

NGU-rapport 89.141

Innkjøring av
høgtrykksionekromatograf

Rapport nr. 89.141	ISSN 0800-3416	Åpen/Kontrollig tilk	
Tittel: <p style="text-align: center;">Innkjøring av høgtrykksionekromatograf</p>			
Forfatter: <p style="text-align: center;">Birger Th. Andreassen</p>		Oppdragsgiver:	
Fylke:		Kommune:	
Kartbladnavn (M. 1:250 000)		Kartbladnr. og -navn (M. 1:50 000)	
Forekomstens navn og koordinater:		Sidetall: 94 Pris: Kr. 115,- Kartbilag:	
Feltarbeid utført:	Rapportdato: <p style="text-align: center;">06.12.1989</p>	Prosjektnr.: <p style="text-align: center;">41.2086.21</p>	Seksjonssjef: <i>Gjert Fager</i>
Sammenheng: <p>Høgtrykksionekromatograf modell 2010i fra DIONEX er tatt i bruk for bestemmelse av F', Cl', NO2', PO4''', Br', NO3' og SO4'' i vann. Instrumentet, som ble innkjøpt i 1983, er etter hvert bygget ut og automatisert med prøveveksler og integrator m/printer-plotter. Det er etablert forbindelse mellom integrator og en PC. Rådata overføres automatisk fra integrator til PC, og det er utviklet et program, PCION, for bearbeiding av dataene fram til analyserapport. Det er kjørt et stort antall analyser, og ionekromatografen fungerer godt.</p>			
Emneord		Ionekromatografi	
Anioner		Vann	edb

INNHold

INNLEDENING	s. 4
FORBEREDELSE TIL OG ETABLERING AV PROSJEKTET	s. 5
INNKJØRINGSARBEIDET	s. 6
LITTERATUR	s. 8
ANIONER I VANN I PERIODEN 1983 -1988. STOLPEDIAGRAM.	s. 9
VEDLEGG 1 (KOLLOKVIUM 5.10.82)	(s. 10 - 42)
VEDLEGG 2 (KOLLOKVIUM 1.11.83)	(s. 43 - 60)
VEDLEGG 3 (Lindlands statusrapport av 19.06.87 m/oppdaterte vedlegg pr. 25.08.87.).....	(s. 61 - 94)

INNLEDNING

Kromatografiske metoder har lang tradisjon ved NGU. Det ble opprinnelig arbeidet innen den delen av fagområdet som vi kan kalle klassisk ionebytte-kromatografi. Vi var spesielt aktive på området i slutten av 60-årene og først i 70-årene ved dengang våtkjemisk seksjon, Kjemisk avdeling. Jfr. kollokvium av 5.10.82 (VEDLEGG 1) der noen av disse "ionekromatografiske" arbeidere ble nevnt og vist på transparentene 17 og 18.

Teknikken gikk bl. a. inn i en titrimetrisk metode for sulfat, en spektrofotometrisk metode for Se, og den ble nyttet i forbindelse med bestemmelse av skjeldne jordarter, Re og Th. Metodikken ble studert inngående såvel i litteraturen som eksperimentelt. Publikasjoner av F. W. E. Strelow et al., C. W. Walter, J. Korkisch m. fl. sto sentralt i dette arbeidet. Det ble gjort en rekke elegante og interessante separasjoner, og det ble anskaffet endel utstyr med tanke på litt mer avanserte opplegg. Ulemper ved ionebytte-kromatografien er imidlertid at den vanligvis er relativt omstendelig og tidkrevende, vesentlig fordi det ofte er nødvendig med store elueringsvolum og at hvert ion krevder sin egen analysemetode. Disse og andre forhold, førte etter hvert til full stagnasjon i vår innsats på området.

Arbeidet ble tatt opp igjen i 1982, og da i den versjon som kalles ionekromatografi. Grunnen til fornyet interesse var bl. a. det forhold at H. Small, T.S. Stevens og W. C. Bauman med et arbeide publisert i 1975 1) hadde bragt noe fundamentalt nytt inn i bildet, og at O. M. Sæther ved Geokj. seksjon hadde begynt å peke på behovet for bestemmelse av anioner i vann, og at kanskje ionekromatografi ved hjelp av kommersielt utstyr var aktuelt framfor andre metoder som t. eks. de basert på bruk av ioneselektive elektroder. Med bakgrunn i det kjennskap jeg fra tidligere hadde til kromatografi og ionebytte-kromatografi, samt også bruk av ioneselektive elektroder, var det lett å vurdere de nyere forskningsresultater som forøvrig tildels allerede var prøvet ved t. eks. NILU og omtalt av Helge Stray 2). Verdien av høy-effektive raske separasjonskolonner kombinert med bakgrunnsdempning og generell deteksjon av ioner ved t. eks. måling av ledningsevne, var innlysende. Likeså det positive i at velutviklede kommersielle høgtrykksionekromatografer etter hvert kom på markedet. Ionekromatografiens muligheter ved NGU ville være svært gode og overmåte mange. Sæthers ønsker passet som hånd i hanske med mine analytisk-faglige interesser og synspunkter, og det var naturligvis bare gå inn for saken.

De første vannundersøkelser Sæther hadde i tanke gjalt nedbørsprøver som NILU samlet, målte og tildels analyserte i 1983. Det påtenkte nedbørsprosjekt skulle primært gå på fluorid, dets konsentrasjon og kilde. Jeg sluttet meg til idèen, idet prosjektet ville medføre analyser som var hensiktsmessige for et innledende arbeid med ionekromatografi, både fordi prøve-materialet ville være bort imot det enklest tenkelige, og fordi prøvene ville være analysert på endel anioner også ved NILU, slik at resultater ville kunne sammenliknes.

FORBEREDNING TIL OG ETABLERING AV PROSJEKTET.

Blant instrument-produsentene sto DIONEX i en særstilling med sine dempningskolonne-baserte opplegg og med kjemisk inerte materialer mot væskebanen i hele dens lengde. DIONEX-forhandleren i Norge, INSTRUMENT-TEKNIKK SKANDINAVIA A/S ble kontaktet og informasjoner innhentet fra juni 1982 og utover.

5. okt. 1982 holdt jeg et kollokvium ved NGU med tittelen: IONEKROMATOGRAFI. EN GAMMEL SEPARASJONSTEKNIKK. NÅ I FORNYET OG RASK UTVIKLING MOT SITT MAKSIMALE SOM "ANALYSEVERKTØY". NOE FOR NGU? Jeg nyttet håndskrevet manuskript, men har renskrevet manuskriptet på PC i år. Utskrift følger vedlagt sammen med kopier av de nyttede transparenter i vedlegg 1.

INSTRUMENT-TEKNIKK SKANDINAVIA A/S stilte velvillig opp en DIONEX ione-kromatograf modell 2010i ved NGU for demonstrasjon og utlån til oss for prøvekjøring. Instrumentet ble satt opp den 27. okt.1982.

Instrumenteringen omfattet et oppsett i enkleste form, dvs. et én-kanalopplegg med pumpemodul, en injeksjons/kolonnemodul med ledningsevnedetektor, separasjonskolonne HPIC-AS2 (i stedet for den ønskede HPIC-AS4 som firmaet ikke hadde inne på det aktuelle tidspunkt), en dempningskolonne, og en Vitatron skriver modell 2001. Dempnings-kolonnen var en ordinær kolonne, som daglig måtte regenereres. Med unntak av noen dager i midten av november, da instrumentet måtte forflyttes til en utstilling på Røros, fikk vi beholde utstyret for prøvekjøring helt til vi kjøpte det den 8. februar 1983. Utstillingen på Røros ble holdt i tilknytning til det 9. arbeidsseminar i atomabsorpsjon, der Jan Hes fra DIONEX holdt foredrag og var tilstede på utstillingen. Han foresto demonstrasjoner og svarte på spørsmål om instrumentet, dets bruk og muligheter. Jeg hørte hans foredrag og besøkte utstillingen. Det ione-kromatografiske innslag i atomabsorpsjons-seminaret var arrangert av INSTRUMENT-TEKNIKK SKANDINAVIA A/S.

De helt innledende prøvekjøringer ble utført med ovennevnte utstyr på standardløsninger og endel utvalgte prøver. Av aktuelle analyseoppgaver ble et par saltløsninger analysert for NTH i des. 82. I løpet av februar 83 fikk en montert en inngang nr. 2 på skriveren, AFS - packed Anion Fiber Suppressor, og forkolonne til HPIC-AS2.

Prosjektet "Innkjøring av høgtrykksione-kromatograf" ble formelt etablert i Prosjektrådet, Kjemisk avdeling i møte den 17. mars 1983, meddelt i referat fra møtet datert 5.4.83.

INNKJØRINGSARBEIDET.

Innkjøringsarbeidet kom først skikkelig i gang etter innmontering av separasjons-kolonnen HPIC-AS4 med forkolonne HPIC-AG4 den 16.05.83. Endel svakheter ved instrumentet var allerede avdekket. Det gjalt bl.a. ventil-muffene som ofte knakk. Grunnen var materialfeil. Videre sviktet pumpemodulen med det symptom at READY-signalet ikke slo inn, og en magnet-ventil streiket. Med unntak av pumpemodulen, som ikke ble bragt i endelig orden før i juni 1984 etter diverse besvær og sjekker, ble de førstnevnte svake enheter byttet ut i rask rekkefølge. Etter at disse instrumentelle svakheter, som vel nærmest kan kalles "barnesykdommer", ble ryddet av veien, fungerte utstyret tilfredsstillende, og det har siden vist seg å være meget driftssikkert.

Innkjøringen ble fra første stund knyttet til de aktuelle analyseoppgaver, dvs. til de innkomne løpende analyseoppdrag. Som standarder ble fortrinnsvis nyttet multi-standarder. I den første tiden ble loopen fylt manuelt med sprøyte, sjalting av injeksjonsventilen foregikk manuelt og det var manuell avlesing av topphøyden for det enkelte ion i kromatogrammet. Avleste topphøyder gikk inn i manuelle beregninger av såvel responsfaktorer/standard-linjer ved kjøring av standardløsninger, som ionkonsentrasjoner ved kjøring av prøver eller kontrollprøver. Litt om arbeidet fra denne første tiden ble presentert i et kollokvium nummer to som jeg holdt ved NGU den 1.11.83, og som hadde tittelen: IONEKROMATOGRAFI. BESTEMMELSE AV ANIONER I VANN. SITUASJONEN I DAG OG LITT OM VÅRE FRAMTIDSUTSIKTER. Også det håndskrevne manuskript som ble benyttet ved dette kollokvium er blitt renskrevet på PC i år. Utskrift og transparent-kopier finnes i Vedlegg 2.

