



ORKUSTOFNUN  
Jarðhitadeild

# SNEFILEFNI OG NÝJUNGAR Í EFNAGREININGUM

Frásögn af ferð á tvær ráðstefnur

Halldór Ármannsson

OS79047/JHD23

Reykjavík, desember 1979

# **SNEFILEFNI OG NÝJUNGAR Í EFNAGREININGUM**

**Frásögn af ferð á tvær ráðstefnur**

**Halldór Ármannsson**

**OS79047/JHD23**

**Reykjavík, desember 1979**

## ÁGRIP

Skýrsla þessi er frásögn af ferð höfundar á sjöundu norrænu snefilefnaráðstefnuna, Vejle, Danmörku, og afmælisráðstefnu Kemisk Forening, Kaupmannahöfn í júní 1979. Er aðallega fjallað um þá fyrirtöldu. Aðaláherzla var þar lögð á efnagreiningatækni, en einnig var fjallað um túlkunaraðferðir og hagnýtt gildi.

Sú skoðun var almenn, að efnagreinar ættu að hafa hönd í bagga með sýnatöku og túlkun.

Erindi, sem höfundur flutti á ráðstefnunni í Vejle, fylgir sem viðauki. Þar er fjallað um truflanir af völdum burðarefna (matrix) og mengun hvarfefna í snefilefnagreiningum umhverfissýna.

Greining kadmíums er notuð sem viðmiðun og eru þær niðurstöður helztar, að það þarf að skilja frá burðarefnum, áður en greining fer fram, og flest hvarfefni, sem notuð eru til leysingar og aðskilnaðar, þarf að hreinsa rækilega.

<u>EFNISYFIRLIT</u>	Bls.
ÁGRIP.....	3
EFNISYFIRLIT.....	5
1 INNGANGUR.....	7
2 SJÖUNDA NORRÆNA SNEFILEFNARÁÐSTEFNAN, Vejle 1979-06-24-26.....	7
2.1 Dagskrá.....	7
2.2 Dagbók frá fundum ráðstefnunnar.....	13
2.3 Tækjasýning.....	27
3 AFMÆLISFUNDUR KEMISK FORENING (KF-100).....	29
3.1 Dagskrá.....	29
3.2 Dagbók frá fundum afmælisráðstefnunnar.....	31
HEIMILDIR.....	34
<u>VIÐAUKI</u>	
Matrix Interference and Reagent Contamination in the Atomic Absorption Spectrometry Determination of Trace Metals in Environmental Matrices. (Erindi höfundar á snefilefnaráðstefnunni).....	35

## 1 INNGANGUR

Dagana 24.-29. júní 1979 sat höfundur þessarar skýrslu tvær ráðstefnur í Danmörku, sjöundu norrænu snefilefnaráðstefnuna í Vejle og afmælisráðstefnu Kemisk Forening í Kaupmannahöfn. Var sú fyrrnefnda, ásamt nokkrum öðrum sérgreinaráðstefnum, þannig tímasett, að afmælisráðstefnan væri í beinu framhaldi af henni. Í þessari skýrslu er skýrt frá því helzta, er fram kom á snefilefnaráðstefnunni í Vejle, og einnig fylgir stutt frásögn af ráðstefnunni í Kaupmannahöfn.

Norrænar snefilefnaráðstefnur hafa verið haldnar annað hvert ár, síðan árið 1967, og er markmiðið skoðanaskipti um snefilefni með höfuðáherslu á efnagreiningu þeirra.

Fjallað var um ýmsar nýjungar í sambandi við efnagreiningaraðferðir, m.a. rafefnafræðilegar aðferðir, aðskilnaðarferli og ICP (inductively coupled plasma) spektrómetríu.

Töluverður hluti ráðstefnunnar var helgaður túlkun og m.a. rætt um tölfræðilegar aðferðir, gæðaeftirlit með efnagreiningum, og þarfir neytenda í sambandi við nákvæmni niðurstaðna.

## 2 Sjöunda norræna snefilefnaráðstefnan

Vejle 1979:06. 24-26.

### 2. 1 Dagskrá

#### Söndag den 24. júní

16.00-19.00 Ankomst, registrering og middag  
20.00-20.10 Velkomst og introduktion: Arne Jensen

#### Sektion 1: Ordstyrer Arne Jensen

20.10-20.55 Grundbegrepp inom statistisk hypotesprövning vid karakterisering av kemiska analysmetoder:  
Ola Hertzberg

20.55-21.15 Den Instrumentelle Upplösningförmågan vid Spektrometriska Spårelementanalyser:  
Lars-Henrik Andersson

Mandag den 25. juni

Sektion 2: Ordstyrer Hans Mosbæk

- 09.00-09.45 Spårelementanalys med Induktivt Kopplad Plasma:  
Jan-Ola Burman
- 09.45-09.50 Pause
- 09.50-10.10 On Line Analysis of Trace Elements in Effluent  
Waters Using the ARL ICP Simultaneous Optical  
Emission Quantometer:  
Jaques Soudière
- 10.10-10.40 Kaffepause
- 10.40-11.00 Matrisens påverkan av olika förhållanden i  
grafitkyvetten:  
Hans Östling
- 11.00-11.20 Kort foredrag fra Varian AB
- 11.20-11.25 Pause
- 11.25-11.45 Short Introduction to Polarographic and  
Electrochemical Instrumentation:  
Schmidtpott
- 11.45-12.15 Potentiometric Stripping Analysis.  
A Simple Instrumental Approach to the  
Determination of Trace Elements:  
Lars Kryger
- 12.30-13.45 Frokost

Sektion 3: Ordstyrer Gustav Schroll

- 13.45-14.30 Hygiejniske grænseværdier set i relation til  
analytiske detektionsgrænser:  
Børge Fallentin
- 14.30-14.40 Pause

Sektion 3A: Ordstyrer Gustav Schroll

(Lokale 2-4-6 i underetagen)

- 14.40-15.00 Bly- och kadmiumhalter i Svenska vattenfåglar:  
Adrian Frank

- 15.00-15.20 Lead and Cadmium Contents in Mixed Mineral Feeds Manufactured in Finland During 1978:  
Hilkka Kinnunen
- 15.20-15.40 Kontaminering fra laboratoriemedier m.v.  
ved undersøgelse af metalafgivelse fra hus-  
holdningsgenstande:  
Gitte Rasmussen
- 15.40-16.10 Kaffepause
- Sektion 3B: Ordstyrer Lars Kryger  
(Munkebjergsalen)
- 14.40-15.00 Bestemmelse af luftforureningskilder med  
multielement analyser:  
Kåre Kemp
- 15.00-15.20 Analyser av aerosoler i yttre miljø med  
PIXE och PESA:  
Hans-Christen Hansson
- 15.20-15.40 Anvendelse af energidispersiv røntgenfluore-  
scens til analyse af sporelementer i væsker  
i koncentrationsområdet 10 ppb til 10 ppm:  
Leif Højslet Christensen
- 15.40-16.10 Kaffepause
- 16.10-16.30 Analys med protonmikrostråle:  
Lars-Eric Carlsson
- 16.30-16.50 Analys av svetsrök med avseende på fluor och krom:  
Klas Malmqvist
- 16.50-17.10 En enkel analysemetode til bestemmelse af total  
hexavalent chrom i svejserøg og anden kompleks  
matrix:  
Ebbe Thomsen
- 17.30-18.30 Middag
- 18.45-22.30 Udflugt

Tirsdag den 26. juni

Sektion 4: Ordstyrer Lars-Henrik Andersson

- 09.00 -09.45 Analytiske behov ved undersøgelser i det ydre miljø.  
Jens Christian Tjell
- 09.45-09.50 Pause
- 09.50-10.10 Matrix Interference and Reagent Contamination Problems in the Atomic Absorption Spectrometry Determination of Trace Metals in Environmental Matrices:  
Halldór Ármannsson
- 10.10-10.40 Kaffepause
- 10.40-11.00 Quality Control of Chemical Analysis at the Reactor Laboratory:  
Riitta Zilliacus
- 11.00-11.20 Systematiske forskelle ved bestemmelse af V i Standard Reference Material 1571 Orchard Leaves:  
Kaj Heydorn
- 11.20-11.25 Pause
- 11.25-11.45 Ekstrahering av informasjon fra sporelementdata:  
Olav H. J. Christie
- 11.45-12.05 Anodic Stripping Voltammetry at the Dropping Mercury Electrode:  
Dieter Britz
- 12.05-12.25 Anvendelse af anodisk stripping Voltammetri i flow systemer:  
Hans Mosbæk
- 12.30-13.45 Frokost
- Sektion 5: Ordstyrer Olav Christie
- 13.45-14.30 Ionchromatografi:  
Birgit Zachau-Christiansen
- 14.30-14.40 Pause
- 14.40-15.00 Effektivitetskalibrering af Ge(Li)-gamma-spektrometre til neutronaktiveringsanalyse:  
Johnny Olesen Schmidt



- 15.00-15.20 Bestemmelse af detektionsgrænser ved INAA  
(Instrumentel Neutronaktiveringsanalyse):  
Raymund Gwozdz
- 15.20-15.40 Kobberfordeling i børn med Menkes sygdom  
bestemt ved neutronaktiveringsanalyse:  
Else Damsgaard
- 15.40-16.10 Kaffepause
- 16.10-16.30 Anvendelse af instrumentel neutronaktiverings-  
analyse til bestemmelse af sporelementer i  
suspenderet materiale:  
Carsten Langtofte Larsen
- 16.30-16.50 Anvendelse af instrumentel neutronaktiverings-  
analyse til bestemmelse af sporelementer i  
marint biologisk materiale:  
Martin Munk Hansen

