

PRØVETAKING OG BESTEMMELSE AV
NIKKELTETRAKARBONYL, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, OG
JERNPENTAKARBONYL, $\text{Fe}(\text{CO})_5$,
I ARBEIDSATMOSFÆRE

AV

SIRI MERETE HETLAND

HOVEDFAGSOPPGAVE I ANALYTISK KJEMI
KJEMISK INSTITUTT
UNIVERSITETET I OSLO
1985

546.72/74

Le
cest

STATENS ARBEIDSMILJØINSTITUTT
Biblioteket
Postboks 8149 Dep, 0033 Oslo

FORORD

Arbeidet med denne hovedfagsoppgaven er utført ved Uorganisk avdeling, Yrkeshygienisk Institutt, Oslo i samarbeid med Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet ble utført i tidsrommet mars 1982 til desember 1984.

Veiledere har vært 1.amanuensis Yngvar Thomassen, Yrkeshygienisk Institutt og professor Finn J. Langmyhr, Kjemisk institutt. Jeg vil takke begge for god veiledning.

Samtidig vil jeg benytte anledningen til å takke alle ansatte ved Uorganisk avdeling, Yrkeshygienisk Institutt, for hyggelige arbeidsforhold og godt samarbeid den tiden jeg har vært knyttet til avdelingen.

SAMMENDRAG

Det er utarbeidet en metode for prøvetaking og bestemmelse av nikkeltetrakarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, og jernpentakarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, i luft.

Prøvetakingen blir utført ved hjelp av et adsorpsjonsrør pakket med aktivt kull. De partikulære ikke-flyktige uorganiske nikkel- og jern-forbindelsene blir fanget opp på et konvensjonelt membranfilter foran adsorbenten. De adsorberte nikkel- og jern-forbindelsene blir desorbert ved destruktiv desorpsjon med konsentrert salpetersyre.

Nikkel og jern blir bestemt i salpetersyreløsning ved hjelp av atomabsorpsjonsspektrofotometri.

Metoden er tilpasset prøvetakingsutstyret som blir brukt ved yrkeshygieniske undersøkelser.

Det er utført luftundersøkelser ved Kleven Mekaniske Verksted, PEA og mekanisk verksted ved Norzink AS.

Det er også utført forsøk for å undersøke om $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dannes ved røyking.

INNHOILDSFORTEGNELSE

FORKORTELSER	1
KAPITTEL 1. INNLEDNING	
1.1. Bakgrunn	2
1.2. Struktur av Ni(CO) ₄ og Fe(CO) ₅	2
1.3. Fysikalske og kjemiske egenskåper til Ni(CO) ₄ og Fe(CO) ₅	4
1.4. Dannelså av Ni(CO) ₄ og Fe(CO) ₅	5
1.5. Nedbrytning av Ni(CO) ₄ og Fe(CO) ₅	6
1.6. Kilder til karbonyleksponering	7
1.7. Toksiske effekter av eksponering av Ni(CO) ₄ og Fe(CO) ₅	8
1.8. Administrative normer for eksponering av Ni(CO) ₄ og Fe(CO) ₅	10
1.9. Metoder for bestemmelse av Ni(CO) ₄ og Fe(CO) ₅	12
KAPITTEL 2. EKSPERIMENTELT UTSYR OG REAGENSER	
2.1. Instrumentelt utstyr	15
2.2. Laboratorietustyr	15
2.3. Prøvetakingsutstyr	16
2.4. Utstyr til måling av gjennomslagskapasitet	17
2.5. Reagenser	18
2.6. Tillaging av gassblandinger	19
2.7. Tillaging av standardløsninger	19
KAPITTEL 3. ADSORPSJON	
3.1. Faste adsorbenter	22
3.2. Adsorpsjonsteori	22
3.3. Partikkelstørrelsen på kullet	23
3.4. Adsorpsjonsprosessen	23
3.5. Definisjoner for beskrivelse av gjennomslagsforløpet	25
3.6. Adsorpsjonsrør	25
3.7. Parametere av betydning for prøvetaking med kullrør	27
KAPITTEL 4. DESORPSJON	
4.1. Desorpsjonsmetoder	29
4.2. Desorpsjonseffektivitet	29
4.3. Parametere av betydning for desorpsjon	30

KAPITTEL 5. BLINDVERDIER

5.1.	Blindverdier	33
5.2.	Rensemethode for aktivt kull	33
5.3.	Reaktivering	35
5.4.	Blindverdier i rensset reaktivert aktivt kull	35
5.5.	Blindverdiens innvirkning på nedre bestemmelsesgrense for metoden	37

KAPITTEL 6. PRØVETAKING

6.1.	Stabilitet av karbonyler på aktivt kull	42
6.2.	Desorpsjon av Ni og Fe med konsentrert salpetersyre	44
6.3.	Retensjonsvolum	45
6.4.	Redistribusjon ved lagring	47
6.5.	Opptak av gjennomslagskurver	49
6.6.	Luftgjennomstrømningshastighetens innvirkning på gjennomslaget	49
6.7.	Prøvetakingstidens innvirkning på gjennomslaget	52

KAPITTEL 7. OPPSAMLING PÅ FILTER

7.1.	Oppsamling på filter	58
7.2.	Oppsamling av partikulært Ni og Fe på Millipore membranfilter	59

KAPITTEL 8. BESTEMMELSE AV NI OG FE I SALPETERSYRELØSNINGER

8.1.	Bestemmelse av Ni og Fe ved bruk av FAAS	63
8.2.	Bestemmelse av Ni og Fe ved bruk av EAAS	64
8.3.	Interferenser	66

KAPITTEL 9. PRAKTISK ANVENDELSE AV UTVIKLET METODE

9.1.	Innledning	68
9.2.	Prøvetaking av $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ved smelteverk	68
9.3.	Prøvetaking av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ved plasmaskjæring	71
9.4.	Prøvetaking av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ved kullstiftbrenning	74
9.5.	Undersøkelse av om $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dannes i sigaretttrøyk	75

KAPITTEL 10. STATISTIKK

10.1.	Standardavvik	78
10.2.	Sammenlikning av to middelveidier	78
10.3.	Forkasting av analyseresultat	78
10.4.	Lineær regresjon	78

KAPITTEL 11. VURDERING AV ANALYSEMETODEN

11.1. Adsorpsjon og desorpsjon	81
11.2. Konsentrasjonsområde	81
11.3. Bruk av filter	82
11.4. Analyse	83
11.5. Presisjon	83
11.6. Nøyaktighet	84

REFERANSELISTE

86

FORKORTELSER

A:	Angstrøm
p:	Trykk
T:	Absolutt temperatur
⁰ C:	Grader Celsius
K:	Grader Kelvin
LD ₅₀ :	Dødelig dose for 50 % av forsøksdyrene
ppm:	Parts per million
ppb:	Parts per billion
PE:	Perkin-Elmer
AAS:	Atomabsorpsjonsspektrofotometri
FAAS:	Flamme atomabsorpsjonsspektrofotometri
EAAS:	Elektrotermisk atomabsorpsjonsspektrofotometri
ICP-AES:	Induktivt koblet plasma-atomemisjonsspektro- fotometri
\bar{x} :	Middelerverdi
s:	Standardavvik

KAPITTEL 1

INNLEDNING

1.1. BAKGRUNN

Nikkeltetrakarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, og jernpentakarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, er giftige forbindelser med lave yrkeshygieniske grenseverdier. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kan dannes hvis fine nikkelpartikler kommer i kontakt med karbonmonoksyd, CO. Det er også mulig at $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ kan dannes i røyken fra sigaretttrøyk, enten av forurensninger i atmosfæren, i tobakken eller i sigarettpapiret. Til tross for dette er det ikke utarbeidet prøvetakingsmetoder som kan brukes til kartlegging av personlig eksponering. National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) (1) har utarbeidet et forslag til metode for oppsamling av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ på aktivt kull med påfølgende bestemmelse av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ som Ni med EAAS. Med utgangspunkt i forslaget fra NIOSH er det forsøkt utviklet en enkel metode for prøvetaking og bestemmelse av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ basert på det vanlige utstyret som brukes ved yrkeshygienisk kartlegging.

1.2. STRUKTUR AV $\text{Ni}(\text{CO})_4$ OG $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Både $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er mononukleære metallkarbonyler. Bindingen mellom metallatomet og karbonatomet er en kovalent binding. Ni og Fe har oksydasjonstall null i karbonylforbindelsene.

Brockway og Cross (2) utførte et elektrondiffraksjonsstudium av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i dampfase i 1935. De fant at karbonylgruppene er tetraedrisk arrangert rundt Ni-atomet. I 1952 utførte Ladell, Post og Frankuchen (3) et røntgendiffraksjonsstudium på fast $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ved $-55 \pm 5^\circ \text{C}$ som viste at molekylet er et regulært tetraeder, se figur 1.a. Det viser seg å være svært god overenstemmelse mellom

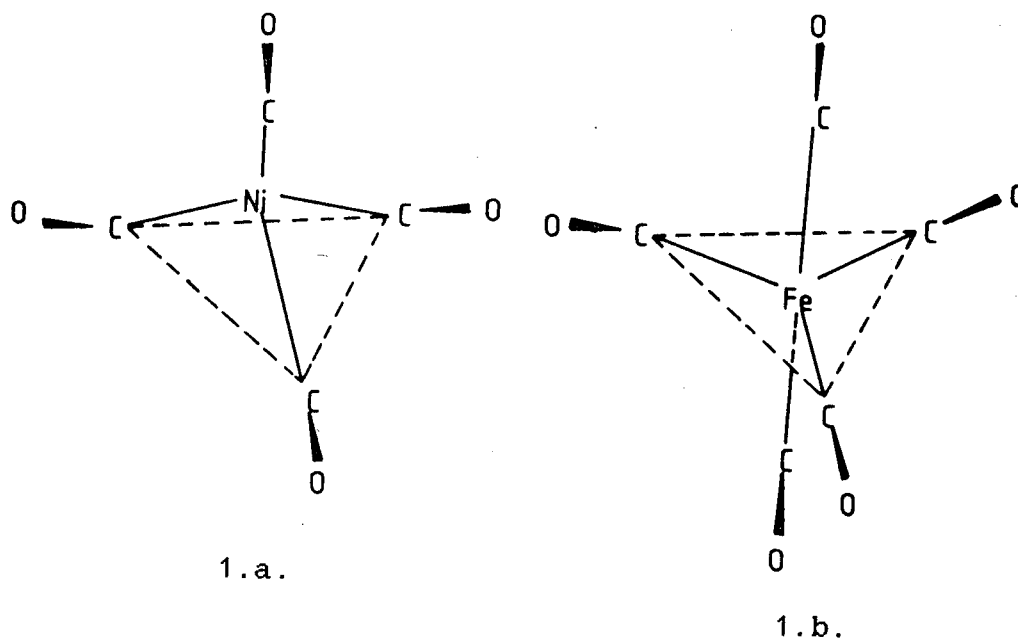
disse to strukturbestemmelsene. Interatomære avstander er gitt i tabell 1.

I 1939 utførte Ewens og Lister (4) et elektrondiffraksjonsstudium av $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i dampfase som viste at $\text{Fe}(\text{CO})_5$ har en trigonal bipyramidal struktur, se figur 1.1. Hanson (5) bekreftet dette resultatet i 1962 med et røntgenstudium av $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i fast tilstand mellom -70 og -110°C , se fig. 1.b. Interatomære avstander er gitt i tabell 1.

Tabell 1. Interatomære avstander i $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Forbindelse	Interatomære avstander (Å)		Referanse
	M-C	C-O	
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$1,84 + 0,03$	$1,15 \pm 0,03$	(2)
	$1,84 + 0,03$	$1,15 \pm 0,03$	(3)
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$1,84 + 0,03$	$1,15 \pm 0,04$	(4)
	$1,82 + 0,02$	$1,14 \pm 0,02$	(5)

Figur 1.a. og 1.b. viser henholdsvis strukturen til $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$.



1.3. FYSIKALSKE OG KJEMISKE EGENSKAPER TIL $\text{Ni}(\text{CO})_4$ OG $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Ved romtemperatur er $\text{Ni}(\text{CO})_4$ en fargeløs, svært flyktig forbindelse med muggen lukt. $\text{Ni}(\text{CO})_4$ er uløselig i vann, men løselig i de fleste organiske løsemidler. Det reagerer tregt med saltsyre og svovelsyre, men kraftig med salpetersyre. I reaksjon med salpetersyre blir det dannet nikkelsalter under frigivelse av karbonmonoksyd, CO. Blandinger av karbonyler og luft kan eksplodere ved ca. 20°C . De viktigste fysiske egenskaper er gitt i tabell 2.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ er en gul-brun meget brennbar viskøs væske ved romtemperatur. Den kan antennes spontant i luft. Som $\text{Ni}(\text{CO})_4$ er også $\text{Fe}(\text{CO})_5$ uløselig i vann. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ reagerer ikke med fortynnede syrer, men er løselig i de fleste organiske løsemidler. I reaksjon med konsentrerte syrer blir det dannet jernsalter under frigivelse av CO. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er et sterkt reduksjonsmiddel. De viktigste fysiske egenskaper er gitt i tabell 2.

Tabell 2. Fysiske egenskaper for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (6).

Forbindelse	Molekylvekt, g/mol	Smeltepkt. $^\circ\text{C}$	Kokepkt. $^\circ\text{C}$	Damptrykk mmHg 20°C
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	170,73	-25	43,2	322,9
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	195,90	-21	104,6	20,8

Damptrykket i tabell 2 er beregnet ut fra de empiriske likningene under.

For $\text{Ni}(\text{CO})_4$, gyldig fra -35°C til 45°C

$$\log p = 7,690 - 1519/T \quad (7)$$

For $\text{Fe}(\text{CO})_5$, gyldig fra 0°C til 104°C

$$\log p = 8,3098 - 2050,7/T \quad (8)$$

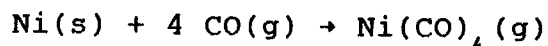
der p er trykket i atmosfære og T er absolutt temperatur i Kelvin, K.

1.4. DANNEELSE AV $\text{Ni}(\text{CO})_4$ OG $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Metallkarbonyler dannes når CO reagerer med fritt metall under bestemte betingelser til temperatur og trykk. Karbonyldannelsen øker med en økning av totaltrykket eller CO-konsentrasjonen eller begge, men avtar med en økning av temperaturen.

Finfordelt nikkellatom omdannes lett til $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i nærvær av CO ved romtemperatur og atmosfærisk trykk.

Ross, Haynie og Hochman (9) har beregnet likevektskonstanten for reaksjonen



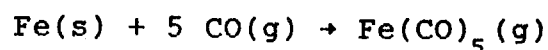
som funksjon av temperaturen ut fra termodynamiske data. Likevektskonstanten K_a er gitt ved

$$\log K_a = 8546/T - 21,64$$

der T er absolutt temperatur (K).

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ dannes ved kontakt mellom jern, Fe, og CO ved ca. 200°C og 50 - 200 atmosfærers trykk. Oksygen, karbondioksyd og oksyderende gasser nedsetter dannelsen av $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Små mengder hydrogen, ammoniakk, metylalkohol eller formaldehyd synes å gi økning i reaksjonsgraden. Små mengder svovel virker som katalysator (10).

På samme måte som for $\text{Ni}(\text{CO})_4$, har Ross, Haynie og Hochman (9) beregnet likevektskonstanten for reaksjonen



som funksjon av temperaturen.

Likevektskonstanten K_a er gitt ved

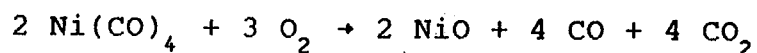
$$\log K_a = 8940/T - 30,09$$

der T er absolutt temperatur (K).

1.5. NEDBRYTNING AV $\text{Ni}(\text{CO})_4$ OG $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Karbonylene er relativt ustabile i luft, og vil dissosiere til CO og metall eller andre intermediater avhengig av temperatur, fuktighet og CO-konsentrasjon.

Ved høye temperaturer ($180-200^\circ$) nedbrytes $\text{Ni}(\text{CO})_4$ til rent nikkelmetall og CO (Mond-prosessen). I tørr luft blir $\text{Ni}(\text{CO})_4$ oksydert av oksygen til nikkeloxyd, NiO (11).



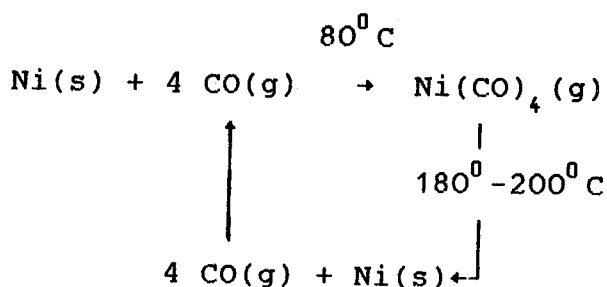
Stedman og Hikade (12) har bestemt halveringstiden til

ppb-nivåer av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i luft ved 23°C og atmosfærisk trykk til ca. 30 minutter. Brief, Blanchard, Scala og Blacker (13) har estimert halveringstiden for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i luft i ppm-konsentrasjon til ca. et minutt. I nærvær av CO vil nedbrytingen forsinkes kraftig. Det viser seg at CO øker levetiden til $\text{Ni}(\text{CO})_4$ med et halvt minutt for hver ppm addert CO (13). Dette betyr at risikoen for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -eksponering er liten selv i dårlig ventilerte rom hvis det ikke er CO tilstede.

Det er ikke gjort noen beregninger for halveringstiden til $\text{Fe}(\text{CO})_5$, men den antas å være lengre enn for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (13).

1.6. KILDER TIL KARBONYLEKSPONERING

Metallkarbonyler blir brukt til å framstille metaller med høy renhetsgrad. Best kjent er Mond-prosessen (14) hvor nikkel reagerer med CO ved ca. 80°C . Derved dannes $\text{Ni}(\text{CO})_4$. På grunn av sin ustabilitet spaltes karbonylet til nikkelmetall og CO ved videre oppvarming til 180°C - 200°C . Ingen andre metallkarbonyler dannes eller spaltes ved disse betingelsene. CO resirkuleres og anvendes på nytt i prosessen.