Når det gjelder det innledende ionekromatografiske arbeid med sikte på bestemmelse av anioner i nedbørsvann, så ble arbeidet gjennomført som planlagt. Analysearbeidet gikk inn under oppdragene 73/83 og 86/83 og var fullført 25. februar 1985. Arbeidet gikk inn i prosjektnr. 42.2528.00, "Fluor i nedbør i Sør-Norge, konsentrasjon og kilde". NGU-rapport nr. 89.106 av 01.07.1989 ved O.M. Sæther og undertegnede 3).

73/83 var det første oppdrag ved NGU som ble registrert med tanke på ionekromatografisk analyse. Noen prøver fra tidligere oppdrag var bare gått inn blant prøver til orienterende analyse. Dog hadde en som ovenfor nevnt, analysert et par saltoppløsninger fra NTH. (Jfr. Kollokvium av 1.11.83) Oppdragene lot imidlertid ikke vente på seg. Behovet var tilstede og oppdragene kom etter hvert i en stadig tettere strøm. Utviklingen i perioden 1983 - 1988 er vist i stolpediagram på side 9, der også antall analyserte prøver og antall bestemmelser er vist for perioden.

Alle analyser er gjort etter det opplegg som til enhver tid var utviklet innenfor innkjørings-prosjektet og utført under mitt ansvar. I et par tilfeller trådte oppdragsgiver til og utførte en

del av det praktiske rutinearbeid. I ett av tilfellene var den praktiske innsats ledd i utdanning. Siden 1986 er laborant Egil Kvam etter hvert trukket inn i arbeidet. For flere av oppdragenes vedkommende har oppdragsgiver nyttet analyseresultatene i rapporter og/eller publikasjoner uten at ansvarlig analytiker er medforfatter eller nevnt. Analysearbeidene er imidlertid gjort, og har i mange tilfeller vært ganske omfattende. Hvaenten resultatene går inn i NGU-rapporter/publikasjoner eller ikke, så finnes det en analyserapport som dokumenterer analysearbeid utført på vedkommende oppdrag. Analyserapporten er arkivert ved Geokjemisk avdelings avdelingskontor, og for de siste årene normalt også som fil på NGU's data-anlegg, og på PC-diskett. Oppstilling/utlisting av utførte analyseoppdrag kan gjøres, men utelates her. Det vises bare helt generelt til oppdragsmengden som er presentert ved stolpediagrammene på side 9.

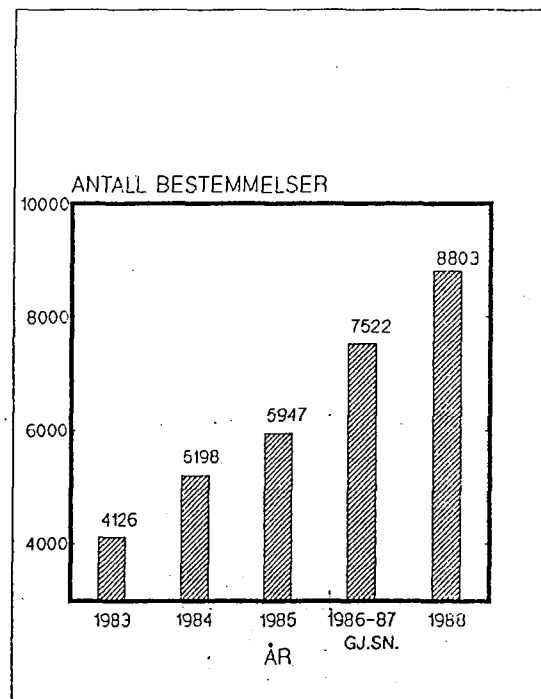
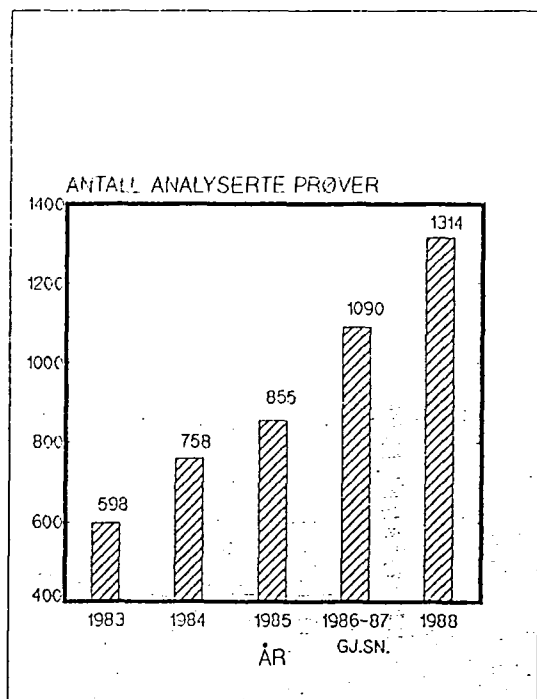
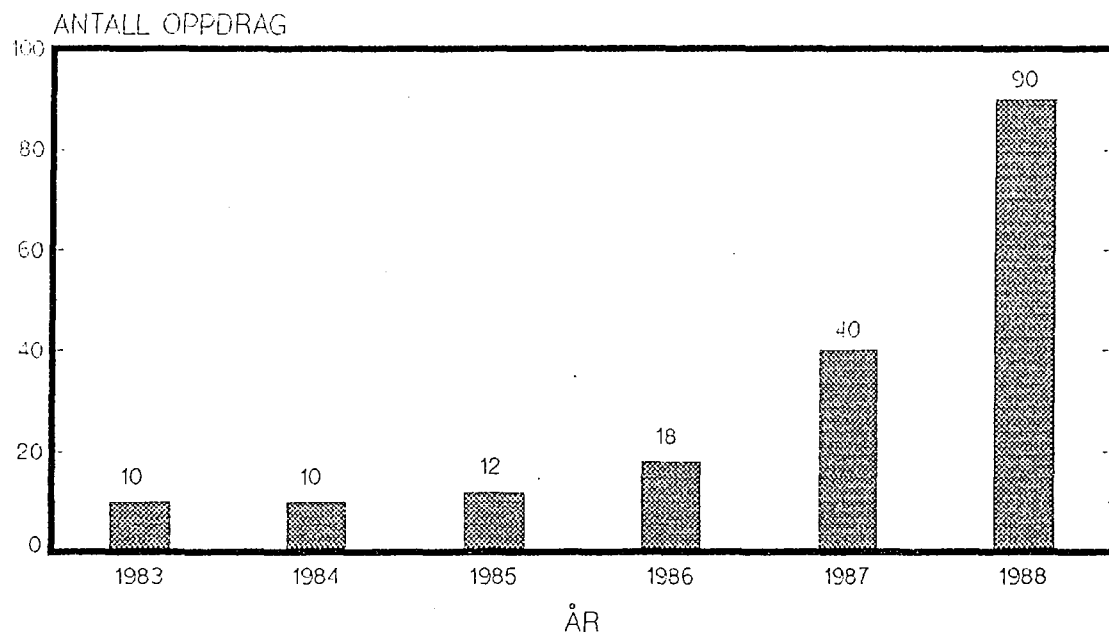
Endel undersøkelser og utviklingsarbeider er gjort. Det var opprinnelig tanken å skulle gi en fyldig, godt bearbeidet, samlet og ajourført presentasjon når det gjelder disse sider av arbeidet. Sidene har imidlertid etter hvert kommet til å spenne ganske vidt, og de er videre kanskje mer blitt å betrakte som ledd i en kontinuerlig prosess rundt bruken av ionekromatografi enn som innkjørings-arbeider. Det som kommer inn under innkjøringsprosjektet avgrenses derfor her til det som er tatt med i denne rapport m/vedlegg samt rapportene 3) og 4) og publikasjonen 5). Hva mer som kanskje bør rapporteres, får løsrives fra innkjøringsprosjektet og eventuelt bearbeides til rapport/rapporter i annen sammenheng.

Dekningen av de ulike områder er mer eller mindre fullstendig, og bearbeidelsesgraden varierer. Noe spredt i rapportmaterialet finnes bl. a. endel opplysninger om selve ionekromatografien, kjøreprosedyre og statistikk. En viktig del av utviklingsarbeidet har vært utbyggingen av instrumentet med automatisk prøveveksler og integrator med printerplotter, samt utbyggingen på datasiden. Etter en overgangsordning basert på HP 3000 med manuell innmating av data på terminal og utskrift på linjeskriver, ble den utbygde ionekromatograf knyttet direkte til en PC og data overført automatisk til denne. Det er utarbeidet et program for viderebehandling av dataene på PC'en og like fram til utskrift av analyserapport. Dataprogrammet som ble benyttet i forbindelse med overgangsordningen på HP 3000, ble utarbeidet i samarbeid med Rolf Nilsen som skrev programmet. Arbeidet med PC-tilknytning og bruken av PC som arbeidsstasjon er gjort, først i samarbeid med Helge Iversen, og deretter med Odd Ivar Lindland. Helge Iversens arbeid endte opp i NGU-rapport nr. 86.128 4), og Odd Ivar Lindland avsluttet sitt arbeid med "STATUSRAPPORT PÅ PCION 19.06.87" m/ 3 vedlegg som senere ble oppdatert pr. 25.08.87 da Lindland sluttet. Lindlands statusrapport med de 3 oppdaterte vedlegg er tatt inn i denne rapport som vedlegg 3. Her skal tilføyes at det siden Lindland sluttet er ordnet med overføring av rapportfiler til HP 3000 over det PC-nett NGU har fått etablert. Overføringene går greit.

