3
- 1 st 45 ml flaska med koncentrerad NH_3
- 1 st 45 ml flaska med koncentrerad 0,1M HCl
- 1 st 45 ml flaska med koncentrerad etanol

ett tjugotal Pasteur-pipetter samt mikro-pipetter

- 1 st provspruta 1-10 μl typ Hamilton Bonaduz, Microliter 701

ev. stativ till ringugnen för att underlätta provtillsatsen på filtrets mitt

ett antal 2 ml glasflaskor för reagens (ytterst lite reagens behövs för varje prov)

Plats finns för 44 st. men normalt behövs max 2-3 per metall.

Jämförelsematerial för visuell uppskattning av metallmängder. För de flesta intressanta metaller är färgringarna stabila och standardfilter med färdiga ringar kan användas länge.

4. Provpreparering

Fasta prover - luftburna partiklar, jord, biologiskt material - måste mängdbestämmas och uppslutas före analys.

För luftburna partiklar finns ett rutinförfarande utarbetat (Weisz (1), West (2)). Provtagning sker genom filtrering av en känd luftvolym genom ett lämpligt filter. Provtagningen sker med ett bestämt flöde och under viss tid. Filtrets exponerade yta har en mindre diameter än ringugnen. Har provtagningen skett på ett för analys lämpligt pappersfilter kan utlakningen ske direkt i ringugnen. Har provtagningen skett på t ex membranfilter stansas den exponerade filterytan ut och fästes med hjälp av en droppe klister på ett analysfilter, varefter utlakningen sker i ringugnen. Utlakningen görs genom tvättning med 6N HCl i ca 10 st 3 μ l portioner eller genom tvättning med annan lämplig lösning. För metallanalysen delas sedan filtret i ett lämpligt antal sektorer och varje sektor behandlas separat.

För jord och biologiskt material har vi provtagit en bestämd volym prov, vars torrsvikt då kan uppskattas någorlunda. Dessa prover måste sedan uppslutas/lakas så effektivt som möjligt. Normalt görs detta med koncentrerade syror och under värmebehandling. Uppslutningen i fält måste dock göras på ett enklare sätt, samtidigt som en så effektiv uppslutning som möjligt eftersträvas.

För preparering av prov till ringugnsanalys vill man i första hand använda så liten volym vätska som möjligt eftersom man eftersträvar att hålla metallhalten i provet hög. Allmänt gäller att uppslutningen bör göras med koncentrerade syror för att vara så effektiv som möjligt. För att provlösningen ska kunna analyseras på pappersfiltret får den emellertid inte vara sådan att den "förstör" pappret. Det gäller därför att optimera uppslutningslösningen med hänsyn till alla dessa

aspekter och till det fasta provets karaktär och förmodad sammansättning. Vi har som laktlösning i fält använt koncentrerad HNO_3 som efter någon minut spätts med destillerat vatten ca 10 ggr. Provlösningen har applicerats på filtret med hjälp av en s.k. mikropipett.

För det mesta är det i fält så gott som omöjligt att både kvantifiera det fasta provets vikt och göra en så fullständig uppslutning att ett absolut värde på metallhalten i ett fast prov kan erhållas. Ur kartläggnings-synpunkt är detta inte heller nödvändigt. Ett relativt värde och dess variation över ett område kan enkelt erhållas genom ett standardförfarande, och vara till samma hjälp.

5. Analysens utförande

För att kunna göra en metall analys snabbt och säkert med hjälp av ringugnen krävs - enligt vår erfarenhet - avsevärd träning och erfarenhet.

För att erhålla jämna och reproducerbara färgringar på filtret gäller bl a att dosera tvättlösningen till filtret i sådana mängder att provet tvättas ut fullständigt till den uppvärmda zonen men att överflödning över denna undviks.

Vissa reagens kan "blaskas" på i ringzonen anrikade metaller, utan att färgreaktionen störs och ringen blir suddig. Andra reagens måste tillsättas från filtrets centrum och tvättas ut mot ringzonen försiktigt för att en skarp ring ska erhållas.