$\text{Ni}(\text{CO})_4$ brukes også til å danne nikkelfilm ved avsetning og som katalysator i organiske synteser. Ellers kan det dannes overalt hvor fine nikkelpartikler kommer i kontakt

med CO (15).

Nikkel, jern og kobolt brukes som katalysatorer i petroleumsindustri og petrokjemisk industri. Disse metallene kommer hyppig i kontakt med CO slik at en kan få karbonyldannelse dersom de rette betingelsene er tilstede. Disse betingelsene er generelt tilstede under oppstartning og avslutning av operasjoner som involverer produksjon eller bruk av hydrogen og nitrogengass som inneholder små mengder CO (13).

Der en finner høyt partialtrykk av CO i nærvær av jern kan det dannes $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ kan dannes i gasser som inneholder CO i trykkbeholdere. Bruk av langtidslagrede tanker med CO til eksperimentelle formål kan være en alvorlig helsefare på grunn av $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -utvikling (6).

1.7. TOKSISIKE EFFEKTER VED EKSPONERING AV $\text{Ni}(\text{CO})_4$ OG $\text{Fe}(\text{CO})_5$

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ er akutt toksisk både ved opptak gjennom huden og ved inhalering. Opptak av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ skjer hovedsakelig ved inhalering på grunn av den høye flyktigheten til karbonylet.

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ har en LD_{50} -verdi for mus, rotter og katter på respektive 10, 35 og 270 ppm. LD_{50} -verdien er den dose som er dødelig for 50% av forsøksdyrene. Ut fra dette er det antatt at 3 ppm i 30 min. ikke gir alvorlige akutte symptomer for mennesker. Atmosfærisk konsentrasjon som øyeblikkelig fører til døden er ukjent, men sannsynligvis er 30 ppm i 30 minutter dødelig for mennesker (16).

Den akutte effekten av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -eksponering i gassfase deles i to. Primæreffekten er hodepine, svimmelhet, tetthet i brystet, kvalme og oppkast. Sekundære effekter opptrer vanligvis 12-36 timer etter eksponeringen. Disse er smerter og tetthet i brystet, tørr hoste, kortpustethet, raskt åndedrett og ekstrem svakhet i lemmer. Dersom eksponeringen fører til døden inntreffer denne 4-11 dager etter eksponeringen. Døden skyldes oftest åndedrettsvikt (17).

Det er gjort endel biokjemisk arbeid med forsøksdyr for å prøve å bestemme patogenesen til $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (13). Studiene har vist at $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kan krysse alveolmembranen i lungene i begge retninger. Ca. 40% av inhalert eller injisert dose gjenfinnes i utåndingsluften, og ca. 30% gjenfinnes i urinen. I dag fins det ingen data som sier noe om effekten av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ skyldes passering av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gjennom alveolveggen eller fra nikkelet som blir igjen i lungene.

Da 30% nikkel gjenfinnes i urinen, kan urinprøver brukes som indikator på $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -eksponering. Urinprøver kan være til hjelp ved avgjørelse av videre undersøkelse og behandling. Bruk av natriumdiethyldithiocarbamat har vist seg å være effektiv i behandlingen av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -forgiftninger (16).

Symptomene på $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -forgiftning viser samme karakteristika som for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -forgiftning. Primæreffekten finner en i lungene, men degenerative forandringer i sentralnervesystemet er også rapportert (18).

Når det gjelder $\text{Fe}(\text{CO})_5$ har Sunderman, West og Kincaid (19) har gjort undersøkelser med forsøksdyr. De fant at LD_{50} -verdi for 30-minutters eksponering var 275 ppm for mus og 115 ppm for rotter. Den akutte toksisiteten er ca. 1/3 av $\text{Ni}(\text{CO})_4$, basert på 30-minutters LD_{50} -verdier. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er sannsynligvis mindre farlig enn $\text{Ni}(\text{CO})_4$ på

grunn av lavere flyktighet. Det fins ingen rapporter om human eksponering av $\text{Fe}(\text{CO})_5$, og bare et begrenset antall data på eksponering av dyr.

Kalsiumdinatriumetylendiamintetraeddiksyre ($\text{CaNa}_2\text{-EDTA}$) kan brukes ved behandling av akutt forgiftning av $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (19).

1.8. ADMINISTRATIVE NORMER FOR FORURENSNING I ARBEIDSATMOSFÆRE FOR $\text{Ni}(\text{CO})_4$ OG $\text{Fe}(\text{CO})_5$

De administrative normene (AN) er fastsatt i "Administrative normer for forurensning i arbeidsatmosfære", Direktoratet for arbeidstilsynet 1984 (20). I Norge er normene veiledende, og i seg selv ikke juridisk bindene. Det blir de først når de brukes i pålegg eller forskrifter fra Arbeidstilsynet.

Normene er satt ut fra tekniske, økonomiske og medisinske vurderinger. Man er derfor ikke sikret at helsemessige skader og ulemper ikke kan oppstå selv om normene overholdes.

Normene er vanligvis gitt som gjennomsnittskonsentrasjon over et 8-timers skift, såkalt 8-timers norm. Kortvarige overskridelser kan forekomme dersom konsentrasjonen ellers ligger så lavt at gjennomsnittskonsentrasjonen for hele 8-timersperioden ligger under normen.

Normene for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i arbeidsatmosfære i Norge (AN) og USA (Threshold Limit Values, TLV) (21) er gitt i tabell 3. Forbindelser som anses for kreftfremkallende er merket K og forbindelser som kan tas opp gjennom huden er merket H.

Tabell 3. Normer for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ angitt i luftkonsentrasjon som mg/m^3 . Verdiene i parentes korttidseksponering.

Forb.	Luftkonsentrasjon, mg/m^3	
	Norge, AN	USA, TLV
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	0,007 (0,021) H,K	0,35 som Ni
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	0,08 (0,24)	0,8 (1,6) som Fe

Fastsettelse av de norske AN-verdiene er bygd på det samme toksikologiske grunnmateriale som er brukt for de amerikanske grenseverdiene (15, 18). Tidligere hadde USA TLV på $0,007 \text{ mg}/\text{m}^3$ for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i luft, det vil si samme verdi som i Norge i dag. Denne grensen var basert på dyreeksperimenter og $\text{Ni}(\text{CO})_4$ sitt karsinogene potensial hos mennesker (22,23). Oversikten over $\text{Ni}(\text{CO})_4$ av "International Agency for Research on Cancer", 1973 (24) kunne ikke akseptere dataene nevnt tidligere (22,23) som akseptable bevis på utvikling av lungesvulst i eksperimentdyr. En grense på $0,35 \text{ mg}/\text{m}^3$ $\text{Ni}(\text{CO})_4$ som Ni ble antatt å være tilstrekkelig lavt for å forhindre kroniske så vel som akutte plager. Selv om det ikke er sikre beviser for at $\text{Ni}(\text{CO})_4$ er et karsinogen for mennesker, regner en med at anbefalte TLV også er tilstrekkelig til å hindre muligheten for karsinogene effekter.

Det fins ingen bevis for at $\text{Fe}(\text{CO})_5$ har gitt karsinogene effekter hos mennesker eller forsøksdyr. Brief, Ajemian og Confer (10) har anbefalt $0,8 \text{ mg}/\text{m}^3$ som grense for yrkeseksponering. Det ble anbefalt åndedrettsbeskyttelse for arbeidere som ble eksponert for konsentrasjoner over $0,8 \text{ mg}/\text{m}^3$.

Opprinnelig ble TLV på $0,08 \text{ mg/m}^3$ anbefalt fordi man antok at $\text{Fe}(\text{CO})_5$ var et karsinogen. Basert på data i kapittel 1.7. er TLV på $0,8 \text{ mg/m}^3$ og korttidsnorm på $1,6 \text{ mg/m}^3$ anbefalt (18). Det antas at disse konsentrasjonene er mer enn tilstrekkelig for å beskytte mot akutte så vel som kroniske effekter.

1.9. METODER FOR BESTEMMELSE AV $\text{Ni}(\text{CO})_4$ OG $\text{Fe}(\text{CO})_5$

I Norge er ikke den administrative norm for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ justert opp. Normen er $0,007 \text{ mg/m}^3$. Dette er en av de laveste grenseverdier satt for eksponering av noen forbindelse. For å kunne bestemme $\text{Ni}(\text{CO})_4$ -konsentrasjoner på dette nivå kreves det analysemetoder med lave deteksjonsgrenser.

I litteraturen er det ikke beskrevet utstyr og metoder for personlig prøvetaking av $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Prøvetaking av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ utføres derfor ved stasjonære målinger. Det fører til at en må være spesielt oppmerksom på prøvetakingssteder for å forsikre seg om at en tar representative prøver.

Fram til 1965 er det beskrevet en rekke metoder for kjemisk oppsamling av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ med påfølgende spektrografisk, kolorimetrisk eller spektrofotometrisk bestemmelse. Brief, Venable og Ajemian (25) har gitt en oversikt over noen av disse metodene.

I de senere år er det mest direktvisende instrumentelle metoder som er blitt brukt til bestemmelse av $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Disse er infrarød spektrofotometri (IR) (26), Fourier transform IR (FTIR) (27,28), plasmakromatografi (28,29), chemiluminiscens (30,31) og massespektroskopi (MS) (32).

Alle disse metodene har deteksjonsgrense på ca. 1 ppb.

Metodene basert på FTIR og plasmakromatografi er sammenliknet for reelle prøver, og stemmer overens innenfor få prosent (28). Deteksjonsgrensen for bestemmelse av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ med chemiluminiscens er 0,01 ppb, med lineær respons over i ppm-området (30).

Densham, Beale og Palmer (33) har beskrevet en rekke våtkjemiske metoder for oppsamling og bestemmelse av $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Også for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er det blitt brukt direktvisende instrumenter som infrarød spektrofotometri (26) og chemiluminiscens (34).

Til kartlegging og overvåking av arbeidsatmosfære bør en kunne foreta personbårne målinger i tillegg til stasjonære målinger. Utstyret bør være enkelt i bruk og rimelig å anskaffe. De direktvisende instrumentelle metoder som er nevnt her krever dyre instrumenter. I tillegg kan de bare benyttes til stasjonære målinger. De egner seg derfor ikke til yrkeshygienisk overvåking av arbeidsatmosfære.

KAPITTEL 2

EKSPERIMENTELT UTSTYR OG REAGENSER

2.1. INSTRUMENTELT UTSTYR

Atomabsorpsjonsmålingene i flamme ble foretatt med et Perkin-Elmer (PE) 5000 atomabsorpsjonsspektrofotometer. En PE 561 skriver og PE PRS-10 printer var koblet til instrumentet.

Målingene i grafittovn ble foretatt med PE 5000 atomabsorpsjonsspektrofotometer med HGA 500 grafittovn. En PE AS-40 prøveveksler og PE PRS-10 printer var tilkoblet instrumentet. I tillegg ble det brukt en PE-56 skriver.

Til noen målinger i grafittovn ble det benyttet et PE 300 atomabsorpsjonsspektrofotometer med HGA 76 grafittovn og PE-56 skriver.

Ved alle målinger i grafittovn ble det benyttet standard pyrolytiske grafitrør fra PE.

Lyskilder var PE Intensitron hulkatodelamper.

Noen bestemmelser ble utført med et PE 5500 induktivt koblet plasma atomemisjonsspektrofotometer, med tilkoblet datastasjon av type PE 3600.

2.2. LABORATORIEUTSTYR

Pipetter og målekolber som ble brukt ved tillaging av standarder var merket E-mil-Gold-Line. Disse ble brukt uten korreksjon.

Ved fortynning av prøver ble det brukt justerbare Oxford og Gilson-pipetter med engangsspisser.

Ved tillaging av standardløsninger av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i etanol, gassblandinger av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i CO og påsetting av standardløsninger på kullrør ble det benyttet 1, 10 og 100 μl Hamilton presisjonssprøyter beregnet for gasskromatografi.

Aktivt kull ble dekomponert med konsentrert salpetersyre og oppbevart i graderte reagensrør av polyetylen (15 ml) og polykarbonat (2,1 ml).

2.3. PRØVETAKINGSUTSTYR

Prefabrikerte adsorpsjonsrør pakket med aktivt kull (coconut-base) var fra SKC., Inc., Pittsburgh, USA. Ved pakking av egne kullrør ble det brukt p.a.-kvalitet kull fra Fluka AG, Chemische Fabrik, CH-9410 Buchs, Tyskland.

Filtertypene som ble brukt var henholdsvis 0,22 μm GSWP og 0,80 μm AAWG Millipore Celluloseacetat membranfiltre.

Til måling av CO-konsentrasjonen i luft ble det brukt Dräger-rør, cat. no. CH 25 601 med måleområde 5 - 150 ppm.

Til laboratorietesting av kullrør ble det benyttet en Millipore vakumpumpe, cat.nr. 1022 V 103-G274X. De bærbare pumpene som ble brukt var Casella-pumper, nr. T13180. Ved noen av de reelle luftmålingene ble det benyttet pumpe av type MSA Portable Pump, model S part. no. 45 8475.

Ved bruk av pumper med høy pumpehastighet var det nødvendig å innføre motstand for å regulere luftgjennomstrømningshastigheten i hvert enkelt adsorpsjonsrør.

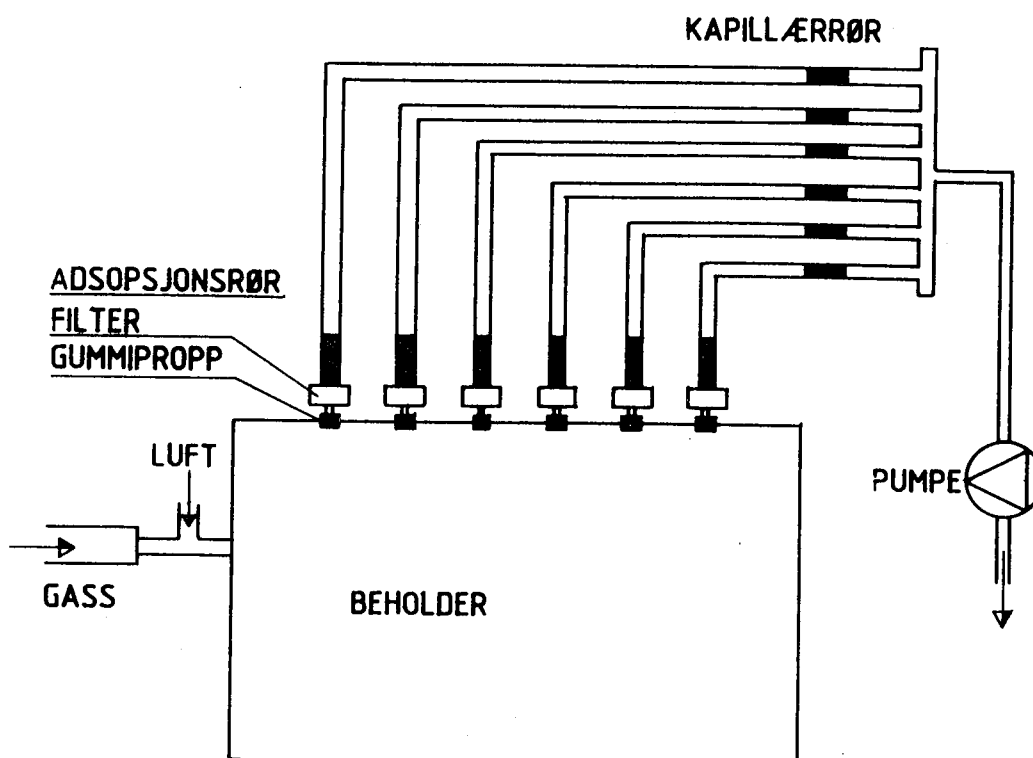
Dette ble gjort ved å sette et 2-3 cm langt glasskapillærrør med indre diameter på 0,3-0,4 mm mellom pumpe og adsorpsjonsrør.

Til måling av luftgjennomstrømningshastigheten ble det brukt et vanlig såpebobleflowmeter ved lave gjennomstrømningshastigheter. Ved hastigheter over 0,5 l/min ble det brukt en luftstrømmåler av merke Brooks R-2-25-B.

2.4. UTSTYR TIL MÅLING AV GJENNOMSLAGSKAPASITET

Fig. 2.1 viser utstyret som ble benyttet til måling av gjennomslagskapasitet for kullrørene. Før en prøveserie startet, fikk gass og luft strømme gjennom beholderen så lenge at det ble likevekt i systemet.

Figur 2.1. Utstyr som ble brukt til måling av gjennomslagskapasitet for kullrør.



2.5. REAGENSER

Vannet som ble brukt ved tillaging og fortynning av standarder var rensset i et Millipore ionebytteranlegg.

Alle syrer som ble brukt var av p.a. kvalitet fra E. Merck.

Standardløsningene ble laget fra 1000 mg/l stamløsninger fra BDH Chemicals Ltd. Alle standardløsninger ble laget med en salpetersyrekonsentrasjon på 1:5 da prøvene hadde denne salpetersyrekonsentrasjonen.

Ni(CO)₄-standard var fra J.T. Baker Chemicals B.V. og av p.a.-kvalitet.

Fe(CO)₅-standard var fra E. Merck og av p.a.-kvalitet.

96 % rektifisert etanol fra A/S Vinmonopolet.

Til forsøk med sigaretttrøyking, kapittel 9.5., ble disse nikkelforbindelsene brukt:

Nikkelsulfid, teknisk, fra Hopkins & Williams LTD, Chadwell Heath, Essex, England.

Nikkel(II)sulfat, "Baker"-grade, J. T. Baker Chemicals, B. V. Deventer, Holland.

Nikkelkarbonat, chemisk ren, Riedel-De Haen AG, Seelze, Hannover.