LITTERATUR:

- 1) H. Small, T.S. Stevens og W. C. Bauman: Anal. Chem.(1975), 47, 1801 -1809.
- 2) Helge Stray i KJEMI 4/81 s. 30.
- 3) O.M. Sæther og B.Th. Andreassen: NGU-rapport nr. 89.106
- 4) Helge Iversen: NGU-rapport nr. 86.128.
- 5) Magne Ødegård og Birger Th. Andreassen: Methods for water analysis at the Geological Survey of Norway.
(Publisert i The Norwegian Academy of Science and Letters, 1987: Geomedical Consequenses of Chemical Composition of Freshwater, Edited by Jul Låg.)

IONEKROMATOGRAFISKE ANION-ANALYSER 1983 - 1988



KOLLOKVIUM v/ Birger Th. Andreassen, den 5.10.82.

IONEKROMATOGRAFI. GAMMEL SEPARASJONSTEKNIKK. NÅ I FORNYET OG RASK UTVIKLING MOT SITT MAKSIMALE SOM "ANALYSEVERKTØY". NOE FOR NGU?

Det sentrale begrep i det vi her skal ta for oss noen minutter, er: KROMATOGRAFI. (**Transp.1**) At det her i titlen står "IONE" foran, betyr, at vi skal ha et spesielt øye for det mest aktuelle ved NGU, nemlig KROMATOGRAFERING av IONER. IONEKROMATOGRFI er altså et SPESIALTILFELLE innenfor det GENERELLE begrep KROMATOGRAFI, som vi straks vil definere slik: (Leses direkte fra **Transp.1**)

Kjemiske separasjoner har til alle tider og i mange sammenhenger vært en svært aktuell oppgave. I praksis ofte en vanskelig oppgave, og uten kromatografi ikke skjelden nærmest umulig. Teknikken har derfor hatt stor vitenskapelig og praktisk betydning. Ikke bare for mange grener av kjemien inklusive biokjemi - og naturligvis kjemisk analyse, men eksempelvis også for fysiologi, biologi, medisin og fysikk.

De første arbeider som grenser inn på det vi i dag kaller kromatografi er sporet tilbake til oldtida. Det var da en herre ved navn PLINY (**Transp.2**) som gjorde noe som minner om våre dagers "SPOT TESTS" på filterpapir. Pliny påviste jern(to)sulfat v. hj. a. PAPYRUS IMPREGNERT MED EKSTRAKT AV GALLE-EPLER. Noe av betydning skjedde det imidlertid ikke før omkring siste århundreskifte.

Fra 1850 - 1900 var det mange som interesserte seg for fenomener av kromatografisk art. Blant disse må vi først nevne RUNGE (**Transp.2**). Runge impregnerte papir bl.a. med uorganiske saltløsninger, tørket det og dryppet på reagenser. På den måten fikk han vakre mønstre i farger. Han var tildels så begeistret for disse, at han la noen inn i sitt manuskript - Der Bildungs-trieb der Stoffe, 1855 - hvor bildene like til våre dager har vært å se i sin opprinnelige fargeprakt. Dette (**Transp.3**) er et eksempel, men dessverre bare i sort-hvitt. Forøvrig gikk Runges interesse for fenomenene tilbake til før 1850, da han eksperimenterte med fargestoffblandinger på trekkpapir. Tidligere hadde han også tumlet med "spot test" for blekeløsninger ved bruk av farget bomullstoff, eller - papir impregnert med stivelse og KJ. Fra denne perioden må vi nevne ytterligere tre stykker som alle arbeidet på papir, nemlig (**Transp.4**).

SCHOENBEIN viste at på filterpapirstrimler der enden ble dyppet ned i saltløsninger steg vannet oppover og dro saltene med seg med forskjellig hastighet, slik at de ble skilt i overlappende soner. (Han regnes for pioneren når det gjelder kapillar-analyse av uorganiske salter) Hans elev, GOPPELSROEDER undersøkte både org. og uorg. forbindelser på filterpapir. Han lyktes svært godt med organiske fargestoffer, idet han fikk skarp adskillelse i soner, men var mindre heldig med uorganiske forbindelser. FISCHER - også inspirert av Schoenbein - gjorde den sannsynligvis

første kvantitative undersøkelse. Han plasserte 6 tett pakkefilterpapir-ruller i et rør og kjørte igjennom en løsning av BaCl_2 og NaCl der saltene forelå i lik konsentrasjon. Ved etterfølgende analyse av rullene påviste han en svak separasjon av saltene, idet han fant $\text{BaCl}_2\text{-NaCl}$ i forholdene 1 : 1,022 - 1 : 1,23 og 1 : 1,364 på henholdsvis 1. 3. og 5. rull.

Før vi forlater perioden må vi så endelig nevne mannen som framfor noen gjorde noe på området, og som på grunn av sin innsats blir regnet for å være kromatografens far; nemlig den russiske botaniker (**Transp.5**), M. TSWETT. Tswett arbeidet utelukkende med organiske forbindelser. I 1896 fant han at chloroplast-pigmenter bandt seg til proteiner under dannelse av en adsorpsjonsforbindelse som han senere kalte CHLOROGLOBIN. Idèene om adsorpsjon ledet ham videre til en metode for separasjon av fargestoffer i bladedstrakter. Tswett tok et glassrør (**Transp.6**) som gikk over i en trangere del i den ene enden. Han stappet en bomullsdott inn i røret mot innsnevringen og fylte røret med CaCO_3 -pulver. Deretter - - - osv. - - (petroleter) - i henhold til transp.6. Foruten den rent praktiske beskrivelse av metoden, presenterte Tswett også en teori for fenomenet som var helt tilfredsstillende for hans tid. Han publiserte sitt arbeide i 1906 i Ber.dtsch.bot.Ges. 24, 384. Samme år beskriver Goppelsroeder en tidligere tilsvarende metode, kjent som kapillaranalyse. Den gikk ut på å plassere ene enden av en trekkpapiustrimmel i en fargeløsning, eller annen prøveløsning. Ettersom kapillarkreftene trekker løsningen oppover i papiret, skilles pigmentene gradvis fra hverandre og danner en båndrekke analogt med det som observeres på Tswett-kolonnen. Etter som stoffene her avskrev seg i farger (**forts. Transp.6**) er det forståelig at Tswett kalte separasjonsteknikken KROMATOGRAFI, avledet av de greske ordene

KROMA = FARGE
og GRAFEIN = SKRIVE

Forståelig nok, fant en etter hvert at også fargeløse komponenter, og det er de fleste, kunne "KROMATOGRAFERES". Navnet viste seg altså ikke helt dekkende. Det står likevel fast, til tross for mange forsøk på endring, og blir neppe forandret. Etter at så kromatografien var innført av Tswett i 1906, lå den nærmest ubenyttet i et kvart århundre. Dette hovedsakelig av 3 grunner.

1) Vansker med å få til de nødvendige kvanta for datidens makro-analyser.

2) Framragende tyske forskere som Willstätter og Stoll tvilte på metoden som de mente kunne endre eller destruere ømfintelige eller ustabile kjemiske forbindelser.

3) Verdenskrigen 1914 - 1918 som bremsset publiseringene.

Det ble dog arbeidet noe med fargestoffer i blader, sniler, smør og andre naturlige kilder, men fart i utnyttelsen av metoden ble det ikke før fra 1931, da (**Transp.7**) KHUN, WINTERSTEIN og LEDERER gjenoppdaget metoden og skilte plante-caroten i sine komponenter. En rivende utvikling fulgte, der kromatografien ble brukt på områdene vitaminer, hormoner, carotenoider og et stort antall

andre naturstoffer, og en avslørte eksistensen av en mengde nærstående kjemiske forbindelser i naturen. Som eksempel i denne sammenheng skal vi peke på atskillelsen av noen carotenoider. (**Transp.8**) Her lar vi oss ikke distrahere av kanskje noe mer komplekse formler enn dem vi kjenner fra uorganisk kjemi. Vi registrerer stor likhet mellom molekyllene som står for umettede hydrokarboner med i noen tilfeller et lite innslag av oksygen. Vi ser tydelig det meget nære kjemiske slektskap. Største variasjon er fra de øvrige her - til lycopene, som mangler ringstrukturen i endene. Ellers er det plassen for en dobb. binding eller et O-atom det går på. Vi ser her også de svært like absorpsjonsspektra. Den kjemiske likheten er så stor at forskjellen i løslighet er for liten til at de kan skilles ved fraksjonert krystallisasjon, men det lyktes altså ved kromatografi.

Etter at organikerne flittig hadde benyttet seg av kromatografien i noen år, grep uorganikere fatt i den i 1937. Det var (**Transp.9**) SCHWAB og JOCKERS som brukte den til analytisk separasjon av kationer og senere SCHWAB og DATTLER til lignende forskning på anioner. Schwab og medarbeidere benyttet seg dessuten av ionebytter, riktig nok på uorganisk Al-oksyd-basis, men de banet veien for senere arbeid på org. polymer-ionebyttere. Datidens alminneligste ionebyttere var uorganiske ZEOLITTER. Disse led bl. a. av den svakhet at de ble angrepet av syrer og alkalier og derfor bare kunne brukes innen snevre pH-områder. Den første organisk-syntetiske ionebytter hadde imidlertid allerede sett dagens lys, idet den ble produsert av ADAMS og HOLMES I 1935.