Några reagens är mycket instabila och måste tillverkas färska en gång per dag.

För de flesta metaller finns ett flertal metoder utprovade (se Weisz (1)). Vi har emellertid inom detta projekt inte lagt ner något arbete på att ta fram den optimala metoden för varje metall med hänsyn till dels reaktionens känslighet, dels det enkla resp. det svåra i förfaringssättet samt reagensets giftighet, svårtillgänglighet och pris.

Eftersom metoden är relativt känslig är filterpapprets renhet med avseende på metaller mycket viktig. Dessutom är papprets styrka, seghet och formfasthet i vått tillstånd av betydelse när det gäller att tvätta ut provet och tillföra reagens jämnt över filtret. Det filter vi har använt som uppfyller dessa krav är Munktell's filterpapper OA ($\varnothing = 55$ mm) från Grycksbo Pappersbruk AB. En nackdel med detta filter är emellertid att det innehåller så mycket järn att zinkanalysen störs. Vi har emellertid inte funnit något annat filter med låg järnhalt som varit godtagbart ur övriga synpunkter.

Hur stora volymer av provlösning som bör satsas vid analysen beror på metallhalten i provet. Normalt har vi satsat 10 μ l, vilket för de flesta metaller möjliggör detektering av halter i provlösningen på ca 50 ppm. Vid lägre halter måste upprepade provsatsningar och uttvättningar till ringzonen göras. Med den ringugn och det filter vi använt skulle maxmalt ca 20 μ l kunna satsas per gång.

Vi har genomgående använt s.k. spot-test reaktioner. Förfaranden för fullständig kvalitativ analys samt för successiv bestämning av olika metaller som förekommer i blandning har utarbetats. (1) och (2). För normalt fältbruk har vi emellertid ansett dessa förfaranden vara för omständiga.

Vi har testat analysmetoder, för ett tiotal metalljoner som vi ansåg vara av intresse, nämligen följande:

Metall	Förfarande	Färg på ringen	Detekteringsgräns (μg i provdroppen) Ev. interferens
As	Tvätta ett rent filter först i 0.5% AgNO_3 och därefter i Na_2S -lösning. Spolå filtret med vatten. Låt pappret torka. Satsa provdroppen och tvätta ut med NH_4OH (1:5). Bada filtret i HCl (1:3) tills Ag_2S försvunnit.	Svart (instabil ring)	~ 0.02
Cd	Satsa provdroppen och tvätta ut med 0.1M HCl . Torka filtret på plats i ugnen. Tillsätt ditiooxamidlösning från centrum. Håll filtret över NH_3 -ånga. Låt torka.	Svart	~ 0.05
Cr	Satsa provdroppen och tvätta ut med 0.1M HCl . Torka filtret på plats i ugnen. Tvätta ut H_2O_2 i NH_4OH till ringzonen. Låt filtret torka på sin plats i ugnen. Tillsätt rikligt med difenylkarbazid från centrum. Låt torka.	Violett	~ 0.2
Cu	Satsa provdroppen och tvätta ut med 0.1M HCl . Torka filtret på plats i ugnen. Tillsätt ditiooxamidlösning från centrum. Håll filtret över NH_3 -ånga. Låt torka.	Grönsvart	~ 0.02
Hg	Satsa provdroppen och tvätta ut med 0.1M HCl . Torka ovanpå ugnen. Håll över NH_3 -ånga ganska länge. Sätt difenylkarbazid från centrum och låt flöda ut på hela filtret. Värm filtret på ugnen.	Violett	0.05
Mo	Difenylkarbazid tvättas ut till ringzonen (mycket på en gång, totalt så litet som möjligt). Satsa provdroppen och tvätta ut med 0.1M HCl .	Violett	~ 0.2
Mn	Satsa provdroppen och tvätta ut med 0.1M HCl . Torka filtret på plats i ugnen. Tvätta ut AgNO_3 i NH_3 från mitten till ringzonen flera gånger. Låt filtret torka mellan gångerna. OBS: ringen mörknar efter någon timma p.g.a oxidation.	Svart	~ 0.02