Nikkelacetat, chemisk ren, Riedel-De Haen AG, Seelze, Hannover.

Ni-pulver, 99,99%, Falconbridge, Kristiansand S.

2.6. TILLAGING AV GASSBLANDINGER

Ni(CO)₄ og Fe(CO)₅ er eksplosive i luft. Ved tillaging av gassblandinger ble det derfor benyttet en hanskeboks med argonatmosfære. 100 µl av hver løsning ble overført til en trykkbeholder. En høytrykkslange ble koblet mellom denne beholderen og en beholder med CO, kranene ble åpnet og CO ble fylt på til det oppstod likevekt i systemet. Trykket i beholderen ble ca. 60 bar. Renheten av CO ble sjekket før gassblandingen ble tillaget ved å pumpe den gjennom et kullrør. Kullet ble ekstrahert med konsentrert salpetersyre og fortynnet med destillert vann. Ni- og Fe-innholdet ble bestemt ved EAAS. Det forventes ikke at CO reagerer nevneverdig med metallet i beholderen under videre lagring.

Konsentrasjon Ni(CO)₄ og Fe(CO)₅ i gassblandingen i mg/m³ beregnes etter sammenhengen:

$$C = \frac{v \cdot \rho \cdot Mw}{V \cdot 22,414 \cdot 10^3}$$

C er konsentrasjonen av Ni(CO)₄ eller Fe(CO)₅ (mg/m³)

v er volum av injisert forbindelse (ml)

ρ er tettheten til forbindelsen (g/ml)

Mw er molekylvekten til forbindelsen (g/mol)

V er volumet av beholderen (l)

22,414 er molvolumet (mol/l)

2.7. TILLAGING AV STANDARDLØSNINGER

Ni(CO)₄- og Fe(CO)₅-standarder ble laget ved å injisere 50 µl henholdsvis Ni(CO)₄- og Fe(CO)₅-løsning i 1 ml etanol.

Den beregnede absolutte mengde $\text{Ni}(\text{CO})_4$ i 2 μl løsning er 120 μg . Ut fra dette blir den forventede absolutte mengde Ni i prøvene ved injeksjon av 2 μl løsning 40,8 μg . De tilsvarende tall for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ blir 132 μg og 38,3 μg .

Standardløsninger av Ni og Fe ble fortynnet med ti ganger fortynninger ut fra 1000 mg/l standardløsninger til ønsket konsentrasjon.

KAPITTEL 3

ADSORPSJON

3.1. FASTE ADSORBENTER

De mest brukte faste adsorbenter er aktivt kull og polymerer (plast) med stort porevolum (porous polymers). Forskjellige kolonnematerialer for gasskromatografi og silikagel blir også brukt. I oversiktsartikler av Melcher, Langher og Kager (35) og Chrisp (36) er egenskaper og bruk av disse materialene beskrevet.

Aktivt kull blir framstilt ved karbonisering og aktivering av organiske materialer som kokosnøttskall, kull, tre, torv eller petroleum. Hver form har sine egne karakteristiske egenskaper og anvendelser. Aktiveringsprosessen innebærer oppvarming til 500-1000⁰C, ofte med katalysatorer og under trykk (37). Aktivt kull antas å ha en slags grafittstruktur, men krystallittene er mindre ordnet enn i grafitt. Under aktiveringsprosessen blir porene mellom krystallittene rensset. Det store antall porer som dannes fører til at kullet får en stor overflate, 1000-2000 m²/g. Dette er hovedgrunnen til at aktivt kull har så stor adsorptiv kapasitet.

3.2. ADSORPSJONSTEORI

Adsorpsjon vil si at et fast stoff, en adsorbent, opptar og binder stoffer fra en omgivende gass eller væske, adsorbat, til sin overflate. Ved adsorpsjon under dynamiske betingelser, f.eks. fra en gasstrøm, er fordelingen av adsorbat mellom gassfase og adsorbent fase bestemt av adsorpsjonsisotermen for en gitt temperatur.

Andre faktorer som spiller inn på adsorpsjonen er:

- adsorbatets hastighet til adsorbentoverflaten
- molekylenes affinitet til adsorbenten
- temperaturen

- hastighetsfordelingen av adsorbatblandingen gjennom adsorbenten

Adsorpsjon til aktivt kull oppstår vanligvis på grunn av fysisk adsorpsjon (van der Waals adsorpsjon) mellom adsorbat og adsorbentoverflaten. Det oppstår en likevektsfordeling mellom adsorbat og adsorbent fase. Kjennetegnet på en god adsorbent er at denne likevekten er nesten fullstendig forskjøvet mot adsorbent fase. For en nærmere innføring i adsorpsjonsteori henvises til Smiesek og Cerny (38).

3.3. PARTIKKELSTØRRELSEN PÅ KULLET

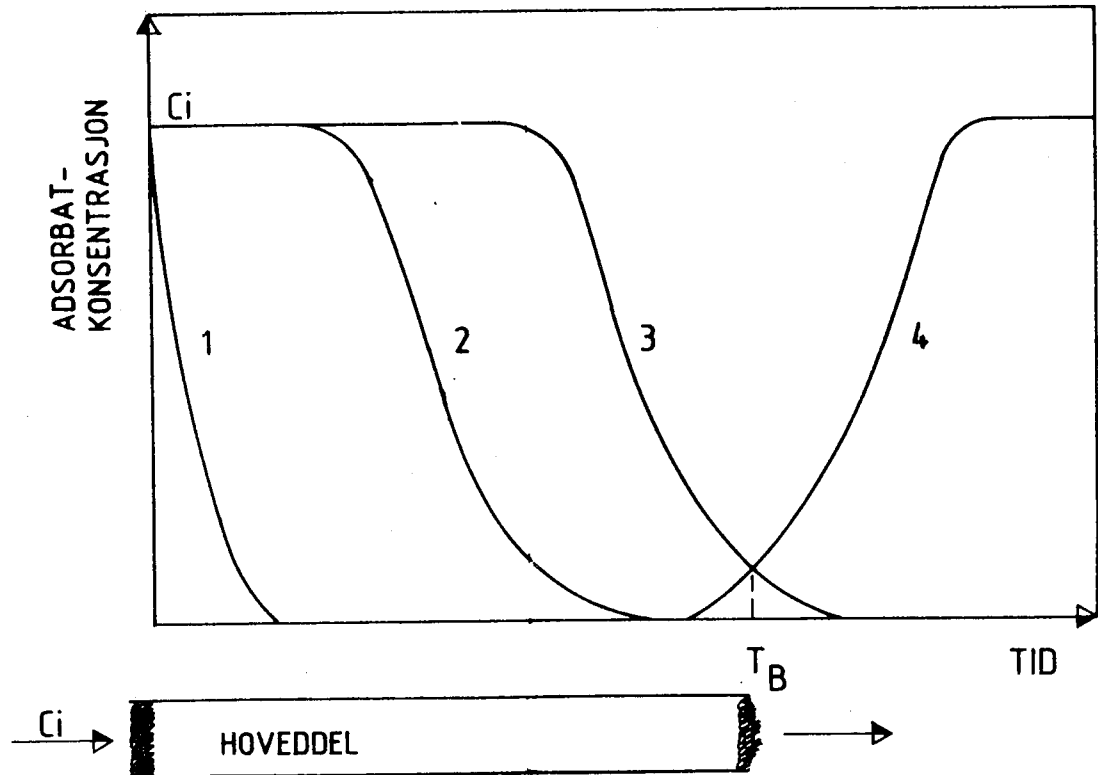
Partikkelstørrelsen på aktivt kull er en viktig parameter når det gjelder adsorpsjonen. Adsorpsjonsgraden har vist seg å være invers proporsjonal med kornstørrelsen (39). Små partikler har en raskere adsorpsjonsgrad enn større partikler.

Fluka-kullet som ble brukt til pakking av egne kullrør var granulert med en partikkelstørrelse på 4 - 8 mm. Dette ble knust i porselensmorter, og siktet til en kornstørrelse på 0,6 - 1,2 mm. Dette er samme partikkelstørrelse som på kullet i de ferdigpakkede SKC-rørene.

3.4. ADSORPSJONSPROSESSEN

Figur 3.1. illustrerer fordelingskurven når luft som inneholder en flyktig forbindelse med konsentrasjon C_i blir pumpet gjennom et adsorpsjonsrør med konstant hastighet.

Figur 3.1. Konsentrasjonsfordelingen i en fast adsorbent.



I begynnelsen av oppsamlingen fanges adsorbatet opp i fronten av adsorbentlaget. Luftkonsentrasjonen avtar raskt mot null utover i røret, kurve 1. Ved fortsatt oppsamling blir denne delen av adsorbenten mett, vi har fått likevekt ved at adsorpsjons- og desorpsjons-hastighetene er like store, kurve 2. Dersom oppsamlingen fortsetter forlenges likevektssonen, og ved tiden T_B vil adsorbat gå tapt fra adsorbenten, kurve 3. Vi sier det har skjedd gjennomslag. Gjennomslagskurven, kurve 4, får en ved å måle konsentrasjonen av adsorbat i utløpet av adsorpsjonsrøret. Når hele adsorbenten er mett vil utløpskonsentrasjonen være omtrent lik inngangskonsentrasjonen C_i (35).

3.5. DEFINISJONER FOR BESKRIVELSE AV GJENNOMSLAGS- FORLØPET

Gjennomslag defineres som deteksjon av adsorbat i utløpet av adsorpsjonsrøret i prosent av konsentrasjon av adsorbat som pumpes inn, C_i .

Gjennomslagstid, T_B er den tid det tar før detekterbare mengder adsorbat kommer ut av adsorpsjonsrøret. Melcher, Langher og Kager (35) definerer gjennomslagstiden som det tidspunkt da konsentrasjonen i utløpet, C , er 5% av konsentrasjonen som pumpes inn, C_i . Nelson og Harder (40) baserer seg på definisjoner på 1% og 10%.

Gjennomslagsvolum, V_B er luftvolumet som er pumpet gjennom adsorbenten ved gjennomslag. Gjennomslagsvolumet kan beregnes ved å multiplisere gjennomstrømningshastigheten, v , med gjennomslagstiden, T_B .

$$V_B \text{ (l)} = v \text{ (l/min)} \times T_B \text{ (min)}$$

Gjennomslagskapasitet defineres som mengde adsorbat på kullet ved gjennomslag. Gjennomslagskapasitet er gitt ved produktet mellom gjennomslagsvolum, V_B , og konsentrasjonen av adsorbat. Vanligvis oppgis gjennomslagskapasitet som mengde adsorbat pr. mengde adsorbent.

(Adsorpsjonskapasitet = gjennomslagskapasitet)

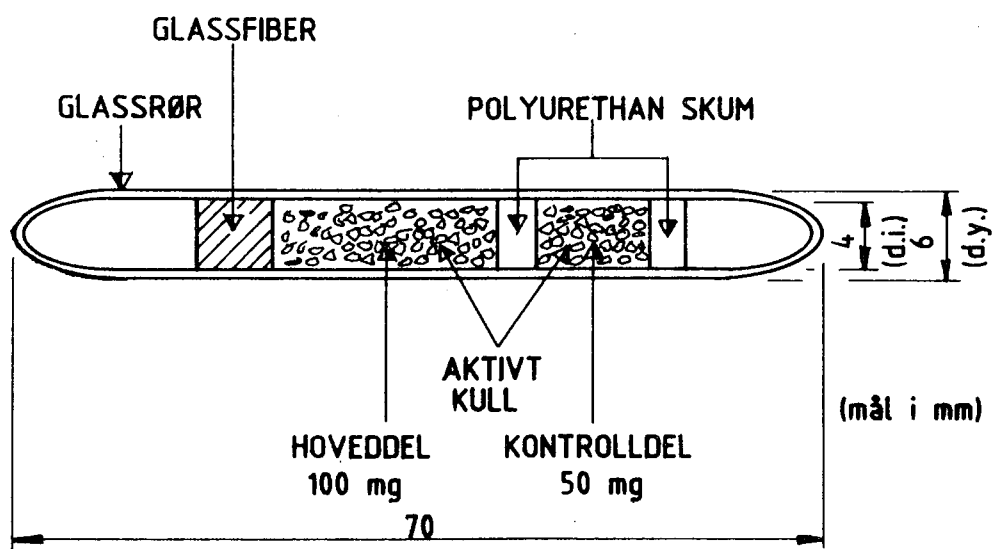
3.6. ADSORPSJONSRØR

Et av de viktigste kravene til utformingen av adsorpsjonsrør er at det ikke dannes signifikant trykkfall over røret ved de gjennomstrømningshastighetene som vanligvis brukes (0,1 - 2 l/min). Andre krav er at

konstruksjonsmaterialet må være kjemisk inert slik at det ikke adsorberer den oppsamlede forbindelse, volumet må være så stort at det er plass til en tilstrekkelig mengde adsorbent, og det må være mulighet til å forsegle røret under lagringstiden før analyse kan utføres.

For aktivt kull fins det standard prefabrikerte adsorpsjonsrør som er kommersielt tilgjengelige, figur 3.2. Disse består av en hoveddel med 100 mg kull og en kontrolldel med 50 mg kull til kontroll av gjennomslag. Røret er forseglet for å beskytte kullet mot kontaminering før bruk. Det følger med polyetylen-hetter til å lukke røret med etter prøvetakingen.

Figur 3.2. Utforming av standard adsorpsjonsrør.



3.7. PARAMETERE AV BETYDNING FOR PRØVETAKING MED KULLRØR

Gjennomstrømningshastigheten må være så stor at et tilstrekkelig luftvolum blir oppsamlet effektivt over et passende tidsrom. Vanligvis blir hastigheter fra 0,1 l/min til 2 l/min brukt.

Gjennomslagstiden er kortere jo større adsorbatkonsentrasjonen er. Nelson og Harder (41) har beskrevet en metode for bestemmelse av gjennomslagstiden for forskjellige adsorbatkonsentrasjoner.

I en gassblanding der flere forbindelser skal adsorberes, vil den forbindelsen med høyest affinitet til adsorbenten kunne fortrenge de andre forbindelsene. Konsentrasjonsforholdene i blandingen vil også virke inn på adsorpsjonen. Forbindelsene med høyest konsentrasjon vil kunne fortrenge forbindelser med lavere konsentrasjon.

For kvantitativt arbeid må luftvolumet som samles opp være så stort at det adsorberes nok materiale for analyse.

Adsorpsjonen blir termodynamisk favorisert når temperaturen avtar. En økning i temperatur vil føre til økning i gjennomslag. For aktivt kull er det foreslått en generell retningslinje som går ut på at for hver 10°C økning i temperatur vil gjennomslagstiden reduseres med 1-10% (42).

Generelt vil en økning i luftfuktigheten resultere i en reduksjon av gjennomslagstiden. Størrelsen av denne effekten avhenger av egenskapene til adsorbent og adsorbat.

KAPITTEL 4

DESORPSJON

4.1. DESORPSJONSMETODER

For å kunne bestemme mengde adsorbat må det desorberes fra adsorbenten på en effektiv måte. Det er hovedsaklig tre metoder som blir benyttet:

1. Bruk av organiske løsemidler
2. Varmedesorpsjon
3. Destruktiv desorpsjon

Organiske løsemidler er mye brukt. Denne metoden er svært enkel å utføre. Adsorbenten ristes med et bestemt volum løsemiddel, og oppbevares i en lukket beholder til analyse kan finne sted. En feilkilde ved denne metoden er at prøven fortynnes, og metoden er ikke alltid 100 % effektiv.

Varmedesorpsjon har den fordel at hele prøven blir overført til f.eks. kolonnen på en gasskromatograf. En unngår dermed fortynning av prøven. Ulempen med denne metoden er at det kan være vanskelig å ta paralleller. Denne metoden er lite brukt for aktivt kull.

Destruktiv desorpsjon vil si at adsorbenten blandes med et bestemt volum av et oksydasjonsmiddel eller reduksjonsmiddel. Metoden er godt egnet for organometaller, og blir brukt til desorpsjon av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i denne oppgaven.

4.2. DESORPSJONSEFFEKTIVITET

Desorpsjonseffektiviteten, mengde adsorbat i væskefase i forhold til totalmengde på adsorbenten, er den viktigste faktor ved definisjon av et adsorpsjon-desorpsjonsystem.

Ved desorpsjon med et organisk, ureaktivt løsemiddel oppstår det en faselikevekt mellom adsorbenten og adsorbatet i løsningen. Antar en at likevektsbetingelsene gjelder, kan en utlede forholdet mellom desorpsjonseffektiviteten og likevektskonstanten etter likningen

$$\frac{1}{D} = K \frac{\text{mg adsorbent}}{\text{mg løsemiddel}} + 1 \quad (43)$$

D = desorpsjonseffektiviteten

K = likevektskonstanten for det aktuelle system

Denne sammenhengen er viktig da den viser at løsemiddel-adsorbentforholdet ikke kan endres uten at det har innvirkning på desorpsjonseffektiviteten.

Ved destruktiv adsorpsjon blir desorpsjonseffektiviteten beregnet ut fra sammenhengen

$$D = \frac{\text{gjennomsnittsvikt av gjenfunnet prøve} - \text{blank vekt av påsatt prøve}}{\text{vekt av påsatt prøve}}$$

Det er ønskelig å finne et desorpsjonsmiddel som gir så høy desorpsjonseffektivitet som mulig. Jo lavere desorpsjonseffektiviteten er, jo større vil usikkerheten i analyseresultatet bli.

4.3. PARAMETERE AV BETYDNING FOR DESORPSJON

Ved adsorpsjon av flere forbindelser på samme adsorbent kan en eller flere av forbindelsene fortrenses fra adsorbenten. Det er derfor viktig å teste de relative effektene til alle forbindelsene en har mistanke om kan

være til stede i gassblandingen en skal undersøke.