Nå-vel, organikerne mistet ikke interessen for kromatografi om teknikken nå også fant uorganiske anvendelser. De lå nok fortsatt helst et hakk foran i utviklingen, og i 1941 bidro de med et nytt storsprang på området. (**Transp.10**) MARTIN og SYNGE som igjen arbeidet på papir, innførte da fordelingskromatografien eller væske - væske kromatografien, til forskjell fra væske - faststoff kromatografien som til da var benyttet. Ja, ikke bare det, men de pekte også på muligheten for GASSKROMATOGRAFI. Arbeidet ledet øyeblikkelig flere forskergrupper nærmest samtidig, til å re-eksaminere bruken av papir for separasjon av uorg. forbindelser. De nye idèer ble tatt i bruk og kapillaranalysen raskt erstattet med moderne PAPIRKROMATOGRAFI, der en ved fornuftig valg av løsningsmidler og betingelser kunne skille nærstående uorg. komponenter i soner eller flekker flere cm fra hverandre. En fikk også metoder for lokalisering, identifisering og kvant. bestemmelse av de separerte komponenter. Gasskromatografien derimot, ble ikke satt ut i livet før i 1952, og da igjen av Martin, (**forts. Transp.10**) men nå i samarbeid med JAMES. Som eksempel på papirkromatografi ser vi her (**Transp.11**) en sirkelutførelse der prøve og eluent ledes inn i sentrum av en sirkel og komponentene vandrer mot periferien i ringformede soner. Og her (**Transp.12**) henh.vis utført på strimmel og ark. Her i soner som minner oss om et todim. bilde av et søylekromatogram. Og her, et flekk-kromatogram framkommet ved vinkelrett toveis-separasjon med to forskj. løsn. midler. Vi ser fargede soner, men her er fargene et resultat av kjemiske

reaksjoner ved påsprøyting av reagenser, eventuelt også påfølgende observasjon i U.V. lys som i dette eks. (c). Og så et eks. på gasskromatografi. (**Transp.13**). Vi ser en separasjon av hydrokarboner. Normal-formene med fra 5 - 10 C-atomer er markert med rødt. Vi legger merke til hurtig og god separasjon, og at sonene ikke er avskrevet i farger, men i kurvetopper. Hvor gasskromatografi kunne brukes, dvs. på blandinger av gasser eller flyktige komponenter, betød den intet mindre enn en revolusjon. Oppgaver som en normalt ville ha måttet bruke måneder og år på å løse, om en overhode ville klart det, ble nå elegant løst i løpet av timer eller minutter, ja, etter hvert sogar på sekunder. Ytterst kompliserte blandinger ble lett skilt i sine komponenter og tilmed de mest nærstående kjemiske forbindelser kom ut enkeltvis. Komponentene kom dessuten i rask rekkefølge, og til videre forskjell fra det normale ved tidligere brukte former for kromatografi, så var de dermed også bortimot KVANTITATIVT bestemt! Konsekvensene var mange. Ikke minst på området olje - petroleum, der forskningen med oljeselskapenes interesse og kapital i ryggen kom til å ligge foran i utviklingen. Gasskromatografien utviklet seg i det hele tatt meget raskt, og distanserte på forskjellig vis andre former for kromatografi. Bruken av kromatografi i analytisk øyemed sammenfatter vi enkelt i et generelt skjema som dette, (**Transp.14**).----Kommenter----

Så kommer vi til hovedsaken i ethvert kromatografisk oppsett, nemlig kolonnen, (**forts. Transp.14**) der prøven skilles i sine komponenter som så detekteres og bestemmes. Vi kan med fordel definere en kolonne som: ET FAST PORØST MEDIUM SOM HOLDES SAMMEN AV INTERNE BINDINGSKREFTER ELLER EN TETT FORMGIVENDE KAPPE. Kolonnebegrepet blir dermed meget vidt, slik at det dekker papirstrimler, papirark, tynnplater m.m. og naturligvis også det vi vanligvis forstår med kolonner eller søyler, nemlig fylte rør, som også er den kolonnetype vi i fortsetningen skal konsentrere oss om. For effektiv kromatografisk atskillelse og hurtig og god analyse, er det nødvendig at forholdene ligger tilrette for arbeid med små prøvevolum på et stående kromatografisk system. I denne sammenheng er bl. a. kolonnens utformning samt prosedyrene for innmatning, deteksjon og måling av stor betydning. Det er viktig å unngå dødvolum ved kolonnens ender, at innmatningen er presis og enkel, at detektoren er meget følsom og mest mulig universell/ generell, og at målingene kan gjøres instrumentelt, direkte, og helst med samme instrument. Disse forutsetningene var bortimot oppfylt fra begynnelsen når det gjelder gasskromatografien. Her har vi da også de vesentligste årsaker til gasskromatografiens raske utvikling og forsprang på endel andre former for kromatografi. Bæregass var lett tilgjengelig på trykkflasker - "ferdigpumpet". Gassen måtte nødv.vis ledes ut gjennom slange eller rør. Prøvematerialet måtte oppbevares i hermetisk tette kar, og prøver kunne normalt ikke tas ut i åpent kar og helles videre. Sprøyter var naturligvis tingen. Sug prøven inn i sprøyta - eventuelt etter å ha stukket nålen inn i prøvematerialet gjennom passende og elastisk kork eller membran, stikk inn før kolonnen gjennom slange, ballong eller membran og sprøyt prøven inn i systemet. Det forelå flere muligheter for generelle detektorer som kom til anvendelse. Her skal vi bare nevne en type basert på det

prinsipp, at elektrisk ledningsevne i en metalltråd er temperaturavhengig og derfor vil variere i takt med den termiske ledningsevnen for den gass som omslutter den. Strømmen kunne så registreres enkelt med en skriver som avtegnet komponentene som topper etter hvert som de passerte målecellen. Toppenes høyde eller areal ble et uttrykk for det kvantitative resultat.

Vel - væskekromatografien hang etter, men den var stadig i bruk og jevn utvikling. Innen visse deler av organisk analyse gikk utviklingen fort, bl. a. fordi en ofte kunne akseptere metallkomponenter i utstyret, og fordi mange stoffer kunne detekteres på sine UV-spektra, slik at UV-spektrofotometeret ble en relativt generell detektor. Men ellers gikk utviklingen ofte langsomt, ikke minst når det gjelder ionekromatografi. Deteksjon - måling lå ofte på dette nivå (transp.14, FRAKSJONERING - ANALYSE) Rørene var gjerne som dette, (**Transp.15**) med små variasjoner rundt den Tswett'ske utgaven, men etter hvert med slip og senere enkeltkomponenter som kunne settes på plass og skrues sammen med gjengete koplingsstykker av plast. Vi ser videre teflon-slanger. Dette utstyret omfatter også diverse ventiler m.m., men har framdeles for store dødvolum. I parentes skal nevnes at vi på kjemilabben har arbeidet endel med ionekromatografi, og at vi kom så langt at vi fikk noe av dette utstyret. Nåvel, går vi over på innmatning og deteksjon, var forholdene tilsvarende: Manuell innmatning med åpning av kolonnen, inntømming, nedvasking og lukking. Deteksjon og måling ofte av tyngste slag der begge deler må ses under ett og omfatter fraksjonering og analyse. Videre gikk det på relativt store prøvemengder og volum. Standardisering av søylen, dvs. kartlegging av komponentenes plass, ble spesielt omstendelig. Selv med automatisk fraksjonskutter ble det arbeidskrevende når en måtte nytte spesifikke metoder på de enkelte ioner.

Likevel - det ble gjort mange nyttige og ofte elegante separasjoner, samt mye annet arbeid. Vi skal raskt se endel eksempler på separasjoner som ble utført i denne perioden. Her (**Transp.16**) noen fra litteraturen. Mengde som ordinat, eluert volum eller tid som abscisse. Først sep. av Al og Sc. Her skal bemerkes at under riktige betingelser og når det kjøres på kompliserte ione-blandinger, ligger praktisk talt hele det periodiske system foran skillet mellom Al og Sc, mens skjeldne jordarter + noen få andre bak. Ikke hefte oss med detaljer om eluenter, men nøye oss med kunnskap om at noe er brukt, utav et hav av muligheter. Litt om disse - også GRADIENTKROMATOGRAFI -- -- her ---- og endelig et eksempel på bergartsanalyse basert på kromatografi - - - .

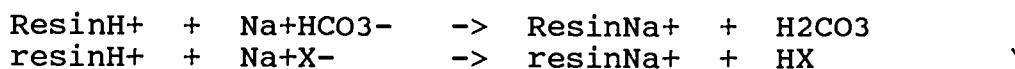
Som sagt har vi syslet noe med ionekromatografi også ved NGU. Her noen eksempler fra vårt arbeid (**Transp.17**) - - - - (**Transp.18**).

Og så tilbake til utviklingen som hele tiden har gått sin gang. (**Transp.19**) Kolonnerørene ble bygget opp av stadig mer hensiktsmessige enheter i materialer som glass, metall og plast. Her er selve røret i glass, stempler, skrukoplinger og slanger i plast - gjerne teflon. (Stemplenes hensikt). Dette røret er også forsynt med kappe, slik at temperaturen kan reguleres til

ønsket nivå ved omstrømning av en væske med riktig temperatur. Her ser vi rør, koplinger, "slanger" (forbindelsesrør) i metall. En har også fått metall-kolonne og forbindelsesrør med innvendig teflonbelegg, samt endel andre utstyrskomponenter i denne material-kombinasjon. Utførelsen gjenspeiler også en inntrådt trend i retning av å kromatografere ved høyere trykk. En hadde fått den såkalte høytrykksvæskrokromatografien, eller high pressure liquid chromatography, forkortet til HPLC, og begynt å arbeide på et stående system. Når det gjelder innmatningen var det derfor blitt aktuelt med injeksjon. (**Transp.20**). Sprøyta kom fram. Vi begynner å gjenkjenne det for lengst kjente gasskromatografiske opplegg. En fikk enkle injeksjonshoder som disse. Dette - en kuleformet plastsak med eluentinnløp her, (på siden), og med plass for innsprøytning på toppen. Videre et hode i metall, der sprøytenålen stikkes inn gjennom elastiske skiver, eller septa. Den mest avanserte og desidert beste anordning er injeksjonsventilen som vi ser et eksempel på her (**frandeles transp.20**), med teflonslanger. Prinsippet er ladning av ventilen med en liten søyle av prøveløsningen i den såkalte sløyfe eller loop. I neste omgang dreies prøven ut av kursen injeksjonspunkt avløp og inn i strømmen av bærevæske. Prøven som gjerne er av størrelsesorden noen mikro-liter er dermed bragt inn i det stående system og befinner seg snart i kolonnen. Endelig har vi så et eksempel på automatisk injektor, som vi på bakgrunn av det som alt er sagt og betegnelsen automatisk, lar passere uten kommentarer.