Metall	Förfarande	Färg på ringen	Detekteringsgräns (µg i provdroppen Ev. interferense)
Ni	Satsa provdroppen och tvätta ut med 0.1M HCl. Tag bort filtret från ugnen och låt torka. Vät ringzonen med dimetylglyoxim och håll filtret över NH ₃ -ånga. Om järnhydroxid är närvarande, bada filtret till sist i 2% kaliumtartratlösning.	Röd	~ 0.02 Fe stör
Pb	Satsa provdroppen och tvätta ut med 0.1M HCl. Tvätta ut Na ₂ SO ₄ -lösning ett par gånger till ringzonen. Torka. Tag bort filtret från ugnen. Tillsätt färsk lösning av Na-rodizonat. Torka. Håll filtret över HCl-ånga tills den gula färgen nästan försvunnit.	Violett	~ 0.05
V	Satsa provdroppen. Satsa en droppe 3,3'-dimetyl-naftidin i isättika. Tvätta ut till ringzonen med 0.1M HCl. Torka. Spraya med plastfix (förhindrar ringens oxidation ett tag).	Rödviolett	~ 0.05
Zn	Satsa provdroppen och tvätta ut med 0.1 M HCl. Tag bort filtret från ugnen. Låt torka. Tillsätt rikliga mängder av färsk blandning K ₃ [Fe(CN) ₆] + 3,3'-dimetyl-naftidin (1:4) från centrum. Tvätta bort överskott av reagens med så liten mängd vatten som möjligt.	Mörkröd	Fe stör kraftigt

För kvantifiering av mängden metall i provet jämförs färgintensiteten hos provringen visuellt med en serie ringar, framtagna genom tillsatser av kända mängder metall.

En metallbestämning enligt ovan tar vanligen på laboratorium mellan 3 och 5 minuter. Filtren torkas då med varmluft från t.ex. en hårtork. Det är, enligt vår erfarenhet, viktigt att filtren torkas mellan olika tillsatser för att skarpa och reproducerbara ringar ska erhållas. I fält kan detta vara svårt. Värme från ugnen kan visserligen utnyttjas för torkningen, men analysen tar då i all-

mänhet längre tid.

För att förenkla reagenshanteringen i fält kan s k reagenskriter tillverkas (se vidare West (2)).

Förutom för analys av metalljoner kan ringugnstekniken användas för bestämning av en rad negativa joner (Br^- , I^- , F^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- osv) samt, för bestämning av speciella organiska föreningar och funktioner hos grupper organiska föreningar. Tekniken har också använts för bestämning av olika radioaktiva isotoper (se Weisz (1)).

6. Test av metoden i fält

Tekniken och utrustningen har provats vid några enkla fältförsök. Det första gjordes för att studera haltvariationer för krom, mangan och molybden i översta jordlagret på olika avstånd från en emittent. För de aktuella provplatserna hade vi tillgång till nedfallsdata för krom (3).

Följande resultat erhöles:

Nedfall av Cr på provtagningsplatsen (3)	Uppmätt relativ halt av metall i jord		
	Cr	Mn	Mo
> 100 $\text{mg/m}^2/\text{mån}$	1	1	1
50 - 100	0,44	0,14	0,57
20 - 50	0,47	<0,1	0,30
10 - 20	0,53	<0,1	6,8

Det andra försöket gjordes för att bestämma storleksordningen på halten Cu i vissna barr, kraftigt nedbruten barrförna, plockade på marken i närheten av en Cu-emitterande källa.

Halten uppskattades till ca 14 000 ppm. Med ledning av tidigare mätresultat från området (4) bedömdes detta som ett mycket sannolikt värde.