En halv til en time med god risting er vanligvis tilstrekkelig desorpsjonstid for de fleste systemer der en bruker organiske, ureaktive løsemidler som desorpsjonsmiddel. Ved bruk av et oksydasjonsmiddel for destruktiv desorpsjon kan det i tillegg til risting være nødvendig med oppvarming for å få fullstendig desorpsjon.

I de fleste tilfeller blir ikke prøvene analysert samme dag som de blir tatt. Saalwaechter, McCommon, Roper og Carlberg (44) fant at tid, temperatur, lys og atmosfærisk trykk var faktorer som måtte tas hensyn til i forbindelse med lagring av forbindelser på aktivt kull. Flyktige forbindelser kan vandre under lagringen til det oppstår lik fordeling over kullet, det vil si at kontrolldelen inneholder 33% av totalmengde på kullet. Ved det tidspunkt er likevekt oppnådd. En bør altså være oppmerksom på at stor mengde forbindelse på kontrolldelen (33%) kan indikere enten gjennomslag ved prøvetaking eller likevekt av prøven på kullet etter prøvetaking.

Faselikevektsmodellen sier at desorpsjonseffektiviteten ikke skal variere med konsentrasjonen. For de fleste metoder som er utviklet for organiske forbindelser på kull er dette tilfelle for konsentrasjoner rundt de yrkeshygieniske normer. Likevel viser det seg at noen forbindelser gir lavere gjenfinning ved lavere konsentrasjoner (35).

KAPITTEL 5

BLINDVERDIER

5.1. BLINDVERDIER

Deteksjonsgrensen for en analysemetode er avhengig av reproduserbarheten av blindverdien. For å få en så lav deteksjonsgrense som mulig, er det derfor viktig at blindverdien er så reproduserbar som mulig.

Forurensningene i aktivt kull består stort sett av alkali- og jordalkalimetaller, jern, aluminium, fosfat, klorid, sulfat og silikat. Også spormetaller som bly, mangan, nikkel og andre er til stede. Smiesek og Cerny (37) har beskrevet en rekke metoder for å redusere blindverdien i aktivt kull.

Ved syreekstraksjon av kullet vil det løses ut Ni og Fe som gir blindverdi. Elementene er ikke homogent fordelt i kullet. Dette fører til at blindverdien ikke blir reproduserbar. Det er derfor ønskelig å finne en rensemetode som reduserer Ni- og Fe-innholdet til et nivå slik at blindverdien kan elimineres eller bli mer reproduserbar.

5.2. RENSEMETODE FOR AKTIVT KULL

Røyset (45) har brukt forskjellige syrer for å redusere blyinnholdet i aktivt kull. Han fant at ekstraksjon med saltsyre eller salptersyre ga størst reduksjon. Ekstraksjon med salpetersyre ble valgt som rensemetode for aktivt kull fordi karbonyler reagerer kraftigere med salpetersyre enn med saltsyre.

100 mg kull ble innveid og vasket med kokende, konsentrert salpetersyre flere ganger. Dette ble gjort for å finne ut hvor mange ganger det var nødvendig å vaske kullet for å få en lavest mulig og reproduserbar blindverdi. Mellom

hver vasking ble kullet skylt godt med ionebyttet vann. Ni- og Fe-innholdet ble bestemt ved EAAS. Resultatene er vist i tabell 5.1. og 5.2.

Tabell 5.1. Ekstraherte mengder av Ni etter gjentatte vaskinger med konsentrert, kokende salpetersyre angitt som ng Ni/100 mg kull.

Uvasket kull	Et døgn v/25 ⁰ C	Vasket 1.gang	Vasket 2.gang	Vasket 3.gang	Vasket 4.gang	Vasket 5.gang
50,7	29,8	22,2	14,7	10,9	8,4	7,7
57,3	30,4	17,9	15,0	14,9	6,3	6,4
78,9	54,1	26,3	21,0	13,2	6,3	5,6
73,2	43,8	19,2	14,7	12,8	5,5	7,3
55,9	32,8	24,7	26,3	8,8	9,5	8,5
$\bar{x}=63,2$ $s=11,1$	$\bar{x}=38,2$ $s=10,5$	$\bar{x}=22,1$ $s=3,6$	$\bar{x}=18,3$ $s=5,2$	$\bar{x}=12,1$ $s=2,3$	$\bar{x}=7,2$ $s=1,7$	$\bar{x}=7,1$ $s=1,1$

Tabell 5.2. Ekstraherte mengder av Fe etter gjentatte vaskinger med konsentrert, kokende salpetersyre angitt som µg Fe/100 mg kull.

Uvasket kull	Et døgn v/25 ⁰ C	Vasket 1.gang	Vasket 2.gang	Vasket 3.gang	Vasket 4.gang	Vasket 5.gang
4,6	1,4	3,5	1,9	0,9	0,8	0,6
3,4	1,2	3,7	1,8	0,9	0,7	0,6
3,4	1,2	3,7	2,0	1,0	0,7	0,7
3,6	1,2	3,7	2,0	1,2	0,8	0,6
3,5	1,1	4,0	2,0	1,0	1,0	0,6
$\bar{x}=3,7$ $s=0,5$	$\bar{x}=1,2$ $s=0,1$	$\bar{x}=3,7$ $s=0,2$	$\bar{x}=1,9$ $s=0,1$	$\bar{x}=1,0$ $s=0,1$	$\bar{x}=0,8$ $s=0,1$	$\bar{x}=0,6$ $s=0,1$

Det viser seg at fire ganger syrevasking med salpetersyre gir en lav og reproducerbar blindverdi for Ni. For Fe ser det ut til at tre ganger syrevasking er tilstrekkelig.

5.3. REAKTIVERING

Under syrevaskingen kan strukturen på kullet forandre seg slik at det ikke lenger har samme adsorpsjonseffektivitet som tidligere. I tillegg kan andre forbindelser med affinitet til aktivt kull ha blitt adsorbent slik at adsorpsjonssetene på kullet er opptatt. Dette vil også redusere oppsamlingseffektiviteten.

For å unngå disse problemene reaktiveres kullet ved 500⁰C (37). Reaktiveringen kan føre til at Ni og Fe som er igjen i kullet blir mer løselig. Dette kan føre til noe høyere blindverdi enn i tabell 5.1. og 5.2. Se kap. 5.4.

5.4. BLINDVERDIER I RENSET REAKTIVERT AKTIVT KULL

For å få et estimat på blindverdiene av Ni i rensset, reaktivert kull ble det innveid 100 mg og 50 mg kull i 2,1 ml reagens-glass. Kullet ble ekstrahert med 0,4 ml konsentrert salpetersyre, varmet til 70⁰C i 30 minutter og fortynnet med ionebyttet vann til 2,1 ml. På tilsvarende måte ble en serie med prefabrikerte SKC-adsorpsjonsrør behandlet. For å finne blindverdien av Fe ble kullet behandlet på samme måte, men fortynnet til 10 ml med ionebyttet vann. Ni-innholdet ble bestemt ved EAAS og Fe-innholdet ble bestemt ved FAAS. Resultatene er fremstilt i tabell 5.3. og 5.4.

Tabell 5.3. Syreekstrahert mengde av Ni i rensset, reaktivert kull og SKC-kull, angitt som ng Ni.

100 mg rensset kull	50 mg rensset kull	100 mg SKC-kull	50 mg SKC-kull
19,3	14,8	95,9	47,3
12,8	7,7	76,3	42,0
18,3	8,0	81,4	25,6
16,0	5,3	66,2	36,3
20,8	13,7	76,2	40,3
12,6	6,2	69,2	34,7
19,5	4,6	83,2	30,9
13,7	6,8	81,4	29,3
10,1	4,4	63,8	37,0
14,9	7,0	99,9	39,3
$\bar{x}=15,8$ s= 3,6	$\bar{x}=7,9$ s=3,6	$\bar{x}=79,4$ s=11,8	$\bar{x}=36,3$ s= 6,4

Resultatene viser at blindverdiene av Ni i SKC-kullet er fem ganger høyere enn i det syrevaskede kullet. Dersom resultatene sammenliknes med tabell 5.1. kolonne seks, ser det ut til at Ni som er igjen i kullet blir mer løselig under reaktiveringen. Etter reaktiveringen finner en ca. 100% mer Ni enn før.

Tabell 5.4. Syreekstrahert mengde av Fe i rensset, reaktivert kull og SKC-kull, angitt som $\mu\text{g Fe}$.

100 mg rensset kull	50 mg rensset kull	100 mg SKC-kull	50 mg SKC-kull
1,3	0,9	19,7	8,3
1,3	0,8	15,4	7,0
1,0	1,0	19,5	7,4
1,3	0,7	14,8	3,3
1,1	0,5	18,8	7,1
1,6	0,9	8,9	7,0
1,8	1,1	9,6	7,5
1,1	0,9	10,1	5,8
1,3	1,2	6,8	7,8
1,4	1,0	13,5	6,1
$\bar{x} = 1,3$ $s = 0,2$	$\bar{x} = 0,9$ $s = 0,2$	$\bar{x} = 13,7$ $s = 4,7$	$\bar{x} = 6,7$ $s = 1,4$

Resultatene viser at blindverdiene av Fe i SKC-kullet er ti ganger høyere enn i det syrevaskede kullet. Også for Fe ser det ut til at blindverdiene i kullet øker noe etter reaktivering. Ved sammenlikning med tabell 5.2. kolonne fem finner en at økningen er ca. 30 %.

5.5. BLINDVERDIENS INNVIRKNING PÅ NEDRE BESTEMMELSESGRENSE FOR METODEN

Nedre bestemmelsesgrense blir definert som den laveste konsentrasjon en med en viss sikkerhet kan bestemme med en målemetode. Måleresultatet må ofte korrigeres for blindverdi fra reagenser og utstyr. Da blir den nedre

bestemmelsesgrense definert som den minste konsentrasjon som er signifikant forskjellig fra blindverdien.

Ut fra tabell 5.3. og 5.4. ser en at blindverdien i kullet varierer noe fra kullrør til kullrør. Ved målinger av lave konsentrasjoner av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ kan det derfor være vanskelig å avgjøre om målingen er reell eller om den skyldes en høy blindverdi. Det er derfor ønskelig å finne et kriterium som sier noe om hvor stor mengde som må samles opp for at en med en viss sikkerhet kan si at målingen er forskjellig fra blindverdien.

For luftprøvetakingsmetoder er nedre bestemmelsesgrense omvendt proporsjonal med luftprøvetakingsvolumet. Nedre bestemmelsesgrense for metoden kan uttrykkes:

$$\Delta K_{\min} = \frac{(c_d - x_o) D}{L} = \frac{D \cdot t \cdot s_o}{L} \sqrt{\frac{1}{n_o} + \frac{1}{n_c}} \quad (45)$$

- ΔK_{\min} : minste luftkonsentrasjon som kan benyttes med metoden
- c_d : konsentrasjonen som er målt i en prøve
- x_o : middelveidien for blindverdien
- s_o : standardavviket for blindverdien
- n_o : antall paralleller av blindverdien
- n_c : antall paralleller av prøven
- t^c : statistisk faktor fra Student's t-fordeling med $N = n_o + n_c - 2$ frihetsgrader
- D : desorpsjonsvolum av adsorbent
- L : luftprøvetakingsvolum

Nedre bestemmelsesgrense er avhengig av luftgjennomstrømningsvolumet. Dette fører til at bestemmelsesgrensen vil variere fra prøve til prøve som det går frem av tabell 5.5. Jo høyere luftprøvetakingsvolum en har jo lavere blir bestemmelsesgrensen for metoden. Dersom en ønsker høyere statistisk sikkerhet (større t - verdi) for å unngå falske positive målinger, vil nedre bestemmelses-

grense bli høyere.

I tabell 5.5. er nedre bestemmelsesgrense for prøvetakingsmetoden beregnet ut fra blindverdiene i tabell 5.3. og 5.4. Det er videre antatt at det er tatt en parallell av prøven og antall målinger utført for blindverdibestemmelsen er 10. Dette fører til at antall frihetsgrader $N = 10 + 1 - 2 = 9$. Videre er det brukt en t - verdi med sannsynlighetsnivå på 95 % for at en måling er signifikant forskjellig fra blindverdien.

Tabell 5.5. Nedre bestemmelsesgrense for metoden for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i luft ved bruk av syrevasket kull og SKC-kull.

Luftvolum liter, l	$\mu\text{g Ni} / \text{m}^3$		$\text{mg Fe} / \text{m}^3$	
	Syrevasket kull	SKC-kull	Syrevasket kull	SKC-kull
1 l	17,9	58,7	4,74	111,4
10 l	1,79	5,87	0,474	11,14
100 l	0,179	0,587	0,0474	1,114
1000 l	0,0179	0,0587	0,00474	0,1114

Ut fra tabell 5.3. ser en at blindverdien for Ni i 100 mg syrevasket, reaktivert kull er 3 ganger mer reproduserbar enn SKC-kull. Nedre bestemmelsesgrense blir dermed 3 ganger lavere for syrevasket, reaktivert kull enn for SKC-kull. Det samme gjelder for Fe, tabell 5.4.

Blindverdien for Fe i 100 mg syrevasket, reaktivert kull er 23 ganger mer reproduserbar enn i SKC-kull, og nedre bestemmelsesgrense blir derfor 23 ganger lavere for syrevasket, reaktivert kull enn SKC-kull.

Det kriteriet som her blir brukt til å bestemme nedre

bestemmelsesgrense for metoden, kan også brukes til å beregne det minste luftprøvetakingsvolumet en må ta dersom luftkonsentrasjonen ligger rundt den administrative norm. Normen for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ er $0,007 \text{ mg/m}^3$. Dette tilsvarer $2,4 \text{ } \mu\text{g Ni/m}^3$. Dersom en bruker de samme forutsetninger som antatt tidligere får en at det minimale luftvolum en må ta for å kunne si at prøven er reell med 95 % sannsynlighet er 7,5 liter.

Administrativ norm for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er $0,08 \text{ mg/m}^3$. Dette tilsvarer $0,023 \text{ mg/m}^3$ Fe. Gjør en samme beregninger for Fe som for Ni får en at det minste luftvolum en må ta er 206 l.

KAPITTEL 6

PRØVETAKING

6.1. STABILITET AV KARBONYLER PÅ AKTIVT KULL

Da $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er ustabile forbindelser i luft er det av interesse å se om forbindelsene foreligger som karbonyler på kullet etter adsorpsjonen, eller om de blir brutt ned til andre forbindelser. For å undersøke dette ble fire kullrør påsatt 2 μl standardløsning, se kap. 2.7. Dette tilsvarer 40,8 μg Ni og 38,3 μg Fe. Kullet ble ekstrahert med 2 ml etanol da både $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er løselig i etanol. Ni- og Fe-innholdet ble bestemt ved bruk av FAAS. I disse løsningene ble det ikke påvist Ni eller Fe.

Deretter ble etanolen fjernet fra løsningene. Kullet ble ekstrahert med 2 ml konsentrert salpetersyre, varmet ved 70°C i 30 minutter og fortynnet til 10 ml med ionebyttet vann. Ni- og Fe-innhold ble bestemt ved FAAS. Resultatene er fremstilt i tabell 6.1.

Tabell 6.1. Ekstrahert mengde av Ni og Fe fra kullet etter syreekstraksjon, angitt i μg .

μg Ni		μg Fe	
Hoveddel	Kontrolldel	Hoveddel	Kontrolldel
36,2	< 0,2	36,4	< 1,5
37,9	< 0,2	37,9	< 1,5
38,0	< 0,2	36,9	< 1,5
35,7	< 0,2	36,8	< 1,5
$\bar{x}=37,0$ $s= 1,2$		$\bar{x}=37,0$ $s= 0,6$	

Resultatene etter ekstraksjon med salpetersyre tyder på at både $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ omdannes til andre forbindelser på

kullet.

Da $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er mer stabile i nærvær av CO, ble fire kullrør mettet med CO ved å la rensset gass passere gjennom kullrørene før injeksjon av standardløsning. Gasser som CO adsorberes ikke til aktivt kull. CO renses ved at gassen passerer gjennom to kullrør i serie før forsøksrørene. 2 μl standardløsning ble påsatt kullet. Dette tilsvarende 40,8 μg Ni og 38,3 μg Fe. Kullet ble ekstrahert på samme måte som tidligere med etanol. Ni og Fe ble ikke påvist i disse løsningene med FAAS. På samme måte som tidligere ble etanolen fjernet og kullet ekstrahert med syre. Ni og Fe ble bestemt ved FAAS. Resultatene av disse bestemmelsene er vist i tabell 6.2.

Tabell 6.2. Ekstrahert mengde av Ni og Fe fra kull mettet med CO, angitt i μg .

μg Ni		μg Fe	
Hoveddel	Kontrolldel	Hoveddel	Kontrolldel
38,6	< 0,2	35,0	< 1,5
38,2	< 0,2	34,0	< 1,5
37,8	< 0,2	36,8	< 1,5
38,4	< 0,2	37,1	< 1,5
$\bar{x}=38,3$ $s= 0,3$		$\bar{x}=35,7$ $s= 1,5$	

Det ser ikke ut til at det har noen hensikt å mette rørene med CO for å øke stabiliteten av karbonylene. Karbonylene blir sannsynligvis omdannet til andre forbindelser på kullet, men kan ekstraheres med syre (destruktiv desorpsjon).

6.2. DESORPSJON AV NI OG FE MED KONSENTRERT SALPETERSYRE

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ som adsorberes på aktivt kull kan desorberes med konsentrert salpetersyre. Mengde Ni og Fe kan så bestemmes med AAS.

For å undersøke om desorpsjonen er kvantitativ, ble en serie kullrør påsatt en kjent mengde standardløsning. Kullet ble deretter ekstrahert med 2 ml konsentrert salpetersyre og varmet ved 70°C i 30 minutter. For å sjekke hvor store mengder Ni og Fe som var påsatt kullet ble samme mengde standardløsning sprøytet ned i 2 ml konsentrert salpetersyre og behandlet på samme måte som kullet. Løsningene ble fortynnet til 10 ml med ionebyttet vann. Ni- og Fe-innholdet ble bestemt ved FAAS. Resultatene er satt opp i tabell 6.3.