Onsdag den 27. juni

Sektion 6: Ordstyrer Esko Saari

- 0.9.00-09.45 Sporelement speciering  
i havvand:  
Daniel Jagner
- 09.45-09.50 Pause
- 09.50-10.10 Direct Extraction as a Preparative Method  
in Trace Element Analysis of Foods with AAS:  
Sulo Piepponen
- 10.10-10.40 Kaffepause
- 10.40-11.00 Effect of Hydrogen Ion Concentration on the  
Extraction of Cobalt, Nickel, Cadmium and  
Lead with APDC/MIBK. Time Stability of the  
Extracts:  
Ingemar Dellien
- 11.00-11.20 Bestemmelse af bly i havvand og biologisk  
materiale:  
Merete Reuss
- 11.20-11.25 Pause

- 11.25-11.45 Bestemmelse af arsen og selen i levnedsmidler ved flammeløs atomabsorptionsspektrometri (grafitovensteknik):  
Allan Anderson
- 11.45-12.05 Fluorometrisk bestemmelse af selen:  
Gunnar Gissel-Nielsen
- 12.05-13.00 Afsluttende diskussion: Ordstyrer Jens Christian Tjell
- 13.00-14.00 Frokost og afrejse

2.2 Dagbók frá fundum ráðstefnunnar

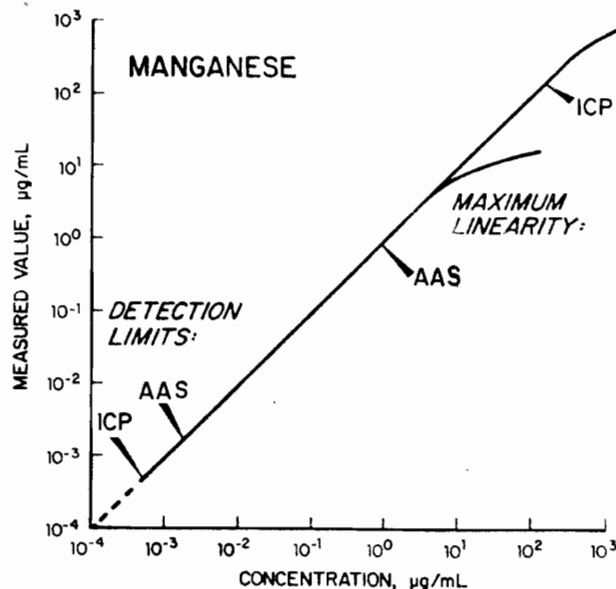
1979-06-24

Arne Jensen setti ráðstefnuna og bauð m.a. íslenska fulltrúann velkominn. Íslendingar hafa hingað til ekki átt fulltrúa á þessum ráðstefnum, og þótti tími til kominn, að úr yrði bätt.

Síðan fluttu Ola Hertzberg og Lars-Henrik Anderson erindi um notkun tölfræði við túlkun niðurstaðna efnagreininga. Var fólk m.a. vakið til umhugsunar um þá almennt viðteknu forsendu, að dreifing slíkra niðurstaðna sé "Gaussísk". Niðurstaðan var þó sú, að oftast væri "Gaussísk dreifing" góð nálgun, en alls ekki mætti gera blindandi ráð fyrir henni. Einnig voru teknar til umræðu leiðir til að bæta næmi efnagreiningaraðferða, og bent á að í mörgum tilvikum er slíkt unnið fyrir gýg, þar sem því fylgir jafnframt aukin dreifing gilda. Lýst var tilraun um litmælingu nitrats, þar sem staðalfrávikidið 0,30 mg/l fékkst fyrir ákveðinn styrk, ef 1 sm sella var notuð, en reyndist 0,27 mg/l, ef 5 sm sella var notuð. Svipuð niðurstaða fékkst fyrir litmælingu króms. Þá var lögð rík áhersla á þátt sýnatöku, og var það reynsla þessara manna, að yfirleitt væri hún stærstur skekkjuvaldur. Kom í ljós, er á leið ráðstefnuna, að sú var reynsla margra annarra.

1979-06-25

Störf dagsins hófust á stórfróðlegu erindi Jan-Ola Burmans um "Inductively Coupled Plasma" (ICP) efnagreiningartækni. Hér er um að ræða nýtingu útgeislunar (emission) við mjög háan hita (5-6000°K). Helstu kostir aðferðarinnar eru mikið næmi og stórt mælisvið. Á mynd 1 er sýndur samanburður á ICP og AAS (Atomic Absorption Spectrometry) (1).



Mynd 1 Samanburður á styrkbilum, er gefa línulega svörun í AAS og ICP.

Annar kostur ICP er sá, að auðvelt er að mæla ýmis þau frumefni, sem erfitt hefur reynst að mæla með AAS, t.d. fosfór, bór og brennisteinn. Hinn háí hiti gerir að verkum, að efnatruflanir eru tiltölulega lítilvægar og áhrif burðarefna (matrix) í lágmarki. Tæknin er mjög heppileg til fjölefnagreininga, m.a. vegna hins stóra mælisviðs, sem hefur í för með sér möguleika á samgreiningu aðalefna og snefilefna. Burman lýsti endurbótum á fyrri greiningakerfum, t.d. notkun vætts argons, sem eykur mjög endingu sundrara ("nebulizer"), og sagði frá notkun þessarar tækni við efnagreiningar staðalbergs, sets, plöntu-svifs, fiskimjöls, sjávar og rykagna. Niðurstöðum greininga staðlaðra viðmiðunarsýna bar vel saman við skráð gildi, og samanburður við aðrar aðferðir gafst vel.

J. Soudiere frá ARL (Associated Research Laboratories) sagði frá dæmi um hagnýtingu ICP. Lýsti hann "ARL ICP Simultaneous Quantometer" og notkun hans við gæðaeftirlit á frárennslisvatni. Kostir aðferðarinnar; fjölefnagreining, stórt mælisvið og lítil áhrif burðarefna, njóta sín vel við slík not. Kerfið, sem lýst var, er allt mjög sjálfvirkt, fylgst er með fjölda efna, og hringir bjalla, fari styrkur einhvers þeirra fram úr leyfðu hámarki.

Hans Östling ræddi um burðarefnistruflanir við notkun grafítöfna í AAS. Við tilraunir sínar notaði hann mjög fullkominn búnað, þ.e. Perkin Elmer HGA 500 ofn, tengdan Perkin Elmer 5000 AAS tæki. Prófaði hann notkun mismunandi fargasa (carrier gases) og ýmsar breytingar ytri aðstæðna. Grunntruflanir frá natríumklóríði sem burðarefni var unnt að minnka mjög mikið með notkun vatnsefnis sem fargass við ákvörðun nikkels og fleiri málma. Svipað gildir um grunntruflanir frá kalsíum oxíði. Annað, sem gafst vel við ákvörðun órokgjarnra málma, var að hleypa andrúmslofti inn á kerfið um stundarsakir við um 800° C hita, og losna þannig við skæð truflunarefni með brennslu. Árangur tilrauna sinna hafði hann nýtt til að endurbæta aðferðir til greininga nikkels í blóðvatni og baríums í sjó, og lýsti hann þeim.

Fulltrúi frá Varian-Techtron sagði frá möguleikum og ágæti tækja frá því fyrirtæki og lýsti aðferð til greiningar króms í þvagi, þar sem 1-2 ng/ml eru greinanleg með Variangrafítöfni og Varian AAS tæki.

Hr. Schmidtpott frá Princeton Applied Research flutti erindi um undirstöðuatriði pólarógraffu og rafefnafræði, sagði frá nýtingu þeirra til efnagreininga, lýsti helstu tækjum til slíkra nota og hvaða árangri mætti ná með hverju þeirra. Slíkum mælingum er skipt í fjóra aðal-  
hópa, eftir því hvaða þættir eru mældir, en tveimur þeirra í undirhópa eftir mæliaðstæðum. Fer skipting þessi hér á eftir:

Aðalhöpur	Mæliþættir	Helstu undirhópar
Voltammetry	Spenna, straumur	Polarography Stripping analysis Cyclic voltammetry Linear sweep voltammetry
Coulometry	Straumur, massi	Föst spenna
	Spenna, massi	Fastur straumur
Chronopotentiometry	Tími, spenna	
Chronoamperometry	Tími, straumur	

Lögð var mest áhersla á "voltammetry", og raktar þær framfarir, sem orðið hafa á undanförunum árum. Fyrir marga málma eru mælímörk jafn-  
straumspólarógraffu u.þ.b. 1 mg/l í vatnslausn, við komu "differential  
pulse polarography" urðu þau 0.1 mg/l, en með tilkomu flettigreiningar  
(stripping analysis), urðu þau í mörgum tilvikum sambærileg við AAS,  
eða <0,01 mg/l.

Lars Kryger skýrði frá endurbót á flettigreiningu. Undanfarin ár  
hefur "anodic stripping voltammetry" (ASV) verið notuð með góðum  
árangri við greiningu nokkurra snefilmálma. Aðferðin er talin einföld  
og ódýr og næmi sambærilegt við AAS, og hafa möguleikar á upplýsingum  
um spesíum (speciation) drýgt notagildi hennar. Þó hafa illskýranlegar  
grunntruflanir gert vart við sig og orðið til þess í sumum tilvikum,  
að hærri gildi hafa fengist með þessari aðferð en öðrum.

Flettigreining byggist á forstyrkingu (pre-concentration) málmanna á vinnsluskauti (working electrode) og endurlausn þeirra. Í ASV fer endurlausn fram með snöggri spennuhækkun við vinnsluskaut og magnbundin greining fæst með mælingu straums og spennu. Jagner o.fl. (2-4) hafa sýnt fram á, að nota má kemíska endurlausn í stað spennu-beitingar. Oxunarmiðli er dreypt í átt að vinnsluskauti á þann veg, að fram fer títrun með jafnri viðbót títurvökva. Skráð er spenna á móti tíma og kemur fram fall líkt og við potentiómetríska títrun. Helztu kostir fram yfir ASV eru:

- 1) Grunntruflanir vegna tvöfalds lags (double layer) eru að mestu úr sögunni.
- 2) Skörun flettisvarana er minni.
- 3) Súrefni í lausninni má nota til oxunar, og því er tímaflek afl-  
loftun, sem er mikilvægt þrep í ASV, ónauðsynleg.