Slutligen gjordes försök att bestämma tungmetallhalten i luft. Försöken utfördes i centrala Göteborg under juni 1979. Följande halter uppmättes:

Halt i ng/m ³ luft Prov Nr.:	luft				Halter angivna i litteraturen (5), ng/ m ³
	1	2	3	4	
Ni	10	6	5	0,7	urbana områden i USA: 1-118, 2 platser i Sverige: 80-300
Cr	-	-	50	18	8 platser i Sverige: 130-480
Cu	100	-	50	37	urbana områden i Eng- land: 1-46
Pb	-	60	20	150	gatuluft i Stockholm under rusningstrafik: 3400-21200, Storstä- der runt om i världen: 400-7600

7. Slutsatser

Av fältförsöken och arbetet med ringugnen på laboratoriet kan följande slutsatser dras:

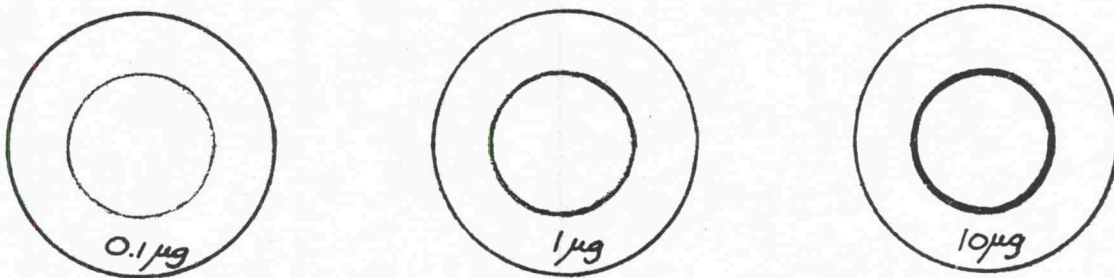
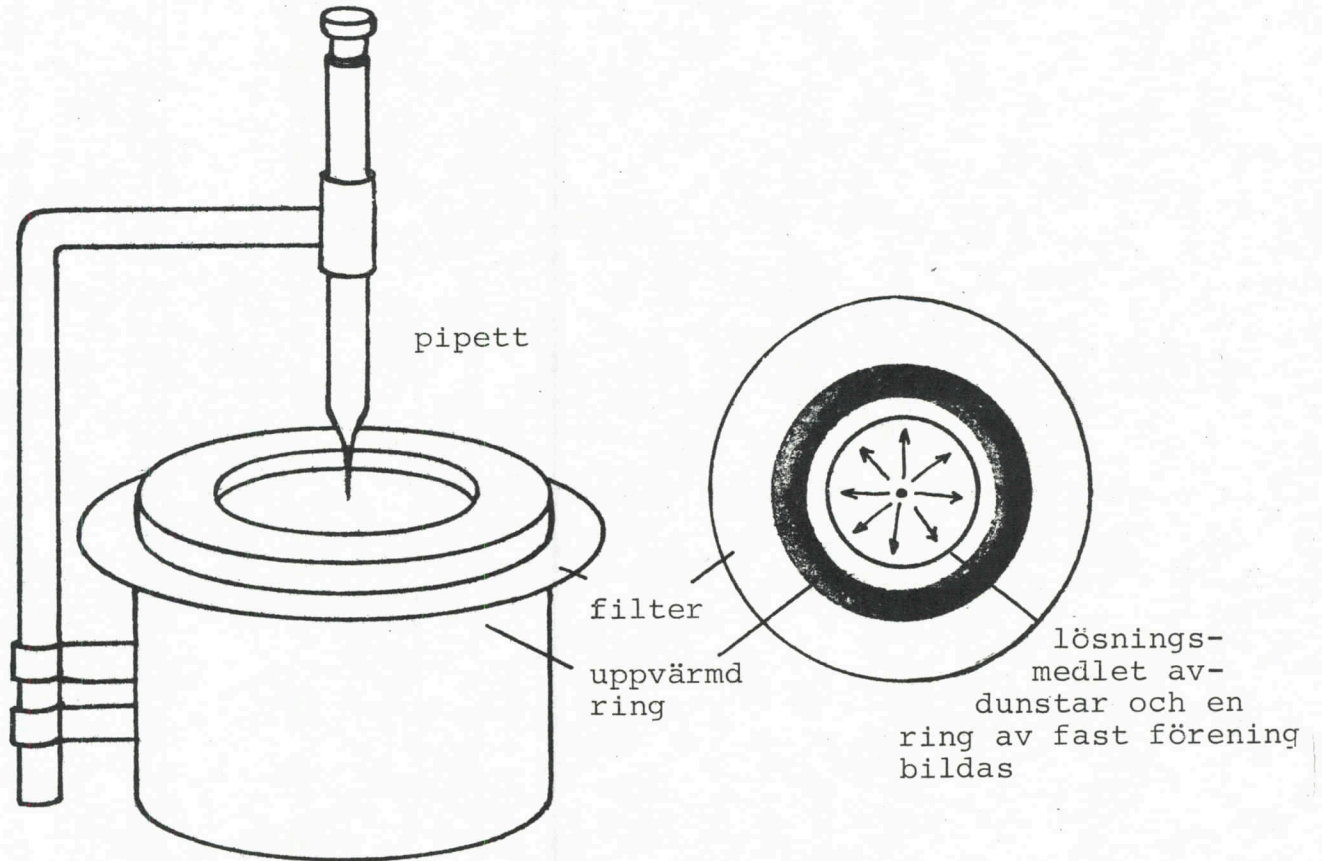
- Metoden är användbar och relativt säker när det gäller att analysera metaller och bestämma storleksordningen på halterna - eller ett relativt värde på dessa - i fält.
 - Tekniken lämpar sig bäst i relativt förorenade områden. Vid låga halter av metall måste upprepade provsatsningar göras, vilket tar tid.
 - Metoden är inte helt enkel att utföra. Träning erfordras för att reproducerbara resultat ska erhållas. Förfarandet i fält (reagenstillsatser, torkning m m) kan vara ganska omständligt.
- Analys av en metall i ett prov tar i allmänhet 5-10 min inklusive provpreparering.
- Vissa metaller är svåra att bestämma med detta förfarande. T.ex. har Zn enbart kunnat analyseras i höga halter, eftersom förorening av Fe i filtret stör reaktionen.