Tabell 6.3. Desorpsjon av Ni og Fe fra kullrør.

Prøve nr.	$\mu\text{g Ni}$		$\mu\text{g Fe}$	
	Påsatt kullrør	Påsatt syre	Påsatt kullrør	Påsatt syre
1	39,6	40,2	36,4	37,8
2	38,4	40,7	36,2	38,4
3	37,9	39,8	36,8	37,5
4	38,2	40,4	35,8	36,9
5	38,3	41,1	37,1	38,1
\bar{x}	38,5	40,4	36,5	37,7
s	0,7	0,5	0,5	0,6

Av tabellen ser en at desorpsjonseffektiviteten for Ni er 0,95 og for Fe 0,97. Dette er tilfredsstillende verdier

ut fra resonementet i kap. 4.2., men det er likevel en systematisk negativ feilkilde. For å unngå denne feilkilden kan en påsette kjente mengder $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ på syrevasket kull, ekstrahere disse og bruke syreløsningene som standard ved analysene.

På bakgrunn av resultatene i tabell 6.3. blir følgende desorpsjonsmetode brukt til desorpsjon av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$:

Desorpsjon av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ før bestemmelse med FAAS:
 Syrevasket kull ekstraheres med 2 ml konsentrert salpetersyre og varmes ved 70°C i 30 minutter. Løsningene fortynnes med ionebyttet vann til 10 ml.

Desorpsjon av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ før bestemmelse med EAAS:
 Syrevasket kull ekstraheres med 0,4 ml konsentrert salpetersyre og varmes ved 70°C i 30 minutter. Løsningene fortynnes med ionebyttet vann til 2,1 ml.

6.3. RETENSJONSVOLUM

Ved prøvetaking med kullrør er det ofte nødvendig å ta relativt store luftprøver på grunn av forventede lave konsentrasjoner. Faren ved at et stort luftvolum går gjennom kullrøret er at en kan få gjennomslag.

For å undersøke dette ble det påsatt 2 μl standardløsning med mikrosprøyte i innløpet på en serie kullrør. Dette tilsvarer 40,8 μg Ni og 38,3 μg Fe. Ren luft ble sugd gjennom rørene (0,5 l/min gjennom hvert rør) over forskjellig tidsrom. Et 0,8 μm milliporefilter ble satt foran hvert kullrør for å samle opp eventuelt uorganisk partikulært Ni eller Fe i lufta. Etter desorpsjon ble Ni-

og Fe-innholdet ble bestemt ved FAAS. Ni-resultatene er fremstilt i tabell 6.4. og resultatene for Fe er fremstilt i tabell 6.5. Til grunn for beregning av middelveidier og standardavvik ligger det tre paralleller.

Tabell 6.4. Gjennomslag av Ni ved gjennomstrømning av ren luft. Resultatene er oppgitt i $\mu\text{g Ni}$.

Tid	Volum	\bar{x} H-del	S H-del	\bar{x} K-del	Gjennom- slag, %
0 min	0 l	37,0	0,6		
60 min	21 l	37,3	1,6	<0,05	<0,1
240 min	84 l	38,0	1,6	<0,05	<0,1
360 min	126 l	35,4	1,2	<0,05	<0,1
480 min	168 l	35,6	0,6	<0,05	<0,1

Tabell 6.5. Gjennomslag av Fe ved gjennomstrømning av ren luft. Resultatene er i $\mu\text{g Fe}$.

Tid	Volum	\bar{x} H-del	S H-del	\bar{x} K-del	S K-del	Gjennom- slag, %
0 min	0 l	34,8	0,6			
60 min	21 l	31,2	1,8	2,6	0,2	7,7
240 min	84 l	30,6	2,7	2,8	0,3	8,3
360 min	126 l	30,4	2,9	2,4	0,2	7,3
480 min	168 l	29,0	1,2	3,0	0,3	9,4

Det ser ikke ut til at Ni blør over på kontrolldelen (eller ut av kullrøret) ved gjennomstrømning med ren luft. Retensjonsvolumet for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ er derfor over ca 170 l. Beregningene i kap. 5.5. indikerer at dersom luftkonsentrasjonen ligger rundt administrativ norm kan en klare seg med et luftvolum på 7,5 l. Det ble derfor ikke

gjort målinger for å finne hvor stort retensjonsvolumet for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ er.

For $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ser det derimot ut til at det er en viss blødning over på kontrolldelen. Gjennomslag til kontrolldelen ligger under 10 %. Dette kan aksepteres da grensen for gjennomslag vanligvis settes til 10 %. Beregningene i kap. 5.5. viser at dersom $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -konsentrasjonen i luft ligger rundt den administrative norm må en ta ut et prøvevolum på ca. 200 l. Da det ikke ser ut til at gjennomslaget øker med økende luftvolum og tid, ble det ikke gjort videre forsøk på å finne retensjonsvolumet for $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

6.4. REDISTRIBUSJON VED LAGRING

Det ble gjort forsøk på å se hvordan lagringstiden og temperaturen påvirker gjenfinning og eventuell vandring av forbindelsene på kullet.

2 μl standardløsning ble injisert på hoveddelen på kullrørene. Tre kullrør ble analysert med det samme som referanse. Resten av rørene ble delt i fire grupper. To av disse ble lagret i to uker, tre rør i kjøleskap (4°C) og tre rør ved værelsestemperatur. De andre ble lagret ved samme betingelser, men i fire uker.

Etter lagringstiden ble kullet ekstrahert og Ni- og Fe-innholdet ble bestemt ved FAAS. Referanseløsningene ble analysert på samme tid som prøvene. Resultatene er ført opp i tabell 6.6. Til grunn for beregning av middelerdi og standardavvik ligger det tre paralleller.

Beregnet Ni-mengde på kullet er $40,8 \mu\text{g}$ og Fe-mengde på

38,3 μg . Det ser ut til at det går tapt noe Ni og Fe under lagring, uavhengig av lagringstid og lagringstemperatur. På kontrolldelen ble det ikke funnet målbare mengder Ni eller Fe. Det tyder på at det ikke er fare for redistribusjon fra hoveddel til kontrolldel under lagringen.

Tabell 6.6: Redistribusjon ved lagring, mengde angitt i μg Ni og μg Fe.

Lagringstid		μg Ni		μg Fe	
		H-del	K-del	H-del	K-del
Ikke lagret (referanse)	\bar{x}	38,7	< 0,2	38,7	< 1,5
	s	0,9		1,1	
2 uker v/25 ⁰ C	\bar{x}	32,1	< 0,2	33,6	< 1,5
	s	1,2		0,7	
2 uker v/4 ⁰ C	\bar{x}	31,1	< 0,2	33,9	< 1,5
	s	2,3		1,6	
4 uker v/25 ⁰ C	\bar{x}	31,6	< 0,2	31,2	< 1,5
	s	0,7		1,1	
4 uker v/4 ⁰ C	\bar{x}	31,5	< 0,2	30,9	< 1,5
	s	2,1		1,5	

6.5. OPPTAK AV GJENNOMSLAGSKURVER

Ved opptak av gjennomslagskurver er det problematisk å måle utgangskonsentrasjonen kontinuerlig slik det er beskrevet i kap. 3.3. En annen måte å ta opp slike kurver på er å bruke oppstillingen vist i fig. 2.1. Samme gassblandingen blir pumpet inn på flere kullrør samtidig. Med visse tidsintervall blir et eller flere rør tatt ut, og mengde Ni og Fe bestemt ved AAS. På denne måten er det mulig å følge fordelingen av adsorbat på hoveddel og kontrollidel med visse tidsintervall og ved forskjellige luftgjennomstrømningshastigheter.

Ved bruk av denne metoden kan en ikke bruke samme definisjonen av gjennomslagstid som i kap. 3.5. En bedre definisjon vil være det tidspunkt hvor mengde adsorbat på kontrollidelen overskrider en viss prosent av mengde gjenfunnet på hoveddelen.

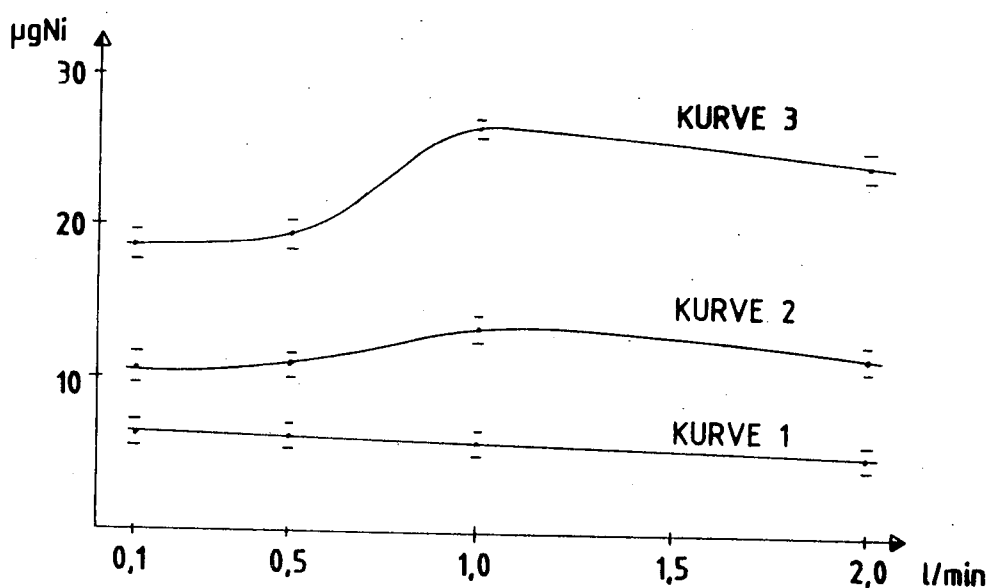
6.6. LUFTGJENNOMSTRØMNINGSHASTIGHETENS INNVIRKNING PÅ GJENNOMSLAGET

For å finne ut hvordan gjennomstrømningshastigheten virker inn på adsorpsjonen til aktivt kull ble det gjort forsøk med oppstillingen i fig. 2.1. Gjennomstrømningshastigheten i kullrørene ble variert fra 0,1 l/min til 2 l/min. Gjennomstrømningstiden ble holdt konstant lik 30, 60 og 120 min. Gasstrømmen gjennom rørene består av luft som blir rensert ved at den passerer gjennom et 0,8 μm milliporefilter og et kullrør i serie. I tillegg inneholder gasstrømmen gassblanding av CO tilsatt $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$, se kap. 2.6. Hastigheten av denne CO-blandingen er konstant lik 10 ml/min under hele forsøket. Dette medfører at absolutt mengde Ni og Fe på

kullet skal være den samme i alle kullrør som har vært eksponert i like lang tid, men at CO-konsentrasjonen avtar med økende luftgjennomstrømningshastighet.

Etter desorpsjon ble Ni- og Fe-innholdet i løsningene bestemt ved FAAS. Resultatene er fremstilt i fig. 6.1. og fig. 6.2. Middelerverdier og standardavvik er beregnet ut fra tre paralleller.

Fig. 6.1. Ekstrahert mengde Ni som funksjon av gjennomstrømningshastighet, angitt som $\mu\text{g Ni}$.



Kurve 1 angir forløpet ved eksponeringstid på 30 min.
 Kurve 2 angir forløpet ved eksponeringstid på 60 min.
 Kurve 3 angir forløpet ved eksponeringstid på 120 min.

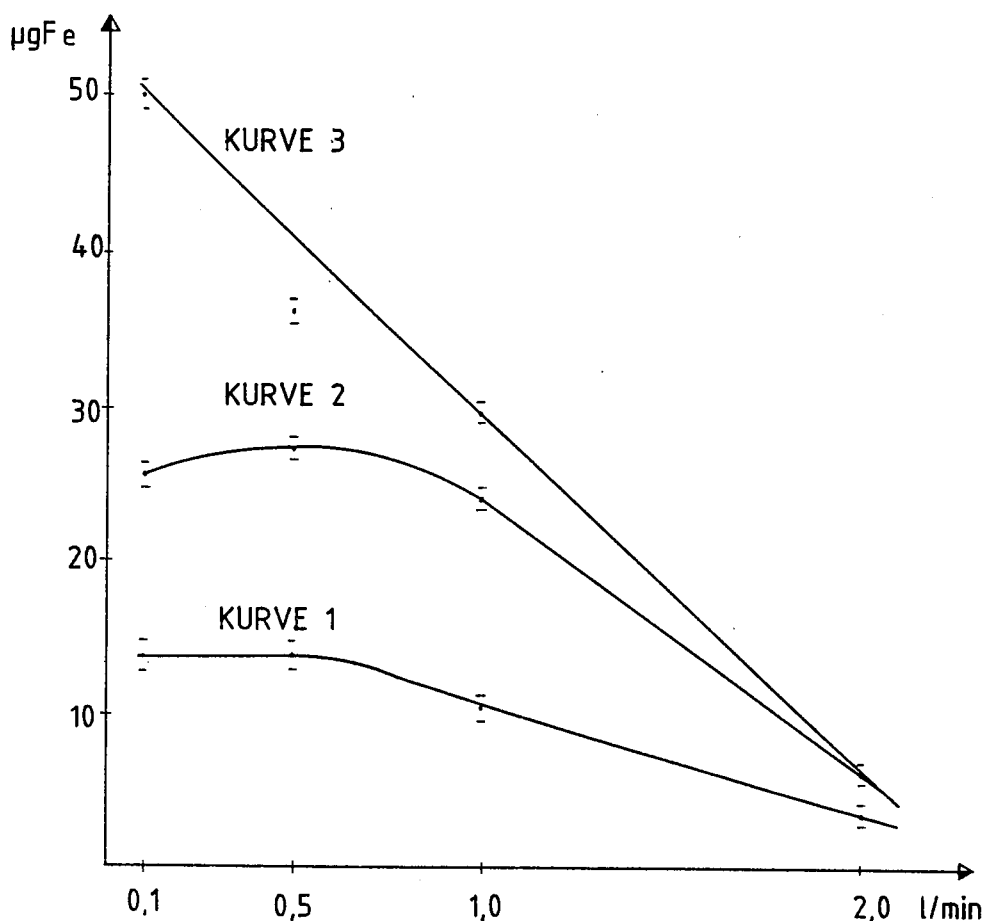
Figur 6.1., kurve 1, stemmer overens med teoretisk forløp. På kurve 2 og 3 finner en igjen for lite Ni i forhold til teoretiske beregninger ved gjennomstrømningshastigheter på 0,1 og 0,5 l/min. Dette kan skyldes at $\text{Ni}(\text{CO})_4$ blir brutt ned før det kommer inn på kullrøret på grunn av den lave

luftgjennomstrømningshastigheten. Halvveringstiden til $\text{Ni}(\text{CO})_4$ er kort når CO-konsentrasjonen er lav. Ved gasshastighet på 1 l/min finner en igjen beregnet mengde Ni på kullet ifølge kurve 2 og 3. Ved økning av gjennomstrømningshastigheten til 2 l/min avtar mengde Ni igjen. Dette kan skyldes at CO-konsentrasjonen er lavere enn ved 1 l/min eller at residenstiden til forbindelsen i røret blir for kort slik at noe $\text{Ni}(\text{CO})_4$ går gjennom kullrøret uten at det blir adsorbent.

Av fig. 6.2., kurve 1, 2 og 3, ser det ut til at adsorpsjonen er effektiv og stemmer med teorien for en gjennomstrømningshastighet på 0,1 l/min. Ved 0,5 l/min er oppfangingen god ved eksponeringstid på 30 og 60 min, kurve 1 og 2. Ved høyere luftgjennomstrømningshastigheter avtar mengde Fe raskt. Dette kan skyldes at CO-konsentrasjonen er lavere, at residenstiden blir for kort eller at vi får gjennomslag til kontrolldelen.

Ut fra disse forsøkene ser det ut til at en får best oppsamling av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ved gjennomstrømningshastighet på 1 l/min og for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ på 0,1 l/min.

Fig. 6.2. Ekstrahert mengde Fe som funksjon av gjennomstrømningshastighet, angitt som $\mu\text{g Fe}$.



Kurve 1 angir forløpet ved eksponeringstid på 30 min.
 Kurve 2 angir forløpet ved eksponeringstid på 60 min.
 Kurve 3 angir forløpet ved eksponeringstid på 120 min.

6.7. PRØVETAKINGSTIDENS INNVIRKNING PÅ GJENNOMSLAGET

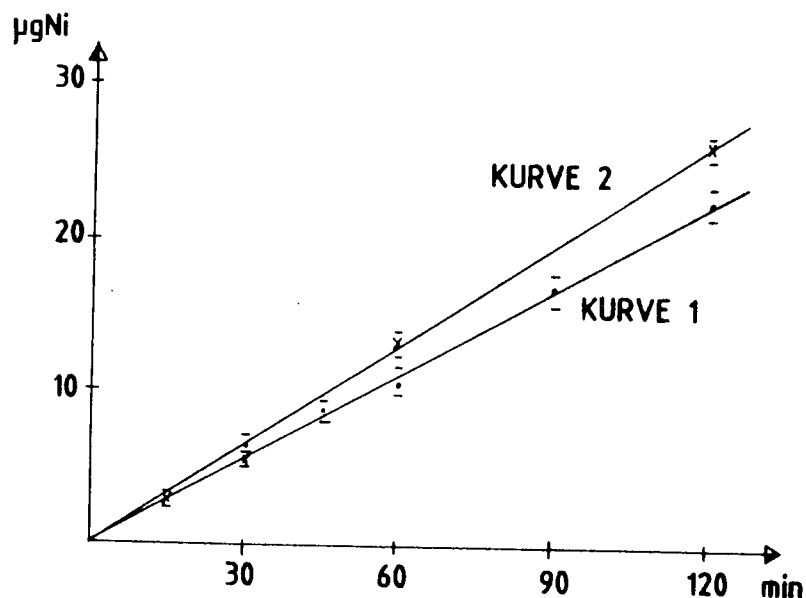
Gjennomslagstiden er den tiden det tar før detekterbare mengder adsorbat gjenfinnes på kontroll delen. Det ble gjort forsøk ved bruk av oppstillingen i fig. 2.1. for å prøve å finne hvor lang prøvetakingsperiode en kan ha ved

forskjellige gjennomstrømningshastigheter før en får gjennomslag til kontrolldelen.