Síðan lýsti hann mælingu nokkurra málma við mismunandi skaut, þ.e.

- a) Hg-skaut. Zn, Cd, Pb, Cu, Bi, Ag
- b) Au-skaut, As, Hg, Ag.
- c) Gler-kolefnis-(GC)-skaut. Hg, Mn.

Því hraðar sem unnt er að framkvæma slíka greiningu, því betra hlutfall fæst milli svörunar og hávaða (noise). Hefur því reynt betur að nota tölvuklukku en venjulegan skrifara sem nema. Tækni þessi hefur hlotið nafnið "potentiometric stripping analysis".

Börge Fallentin fjallaði um samanburð heilbrigðismarkna (hygiejniske grænseværdier) og næmimarkna efnagreininga. Við setningu heilbrigðismarkna er reynt að finna styrk, sem ekki veldur sannanlegum skaða.

Í reynd er mjög erfitt að ákveða slík mörk, en helztu aðferðir til mats á skaðsemi eru:

- 1) Tilraunir á dýrum.
- 2) Tilraunir á sjálfboðaliðum.
- 3) Athuganir á fólki, sem hefur orðið fyrir skaða.

Virgni efna er mismunandi. Því eru mörk í sumum tilvikum meðalgildi yfir ákveðið tímabil en í öðrum þakgildi, sem aldrei má fara yfir. Við setningu markna er einnig tekið tillit til tæknilegra, efnahagslegra og félagslegra þátta.

Við könnun vinnustaða hefur sýnataka reynzt stærst vandamála. Stöðlun sýnatöku er því mjög brýnt verkefni og þarf að sjá til þess, að sömu aðilar sjái sem mest um hana.

Mælimörk flestra efna eru langt neðan heilbrigðismarka. Þó hefur á síðustu árum lengzt listi um þau efni, sem torvelt er að mæla niður að heilbrigðismörkum. Hér er einkum um krahbameinsvalda að ræða.

Næsti hluti ráðstefnunnar var tvískiptur, og viðleitni höfundar til að reyna að ná áhugaverðustu erindunum á báðum stöðum bar skarðan árangur vegna mikillar vegalengdar milli fyrirlestrarsala. Adrian Frank sagði frá blý- og kadmíummælingum á nokkrum sænskum sjó- og vatnafuglum, og gat tengt niðurstöður fæðutegundum. Blýstyrkur var yfirleitt svipaður í nýrum og lifur, en kadmíumstyrkur var mun meiri í nýrum en lifur. Verst var ástand varðandi kadmíum í æðarfugli og hávellu, en báðar þessar tegundir lifa á botnfæðu.

Í hinum salnum lýsti Leif Højslet Christensen notkun "energidispersiv" (orkudreifandi) Röntgenfluorescence (XRF) til greininga snefilefna í vökvum. Tíu millilítrar vatnssýnis eru þurreimaðir í lofttæmi (1 mm Hg) gegnum himnu, sem er samsett úr Millipore síu og tefloni. Notkun Millipore síu einnar sér olli ójafnri dreifingu, en við ofangreinda meðferð settust snefilmálmur vítt og breitt um himnuna og var unnt að greina þá með XRF. Styrkur þarf yfirleitt að vera >10 mg/l og er forstyrking nauðsynleg, ef hann er minni. Reyndist komplexmyndun ásamt ásogi á virk kol heppileg forstyrkingaraðferð. Innri staðlar eru notaðir. Aðferðin er hentug til fjölefnagreininga og lýsti Christensen hagnýtingu hennar til samgreiningar mangans, nikkels, sinks, blýs, rúbidíums, strontíums, áls, kísils, fosfórs, brennisteins, klórs, kalíums, sesíums, títans og kopars í leirolíuvatni (oil shale water).

Í erindi, sem höfundur missti af, lýsti Hans-Christen Hanson PIXE (Particle Induced X-ray Emission) og PESA (Particle Elastic Scattering Analysis). Lars-Eric Carlson sagði nú frá "protonmikrostrál" mælingum, sem munu ein útgáfa PIXE. Þetta er næm aðferð, en háð tíma. Sé notaður 5 mínútna greiningartími nást mörk frá  $10^{-10}$  -  $10^{-8}$  g fyrir mörg efni, en bæta má það í  $10^{-13}$  -  $10^{-15}$  g sé greint í 10 mínútur.

Klas Malmqvist lýsti hagnýtingu PIXE til greiningar flúors og króms í logsuðureyk. Er kjarnahvarfið  $^{19}\text{F}$  ( $p, \alpha, \gamma$ )  $^{16}\text{O}$  notað til flúor-mælinga og er reyndarnæmi 50 ng. Í krómmælingu eru gildi (valens) og leysni í reyknum ákvörðuð ásamt styrk, þar sem sexgilt króm er álitioð krabbameinsvaldur en þriggilt ekki.

Ebbe Thomsen lýsti karbónataðferð til ákvörðunar sexgilds króms í logsuðureyk.

1979-06-26

Jens Christian Tjell flutti erindi um kröfur til efnagreininga í sambandi við umhverfissrannsóknir. Gæði slíkra rannsókna geta verið mjög háð möguleikum efnagreina til framreiðslu nákvæmra gagna. Í slæmum mengunartilfellum eru efnagreiningavandamál yfirleitt lítil, en í tilvikum, þar sem litlar breytingar geta valdið skaða, verður þrautin oft þyngri, og sýna þarf gætni við meðferð niðurstaðna efnagreininga.

Kadmíum var tekið sem dæmi, sagt frá helstu notum og daglegri inntöku þess meðal fólks í ýmsum löndum. Er hún langmest í iðnaðarlöndum, t.d. um 60  $\mu\text{g}/\text{dag}$  í USA, en um 10  $\mu\text{g}/\text{dag}$  í Finnlandi. Mörk WHO um hámarksinntöku eru 50-70  $\mu\text{g}/\text{dag}$ .

Sett var fram líkan af hringrás kadmíums í Danmörku. Fer það mest út í loftið í sóti (fly ash) en berst að mestu leyti til jarðar aftur með regni. Úr reikningum fékkst, að um 0,55% aukning væri á heildarmagni kadmíums í Danmörku á ári, en það telst vart marktæk aukning miðað við forsendur.

Síðan var lýst uppbyggingu dæmigerðs umhverfissrannsóknarverkefnis þrep fyrir þrep, þ.e.

- 1) Val sýnatökustaðar
- 2) Sýnataka
- 3) Meðferð sýna
- 4) Mæling
- 5) Gagnaframreiðsla, sannprófun, könnun samkvæmni og nákvæmni, tölfræðileg meðferð.
- 6) Túlkun, aðgerðir.



Lýst var helztu vandamálum við efnagreiningu umhverfissýna, þ.e. spesíun, geymsluvanda o.fl. Helztu nákvæmnispróf eru samanburður mismunandi aðferða, efnagreining viðmiðunarsýna og þátttaka í "interkalibreringum". Slíkar samstillingar hafa oft leitt í ljós furðu mikinn mismun á niðurstöðum rannsóknastofnana, en endurteknar aðgerðir hafa oft stórbætt árangur. Galli er hve tímafrekar þær eru, en þátttaka í þeim er bezta gæðaeftirlit, sem unnt er að hafa með efnagreiningum.

Því næst sýndi hann með dæmum tvær ólíkar niðurstöður þess, er fylgzt er með efnun í ákveðnu umhverfi. Fyrra dæmið var brennisteinn í andrúmslofti Lundúnaborgar. Sambærilegar aðferðir gáfu til kynna greinilega minnkun á árum eftir að lög um reykleysi voru sett. Er ekki vafi, að minnkun þessi er raunveruleg. Seinna dæmið var nikkell í blóðvatni. Á árunum 1955-1970 voru gildi á bilinu 30-60 µg/l viðurkennd sem nærri lagi, en með tilkomu grafítofna mældust yfirleitt 2-8 µg/l, sem nú eru álitin eðlileg gildi. Ekki er ástæða til að ætla, að nikkell hafi minnkað í blóðvatni á þessum tíma, heldur leiðir bætt mælitækni ný gildi í ljós.

Tjell komst að þeirri niðurstöðu, að efnagreininir umhverfissýna mætti ekki eingöngu sinna efnagreiningum þeirra, heldur yrði hann að hafa hönd í bagga með bæði sýnatöku og svo túlkun niðurstaðna, þar sem hann hefði bezta hugmynd um gæði þeirra og gæti gert sér grein fyrir að hvaða marki er leyfilegt að nota þær.

Næstur talaði höfundur þessarar skýrslu, og fylgir texti erindisins sem viðauki.

Rita Zilliacus skýrði frá gæðaeftirliti í Reactor Laboratory. Sem víðar reynist sýnataka stærstur skekkjuvaldur þar. Öllum aðferðum er reglulega beitt á stöðluð viðmiðunarefni (standard reference materials, SRM), og reynt er að taka þátt í alþjóðlegum "interkalibreringum". Komið hafa í ljós vankantar á viðmiðunarsýnum, t.d. reynist arsen oft misdreift í lífrænum vefjum. Alþjóðlegar "interkalibreringar" þykja tímafrekar og er reynt að bæta úr með samvinnu milli rannsóknastofa í smærri stíl. Mun erfiðara hefur reynt að ná nákvæmni í greiningu lífefna en jarðefna.