Deteksjon har har som tidligere nevnt, bestått i så mangt, og for ionebyttekromatografiens del vært langt fra det ideelle eller det ønskelige. Innen visse deler av den organiske analyse har det vært tilfredsstillende, men ikke når det gjelder ioner, og uorganiske ioner i særdeleshet. Nå er vi imidlertid gått over i en periode da dette forholdet er godt på vei til å bli snudd rundt, om vi regner alt organisk under ett. Årsaken til denne positive vending for ione-kromatografien skyldes først og fremst HAMISH SMALL og medarbeidere som vi gir plass i vår historiske oversikt. Denne blir da slik, og komplett (**Transp.21**). Small og medarbeidere arbeidet alle for det amerikanske: THE DOW CHEMICAL COMPANY, storprodusent av syntetiske organiske ionebyttere. Hva de gjorde var dette- (**Transp.22**). Måling av ledn.evne i væsker var som vi alle vet intet nytt i 1975. Idéen om en detektor basert på ledn.evne var heller ikke ny. Vi vet t.eks. at GLUECKAUF presenterte et opplegg i 1947 (**forts. Transp.22**) - uten at det hadde gjennomslagskraft. Aberet var at eluenten ofte hadde ioner i konsentrasjoner som i ledn.evne-sammenheng gjorde prøvens ioner til dråper i havet. Small og medarb. løste dette problemet ved å innføre DEMPNINGSKOLONNER. Eks. på kationkromatografi med anionbytter som dempn.kolonne, (**forts. Transp.22**).

(Ved bestemmelse av anioner nyttes anionbytter med kationbytter som dempn.kolonne. Eksempler på reaksjoner på denne er:



Smalls prinsipper er lagt til grunn for kommersielt tilgjengelig utstyr som nå er kommet i 2. generasjon. Vi skal helt til slutt

komme nærmere inn på dette utstyret, men først se noen eksempler på analyser oppnådd med den nye variant av ionekromatografi som går under navnet High Performance Ion Chromatography, forkortet HPIC, og vi skal se dem i relasjon til hva som tidligere var oppnådd. **Transparentene:**

23 (Jordalkaliene også skilt fra alkaliene inkl. Rb. Dvs. Rb - Sr separert)

24 (Alkaliene og NH₄⁺)

25 (Anioner)

(Blant andre muligheter som øynes er: selenitt, arsenitt, arsenat, uranyl, rhenat, molybdat osv.)

Når det gjelder utstyr som er i handelen og som er basert på dempningskolonne eller suppression column er firmaet DIONEX helt dominerende, bl.a. p.g.a. diverse patenter. Siste generasjon High-Performance Ion Chromatographs - den såkalte 2000 serien motstår korrosive prøver og løsningsmidler, tillater arbeid med trykk opp til 1900 psi og har følsomheter som gir det. limits helt ned til ng/ml dvs. ppt nivået. Videre kan den leveres med to uavhengige kanaler. Instrumentet ser slik ut i 3 varianter, (**Transp.26**)

Anmerkning: Ovenstående er skrevet inn på PC omkring månedskiftet april/mai 1989 etter håndskrevet manuskript fra 1982. Endel skrivefeil ble oppdaget under innskrivingen og rettet. Papirkopier av 26 transparenter som ble vist på "overhead" i kollokviet er vedlagt PC-utskriften av manuskriptet, og merket Transp.1 - Transp.26. Transparentene inneholder tildels farger. Disse er naturligvis gått tapt ved svart-hvitt-kopiering til papir. Litteratur-underlag for kollokviet var hovedsaklig:

Harold H. Strain:

Chromatographic Adsorption Analysis.

Chemical Analysis, Vol. 2, revised Reprint 1945.

Interscience Publishers, Inc., New York.

F. H. Pollard and J. F. W. McOmie:

Chromatographic Methods of Inorganic Analysis.

Butterworths Scientific Publications, London 1953.

Konrad Dorfner:

Ionenaustausch-Chromatographie.

Akademie-Verlag, Berlin, 1963.

Hamish Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman:

Novel Ion Exchange Chromatographic Method Using Conductimetric Detection

Anal. Chem. **47**, 1801 - 1809 (1975).

Helge Stray: Ionekromatografi - en ny analyseteknikk.

Kjemi **4**, 30, 33 og 46 (mai 1981)

Diverse skrifter, brosjyrer m.m. fra DIONEX, samt litt fra egne ikke publiserte arbeider.

Trondheim, den 5. mai 1989

B. Th. Andreassen

KOLLOKVIUM 5. 10. 82.

IONEKROMATOGRAFI. GAMMEL SEPARASJONSTEKNIKK. NÅ I FORNYET OG RASK UTVIKLING MØT SITT MAKSIMALE SOM "ANALYSEVERKTØY". NOE FOR NGU?

KROMATOGRAFI

EN SEPARASJONSTEKNIKK SOM KAN SKILLE BLANDINGER AV ELEMENTER ELLER KJEMISKE FORBINDELSER I SINE ENKELTE BESTANDDELER, OG SOM ER BASERT PÅ FORSKJELL I VANDREHASTIGHET I ET PORØST MEDIUM SOM GJENNOMSTRØMMES AV VÆSKE ELLER GASS.

Transp. 2

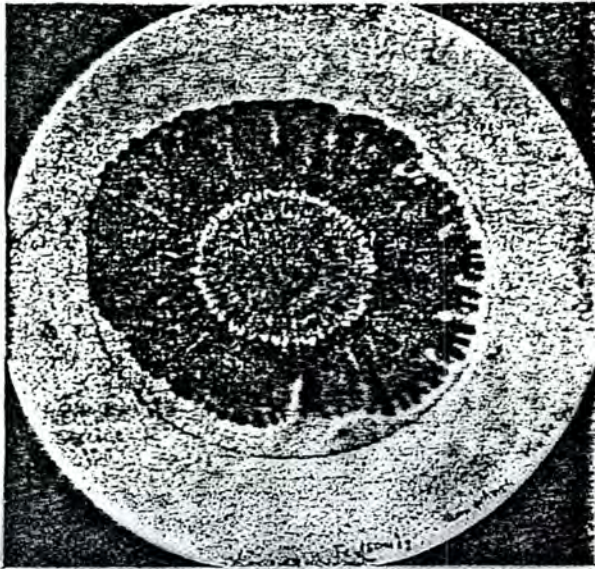
VEDLEGG I

Oldtida

PLINY

1850

F.F. RUNGE



a



b

Examples of Runge's 'self-produced pictures'. Obtained by successive dropwise addition of solutions of ammonium phosphate and potassium ferrocyanide to paper previously impregnated with ferric sulphate in a, and with copper sulphate in b. In b the addition is made at five separate places.

(To face page 2)