I alle forsøkene ble gassblandingen av CO , $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ holdt konstant lik 10 ml/min, mens total gjennomstrømningshastighet ble variert. Dette medfører at absolutt total mengde Ni og Fe bør være den samme på kullrørene som har vært eksponert like lang tid, men at CO -konsentrasjonen blir lavere ved høyere gjennomstrømningshastighet.

Etter desorpsjon ble Ni- og Fe-innholdet i løsningene bestemt ved FAAS. Resultatene er fremstilt i fig. 6.3. og 6.4. Middelerdi og standardavvik er beregnet ut fra tre paralleller.

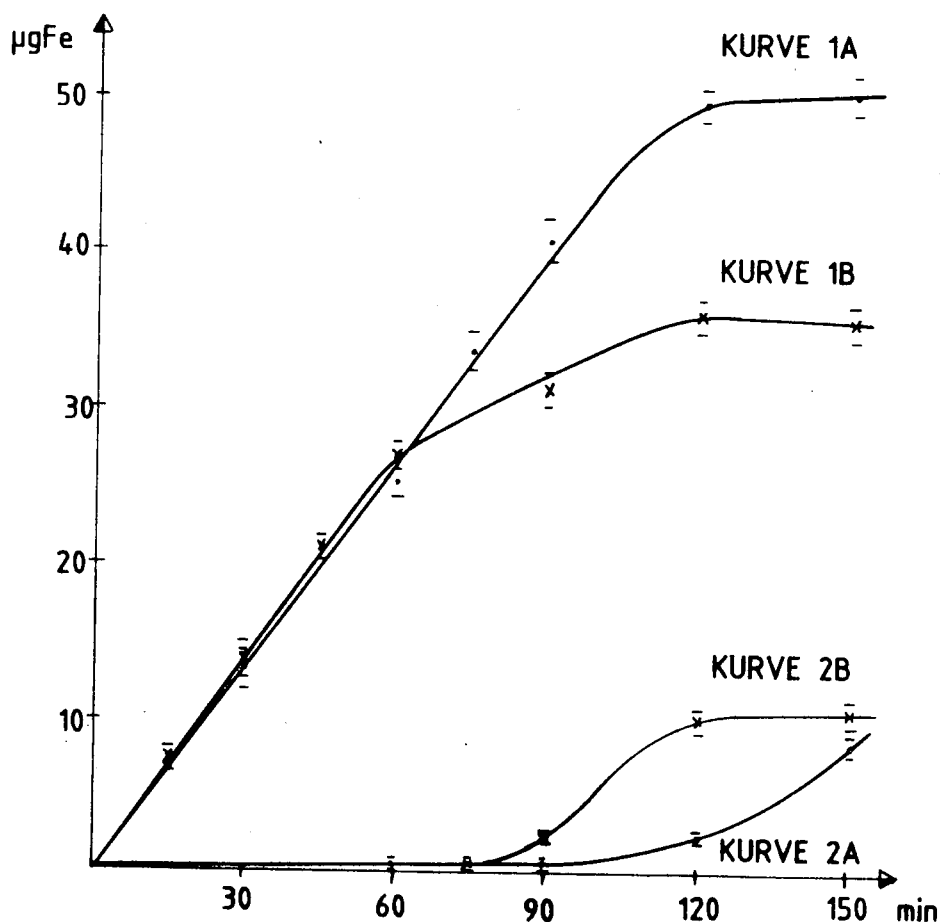
Fig. 6.3. Innhold av Ni som funksjon av eksponeringstiden, angitt som $\mu\text{g Ni}$.



Kurve 1 viser hoveddel ved gjennomstrømningshastighet på 0,1 l/min.

Kurve 2 viser hoveddel ved gjennomstrømningshastighet på 1,0 l/min.

Fig. 6.4. Innhold av Fe som funksjon av eksponeringstiden, angitt som $\mu\text{g Fe}$.



Kurve 1A og 1B viser henholdsvis hoveddel og kontrolldel ved total gjennomstrømningshastighet på 0,1 l/min.

Kurve 2A og 2B viser det samme ved 0,5 l/min.

I dette forsøket ble gjennomstrømningshastighetene som gav best oppfangning i kap. 6.6. brukt. For $\text{Ni}(\text{CO})_4$ var det 1 l/min og for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 0,1 l/min. I tillegg ble det for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gjort tilsvarende forsøk med 0,1 l/min og for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ med 0,5 l/min for sammenlikning.

For $\text{Ni}(\text{CO})_4$ finner en ikke gjennomslag ved de luftgjennomstrømningshastigheter og prøvetakingstider som er brukt i forsøket. Det ble ikke gjort videre forsøk på å finne når

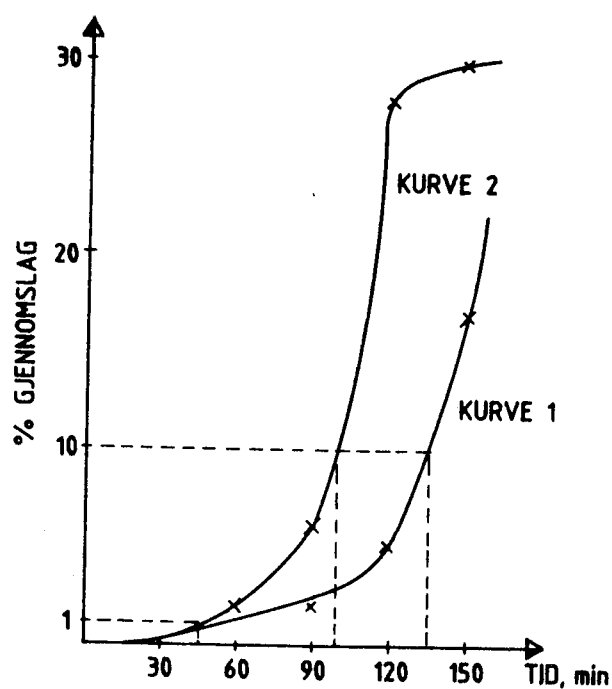
gjennomslag til kontrolldelen inntreffer. Dette fordi en ved de hastigheter og tider som er anvendt her vil få et stort nok volum til å påvise $\text{Ni}(\text{CO})_4$ selv om luftkonsentrasjonen ligger rundt administrativ norm. Også i dette forsøket ser det ut til at adsorpsjon av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ er bedre ved luftgjennomstrømningshastighet på 1 l/min enn ved 0,1 l/min. Det ble ikke påvist gjennomslag til kontrolldelen i noen av prøvene. Det kan derfor synes som om teorien om at $\text{Ni}(\text{CO})_4$ blir brutt ned før det kommer inn på kullrøret på grunn av lave gashastigheter og lav CO-konsentrasjon er sannsynlig.

Av fig. 6.4. ser en at en for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ får gjennomslag til kontrolldelen etter en viss tid, avhengig av luftgjennomstrømningshastigheten. Jo høyere gjennomstrømningshastigheten er, jo tidligere får en gjennomslag til kontrolldelen. Ved gjennomslag til kontrolldelen kan noe adsorbat passere kontrolldelen uten å bli adsorbent. Som regel kan en anta at ved gjennomslag på under 10 % er dette tapet neglisjerbart (36).

Dersom en fremstiller resultatene i fig 6.4. i prosent gjennomslag som funksjon av tiden, får en en gjennomslagskurve som vist i fig. 6.5. Ut fra denne figuren kan en lese av gjennomslagstiden, T_B , for 1 % og 10 % gjennomslag. Fra dette kan en også beregne gjennomslagsvolumet, V_B , tabell 6.8.

Dersom luftkonsentrasjonen av $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ligger rundt den administrative norm må en ha et prøvetakingsvolum på 206 l, se kap. 5.5. Ut fra tabell 6.8. ser en at ved en gjennomstrømningshastighet på 0,1 l/min har 10 % gjennomslag ved 13,5 l, og ved 0,5 l/min får en 10 % gjennomslag ved et prøvetakingsvolum på ca. 50 l. Det kan derfor synes som om denne metoden ikke er egnet for prøvetaking av lave konsentrasjoner av $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Fig. 6.5. Gjennomslagskurver for rensset, reaktivert kull ved prøvetaking av $\text{Fe}(\text{CO})_5$.



Kurve 1 viser prosent gjennomslag som funksjon av tiden ved prøvetakingshastighet på 0,1 l/min. Kurve 2 viser det samme ved 0,5 l/min.

Tabell 6.8. Gjennomslagstid og gjennomslagsvolum for $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Gjennomstømningshastighet l/min	Prosent gjennomslag	Gjennomslagstid t_B min	Gjennomslagsvolum V_B l
0,1	1 %	44	4,4
0,1	10 %	135	13,5
0,5	1 %	44	22,0
0,5	10 %	99	49,5

KAPITTEL 7

OPPSAMLING PA FILTER

7.1. OPPSAMLING PÅ FILTER

Etter salpetersyre-ekstrasjon av adsorbenten vil Ni- og Fe-forbindelsene foreligge som uorganiske forbindelser i løsningen. Dermed har en ingen kontroll med hvilke former forbindelsene forelå på adsorbenten. Det er derfor viktig at en har en effektiv oppsamling av uorganisk Ni og Fe før adsorbenten.

Den metoden som er best egnet til oppsamling av partikler fra luft er oppsamling på membranfilter. Dette er svært tynne filter. Det finnes flere forskjellige typer, men de kan deles i to hovedgrupper:

- I Filter hvor porene blir laget samtidig med filteret.
Flere organiske forbindelser blir benyttet til fremstillingen, feks. cellulose, PVC og glassfiber. Denne filtertypen har ikke noen definert porediameter. Den oppgitte diameter tilsvarer minste partikkeldiameter der filteret har 100% oppsamlingseffektivitet. Eksempler på denne type filter er celluloseacetatfilter og PVC-membranfilter.

- II Filter hvor porene blir laget etter at filteret er laget.
Denne type filter blir laget av en tett folie. Deretter blir det laget porer med en bestemt diameter etter en spesiell metode. Eksempel på slike filter er Nuclepore Polykarbonatfilter.

Oppsamling på filter skjer hovedsakelig etter tre mekanismer (46).

- I Kollisjon: Store partikler klarer ikke å følge luftstrømmen gjennom porene pga. stor treghet.

- II Sperreeffekt: "Filtrering" av partikler som er større enn porediameteren.

- III Diffusjon: Elektrostatisk filtrering, særlig viktig for små partikler $< 0,1 \mu\text{m}$ med sterke Brownske bevegelser.

For en nærmere beskrivelse av faktorer som er av betydning for oppsamlingseffektiviteten, vises til Christenson, Kjellstrøm og Kranz (46).

7.2. OPPSAMLING AV PARTIKULÆRT NI OG FE PÅ MILLIPORE MEMBRAMFILTER

De fleste prøver av partikulære forurensninger tas på $0,8 \mu\text{m}$ AAWP Millipore cellulose-acetat-filter. Det har vist seg at denne type filter har en oppsamlings-effektivitet større enn 99,99 % for partikler i størrelsesorden $0,05 - 1 \mu\text{m}$ (46). Disse filterne er anvendelige for prøvetaking av sveiserøyk da partikkelstørrelsen på sveiserøyk er $0,05 - 1 \mu\text{m}$.

Et forsøk ble utført på sveiserøyk og røyk fra kullstiftbrenning for å undersøke om Ni- og Fe-holdige partikler slipper gjennom filteret og forurenses adsorbenten.

Prøvetakingen ble utført under sveising på ståltanker til en tankbåt under bygging ved Kleven Mek. Verksted i Ulsteinsvik. Det ble sveiset på ståltype NU 20-1 som har følgende sammensetning:

C : 0,10 %
Si: 0,35 %
Mn: 0,40 - 0,70 %
Ni: 5%
Fe: resten

Elektroden som ble brukt var av type Comet SD. Oppgitte data om elektrodens sammensetning fra leverandør:

C : 0,04 %
Mn: 0,5 %
Si: 1,1 %
Cr: 24,5 %
Ni: 9,5 %
Fe: resten

Kullstiftbrenningen ble utført på samme ståltype, NU 20-1. Prøvetakingen ble utført med stasjonære målinger. Filtrene var plassert ved utløpet for avgassene fra punktavsugene. Prøvetakingsutstyret bestod av et 0,8 μm AAWP Millipore Cellulose-acetat membranfilter og et kullrør koblet i serie. Pumpen som ble brukt var en Millipore vakumpumpe, se kap. 2.3.

Luftgjennomstrømningshastigheten var 1 l/min.

Etter prøvetakingen ble filtrene oppsluttet i reagensglass av polyetylen med 2,0 ml konsentrert salpetersyre ved 70⁰C i 1 time. Løsningene ble deretter fortynnet til 10 ml med ionebyttet vann. Ni- og Fe-innholdet ble bestemt ved ICP-AES. Kullet ble ekstrahert og Ni- og Fe-innholdet i hoveddel og kontrolldel ble bestemt ved EAAS. Resultatene er fremstilt i tabell 7.1. og 7.2.

Tabell 7.1. Bestemmelse av Ni og Fe i sveiserøyk.

Prøve nr.	Filter $\mu\text{g Ni}$	Filter $\mu\text{g Fe}$	H-del ng Ni	K-del ng Ni	H-del $\mu\text{g Fe}$	K-del $\mu\text{g Fe}$
1	1,56	52,0	11,0	7,0	0,95	0,65
2	1,04	42,5	12,4	8,6	0,80	0,90
3	1,04	46,8	13,6	6,8	1,20	0,70
4	1,30	46,8	11,2	5,6	0,90	0,80
5	1,30	46,8	12,4	8,8	1,35	0,55
\bar{x}	1,25	47,0	12,1	7,4	1,04	0,72
RSD	17 %	7 %	9 %	18 %	22 %	19 %

Tabell 7.2. Bestemmelse av Ni og Fe ved kullstiftbrenning.

Prøve nr.	Filter $\mu\text{g Ni}$	Filter $\mu\text{g Fe}$	H-del ng Ni	K-del ng Ni	H-del $\mu\text{g Fe}$	K-del $\mu\text{g Fe}$
1	127,6	1157	12,4	6,8	0,85	0,55
2	135,7	1143	13,2	7,1	1,00	0,80
3	108,0	943	11,8	5,7	1,80	0,70
4	138,6	1206	14,4	8,0	1,00	0,80
5	115,5	1025	13,6	6,4	0,90	0,70
6	129,8	1155	12,8	7,3	1,62	0,90
\bar{x}	125,9	1105	13,0	6,9	1,20	0,74
RSD	9 %	9 %	7 %	11 %	34 %	16 %

Ut fra disse forsøkene ser en at Ni- og Fe-verdiene er de samme som blindverdiene for Ni og Fe i kullet, se kap. 5.5. Det ser altså ut til at oppfangingen av uorganisk partikulært Ni og Fe er svært effektiv med 0,8 μm AAWP Millipore cellulose-acetat membranfilter.

KAPITTEL 8

BESTEMMELSE AV Ni OG Fe I
SALPETERSYRELØSNINGER

8.1. BESTEMMELSE AV NI OG FE VED BRUK AV FAAS

Den mest følsomme resonanslinjen ved Ni-bestemmelser er 232,00 nm. Ni har derimot to sterke emisjonslinjer ved 231,72 nm og 232,14 nm og for å unngå redusert lineært måleområde og reduksjon i følsomhet må en benytte en spalteåpning på 0,2 nm. Under disse betingelsene er kalibreringskurven lineær til 2 mg/l. Bruk av oksyderende luft/acetylenflamme vil redusere eventuelle interferenser til et minimum (47).

For Fe er den mest følsomme resonanslinjen 248,33 nm. Også for Fe må en bruke spalteåpning på 0,2 nm for å unngå problemer med nærliggende ionelinjer og resonanslinjer. Under disse betingelsene er kalibreringskurven lineær opp til 5 mg/l. Interferenser er avhengig av flammebetingelser. Lystgass/acetylen vil fjerne disse, men gir redusert følsomhet. Bestemmelse av Fe i en oksyderende luft/acetylenflamme er anbefalt (48).

Ved bruk av PE-5000 er det mulig å foreta målinger i den krumme delen av kalibreringskurven da instrumentet benytter matematisk tilpasning. Riktig valg av antall standardløsninger er viktig. Dersom analyttkonsentrasjonen i prøven ventes å overskride det lineære område, må minimum to standarder brukes. Generelt anbefales det å bruke to standarder dersom analyttkonsentrasjonen ventes å være tre ganger det lineære området. Det ble i disse forsøkene brukt to standarder. For Ni var standardene 2 mg/l og 5 mg/l, for Fe 2 mg/l og 10 mg/l.

8.2. BESTEMMELSE AV NI OG FE MED EAAS

Valg av tørketemperatur ble foretatt ved å legge en prøve i ovnen og finne de betingelsene der prøven tørket inn uten å sprute. Det ble også tatt opp en foraskningskurve og atomiseringskurve for en kullprøve (salpetersyreekstrat av aktivt kull), se fig. 8.1. og 8.2. Under opptak av foraskningskurven ble atomiseringstemperaturen holdt konstant lik 2000°C både for Ni og Fe.

Fig. 8.1. Foraskningskurve og atomiseringskurve for Ni.
25 ng/l.