Kaj Heydorn sagði mjög lærdómsríka sögu um notkun staðlaðs viðmiðunarefnis (SRM). Eitt þeirra viðmiðunarsýna, sem notað var í rannsóknastofu þeirri, er hann vinnur við, er orkideulauf NBS SRM nr. 51. Til var langur listi yfir staðfest gildi á styrk ýmissa efna í því. Vinnuhópur hans vann að ákvörðun vanadíums, en í ljós kom, að það var ekki í hópi þeirra. Því var ákveðið að ákvarða vanadíum mjög nákvæmlega í þessu efni til að fá fram slíkt gildi. Notuð var espigreining (Neutron Activation Analysis, NAA), þar sem vanadíum var kemískt skilið frá öðrum efnum eftir espun en fyrir talningu. Góð samkvæmni fékkst og virtist hafa vel til tekizt. Árið 1972 var skýrt frá þessum niðurstöðum á ráðstefnu. Án þeirra vitundar hafði júgóslavneskur hópur unnið að sama verkefni, en notað tækjaespigreiningu (Instrumental Neutron Activation, INAA). Á sömu ráðstefnu var sagt frá niðurstöðum hans, sem voru 50% hærri en Dananna. Gerð var ítarleg könnun, þar sem fleiri aðferðir voru prófaðar. Þá hafa og margir aðrir birt niðurstöður, sem hafa verið kannaðar. Í fyrstu virtust niðurstöður falla í tvo hópa, þ.e. u.þ.b. 400 µg/g og u.þ.b. 600 µg/g, og háð aðferðum hvað fékkst. Við nánari athugun kom í ljós, að þeim gildum, sem voru nærri 400 µg/g, mátti skipta í tvo hópa, þ.e. u.þ.b. 370 µg/g og u.þ.b. 410 µg/g, og var sú skipting einnig háð aðferðum. Endanleg niðurstaða fékkst ekki fyrr en árið 1978, en hún var sú, að mismunandi aðferðir mældu mismunandi brot vanadíums. Væri leysing í sýru notuð, kom í ljós, að aðeins ákveðið brot var leysanlegt. Væru notuð jónskipti var líka ákveðið brot skiptanlegt. Heildargreining allra niðurstaðna leiddi eftirfarandi í ljós:

Sýruleysanlegt brot V í NBS SRM 51	366 <sup>±</sup> 6 µg/g
Skiptanlegt brot V í NBS SRM 51	411 <sup>±</sup> 8 µg/g
Heildarstyrkur V í NBS SRM 51	602 <sup>±</sup> 10 µg/g.

Því getur þurft að umgangast viðmiðunarefni með varúð.

Olav Christie tók fyrir túlkun efnagreiningarniðurstaðna einkum fjölefnagreininga. Takmarkið er að hafa hámarksgagn af fyrirbyggjandi gögnum. Þyrpingagreiningu (cluster analysis) og "diskriminant"-greiningu taldi hann hafa reynzt illa. Erfiðust viðureignar er skýr framsetning fjölbreyttaræða, því að auðveldara er að sjá fyrir sér venzl í tví- og þrívíðu rúmi en í fjölvíðu rúmi. Um tvær leiðir er

að velja, þ.e. ofanvarp punkta í fjölvíðu rúmi á tví- eða þrívítt rúm eða byggingu líkans, sem sækir sínar líkingar til fjölvíða rúmsins.

Ofanvarp. Markmiðið er fækkun vídda, og verður ekki náð án einhvers upplýsingataps. Besta leiðin er ofanvarp kvarðaðra upplýsinga í formi eiginvektora, sem auk fækkunar vídda leiðir í ljós hve miklar upplýsingar tapast.

Fyrsti eiginvektor hefur í M-víðu rúmi stefnu hámarkspunktadreifingar. Eftir ofanvarp allra punkta í þá stefnu, stendur eftir (M-1) vítt rúm, og annar eiginvektor, sem lagður er hornrétt á fyrsta eiginvektor, hefur stefnu hámarkspunktadreifingar í því. Oft er unnt að draga mikilvægar ályktanir af fyrsta-annars eiginvektors teikningu, sem tekur mynd tvívíðs flatar í M-víðu athugunarrúmi, sem þannig er lagður, að hámarksupplýsingar fást um punktadreifingu.

Þáttagreining (Faktoranalyse). Sé heildarefnasamsetning blanda nokkurra þátta, er unnt að beita þáttagreiningu við túlkun. Styrkþáttum snefilefnis,  $i$ , í sýni,  $K$ , er lýst með eftirfarandi jöfnu:

$$Y_{iK} = \mu_i + \sum_{a=1}^A \lambda_{ia} f_{Ka} + u$$

þar sem  $Y$  = heildarstyrkur snefilefnis

$f$  = þáttur ; samsvarar eiginvektor

$\lambda$  = þáttarhleðsla ; lýsir því, hvar á eiginvektor  
hvert snefilefni er teiknað.

$\mu_i$  = meðalstyrkur snefilefnis.

$A$  = fjöldi aðalliða.  $\lambda_{ia} f_{Ka}$

$u$  = normaldreifður hluti efnisins, sem líkanið  
lýsir ekki.

Markmið þáttagreiningar er bestun á lýsingu hvers þáttar. Hverjum eiginvektor er snúið í N-víðu rúmi, þar til þáttarhleðslan,  $\lambda$  er annaðhvort í hámarki eða lágmarki.

Líkön. Upplýsingar eru iðulega það viðamiklar, að eiginvektoraofanvarp dugar skammt. Séu ákveðin einkenni sumra sýna þekkt (t.d. lífræn virkni), er unnt að raða þeim í flokka (t.d. hávirknis- og lágvirknisflokka), og kanna hvort óþekkt sýni falla í þá. Greint var frá flokkunarkerfinu SIMCA (5), sem gefur góðar vonir.

Næstu tvö erindi voru um endurbætur á ASV. D. Britz sagði frá notkun d.m.e. (dropping mercury electrode), sem hefur í för með sér stuttan forstyrkingartíma, og notkun nýs dropa í hvert skipti kemur í veg fyrir grómun skautsins. Áfallnir og hreinir dropar eru látnir falla til skiptis, og mismunur straumgilda gefur til kynna styrk hins óþekkta málms. Næmi reyndist gott (t.d. Cd 0,1 ppb). Hans Mosbæk notaði flæðikerfi, þar sem húðun á sér stað í lítilli sellu. Sýnið rennur hægt framhjá kvikasilfurshúðuðu glerkolaskauti. Áður en anóðufletting hefst er afloftuð (súrefnisfrí) raflausn sett í selluna, og púlspólarógráfía notuð til flettingar. Allar dælur eru sjálfvirkar. Helstu kostir fram yfir fyrri ASV aðferðir eru hraðari greining, minnkuð áhrif burðar-efna, nota má stærri sýni, og betra næmi. Þessi tækni er heppilegust við styrk 1-500 ppb, og greiningarhraði u.þ.b. 10 sýni/klst, ef notaðir eru 5 ml af sýni.

Birgit-Zachau Christensen flutti yfirlitserindi um jón-krómatógráfíu. Hafa orðið stórstígar framfarir á því sviði, síðan unnt varð að nota leiðnimæla sem nema. Aðferðin er mjög sértæk og einkum heppileg til ákvörðunar halógena, en einnig alkalí- og jarðalkalímálma. Skýrt var frá hagnýtingu við mælingu klórs og bróms í andrúmslofti í þéttbýli. Næstu fimm erindi voru öll um espigreiningu (NAA) og hagnýtingu hennar. J.O. Schmidt lýsti "effektivitetskalibreringu" Ge(Li)  $\gamma$ -spektrómetra. Um tvær aðferðir er að ræða og er algilt (absolut) "effektivitet" ákvarðað með annarri en afstætt með hinni. Sameining þeirra gaf góða raun. R. Gwozdz lýsti prógrammi fyrir Ge(Li) mæla, sem hann nefndi "Preactivation", og byggist á fyrirfram ákvörðun áhrifaþátta og stöðlun geislunar- og mæliskilyrða. Mælingar ýmissa málma í stöðluðum viðmiðunarefnum (SRM) gaf góða raun. Else Damsgård ákvarðaði kopar með espigreiningu í fóstrum og í líffærum barna með Menkes sjúkdóm, og komst að því, að hann stafar af röngum efnaskiptum kopars, en ekki koparskorti eins og áður var haldið.

Carsten Langtofte Larsen og Martin Munk Hansen skýrðu frá ákvörðun snefil-efna í svifefni úr ám og lífverum frá Narssaq í Grænlandi. Notuðu þeir

tækjaespigreiningu (INAA), og lögðu einkum áherzlu á ákvörðun lantaníða en hár styrkur þeirra einkennir jarðefni þessa svæðis.

1979-06-27

Daniel Jagner flutti erindi um spesiun snefilmálma í sjó. Upphaflega átti T.M. Florence að flytja erindi um þetta efni, en hann forfallaðist. Jagner studdist að nokkru leyti við handrit hans. Rakti hann helztu gerðir spesía, sem koma fyrir í sjó, og lagði ríka áherzlu á það, hve erfið meðferð sjóvatns í jafnvægi er, og þá einkum að fá sömu jafnvægisáðstæður til að ríkja í sjósýni og í sjónum sjálfum. Vegna stórbættar tölvutækni hefur fjölgað gífurlega þeim reikningum, sem gerðir hafa verið. Lýsti hann nokkrum slíkum, t.d. viðamiklu líkani af styrk EDTA kompleksa Fe(III) og Cr(III), reiknuðu frá öllu, sem vitað er um styrk og spesiun járns og króms í sjó, ásamt þekktum styrk EDTA. Hins vegar var ekki tekið tillit til kalsíum- og magníumstyrks í sjó, og má ætla að harla lítið EDTA verði eftir handa járn og krómi, þegar þeir málmar hafa komplexast. Mikil vinna hefur verið lögð í ákvörðun amínósýrna í sjó með "High Performance Liquid Chromatography" og "Fluorescence" aðferðum, og t.d. hefur tekist að greina um 18 slíkar í Eystrasaltssjó. Líkön af málmkomplexum þeirra eru þó harla marklítill, þar eð þau eru veikari en EDTA komplex og flest ekki varmafræðilega stöðug.