Oldtida

PLINY

1850

F.F. RUNGE

C.F. SCHOENBEIN

F. GOPPELSROEDER

E. FISCHER

Oldtida

PLINY

1850

F.F. RUNGE

C.F. SCHOENBEIN

F. GOPPELSROEDER

E. FISCHER

1900

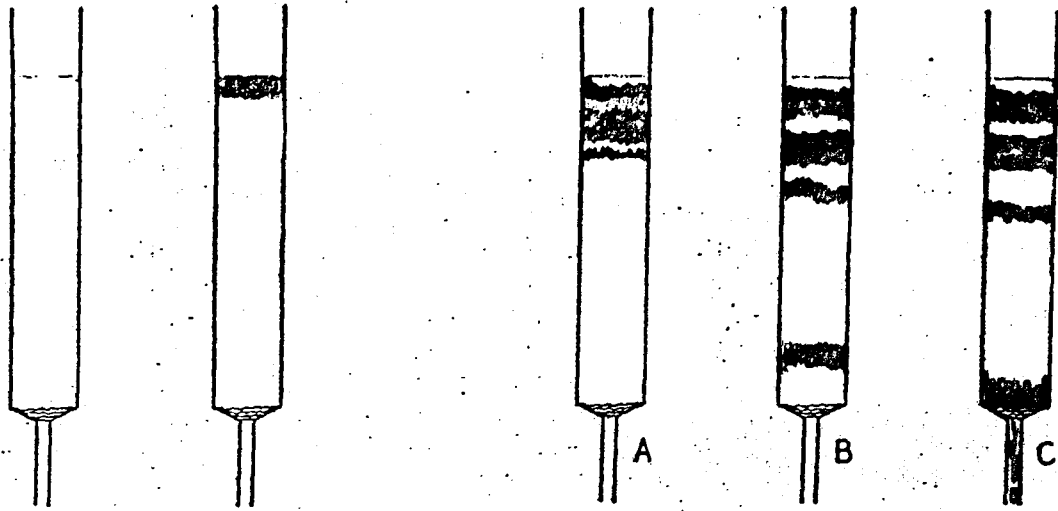
M. TSWETT

1906

Ber. dttsch. bot. Ges. 29, 38

Transp. 6

VEDLEGG 1



Oldtida

PLINY

1850

F.F. RUNGE

C.F. SCHOENBEIN

F. GOPPELSROEDER

E. FISCHER

1900

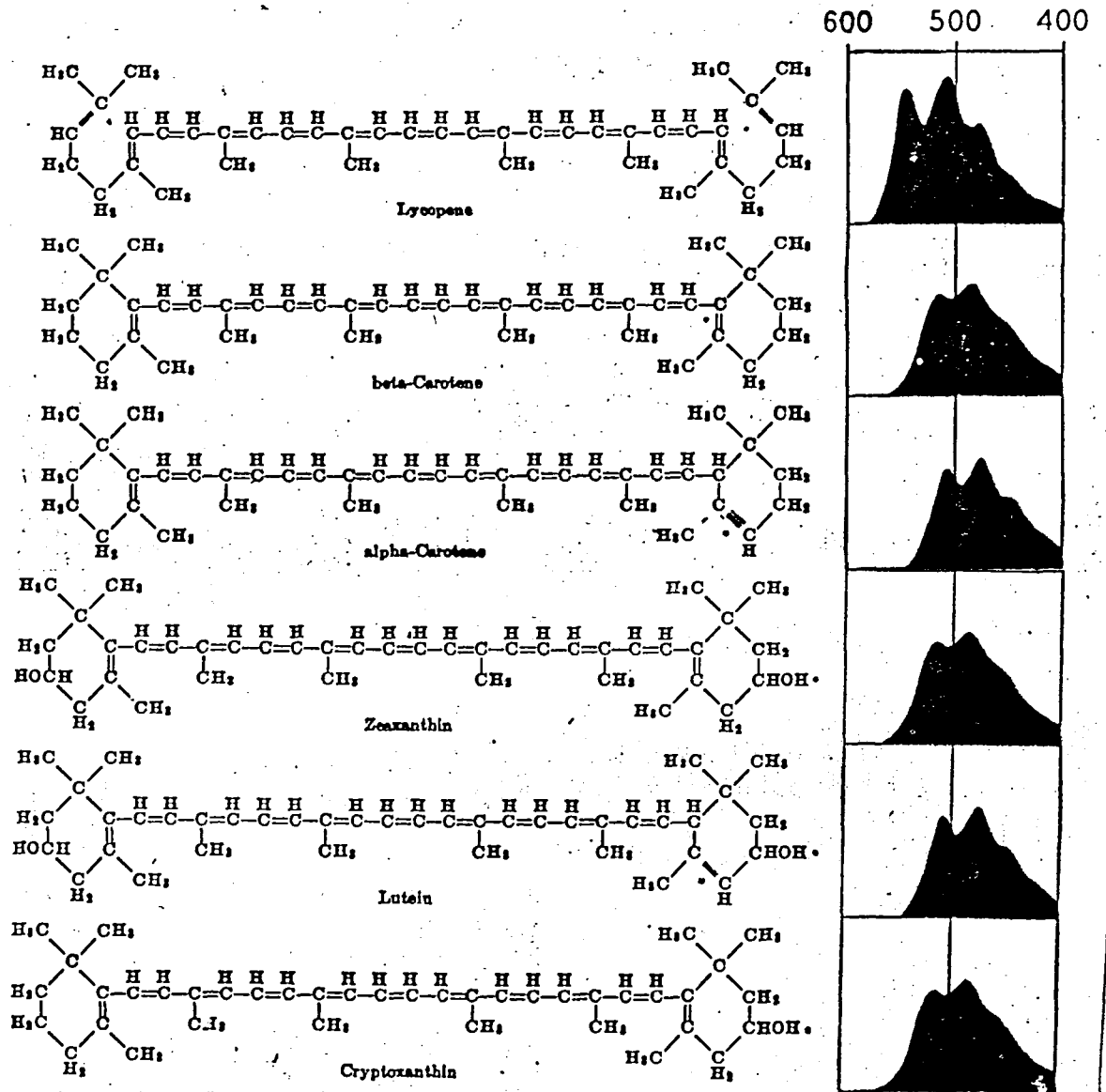
M. TSWETT

1906

Ber. dtsh. bot. Ges. 29, 38

1931

R. KUHN, A. WINTERSTEIN,
— • — E. LEDERER



Oldtida

PLINY

1850

F.F. RUNGE
C.F. SCHOENBEIN
F. GOPPELSROEDER
E. FISCHER

1900

M. TSWETT

1906

Ber. dttsch. bot. Ges. 24, 38

1931

R. KUHN, A. WINTERSTEIN,
— " — E. LEDERER

1937

G.M. SCHWAB, K. JOCKERS,
— " — G. DATTLER

Oldtida

PLINY

1850

F.F. RUNGE
 C.F. SCHOENBEIN
 F. GOPPELSROEDER
 E. FISCHER

M. TSWETT

1900

1906

Ber. dt. bot. Ges. 29, 38

1931

R. KUHN, A. WINTERSTEIN,
 — " — E. LEDERER

1937

G.M. SCHWAB, K. JOCKERS,
 — " — G. DATTLER

1941

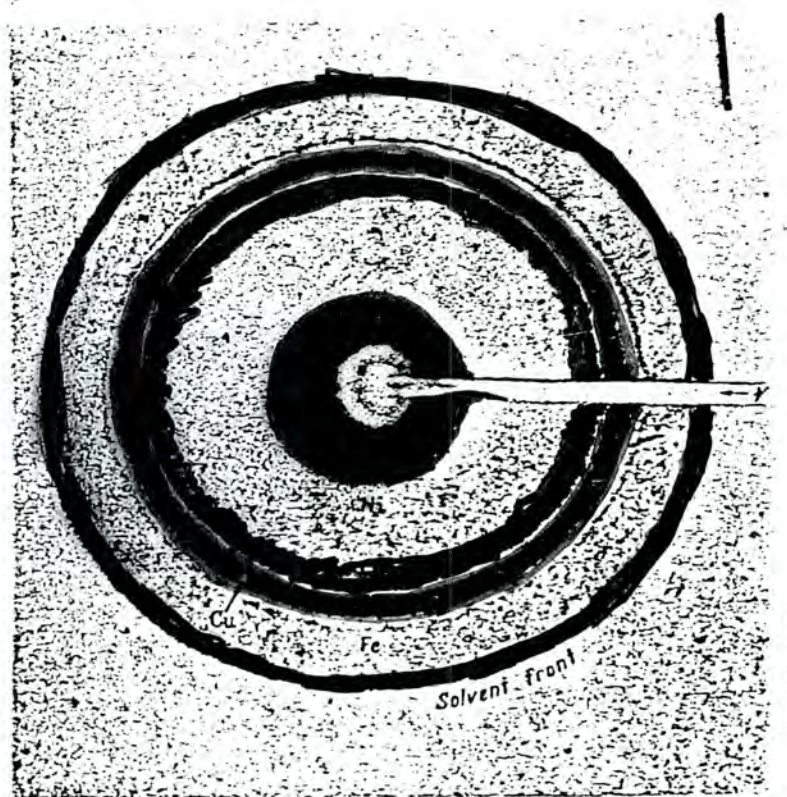
A.J.P. MARTIN, R.L.M. SYNGE

1952

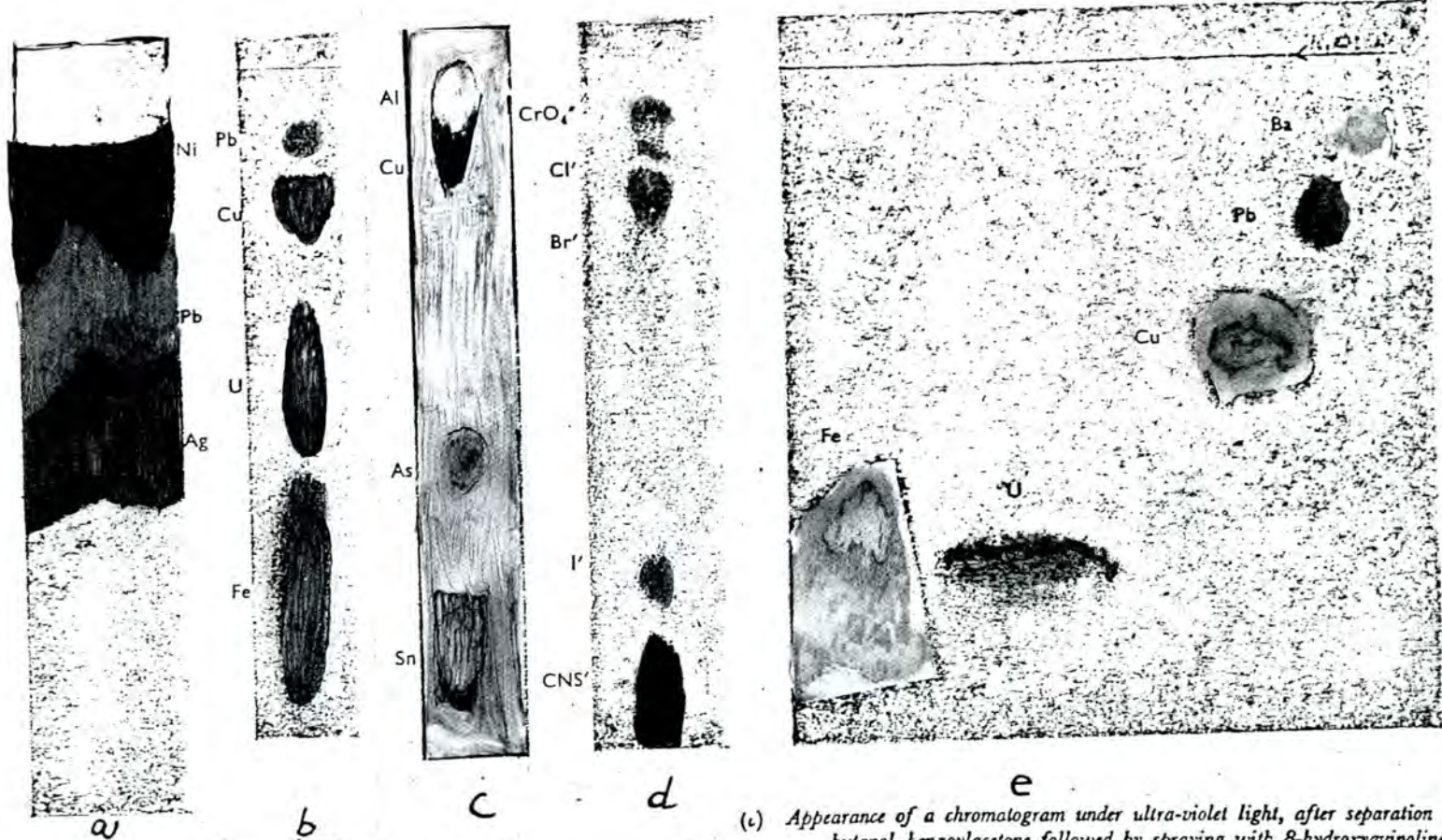
— • — A.T. JAMES

Transp. 11

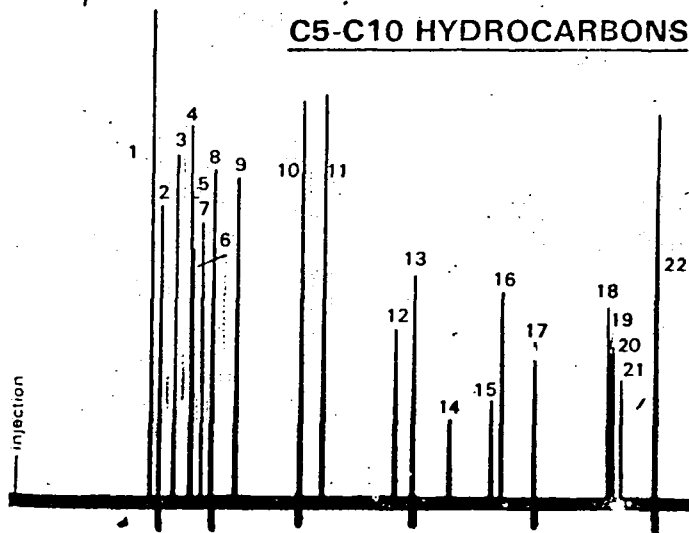
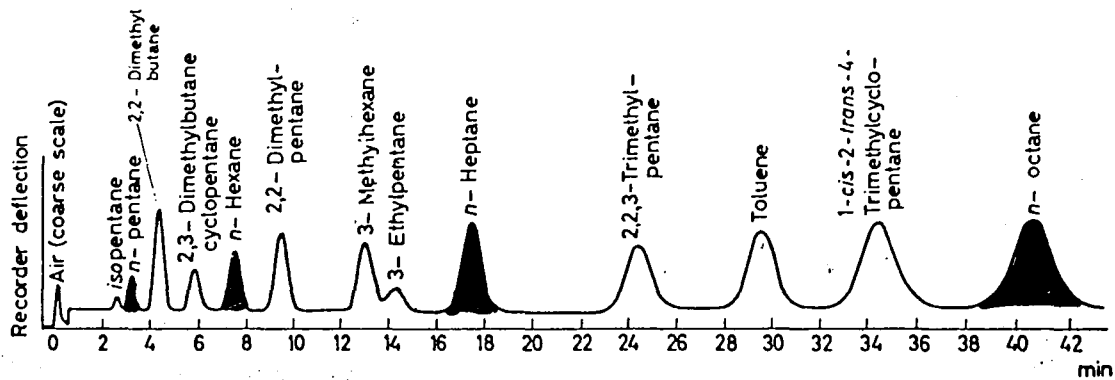
VEDLEGG 1