Analys av Pb i luft med ringugnen har givit avsevärt lägre halter än man erhåller vid röntgenfluorescensanalys. Detta beror sannolikt på svårigheter att uppsluta provet.

8. Referenser

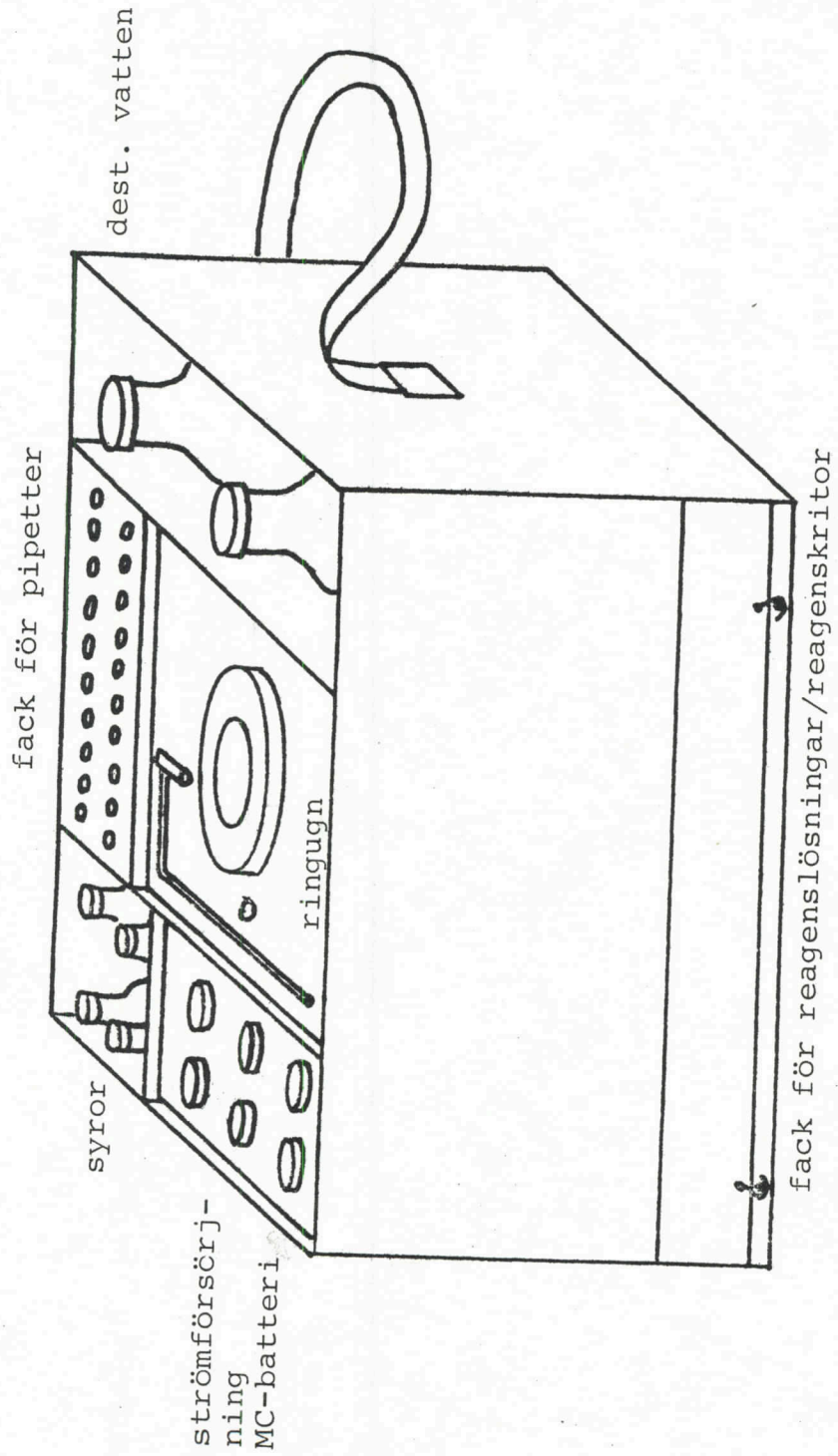
1. Weisz, H. "Microanalysis by the ring-oven technique"
Pergamon Press, Oxford, 1970.
2. West, P.W. "Chemical Analysis of Inorganic Pollutants"
in Air Pollution, Vol. II 2nd. edition, A.C. Stern (ed)
Academic Press, New York, 1968.
3. "Luftmiljön i Vänersborg-Trollhättere regionen"
Rapport från Vänersborg-Trollhättere regionens Luftvårds-
förbund 1976-1978.
4. Tyler, G. "Effekter av tungmetallförorening på nedbryt-
ningsprocesser i skogsmark."
SNV PM 861 (1977)
5. Laveskog, A. et al. "Om metaller"
Statens Naturvårdsverk, Publikationer 1976:7.

RINGUGNSTEKNIK



Bestämning av mängd i provet sker genom jämförelse med referensprover

BÄRBAR RINGUGNSUTRUSTNING



RECEPT PÅ REAGENSLösNINGAR

1% ditiooxamid i etanol

0.39 g ditiooxamid löses i 50 ml etanol.

1% dimetylglyoxin i etanol

0.39 g dimetylglyoxin löses i 50 ml etanol.

AgNO₃ i NH₃

0.5 g AgNO₃ löses i 50 ml vatten. NH₃ tillsätts tills lösningen luktar ammoniak.

H₂O₂ i NH₄OH

15 ml 33% H₂O₂ + 35 ml vatten + 50 ml NH₄OH lösning (1:5)

1% difenylkarbazid i etanol

0.39 g difenylkarbazid löses i 50 ml etanol.

0.2% vattenlösning av natriumrodizonat

0.1 g natriumrodizonat i 50 ml vatten.

1% 3,3'-dimetylnaftidin i isättika

0.5 g 3,3'-dimetylnaftidin löses i 50 ml konc. ättiksyra.

1% K₃[Fe(CN)₆] i vattenlösning

0.5 g K₃[Fe(CN)₆] löses i 50 ml vatten.