Einhverjir mikilvægustu komplexarar náttúrunnar eru húmín- og fúlvínsýrur (humic and fulvic acids). Unnt er að skilja þær úr vatnslausn með djúpfrystingu og útsíun (ultrafiltration). Fráskildi massinn er greindur í mólíkúlmassabrot. Húmínsýrur reynast aðallega komplexast með járn og mangani, sem nýta allar beztu komplexunarstöður.

Við gerð spesiunarlíkana skipta stöðugleikafastar (stability constants) sköpum, en vafasamt er, hvort ákvörðuð gildi þeirra eru nógu nákvæm til slíkra nota. Sýndar voru niðurstöður tveggja líkana af spesiun kadmíums í sjó. Smámunur var á þeim föstum, sem notaðir voru, en annar hópurinn komst að þeirri niðurstöðu, að kadmíum klórkomplex væri ríkjandi, en hinn kadmíum hydroxíð. Erfitt hefur reynst að meta mikilvægi aðdráttar málmjóna á ólífrænar agnir og er þeim þætti gjarnan sleppt í líkönum. Sé miðað við hydrolýsufasta við pH sjávar, 8,1, ættu þó t.d. málmarnir blý, sink og kadmíum að koma aðallega fyrir aðregnir á kísilagnir.

Notkun selektróða er ein aðferð til spesiunargreiningar, þó að styrkur margra málma í sjó sé neðan mælisviðs þeirra. Útdráttur í lífræna leysa er önnur, en yfirleitt eru það lítil brot, sem þannig dragast. Hexan þykir betra en klóroform, sem er of skautað. Kompleksarar svo sem díthizon eru oft notaðir. ASV má nota án formeðferðar sýna, og reynt hefur verið að túlka þau brot, sem ákvörðuð eru með ASV við mismunandi pH í ljósi spesiunar.

- 1) pH 8: Reikult brot (labile)
- 2) pH 5: Ólífrænt komplexbrot
- 3) pH 2: Lífrænt komplexbrot

Við slíka túlkun hafa tilraunir verið gerðar með natríumklóríðlausnir og niðurstöður þeirra færðar yfir á sjóvatn, en réttmæti þess er vafasamt. Aðrar aðferðir, sem notaðar hafa verið við spesiunargreiningar eru jónskípti og gaskrómatógrafía.

Mantoura (6) bætti kopar í sjó, og jókst þá formúlumassi húmata. Spesiun króms er óleyst vandamál. Samkvæmt varnafræðilegum reikningum ætti Cr(VI) að vera helsta spesiá við pH sjávar, en í raun er það Cr(III). Á miklu dýpi reynist Cr(III) þó oxast hægt í Cr(VI). Ferguson og Gavis (7) notuðu valbundna (selective) afoxun í hydroxíð fyrir arsen-spesiur í stöðuvatnakerfi, og gafst það vel. Líklega þarf að þróa tækni, sem er sambland rafefnafræðilegra og "spektróskópískra" aðferða til öflunar upplýsinga um spesiun.

S. Piepponen hefur fengist við beinan útdrátt snefilmálma úr fæðuefnum. Er markmiðið að reyna að komast sem mest hjá formeðferð, sem oft veldur mengun frá hvarfefnum og/eða tapi mæliefna, áður en ákvörðun fer fram. Mismunandi kelatamyndarar voru notaðir til blý og kadmíumútdráttar, þ.e. APDC, NaDDC, DDDC, díthizon og 3,4 diamínótólúen, og reyndist díthizon best. Heimtur voru yfirleitt góðar, nema í einstökum tilvikum, t.d. heimtist kadmíum illa úr fiski. Sérstaklega er mælt með aðferðinni fyrir grænmeti. Ingemar Dellien skýrði frá áhrifum sýrustigs á útdrátt kóbalt-, nikkell-, kadmíum-, og blýjóna úr vatnslausn með APDC/MIBK (pH bil 0,2-6). Blý og nikkell dragast vel út á öllu bilinu, en kopar og kadmíum þurftu pH > 1. Ending komplexanna er kadmíum > blý > nikkell > kóbalt. Kompleksmiðillinn og komplexin sjálf eyðast fljótt í tvífasa kerfinu MIBK/vatn, hraðar við hátt en lágt pH. Harkaleg hristing getur einnig

eytt þeim í þessu kerfi.

Merete Reuss lýsti aðferð til ákvörðunar blýs í sjó, grundvallaðri á APDC/MIBK útdrætti og ákvörðun... með logalausri AAS (FAAS) (grafítofni), sbr. aðferð Kremlings og Petersens (8). Mengun frá hvarfefnum reyndist leysanlegt vandamál, einnig mismunandi harkaleg hristing (sbr. ofar), þar eð sýni hvers sýnahóps ásamt stöðluðum eru sett saman í kassa, sem hristur er í mekaniskum hristara. Næmimörk eru 1 ppb. Afstætt staðalfrávik er 7% við 200 ppb en 65% við 1 ppb. Lífefni eru blautöskuð í saltpéturssýru og ákvörðuð beint, en sú aðferð hefur þó ekki reynst vel. Samanburður við pólarógrafíu kemur vel út, en reynsla af báðum aðferðum bendir til þess, að APDC/FAAS sé betri fyrir >10 ppb styrk, en pólarógrafía fyrir < 10 ppb styrk.

Allan Anderson sagði frá ákvörðun selens og arsens í lífefnum með FAAS. Eru sýni blautöskuð með saltpéturssýru-vatnsefnisperoxíðsblöndu með nikkeli sem hvata. Nikkel myndar einnig toraskanleg arseníð og seleníð og kemur það í veg fyrir tap þessara efna við öskun og má því nota öskunarhitastig allt að 12-1500°C í grafítbrennara. Því er tiltölulega hreint burðarefni atómað, og truflanir litlar. Helstu staðreyndir um aðferðina eru

	Selen	Arsen
Blindsýni	0,0-0,2 µg	0,0-0,1µg
Næmimörk (2g sýni)	0,01 mg/kg	0,01 mg/kg

Góðar niðurstöður fengust úr stöðluðum viðmiðunarsýnum, og góðar heimtur, ef magn er  $\geq 0,5$  µg.

Síðust var tala Gunnars Gissel-Nilsens um flúorómetríska ákvörðun selens. Mæla átti selen í rútinu í sambandi við landbúnaðarrannsóknir og var þessi aðferð valin, þar sem hún var ódýrust þeirra sem á boðstólum voru, en reyndist næm og fljótverk. Sýni er blautaskað ( $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ), og bætt í saltsýru til að selen verði allt á seleníðformi. Þá er myndað selenpíónól, sem dregið er út í decalen. Helstu staðreyndir  
Næmimörk: 0,4 ppb  
Afstætt staðalfrávik: 10% við 10 ppb, 3% við 140 ppb.

Eftir dræma byrjun urðu allfjörugar lokaumræður. Hlutverk efnagreina var mikið til umræðu, og voru vandamálin ekki með öllu óþekkt á Keldnaholti. Var t.d. rætt um tilgang sýnatöku og skilgreiningu verkefna, og talið nauðsynlegt, að efnagreinar hefðu hönd í bagga með sýnatöku og túlkun. Einhver hafði t.d. lagt sig mikið fram til að fá fram niðurstöðu á borð við  $0,013 \pm 0,002$  ng/l fyrir málm í vatnssýni, en komst að því síðar, að markmið athugunarinnar hafði verið að kanna, hvort styrkur hans væri meiri eða minni en 1000 ng/l. Allt of mikið var talið um, að menn væru skv. beiðnum látnir framleiða fjölda talna, sem viðtakendur kynnu ekki að nýta. Þjónustustofnanir, sem þiggja borgun, eiga þó erfitt með að skorast undan verkefnum. Komið var inn á hlutverk hinna ýmsu stofnana. Var m.a. lögð áhersla á rannsóknahlutverk háskóla, og talið af og frá, að þeir framleiddu rútinuniðurstöður og fráleitt, að þeir tækju að sér efnagreiningaþjónustu gegn gjaldi. Fínú efnagreinararnir, sem vinna að þróun aðferða, voru minntir á, að margar þær rannsóknastofur, sem þurfa að nota aðferðir þeirra, eru litlar og illa búnar tækjum, og því mikil þörf á einföldum aðferðum, sem ekki krefjast dýrs tækjakosts.

Rætt var um samkvæmni og nákvæmni aðferða og lögð sérstök áhersla á notagildi staðlaðra viðmiðunarefna og mikilvægi þátttöku í alþjóðlegum "interkalibreringum". Þó var minnt á nauðsyn þess, að rannsóknastofur kæmu sér upp sekúnderum" stöðlum til að koma í veg fyrir, að þeir þrímeru eyddust of fljótt.

Ráðstefnunni var síðan slitið og auglýst, að sú næsta færi fram í Noregi árið 1981.



### 2. 3 Tækjasýning

Tækjasýning fór fram samhliða fyrirlesturum. Eftirtaldir aðilar sýndu.

- 1) Associated Research Laboratories (ARL), AB, Stokkhólmi.
- 2) V. Holm Nielsen. Varian.
- 3) Perkin-Elmer.
- 4) Radiometer, Danmark/Svend Schroeder A/S, Dionex.
- 5) Paratron A/S, Princeton Applied Research.
- 6) Pye-Unicam (Philips).

Yfirleitt voru sýnd þau tæki, sem lýst var í fyrirlesturum. Höfundir þessarar skýrslu voru látnir í té margir fallegir auglýsingabæklingar.

Hér verður getið nokkurra tækja, sem forvitnileg þóttu. Allar upplýsingar lágu mjög á lausu hjá sýnendum, nema helzt smáatriði eins og verð. Þó verður getið verðs nokkurra tækja. Þar sem verð var gefið upp í ýmsum gjaldeyri, er það hér sett fram í íslenskum krónum, og margfaldað með 2,5 til að fá nálgun á verði hingað kominna tækja.