Disc chromatogram. Spot of aqueous solution of metallic nitrates placed at centre of paper (Whatman No. 1 or 3 MM.). Wick T from paper dipped into solvent mixture containing acetone/5 per cent water/8 per cent v/v conc. HCl. Run for about 2 hours. Dried and sprayed with rubeanic acid. Ni—blue; Co—brown; Cu—olive green; Fe—brownish green.



(a) Using ascending chromatography with water only.
 (b) Separations by partition chromatography showing zones. Butanol-benzoylacetone used as the mobile phase.
 (c) Separation of Al, Cu, As, and Sn.
 (d) Separation of anions using the butanol-pyridine-ammonia solvent mixture.
 (e) Two-way separation using (i) butanol-benzoylacetone in one direction and (ii) butanol-trichloroacetic acid in the other direction at right angles.



50M x 0.25mm glass WCOT, OV-101

- | | |
|------------------------|----------------------------|
| 1 2-Methylbutane | 12 2, 2, 5-Trimethylhexane |
| 2 n-Pentane | 13 n-Octane |
| 3 Cyclopentane | 14 2, 6-Dimethylheptane |
| 4 2, 2-Dimethylbutane | 15 4-Methyloctane |
| 5 2,3-Dimethylbutane | 16 3-Methyloctane |
| 6 2-Methylpentane | 17 n-Nonane |
| 7 3-Methylpentane | 18 5-Methylnonane |
| 8 n-Hexane | 19 4-Methylnonane |
| 9 2, 4-Dimethylpentane | 20 3-Methylnonane |
| 10 n-Heptane | 21 2-Methylnonane |
| 11 Methylcyclohexane | 22 n-Decane |

KROMATOGRAFI - KJ. ANALYSE

GENERELT SKJEMA

RESERVOAR
—
MOBIL
FASE

GASS (BÆREGASS)
VÆSKE (ELUENT)

AKSELRATOR

KAPILLÅRKRAFT
TYNGDEKRAFTEN
PUMPE

PRØVE
INNMATER

PERSON
ENKELT HJELPEUTSTYR / APPARAT / INSTR.
AUTOMATIKK

KOLONNE
—
STASJONÆR
FASE

FAST STOFF

—
IONEBYTTER

—
VÆSKE (IMPREGNERT I FAST STOFF, eks. KISELG.)

DETEKTOR

MÅLE -
INN -
RETNING

FRÅKSJONERING - ANALYSE

INSTRUMENT - DIREKTE / INDIREKTE

LEDNINGSEVNEMÅLER - SKRIVER

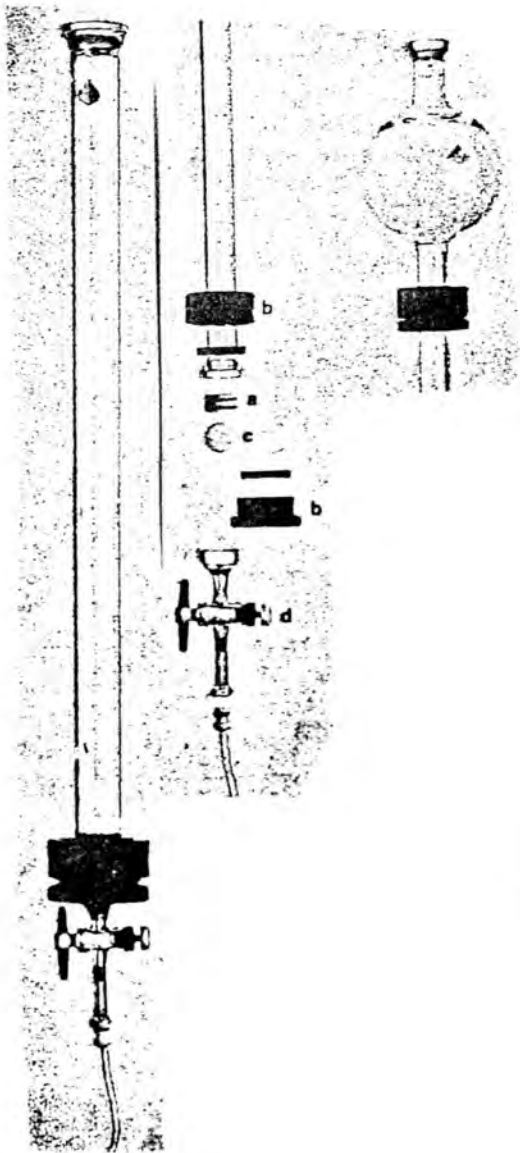
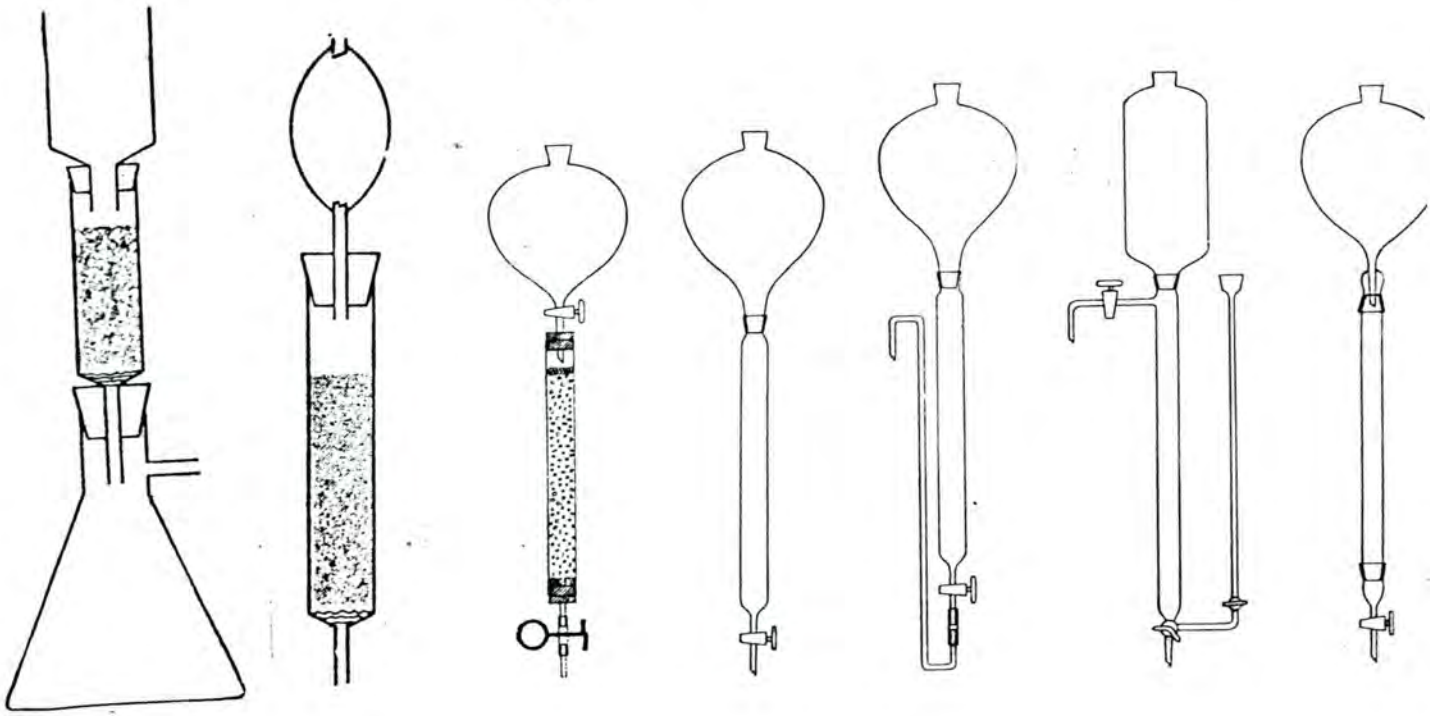
- DIG. DISPLAY

- EDB-TERMINAL

—
—
RESULTAT

Transp. 15

VEDLEGG 1



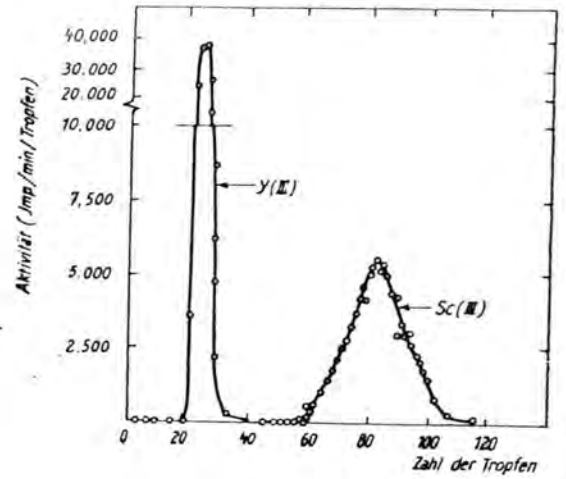
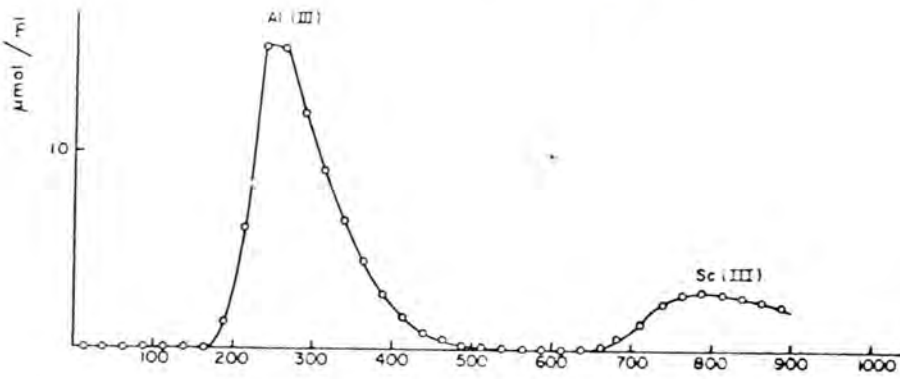


Abb. 72. Trennung von ^{46}Sc und ^{91}Y durch Anionenaustausch (12 M HCl, Säule 40 cm \times 0,4 cm 2 , Fließgeschwindigkeit 0,3 cm/min, Dowex 1) [474].