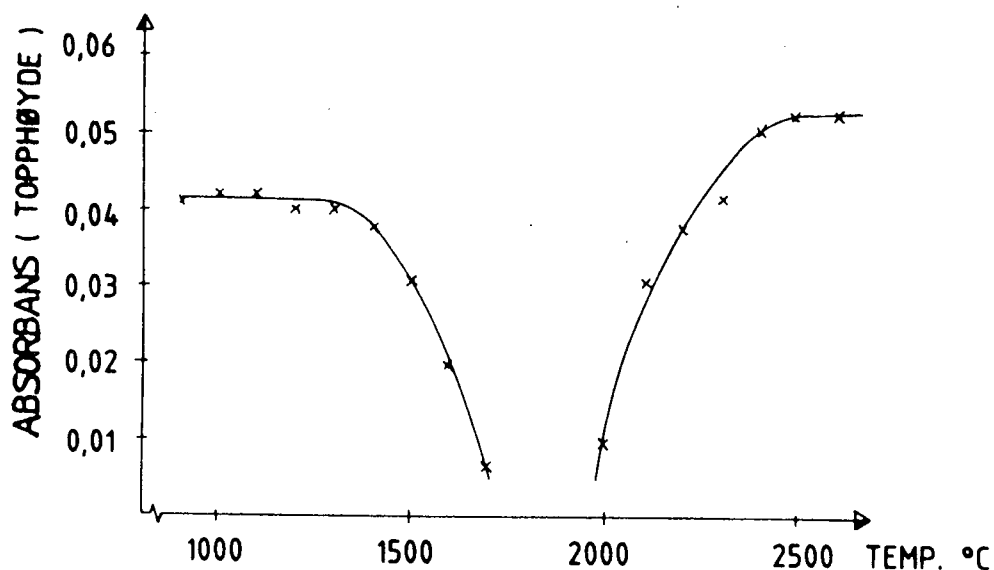
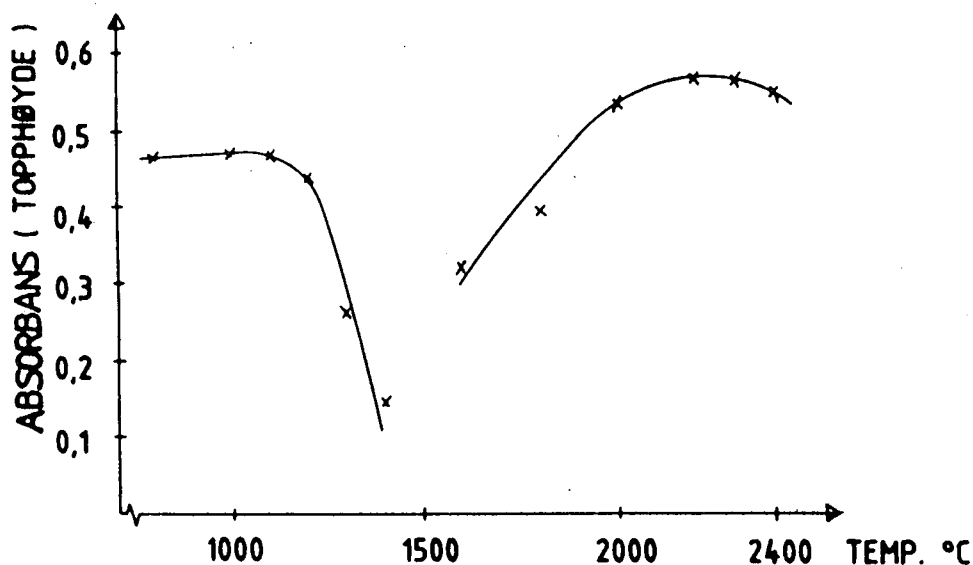


Fig. 8.2. Foraskningskurve og atomiseringskurve for Fe.
100 ng/l.



Instrumentelle parametere for bestemmelse av Ni og Fe med EAAS er gitt i tabell 8.1. Temperatur/tids-program er gitt i tabell 8.2. Intern gasshastighet under atomisering var 50 ml/min for å øke oppholdstiden i ovnen og dermed øke følsomheten. Under de øvrige temperaturtrinn er gassstrømmen gjennom ovnen 300 ml/min. Under atomiseringen er det benyttet raskest mulig stigetid. Dette betyr at max. power-funksjonen er brukt. Denne funksjonen gir bedre følsomhet og mindre interferenser.

Tabell 8.1. Instrumentelle betingelser for bestemmelse av Ni og Fe med EAAS.

Element	Ni	Fe
Bølgelengde, λ	232,0 nm	248,3 nm
Spalteåpning (slit)	0,2 nm	0,2 nm
Lampestrøm/strømstyrke	25 mA	30 mA
Måletid	5 sek	5 sek
Signal	Topphøyde	Topphøyde
Antall paralleller	2 eller 3	2 eller 3
Prøvevolum	20 μ l	20 μ l
Rørtype	Pyrolytisk	Pyrolytisk

Tabell 8.2. Temperatur/tid-program for bestemmelse av Ni og Fe med EAAS.

Element	Temperatur °C		Stigetid sek		Varighet sek	
	Ni	Fe	Ni	Fe	Ni	Fe
Tørke-trinn	110	110	5	5	10	10
	140	140	5	5	5	5
	500	500	5	5	5	5
Foraskning	1200	1100	5	5	15	15
Atomisering	2300	2200	0	0	7	7
Gløding	2700	2700	1	1	1	1

8.3. INTERFERENSER

For å undersøke mulige interferenser ved bruk av EAAS og FAAS ble følsomheten for en standardkurve i forhold til en standardaddisjonskurve undersøkt. En eventuell forskjell i stigningsforholdet mellom to slike kurver vil skyldes en interferenseffekt.

Ueksponert aktivt kull ble desorbent på vanlig måte. Ni og Fe ble tilsatt samme prøve. Standardkurve og standardaddisjonskurve ble tatt opp ved bruk av de instrumentelle betingelser beskrevet i kapittel 8.1. og 8.2. Alle kurvene var parallelle både for Ni og Fe. Dette viser at det ikke er noen problemer med interferenser. Alle prøvene ble derfor bestemt mot standardkurve.

KAPITTEL 9

PRAKTISK ANVENDELSE AV UTARBEIDET METODE

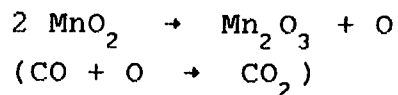
9.1. INNLEDNING

Dannelse av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er avhengig av at det er CO og fritt metall tilstede under bestemte betingelser til trykk og temperatur. Disse betingelsene kan muligens være tilstede ved forskjellige typer sveising og i nærheten av smelteovner i smelteverk. Det ble derfor foretatt målinger for å undersøke dette ved PEA smelteverk i Porsgrunn, ved kullstiftbrenning på Ni-legert stål ved Kleven Mek. Verksted i Ulsteinsvik og ved plasmaskjæring ved Norzink AS i Odda. Det ble også undersøkt om $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dannes i sigaretttrøyk.

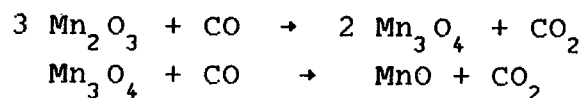
9.2. PRØVETAKING AV $\text{Fe}(\text{CO})_5$ VED SMELTEVERK

Ved smelteverket i Porsgrunn fremstilles det ferromangan. Fremstillingen foregår ved reduserende smelting. Til produksjonen brukes manganmalmer, reduksjonsmaterialer (koks), slaggdannere og elektrisk energi (49).

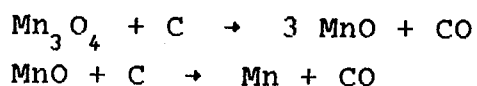
Ferromangan fremstilles i lukkede ovner. Reduksjonen foregår gradvis etterhvert som materialene synker ned gjennom ovnen. Dette skjer ved at løst bundet oksygen avspaltes først:



Videre får man en indirekte reduksjon av malmen hvor den reagerer med prosessgassen, CO:



I nedre del av ovnen der temperaturen er høy, får man de indirekte reduksjon av de gjenværende manganoksyder med koksen:



Selv om ovnen er lukket, er det relativt høye CO-konsentrasjoner også utenfor ovnen. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ som kan være dannet inni ovnen kan også være stabil og finnes igjen utenfor ovnen. Det er ikke sannsynlig at det dannes $\text{Fe}(\text{CO})_5$ utenfor ovnen da temperaturen her er for lav.

Målingene ble foretatt ved ovnstoppet på ferromangan-ovnen (ovn nr. 11, 3 etg.). Det ble her målt CO-konsentrasjoner på mellom 30 - 40 ppm. Prøvetakingen ble utført med stasjonære målinger med fire paralleller. Det ble tatt to serier, en om dagen og en om natten. Prøvetakingsutstyret bestod av et 0,8 μm Millipore celluloseacetatfilter og kullrør i serie. En Millipore vakumpumpe ble brukt til å suge luft gjennom filter og kullrør. Luftgjennomstrømningshastigheten var 1 l/min.

Etter prøvetakingen ble filtrene oppsluttet i reagensglass av polyetylen med 2 ml kons. salpetersyre ved 70°C i 1 time. Løsningene ble deretter fortynnet til 10 ml med ionebyttet vann. Kullet ble desorbent etter vanlig prosedyre.

Fe-innholdet i filterprøvene og kullprøvene ble bestemt ved FAAS. Resultatene er vist i tabell 9.1. og 9.2.

Tabell 9.1. Ekstrahert mengde av Fe i filter- og kullprøver tatt om dagen.

Prøve nr.	Luftvolum m ³	Filter		Kull, µg Fe	
		µg Fe	µg Fe/m ³	H-del	K-del
1	0,38	6,0	15,9	0,95	0,75
2	0,36	5,4	14,9	1,35	0,70
3	0,28	4,6	16,1	1,20	0,80
4	0,35	4,7	13,4	1,50	0,65
\bar{x}			15,1	1,25	0,73
RSD			8,2 %	18,8 %	8,8 %

Tabell 9.2. Ekstrahert mengde av Fe i filter- og kullprøver tatt om natten.

Prøve nr.	Luftvolum m ³	Filter		Kull, µg Fe	
		µg Fe	µg Fe/m ³	H-del	K-del
5	0,79	12,8	16,1	0,90	0,55
6	0,87	14,8	17,0	1,00	0,70
7	0,58	11,6	19,8	0,85	0,65
8	0,69	13,4	19,3	1,00	0,80
\bar{x}			18,1	0,94	0,68
RSD			9,8 %	8,0 %	15,0 %

Fe-verdiene er ikke signifikant forskjellig fra blindverdiene på kullet, se kapittel 5.4. Det ser ikke ut til at forholdene for dannelse av Fe(CO)₅ er tilstede ved ovnstoppen på smelteovnen.

9.3. PRØVETAKING AV $\text{Ni}(\text{CO})_4$ OG $\text{Fe}(\text{CO})_5$ VED PLASMASKJÆRING

Plasmaskjæring forutsetter en gass i plasmatilstand, og det kan gi svært høye temperaturer på opp til $30\,000^\circ\text{C}$. Gassene som brukes er nitrogen, argon og hydrogen. I tillegg brukes også trykkluft. Den intense lysstrålingen og varmen fra prosessen utvikler helseskadelige mengder nitrøse gasser, karbonmonoksyd, karbondioksyd og noe ozon samt en stor røykmengde som består av partikler fra grunnmaterialet og overflatebelegget (50).

I skjærepunktet under plasmaskjæringen er temperaturen for høy til at en kan vente å få dannet karbonyler. Temperaturen faller imidlertid raskt, og i en avstand på 20 - 30 cm fra skjærepunktet kan betingelsene for karbonyldannelse være til stede. Det ble derfor gjort et forsøk for å se om det dannes $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ under plasmaskjæring ved mekanisk avdeling ved Norzink AS i Odde.

Under målingene pågikk plasmaskjæring med Plasmajet PCW 100 og gassblanding av hydrogen og argon på henholdsvis 8 l/min og 12 l/min. Arbeidsstykket var en 8 mm syrefast plate av type 316 med følgende sammensetning:

C : max 0.08 %
 Cr: 16 - 18 %
 Ni: 10 - 14 %
 Mo: 2 - 3 %
 Fe: resten

Plasmaskjæringen ble utført på et permanent sveisebord med underliggende vannbad. Dette bordet er konstruert ved Norzink AS spesielt for plasmaskjæring. Vannbadet var i avstand lik 17 cm fra underkanten av arbeidsstykket. Vandybden var ca. 13 cm. Det har vist seg at vannbadet har god utskillingsgrad på støv og partikler. Det ble ikke brukt punktavsug under arbeidet.

Målingene ble tatt i en avstand på ca. 25 cm skrått over skjærepunktet med stasjonær prøvetaking. CO-målinger ble tatt i en avstand på ca. 15 cm fra skjærepunktet. CO-konsentrasjonen ble målt med Dræger-rør.

CO-konsentrasjonen ble målt til $5 \text{ ppm} \pm 0,75$.

Måleutstyret for prøvetaking av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ bestod av et $0,8 \text{ }\mu\text{m}$ Millipore membranfilter og to kullrør, pakket med syrevasket reaktivert kull, i serie. Det ble benyttet MSA-pumper med luftgjennomstrømningshastighet på 1 l/min til å suge luft gjennom filter og kullrør.

Kullet ble desorbent på vanlig måte. Filtrene ble oppsluttet i teflon autoklav med $2,0 \text{ ml}$ kongevann og $0,2 \text{ ml}$ flussyre ved 150°C i ca. 2 timer. Løsningene ble overført til reagensglass av polyetylen og fortynnet til 15 ml med ionebyttet vann. Ni- og Fe-innholdet ble bestemt ved ICP-AES. Resultatene er fremstilt i tabell 9.3. og 9.4.

Tabell 9.3. Ekstrahert mengde Ni på filter og kull etter prøvetaking under plasmaskjæring.

Prøve nr.	Luftvolum m^3	Filter $\mu\text{g Ni/m}^3$	Kull, $\mu\text{g Ni}$	
			H-del	K-del
1	0,034	1,38	15,1	8,0
			14,5	9,6
2	0,031	1,09	17,0	7,2
			18,4	6,6
3	0,030	0,93	14,3	7,4
			14,8	7,8

Tabell 9.4. Ekstrahert mengde Fe på filter og kull etter prøvetaking under plasmaskjæring.

Prøve nr.	Luftvolum m ³	Filter mg Fe/m ³	Kull, µg Fe	
			H-del	K-del
1	0,034	8,82	1,1	0,9
			0,9	0,9
2	0,031	7,28	1,0	0,8
			1,0	0,8
3	0,030	6,36	1,0	0,9
			1,0	0,8

Dette forsøket viser at Ni- og Fe-verdiene ligger på samme nivå som de respektive blindverdiene i kullet, se kap 5.5. Det ser ikke ut til at en får dannet Ni(CO)₄ eller Fe(CO)₅ ved betingelsene som er til stede under denne prosessen.

9.4. PRØVETAKING AV NI(CO)₄ OG FE(CO)₅ VED KULLSTIFTBRENNING

Kullstiftbrenning blir benyttet av sveisere i forbindelse med tildanning av sveisefuger ol. Kullstiftbrenning går ut på å fjerne metall som er blitt smeltet av varmen i lysbuen mellom en kullelektrode og arbeidsstykket. Metallet fjernes med trykkluft som blåses ut ved siden av kullelektroden.

Kullstiftbrenning forårsaker mye mer røyk enn noen annen

sveiseprosess. Røyken består av støv fra grunnmaterialet og kullstiften, og røyk dannet i lysbuen (51). Kobberbelegget på kullelektroden kan føre til høyt innhold av kobberforbindelser i røyken. Gassene i røyken er CO, karbon-dioksyd og nitrøse gasser. Mengden av gassene er ofte over de administrative normer. På grunn av at det kan dannes CO ved denne type arbeid, ble det utført et forsøk for å se om det også ble dannet $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ under disse betingelsene. Forsøket ble utført ved kullstiftbrenning på nikkellegert stål ved Kleven Mek. Verksted i Ulsteinsvik. Forsøket og oppslutningsmetoder er beskrevet i kapittel 7.2. Ni- og Fe-innholdet ble bestemt ved EAAS. Det ble foretatt CO-målinger i lufta i en avstand på ca. 50 cm fra brennepunktet med Dræger-rør. Det ble ikke påvist CO. Resultatene er ført opp i tabell 9.5.

Tabell 9.5. Ekstraherte mengder Ni og Fe på kullet i prøver tatt ved kullstiftbrenning.

Prøve nr.	Luftvol. m^3	H-del ng Ni	K-del ng Ni	H-del $\mu\text{g Fe}$	K-del $\mu\text{g Fe}$
1	0,22	12,4	6,8	0,85	0,55
2	0,23	13,2	7,1	1,00	0,80
3	0,24	11,8	5,7	1,80	0,70
4	0,22	14,4	8,0	1,00	0,80
5	0,21	13,6	6,4	0,90	0,70
6	0,22	12,8	7,3	1,62	0,90
\bar{x}		13,0	6,9	1,20	0,74
RSD		7 %	11 %	34 %	16 %

Disse forsøkene viser at Ni- og Fe-verdiene ligger på samme nivå som blindverdiene for Ni og Fe i kullet, se kapittel 5.5. Det ser altså ikke ut til at en får dannet

$\text{Ni}(\text{CO})_4$ eller $\text{Fe}(\text{CO})_5$ under denne prosessen. Det var heller ikke ventet da en ikke kunne påvise CO under prosessen.