Grafítbrennarar frá Perkin-Elmer vöktu mestan áhuga höfundar. Að hætti góðra seljenda hafa Perkin-Elmer menn hætt sölu á eldri og einfaldari gerðum, en eru nú með tvær nýjar gerðir á markaði. Meiri munur virðist á getu þessara tveggja en verðmunur gefur til kynna, og ætti það að réttlæta kaup á dýrara tækinu, ef út í slík kaup væri farið.

Nokkur góð pólárográfísk tæki voru og til sýnis, en öll af mjög fullkomnum gerðum með innbyggðum tölvustýringum. Með tíma og natni gætu rannsóknastofur komið sér upp mun ódýrari búnaði til sams konar mælinga.

ICP (Inductively Coupled Plasma) tæki eru mjög dýr og viðamikil. Hins vegar mun rekstrarkostnaður þeirra tiltölulega lítill, og eru þau heppileg fyrir stofnanir, sem taka að sér rútinugreiningar mjög margra sýna, þannig að tækið sé fullnýtt. Ediger og Wilson (1) hafa tengt ICP einingu við Perkin-Elmer 5000 atómabsorptionspektrometer.

Verði slíkri einingu komið á markað, mætti telja rannsóknastofu mjög vel búna, sem hefði yfir að ráða atómabsorptiontæki með grafitbrennara og ICP einingu sem fylgihluti.

Verð nokkürra tækja:

	Mkr.
ICP tæki frá ARL	70-100
Polarograph, Princeton Applied Research	13
Grafit brennarar, Perkin Elmer, Model 400	7
" " " " Model 500	10
" " " " með segulspjalda- einingu	11.

3 Afmælisfundur Kemisk Forening (KF-100)

3.1 Dagskrá

JUBILÆUMSMØDE TORSDAG den 28. JUNI

- 10.00 Velkomst
- 10.15 E. Rancke-Madsen , Danmarks Lære­højskole :  
Kemisk Forening gennem 100 år
- 11.15 Formiddagskaffe
- 11.30 Lars Skattebøl, Oslo Universitet :  
Dyrenes kemiske sprog
- 12.30 Frokost
- 13.30 Georg Johansson , K T H Stockholm :  
Användning av diffraktionsmetoder för struktur-undersökningar av komplex i lösning

BJERRUM -BRØNSTED SYMPOSIUM

- 14.30 Thor A. Bak , Københavns Universitet :  
Niels Bjerrum and J.N. Brønsted , two danish chemists
- 15.30 Harold L. Friedman and P.J. Rossky , State University of New York at Stony Brook :  
Bjerrums theory of ion-pairing. Thermodynamic and structural aspects compared with accurate results for the same model
- 16.20 Poul Erik Sørensen , Danmarks tekniske Højskole :  
Carbonyl group addition reactions and the Brønsted relation
- 16.40 Gregers Bech Nielsen , Danmarks tekniske Højskole :  
Electrochemistry of the dissolution reaction of metals
- 17.00 R.P. Bell , Leeds :  
Development of ideas about proton transfer.

JUBILÆUMSMØDE FREDAG den 29 JUNI

- 09.15 Børge Bak , Københavns Universitet :  
Pyrolytisk producerede nye små molekyler
- 10.15 Daniel Jagner , Chalmers tekniska Högskola :  
Datamaters betydning for udviklingen af den  
analytiske kemi.
- 11.15 Formiddagskaffe
- 11.30 Aage Fredenslund , Danmarks tekniske Højskole :  
Faselige vægte - Nutid og fremtid
- 12.30 Frokost
- 13.30 Kai Siegbahn , Uppsala Universitet :  
New developments in electron spectroscopy

BJERRUM - BRØNSTED SYMPOSIUM

- 14.30 Jørgen Koefoed , Danmarks tekniske Højskole :  
Liquid mixtures - theory of liquids and the principle  
og congruence
- 15.15 J. Barthel , Universität Regensburg :  
Chemical kinetics in electrolyte solutions  
with associating electrolytes
- 16.00 Jens Ulstrup , Danmarks tekniske Højskole :  
Proton transfer reactions
- 16.45 Jean-Claude Justice , Université Pierre et Marie  
Curie, Paris:  
  
The foundation of the Bjerrum association concepts.  
Its extension to transport phenomena in electrolyte  
solutions
- 17.30 Thor A. Bak , Københavns Universitet :  
Concluding remarks

### 3.2 Dagbók frá fundum afmælisráðstefnunnar

1979-06-28

Thor A þak bauð gesti velkomna, og að því loknu rakti E. Rancke-Madsen sögu félagsins.

Lars Skatkebøl flutti síðan einkar fróðlegt erindi um kemískt tákn-mál dýra. Lýsti hann nokkuð hvernig mismunandi lyktarefni eru gefin út frá hinum ýmsu líkamshlutum, og hvernig sum lyktarefni örva aðra hegðun en önnur (hræðslu, kynhrif o.s.frv.).

Lyktarefnum, sem áhrif hafa á hegðun dýra, er skipt í þrjá flokka.

- 1) Feromoner: Valda hegðunarbreytingum á einstaklingum sömu tegundar.
- 2) Allomoner: Valda hegðunarbreytingum hjá einstaklingum annarrar tegundar til gagns fyrir sendanda.
- 3) Kairomoner: Valda hegðunarbreytingum hjá einstaklingum annarrar tegundar, til gagns fyrir viðtakanda.

Þá greindi Skatkebøl frá leiðum til að skilja slík efni úr líkðmum dýra. Miklar framfarir hafa orðið, síðan 12 mg af kynferomon fengust úr 500.000 silkifiðrildisjómfrúm. Yfirleitt er um flókin lífræn mólíkúl að ræða, gjarnan aldehyð og alkóhol, oft cis-transvirk. Virka þau yfir langar vegalengdir, og þarf fá mólíkúl til, t.d. getur virkni u.þ.b. 200 mólíkúla náð margra kólómetra leið.

Algengasta aðferð við greiningu slíkra efna er gaskrómatógrafía/massaspektrómetría, en vökva-vökvakrómatógrafía er líka mikið notuð. Ýmsar aðferðir eru í gangi til könnunar á því, hvort efni valdi dýrum hrifum, en Skatkebøl kvað sér hafa gefizt mjög vel að líma skordýr á spjald, og tengja jarðskjálftamæla við. Beri sending boða árangur kemur greinilegur hristingur fram. Mörg dýr nota lyktunarefni til að rekja slóðir, og nægir t.d. termítum 0,01 pg/10 m til slíks. Vald býdrottingar er háð lyktarefnum. Vitneskja um þessi efni hefur öðlazzt hagnýtt gildi í sambandi við stjórnun á skordýraplágum.

Georg Johansson skýrði frá notkun diffraktionsaðferða til könnunar á byggingu kompleksa í lausn. Fjallaði hann um nokkrar tegundir kompleksa, svo sem Au-Hal, Hg-Br, HgClO<sub>4</sub>, um vötnun lantaníða í vatnslausn og hýdrólýsu fjölkjarna kompleksa, t.d. fjölmólybdata.

Síðari hluta dagsins fór fram fyrri hluti Brønsted-Bjerrum Symposium, en svo skemmtilega vill til, að þessir tveir frægustu efnafræðingar Dana voru fæddir á sama ári, og það einmitt á stofnári Kemisk Forening.

Thor A. Bak flutti inngangserindi, þar sem hann sagði frá þessum tveimur mönnum. Á eftir töluðu nokkrir vísindamenn, sem stundað hafa rannsóknir á sviðum þeirra Brønsted og Bjerrum, en erindi þeirra voru mjög sérhæfð.

1979-06-29

Fyrst flutti Børge Bak erindi um ný, lítil mólíkúl, sem mynduð eru með pýrólýsu. Örbylgjuspektrómetrar eru notaðir til að fylgjast með myndun þeirra. Taldi hann pýrólýsu hafa marga kosti fram yfir hefðbundnar aðferðir við myndun myndefna, og eru þessir helztir.

- 1) Engin flókin, tímafrek syntesuvinna.
- 2) Fljótlegt er að þekkja myndefni.
- 3) Sparnaður í eyðslu efnasambanda.

Helst voru það ýmis konar hringefni (cyclic compounds), sem hann myndaði, eða að hringir voru rofnir.

Næst talaði Daniel Jagner sá, er í Vejle hafði frætt fundarmenn um spesiun í sjó. Hér ræddi hann um þýðingu tölva fyrir efnagreiningafræði. Lýsti hann þróun tölvunotkunar á þessu sviði með hliðsjón af umfjöllun tímaritsins Analytical Chemistry frá 1965-1979. Í upphafi þess tímabils var fjallað um tölvuprógrömm til aðstoðar við reikninga á niðurstöðum, umbreytingu eininga við stillingar (kaliberingar) o.p.h., en nú orðið eru flest efnagreiningatæki á markaðnum að meira og minna leyti tölvustýrð.

Aage Fredenslund talaði um fasajafnvægi. Fjallaði hann einkum um aðskilnaðarferli, t.d. ásog, útdrátt, en vitneskja um slík jafnvægi er notadrjúg við framkvæmd þessara ferla. Hafði hann sjónarmið

efnaverkerfræðinga að leiðarljósi. Fyrsta skref er að gera líkan af ferlinu, og til þess þarf að reikna jafnvægissamsetningu, og þarf því að setja upp stærðfræðilega grind. Sýndi hann helztu forsendur slíkrar grindar ásamt dæmum um hagnýtingu. Að lokum ræddi hann framtíðarhorfur. Kvað hann mikil verkefni óleyst varðandi ástandsjöfnur (equations of state) grundvallaðar á hlut hópa (group contributions), leysni gastegunda, raflausnalíkön o.fl. Bað hann um hjálp fræðimanna (teoretikera) á þessu sviði.

Kai Siegbahn talaði um elektrónuspektróskópiu. Taldi hann gildis- elektrónufræði til efnafræði en kjarnaelektrónufræði til eðlisfræði. Lýsti hann tilraunum til að finna bindiorku kvikasilfursmólikúla, og einnig athugunum á eðalgösum. Um leið sýndi hann myndir af fullkomnum tækjum sínum.

Síðari hluta dags fór svo fram síðari hluti Brønsted-Bjerrum Symposium, og reyndust erindi þar engu minna sérhæfð en fyrri daginn.

HEIMILDIR

1. R.D. Ediger and D.L. Wilson. *At. Aborpt. Newsl.* 18 (1979) 41.
2. D. Jagner. *Anal. Chem.* 50 (1978) 1924
3. D. Jagner and K. Åren. *Anal. Chim. Acta.* (1978) 375.
4. *News Bull. Radiometer A/S, Copenhagen, Denmark.*
5. S. Wold and M. Sjöström. In I. Kowalski (Editor), *Chemometrics: Theory and application. Amer. Chem. Soc. Symposium Series, No. 52* (1977) 243.
6. R.F.C. Mantoura. *Humic compounds in natural waters and their complexation with metals. Ph.D. Thesis. University of Liverpool* (1976).
7. Ferguson, J.F. and Gavis, J. *Water Res.* 6 (1972) 1259.
8. Kremling, K., and H. Petersen. *Anal. Chim. Acta* 70 (1974) 35.



VIÐAUKI

Matrix Interference and Reagent Contamination in the Atomic Absorption Spectrometry Determination of Trace Metals in Environmental Matrices.

Erindi flutt á sjöunda norræna snefilefnaráðstefnunni, Vejle, 1979-06-26.



CONTENTS

ABSTRACT

- 1 INTRODUCTION
- 2 MATRIX INTERFERENCES
- 3 REAGENT CONTAMINATION

TABLES

- I correction of Matrix Interference
- II Absorption Responses of Cadmium Lamp at 228.8 nm to Unextracted and Extracted Solutions, Expressed in Terms of Cadmium Concentrations
- III Absorption Responses of Cadmium and Hydrogen Lamps at the 228.8 nm Wavelength, Expressed in Terms of Cadmium Concentrations
- IV Extent of Cadmium Contamination by Each Reagent in Sediment Method
- V Cadmium Leached from Apparatus and Laboratory by Hydrochloric Acid (2N)
- VI Trace Metal Contents of Some Filters (90 mm diam., 0.45 $\mu$  pore size)
- VII Cadmium and Zinc in Fractionation Reagents

FIGURES

- 1 Flow Diagram Depicting Steps in Analytical Method and Reagents Involved in Each Step
- 2 Fractionation Scheme for Sediments and Suspended Matter



ABSTRACT

Data are presented on atomic absorption responses to solutions containing several metals, with or without cadmium, at the cadmium resonance wavelength. These show that the magnitude of the matrix interference due to scattering effects is large, too large for background correction with a hydrogen lamp, or the use of matched standards and blanks, to be permissible as means of eliminating this interference. Preliminary separation of major constituents is necessary. A brief outline of an analytical procedure for the determination of cadmium and some other metals in environmental matrices, based on dithizone extraction and atomic absorption spectrometry, is given along with an outline of a procedure for the fractionation of sediment and suspended matter trace metals into absorbed, precipitated, organic and detrital fractions. The trace metal contents of some of the reagents used or considered for these procedures are presented. These show that even reagents listed as analytical or better have to be checked for trace metal contents batch for batch, and that elaborate purification may be needed before these reagents can be used in procedures leading to trace metal determinations.

## 1 Introduction

I shall be dealing with the ancient technique of flame atomic absorption spectrometry (a.a.s.) which has come to be considered a simple technique, whose operation can be left to relatively untrained personnel. Scientists working in other disciplines than chemistry have found it a very useful tool for the production of routine data. Recent literature on interferences in a.a.s. is almost exclusively concerned with the flameless variety which is natural since it is a more recently developed technique. But, somehow, the impression is given that all problems regarding flame a.a.s. have been solved; you can turn your knobs and get your answers. A very distinguished worker in the field of a.a.s. has said: "The difference between using a flame atomizer and a carbon atomizer is the same difference as watching tennis and playing tennis" (1).

The material which is used for illustration in this talk is from work on the analysis of several trace metals in sediments (suspended matter), biological tissues and sea water (2-4). For the sake of simplicity most of the data illustrated are on cadmium. A technique for the fractionation of sediments will also be referred to.

## 2 Matrix Interferences

Background absorption is a well documented problem in flameless a.a.s. (e.g. 1, 5) and has certainly been recorded for flame a.a.s. (6), although it is usually not considered a serious problem in this case.

A number of cadmium determinations in environmental matrices have been reported during the last decade. Inspection of the analytical procedures (where described) reveals that in a number of cases acid extracts or digests have been determined directly by flame a.a.s. Some workers who are aware of the possibility of matrix interference, use "background correction" or "matched standards and blanks" (i.e. standards and blanks of approximately the same general composition as the samples). Matrix interferences and ways to combat them are shown in Table I.

Cadmium was removed from solutions of each of the major metals, present in rocks and sediments, by anion-exchange, and the atomic absorption at the cadmium resonance wavelength 228.8 nm, and positive responses recorded for all. An "artificial sediment solution", containing the same ions in concentrations which might be expected in a 1g/100 ml sediment solution, was similarly treated, and the atomic absorption at 228.8 nm recorded before and after extraction with dithizone. A manganese nodule hydrochloric acid extract, and two acid digests of USGS rock reference samples were also determined before and after extraction with dithizone (the manganese nodule extract separately by spectrophotometry (7)). The results are shown in Table II, and suggest, that the magnitude of the differences is large, or 10-240x larger responses to unextracted than extracted solutions (reported as apparent cadmium concentrations). Thus the precision of a background correction may need be better than  $\pm 0.1\%$  if meaningful results are to be obtained. A hydrogen continuum lamp was tested, but it proved difficult to obtain better precision than  $\pm 20\%$ , which is totally inadequate. The same large magnitude is inherent in the use of "matched blanks and standards". It also appears that they have to be well matched, since the "artificial sediment solution" and the rock acid digests give widely differing responses.

The nature of the interference ("scattering of the incident radiation") was confirmed by comparing the responses of cadmium and hydrogen continuum lamps to the acid rock solutions, and extracted sediment solutions, containing large concentrations of calcium. The results are in Table III, and suggest that the right magnitude may be obtained by this kind of background correction, although the precision leaves a lot to be desired. It is thus concluded that cadmium must be separated from a rock or sediment digest or extract before it is determined by the simple flame a.a.s. technique.

### 3 Reagent Contamination

In papers dealing with trace metal determinations, statements to such effect as, "Analytical reagents were used, so there should be no danger of reagent contamination", may sometimes be read. The

analytical technique developed for the determination of cadmium and some other trace metals is schematically outlined in Fig. 1. Maximum concentrations found in each reagent employed in the procedure, are listed in the first column of Table IV, and also their sum, showing a potential reagent blank. As shown, the real blank proved even larger, showing that the laboratory environment and apparatus may have to be checked carefully (Table V). Improvements could be made up to a point, and if purification of reagents is difficult, batch checks can be used to advantage. The improved blank may seem large compared with the concentrations in those solutions (see the bottom line of Table IV) containing least cadmium, but frequent running of blanks, ensuring consistency, produced satisfactory replication of such samples.

Sea water and suspended matter are usually separated by filtration. The trace metal contents of two types of filters were determined. The results are shown in Table VI. GFC filters were rejected because of their high zinc contents. The membrane filters could be improved by leaching with 2N hydrochloric acid, at least it was thought certain that no more metals would be added to the filtrate. On the other hand, trace metal contents of these filters were considered so high and variable, that procedures for the determination of trace metals in suspended matter, including filter destruction, were ruled out. It was, however, established that all trace metals in the residue were efficiently leached from the filters by 2N hydrochloric acid after filtration (i.e. residue and filter leachate were combined) (see Table VI), and thus trace metals in suspended matter could be determined.

A technique for the fractionation of sediments into absorbed, precipitated, organic and crystalline fractions is schematically outlined in Fig. 2.

In Table VII there are listed several reagents which were considered for this procedure. The ease of purification is an important factor in the choice of reagents, but, as stressed above, batch checks are very important. The fact that the metals are not all completely removed from solution by the Chelex-100 resin, raises questions about its efficiency.



References

1. J.W. Robinson. Carbon Atomizer in AAS and Laser Intracavity Absorption for Organics. Int. Lab. January/February 1979. pp. 55-67 (Citation from Herb Kahn).
2. H. Ármannsson. The Use of Dithizone Extraction and Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Cadmium, Zinc, Copper, Nickel and Cobalt in Rocks and Sediments. Anal. Chim. Acta 88 (1977) 89-95.
3. H. Ármannsson. The Use of Dithizone Extraction and Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Cadmium, Zinc, Lead, Copper, Nickel, Cobalt and Silver in Sea Water and Biological Tissues. Anal. Chim. Acta, 110 (1979) 21-28.
4. H. Ármannsson and P.J. Ovenden. The Use of Dithizone Extraction and Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Silver and Bismuth in Rocks and Sediments, Including a Description of the Application of a Demountable Hollow Cathode Lamp to the Atomic Absorption Spectrometry Determination of Bismuth and Indium. Unpublished manuscript.
5. R.D. Beaty and M.A. Cooksey. Influence of Furnace Conditions on Matrix Effects in Graphite Furnace Atomic Absorption. At Abs. Newsl. 17 (1978) 53-58.
6. W.T. Elwell and J.A.F. Gidley. Atomic Absorption Spectrophotometry, 2<sup>nd</sup> Edition. Pergamon Press, Oxford, 1966, p. 48.
7. T.E. Hull. A Preliminary Study of the Mineralogy and Structure of Some Freshwater Manganese Nodules from Lake Ullerisjuda, Sweden, and a Comparison of Some Aspects of their Composition with Nodules from Other Environments. M.Sc. Diss., Univ. Southampton 1970 (unpubl.).