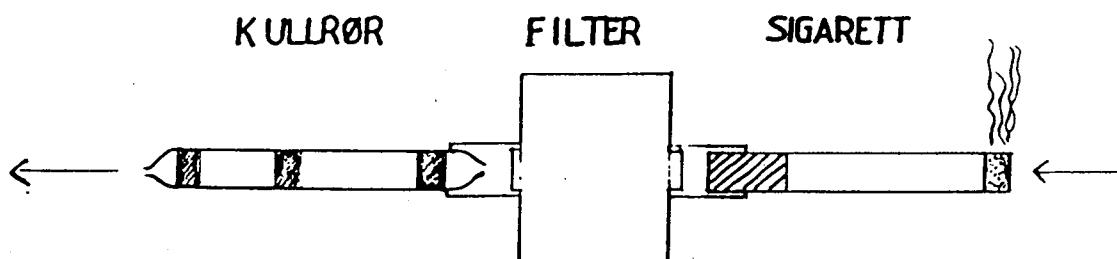
9.5. UNDERSØKELSE AV OM $\text{Ni}(\text{CO})_4$ DANNES I SIGARETTRØYK

Undersøkelsen ble foretatt på bakgrunn av at flere av betingelsene for dannelse av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ er tilstede ved sigaretttrøyking. Tobakk, filter og sigarettpapir inneholder små mengder nikkel, og CO dannes under røyking (52, 53). Eventuell dannelse av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ vil skje i de kaldere soner av sigaretten.

Ved arbeid med nikkelholdige produkter vil en ved rulling av sigaretter kunne forurense tobakken med nikkel. Dette kan også skje gjennom nikkelforuresning av arbeidsatmosfæren, for eksempel ved sveising på rustfritt stål. I slike tilfeller kan også sigaretten forurennes direkte fra atmosfæren under røykingen. Ut fra et yrkeshygienisk synspunkt var det derfor av interesse å undersøke hvordan ulike nikkelforbindelser reagerte i tobakksrøyk. Forsøket som ble gjort i denne forbindelse tok sikte på å undersøke om $\text{Ni}(\text{CO})_4$ kunne påvises i den inhalerte røyk fra sigaretten.

Det ble laget filtersigaretter med sigaretttrullemaskin og filterhylser. I noen av sigarettene ble det lagt inn ulike nikkelforbindelser tilsvarende 1,0 - 1,5 mg nikkel for å se om disse bidro til karbonyldannelse, se kapittel 2.5. Forsøkene ble utført på en av røykemaskinene ved Tiedemanns Tobaksfabrik i Oslo. Maskinen simulerer vanlig røyking ved at den suger 35 ml en gang i minuttet til sigaretten er røykt opp. Skjematisk oversikt over forsøksoppstillingen er vist på figur 9.1.

Figur 9.1. Skjematisk oversikt over forsøksoppstillingen under forsøket med sigaretttrøyk.



Etter prøvetaking ble kullet ekstrahert, og Ni-innholdet bestemt ved EAAS. Det kunne ikke påvises Ni i noen av løsningene. Den mengde Ni som ble lagt inn i sigarettene tilsvarer 3,5 - 4,5 mg Ni(CO)₄. Forsøket viser at disse nikkelforbindelsene ikke, eller i svært liten grad, reagerer til Ni(CO)₄.^{*} Dersom det eventuelt dannes Ni(CO)₄ i sigaretttrøyk, er det så små mengder at en måtte eksponert kullet for flere sigaretter for å oppnå detekterbare mengder Ni(CO)₄.

* Dersom en benytter uttrykket på side 38 med L lik 350 ml får en at den minste luftkonsentrasjon som kan detekteres er 51,2 µg/m³. Dette medfører at mindre enn 0,002 % av det innlagte Ni eventuelt kan ha reagert til Ni(CO)₄.

KAPITTEL 10

STATISTIKK

10.1. STANDARDAVVIK

Til beregning av standardavvik ble den vanlige formelen oppgitt av Eckslager (54) benyttet.

10.2. SAMMENLIGNING AV TO MIDDELVERDIER

For å undersøke om en forskjell mellom to middelveier var signifikant eller ikke ble det benyttet t-prøving (55).

10.3. FORKASTING AV ANALYSERESULTAT

For å undersøke om en avvikende måling kan forkastes eller ikke ble det benyttet en metode av Graf og Henning (56). Middelveien \bar{x} og standardavviket s av målingene bortsett fra den avvikende verdi beregnes. Dersom den avvikende verdien x_1 ligger utenfor toleranseområdet $\bar{x} + g(P,N)s$ skal den tvilsomme verien forkastes. Faktoren $g(P,N)$ finner en ut fra tabell.

10.4. LINEAR REGRESJON

Ved fremstilling av rette linjer ble den beste rette linje gjennom punktene funnet ved lineær regresjon (57). Regresjonslinjen har likningen

$$y = a_1 x + a_0$$

Regresjonskoeffisienten ble beregnet etter formlene:

$$a_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad \text{og} \quad a_0 = \frac{1}{n} (\sum y - a_1 \sum x)$$

der n er antall målepunkter.

En forutsetning for å kunne benytte lineær regresjon er at alle punktene ligger på en rett linje. Dette ble undersøkt ved først å fremstille målepunktene grafisk.

KAPITTEL 11

VURDERING AV ANALYSEMETODEN

11.1. ADSORPSJON OG DESORPSJON

Aktivt kull egner seg bra til prøvetaking av $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Ut fra forsøkene i kap. 6.6. ser det ut til å være viktig at en velger riktig luftgjennomstrømningshastighet under prøvetakingen. Gjennomstrømningshastigheten som gir best oppfangning ser ut til å være 1,0 l/min for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og 0,1 l/min for $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

I forsøket som er beskrevet i kap 6.1. viser det seg at karbonylene ikke er stabile på kullet, men omdannes til andre forbindelser. Det er derfor ikke mulig å bruke etanol som desorpsjonsmiddel. Destruktiv desorpsjon med salpetersyre har vist seg å være en brukbar desorpsjonsmetode, kap. 6.4. Desorpsjonseffektiviteten for Ni er 0,95 og for Fe 0,97. En desorpsjonseffektivitet som dette er så god at den ikke vil innvirke særlig på usikkerheten i analyseresultatene.

11.2. KONSENTRASJONSOMRÅDE

Resultatene i kap. 5.4. og 5.5. viser at blindverdien for Ni i SKC-kull er så reproducerbar at en ved et prøvetakingsvolum på 10 l har en deteksjonsgrense på $6 \mu\text{g Ni}/\text{m}^3$, det vil si $17,5 \mu\text{g Ni}(\text{CO})_4/\text{m}^3$. Dersom luftkonsentrasjonen ligger rundt den administrative norm på $7 \mu\text{g Ni}(\text{CO})_4/\text{m}^3$, må en ta ut en luftprøve på 25 - 50 l dersom en ønsker å bruke de kommersielt tilgjengelige SKC-kullrørene.

Ved syrevasking og reaktivering av kullet som beskrevet i kap. 5.2. og 5.3. vil reproducerbarheten av blindverdien bli bedre slik at deteksjonsgrensen blir tre ganger lavere. Ved en prøvetakingshastighet på 1,0 l/min over 8

timer vil deteksjonsgrensen være $0,037 \mu\text{g Ni}/\text{m}^3$ eller $0,1 \mu\text{g Ni}(\text{CO})_4/\text{m}^3$. Metoden er dermed godt egnet til å kartlegge yrkeseksponering omkring og under den administrative norm.

Fra kap. 5.5. ser en at nedre bestemmelsesgrense for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er svært høy ved bruk av SKC-kull. Selv ved et prøvetakingsvolum på 1000 l er deteksjonsgrensen $0,1 \text{ mg Fe}/\text{m}^3$ eller $0,35 \text{ mg Fe}(\text{CO})_5/\text{m}^3$. Til prøvetaking av $\text{Fe}(\text{CO})_5$ må en bruke syrevasket og reaktivert kull. Nedre bestemmelsesgrense blir da 23 ganger lavere, jfr. kap 5.5. Ved en prøvetakingshastighet på $0,1 \text{ l}/\text{min}$ over 8 timer blir deteksjonsgrensen $0,098 \text{ mg Fe}/\text{m}^3$ eller $0,34 \text{ mg Fe}(\text{CO})_5/\text{m}^3$. Den administrative norm for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ er $0,08 \text{ mg}/\text{m}^3$. Dersom en ønsker å bestemme luftkonsentrasjoner i dette området og samtidig bruke den mest følsomme prøvetakingshastigheten må en ha en prøvetakingstid på ca. 40 timer. Dette er en uhensiktsmessig lang prøvetakingstid. Dersom en ønsker å bestemme luftkonsentrasjoner av $\text{Fe}(\text{CO})_5$ rundt administrativ norm bør en heller vurdere å øke prøvetakingshastigheten noe selv om en da kan ha større mulighet for gjennomslag til kontrolldelen. Ved en prøvetakingshastighet på $0,5 \text{ l}/\text{min}$ holder det med en prøvetakingstid på ca. 8 timer.

11.3. BRUK AV FILTER

Ved prøvetaking av $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$ i arbeidsatmosfære vil det ofte være uorganisk Ni og Fe i luften. Oppfangning av disse forbindelsene ser ut til å være effektiv ved bruk av $0,8 \text{ mm}$ Milliporefilter foran adsorpsjonsrørene, jfr. kap. 7.2. Forsøket som ble gjort viser også at partikler som eventuelt slår gjennom filteret ikke blir fanget opp på kullet.

11.4. ANALYSE

Etter destruktiv desorpsjon med salpetersyre og fortynning med ionebyttet vann blir Ni og Fe bestemt ved AAS.

Bestemmelse av Ni og Fe i salpetersyrematriks ved AAS er interferensfri.

11.5. PRECISION

Da det ikke er funnet påvisbare mengder $\text{Ni}(\text{CO})_4$ eller $\text{Fe}(\text{CO})_5$ noe sted er det ikke mulig å si noe om presisjonen for metoden ved reelle luftundersøkelser.

Laboratorieforsøket i kap. 6.6. gir et bilde av presisjonen for hele metoden. Det relative standardavviket for $\text{Ni}(\text{CO})_4$ er 2 - 12 % og for $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 2 - 10 % avhengig av konsentrasjonsområdet.

Ved bruk av feilopphopningsloven kan en foreta et estimat for presisjonen for hele metoden. En kan anta at det relative standardavviket for måling av luftvolum er 2 %, desorpsjonsvolum er 3 %, for analysemetoden er 3 % og måling av blindverdien er 1 - 15 %. Dette gir et totaltrelativt standardavvik for metoden på 5 - 16 %. Det er sannsynligvis ikke mulig og oppnå bedre presisjon enn dette ved bruk av EAAS. Dersom en har store mengder Ni eller Fe på adsorbenten kan målingene utføres med FAAS. Variasjonen i blindverdien vil da ikke virke inn, og det skulle være mulig å oppnå bedre presisjon.

11.6. NØYAKTIGHET

Ved bruk av denne metoden blir det antatt at det ikke er noen systematisk feil ved måling av luftvolumet. Så sant det ikke forekommer gjennomslag til kontrolldelen regner en med at oppsamlingseffektiviteten er 100 %.

Desorpsjonseffektiviteten er 0,95 - 0,97. Ut fra kap. 7.2. ser det ut til at det er relativt små sjanser for at uorganisk Ni og Fe vil bli adsorbent på kullet og dermed bli målt som $\text{Ni}(\text{CO})_4$ og $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Interferensene ved bestemmelse av Ni og Fe med AAS er ubetydelige.

REFERANSELISTE

REFERANSELISTE

1. National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH),
Manual of Analytical Methods, Vol. 7, 1982
2. Brockway L.O. og Cross P.C.,
J. Chem. Phys., 1935, 3, 828 - 833
3. Ladell J., Post B. og Frankuchen I.,
Acta Cryst., 1952, 5, 795 - 800
4. Ewens R.V.G. og Lister M.W.,
Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 681 - 691
5. Hanson A.W.,
Acta Cryst., 1962, 15, 930 - 933
6. Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 3rd ed.,
Vol 2 A, 1793 - 1796, Wiley-interscience Publication
N.Y. 1977
7. Anderson J.S.
J. Chem. Soc., 1930, 1653 - 1656
8. Trautz M. og Badstübner W.,
Z. Electrochem., 1929, 799 - 802
9. Ross L. W., Haynie F. H. og Hochman R. F.,
J. Chem. Eng. Data, 1964, 9, 339 - 340
10. Brief R. S., Ajemian R. S. og Confer R. G.,
Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1967, 21 - 30
11. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie,
Nickel, 8.ed., 57, Teil B, Lieferung 3,
Verlag Chemie, GMBH, Weinheim/Bergstr., 798 - 799
12. Stedman D. H. og Hikade D. A.,
Science, 1980, 208, 1029 - 1030
13. Brief R.S., Blanchard J. W., Scala R. A. og Blacker
J. H., Arch. Environ. Health, 1971, 23, 373 - 384
14. Kofstad, P.
Uorganisk kjemi, H. Aschehoug & Co, Berlingska
Boktrykkeriet, Lund, Sverige, 1979
15. American Conferense of Governmental Industrial
Hygienists (ACGIH), 1980, Documentation of the
Treshold Limit Values, 4. ed., 6500 Glenway Ave.,
Cincinnati, OH-45211 (Ni)

16. Kincaid J. F., Stanley E. L., Beckworth C. H. og Sunderman F. W.,
Am. J. Clin. Pathol., 1956, 26, 107 - 119
17. Hygienic Guide Series,
Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1968, 29, 304 - 307
18. American Conferense of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), 1980, Documentation of the Treshold Limit Values, 4. ed., 6500 Glenway Ave., Cincinnati, OH-45211 (Fe)
19. Sunderman F. W., West B. og Kincaid J. F.,
Arch. Ind. Health., 1959, 19, 11 -13
20. Administrative Normer for Forurensning i Arbeidsatmosfære, 4. utgave,
Direktoratet for Arbeidstilsynet, 1984, Oslo, Norge
21. American Conferense of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), 1982, Treshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents in the Work Environment, 6500 Glenway Ave., Cincinnati, OH-54211
22. Sunderman F. W., Kincaid J. F., Donnelly A. J. og West B.,
Arch. Ind. Health, 1957, 16, 480
23. Sunderman F. W. og Donnelly A. J.,
Am. J. Path., 1965, 46, 1027
24. International Agency for Research on Cancer, IARC,
Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks,
1973, 2, 126 - 149
25. Brief R. S., Venable F.S. og Ajemian R. S.,
Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1965, 26, 72 - 76
26. McDowell R. S.,
Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1971, 621 - 624
27. Mantz A. W.
Applied Spectroscopy, 1976, 30, 539 - 542
28. Watson W. M. og Kohler C. F.,
Environ. Science & Technology, 1979, 13, 1241 - 1243
29. Wernlund R. F. og Cohen M. J.,
Research/Development, 1975, 32 - 35
30. Stedman D. H. og Tammaro D. A.,
Analytical Letters, 1976, 9 (1), 32 - 35
31. Stedman D. H., Tammaro D. A., Branch D. K. og Pearson Jr. R.,
Anal. Chem., 1979, 51, 2340 - 2342

32. Campana J. E. og Risby T. H.,
Anal. Chem., 1980, 52, 468 - 472
33. Densham A. B., Beale P. A. A. og Palmer R.,
J. Appl. Chem., 1963, 13, 576 - 580
34. Morris Jr. E. D. og Niki H.,
J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 5741 - 5742
35. Melcher R. G., Langher R.R. og Kager R. D.,
Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1978, 39, 349 - 361
36. Crisp S.,
Ann. Occup. Hyg., 1980, 23, 47 - 76
37. Smiesek M. og Cerny S.,
Active Carbon - Manufacture, Properties and
Applications,
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Nederland,
1970, Kap. 2., 10 - 48
38. Smiesek M. og Cerny S.,
Active Carbon - Manufacture, Properties and
Applications,
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, Nederland,
1970, Kap. 4., 71 - 162
39. Kirk - Othmer,
Encyclopedia of Chemical Technology, 3. edition,
John Wiley & Sons, New York, 1978, 4, 561
40. Nelson G. O. og Harder C. A.,
Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1974, 7, 391 - 410
41. Nelson G. O. og Harder C. A.,
Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1976, 4, 205 - 216
42. Nelson G. O., Correia A. N. og Harder C. A.,
Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1976, 5, 280 - 288
43. Dommer R. A. og Melcher R. G.,
Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1978, 39, 240 - 246
44. Saalwaechter A. T., McCommon Jr. S. C., Roper C. P.
og Carlberg K. S.,
Am. Ind. Hyg. Ass. J., 1977, 38, 476 - 486
45. Røyset O,
Hovudfagsoppgave i analytisk kjemi, Kjemisk
institutt, Universitetet i Oslo, 1983
46. Christenson B., Kjellstrøm A. og Krantz S.,
Undersøkningsrapport 1980:20, Arbetarskydd-
styrelsen, Arbetsmedisinska avdelingen, Umeå,
Sverige, 1980

47. Welz, B.,
Atomic Absorption Spectroscopy, Verlag Chemie,
Weinheim, New York, 1976, 160 - 161
48. Welz, B.,
Atomic Absorption Spectroscopy, Verlag Chemie,
Weinheim, New York, 1976, 148 - 149
49. Innføring i elektrokjemiske prosesser,
Elektrokjemiske Arbeidsgiverforening i samarbeid
med Norsk Korrespondanseskole, 1983, 22 -23
50. Olsen P.T.,
Sveising og arbeidsmiljø, Statens Teknologiske
Institutt, Oslo, 1980, 19
51. Olsen P.T.,
Sveising og arbeidsmiljø, Statens Teknologiske
Institutt, Oslo, 1980, 21
52. Stahly E. E.,
Chemistry and Industry, 1973, 620 - 623
53. Stahly E. E. og Lard E. W.,
Chemistry and Industry, 1977, 85 - 86
54. Eckslager E.,
Errors, Measurements and Results in Chemical
Analysis, 2.ed., Van Nostrand Reinhold Company,
London, 1972, 86
55. Langmyhr F. J.,
Innføring i elementære statistiske metoder,
Universitetet i Oslo, 1983, 25 -26
56. Doerfel Dr. K.,
Beurteilung von Analysenverfahren und -Ergebnissen,
2.aufgabe, Springer-Verlag Berlin, 1965, 35 -36
57. Jahr J.,
Intern Rapport, HD 804/79, Yrkeshygienisk inst.,
Oslo, 1979, 15