TABLE I. Correction of Matrix Interference.

Type of Correction	Means of Correction
Background correction	<ol style="list-style-type: none"><li>1) Double Wavelength</li><li>2) Hydrogen lamp</li><li>3) Deuterium lamp</li><li>4) Use of Zeeman effect</li></ol>
Matched blanks and standards	Preparation of blanks and standards of approximately the same overall composition as the samples.
Separation	<ol style="list-style-type: none"><li>1) Chromatography, ion-exchange</li><li>2) Solvent Extraction</li></ol>

TABLE II. Absorption Responses of Cadmium Lamp at 228.8 nm to Unextracted and Extracted Solutions, Expressed in Terms of Cadmium Concentrations.

Solution	Concentration	Apparent Cd concentration found by direct determination	Cd concentration found after dithi-zone extraction
Na <sup>+</sup> K <sup>+</sup> Ca <sup>2+</sup> Ti <sup>2+</sup> Mg <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup> Al <sup>3+</sup>	150 mg/l 250 mg/l 70 mg/l 50 mg/l 200 mg/l 600 mg/l 1000 mg/l	0.02 µg/ml	<0.001 µg/ml
Mn- nodule HCl extract	0.5 g/50 ml	40 µg/g	4 µg/g
USGS standard reference rock PCC-1	1 g/100 ml	9.6 µg/g	0.04 µg/g
- " - DTS-1 HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> digests	1 g/100 ml	10.6 µg/g	0.06 µg/g

TABLE III. Absorption Responses of Cadmium and Hydrogen Lamps at the 228.8 nm Wavelength, Expressed in Terms of Cadmium Concentrations.

Sample	Solution	Cd lamp response μg/g	H <sub>2</sub> lamp response μg/g	Δ μg/g	Cd concentration found by extraction μg/g
USGS Rock Reference Sample PCC-1	HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HClO <sub>4</sub> digest in water	9.0 ± 0.1	9.6 ± 2.0	-0.6 ± 2.1	0.04
USGS Rock Reference Sample DTS-1	- " -	9.4 ± 0.1	10.6 ± 2.0	-1.2 ± 2.1	0.06
Sediment Sample - 1	<sup>1)</sup> A, with Calcium added	0.56 ± 0.02	0.48 ± 0.10	0.08 ± 0.12	0.20 ± 0.02
Sediment Sample - 2	<sup>1)</sup> B, with Calcium added	0.28 ± 0.02	0.39 ± 0.10	-0.11 ± 0.12	0.00 ± 0.02

1) See Fig. 1.

TABLE IV. Extent of Cadmium Contamination by Each Reagent in Sediment Method.

Reagent	Possible Cadmium Concentration in Final Solution ng/ml	Method of Improvement	Cadmium Concentration after Improvement ng/ml
Hydrofluoric and 42-48%	120	Batch Check	<2
Perchloric acid 50-70%	9	Batch Check	0.3
Sulphuric acid 98%	8	Use of "Lead - free" grade, batch check	4
Ammonia. Specific gravity 0.880	20	Use of "Aristar" grade with batch check; or isopiestic distillation.	<0.5
Chloroform	20	Redistillation	<0.5
Dithizone	30	Recrystallization	0.2
Hydrochloric acid 37%	0.5	Redistillation	<0.5
Reagent blank, as sum of individual reagent concentrations	208		<8
Actual blank	>250 <sup>1)</sup>	Use indicator papers for pH determinations; PTFE taps on separating funnels. Avoid asbestos in environment and rubber in apparatus.	5-10
Most common concentrations in sample solutions of unpolluted sediments			10-100

1) See Table V.

TABLE V. Cadmium Leached from Apparatus and Laboratory by Hydrochloric Acid (2N)

Material leached	Cd	Zn	Pb	Cu
Non-coated magnetic stirrer.	1.75µg			
Glass electrode for pH determination	0.45µg			
Asbestos dust, collected from fume cupboard	50-80µg/g	500-900µg/g	250µg/g	100µg/g
Greased separating funnel tap	0.20µg			
Rubber glove	12.5µg			

TABLE VI. Trace Metal Contents of Some Filters (90 mm diameter, 0.45 $\mu$  pore size).

Filter Type	Cd $\mu$ g	Zn $\mu$ g	Pb $\mu$ g	Cu $\mu$ g	Ni $\mu$ g	Co $\mu$ g
Glass Fiber Filter (GFC)	0.18	>300	0.63	1.1	0.73	0.06
Membrane (Millipore) Untreated	0.12	6.3	1.05	2.5	2.3	0.06
Membrane (Millipore) Acid leached (1)	0.23	0.74	0.00	0.05	0.18	0.00
Membrane (Millipore) Acid leached (2)	1.6	4.3	0.50	0.04	0.73	0.13
Membrane (Millipore) Acid leached, used for filtration. Residue washed off with acid.	0.62	0.94	Not determined	0.00	0.89	0.00



TABLE VII. Cadmium and Zinc in Fractionation Reagents.

Solution	Concentration	Volume ml	Batch No.	Treatment	Cd μg	Zn μg
MgCl <sub>2</sub>	1N	50	1	None	0.27	1.7
				Chelex-100 ion-exchange	0.04	0.0
Na <sub>2</sub> P <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.1N	50	1	None	0.12	2.4
				Chelex-100 ion-exchange	0.08	1.3
			2	None	0.003	1.5
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0.5N	50	1	None	0.09	>20
				Chelex-100 <sup>1)</sup> ion-exchange	0.08	0.46
CH <sub>3</sub> COOH	96%w/w	25	1	None	0.40	1.2
				Recrystal- lization	0.01	0.81
HO.NH <sub>3</sub> Cl	25%w/v	50	1	None	0.41	1.2
				Recrystal- lization	0.03	1.3

1) Solution turned yellow on passage through the resin.



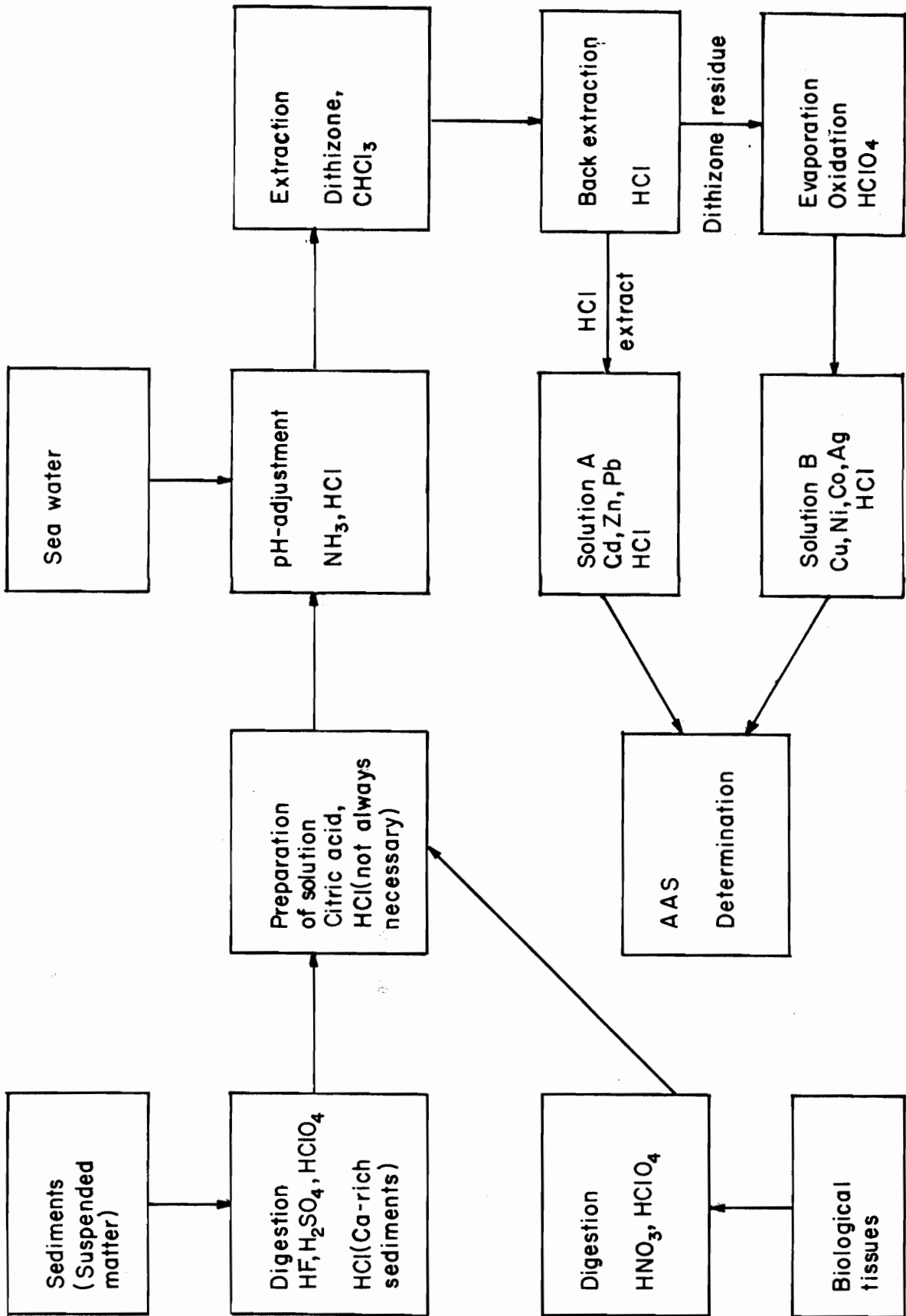
Flow Diagram, Depicting Steps in Analytical Method and Reagents Involved in Each Step.

79.04.30.

HÁ/H

J-Ým

F-18413





Fractionation Scheme for Sediments and Suspended matter.