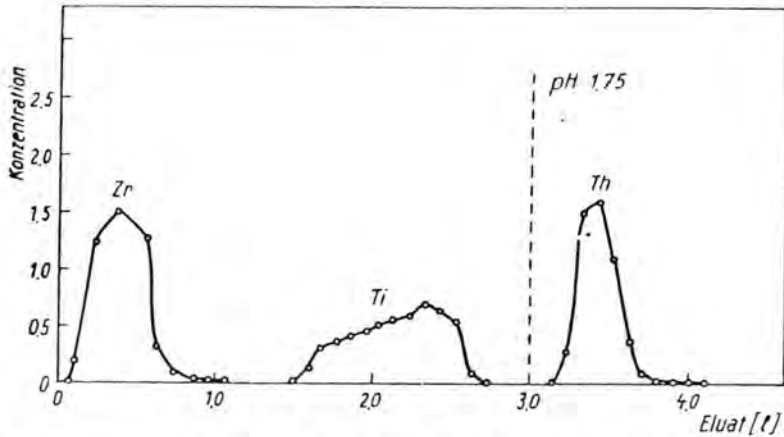
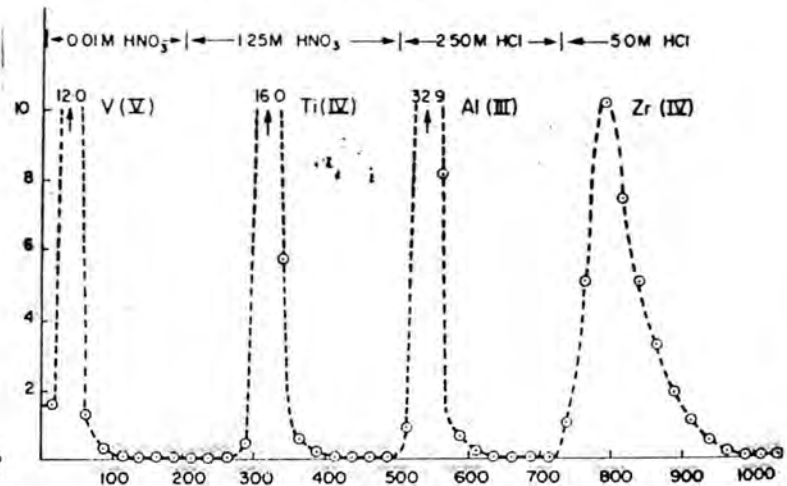
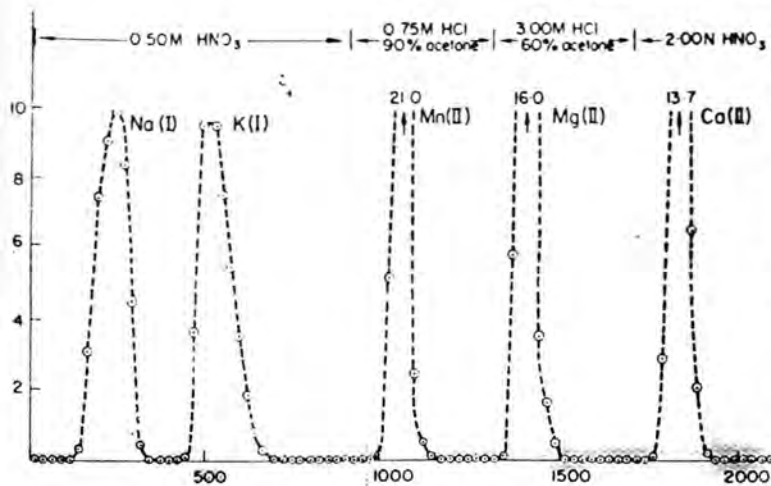
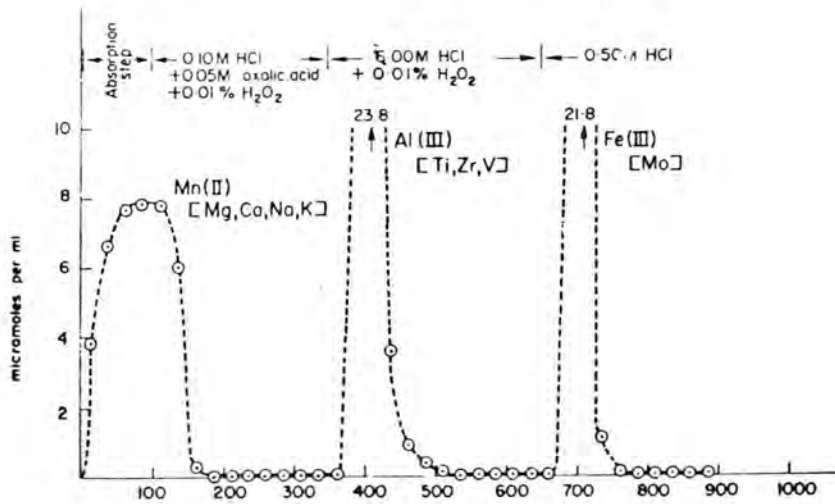


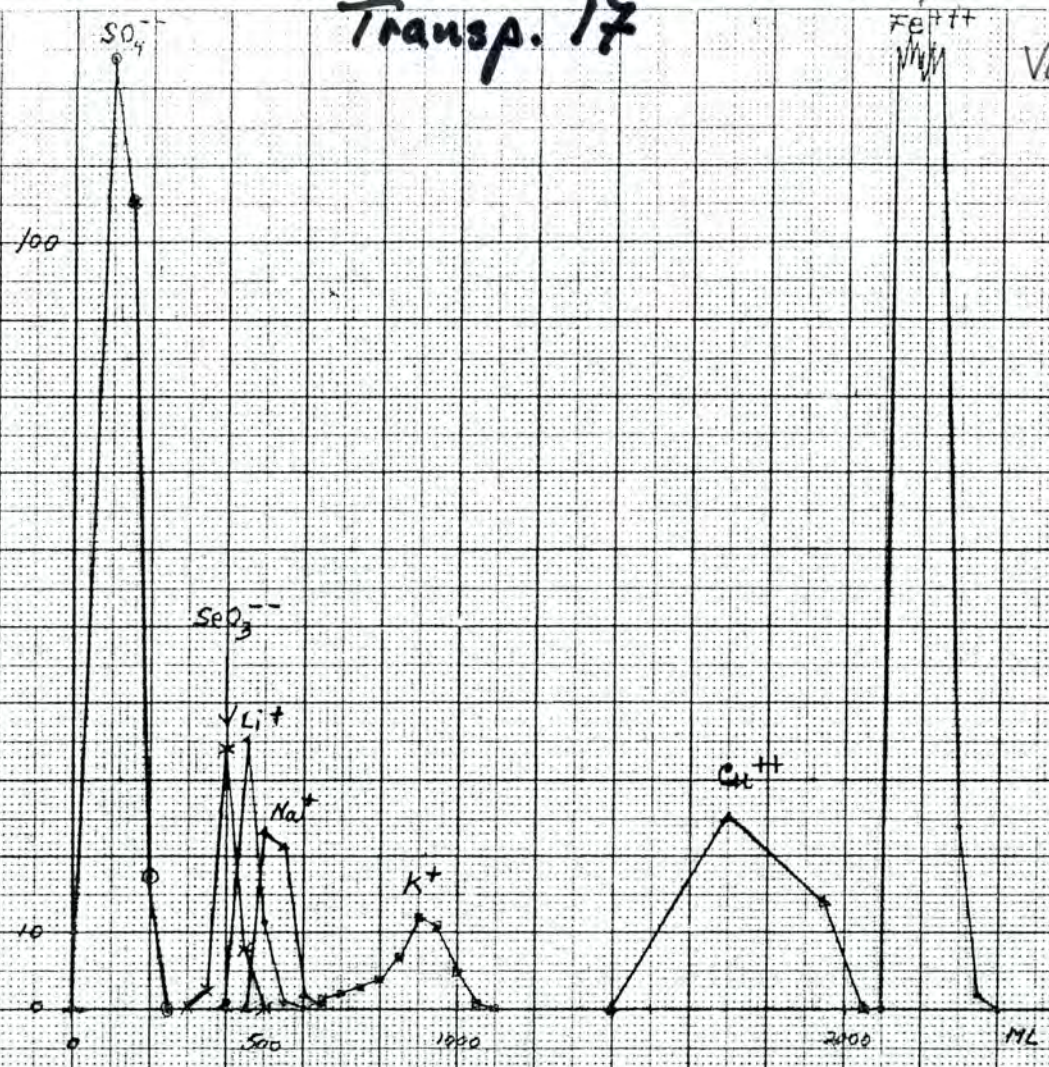
Abb. 91. Elution von Ti, Zr und Th als Citratkomplexe (Trennsäule 7 cm \times 7,0 cm 2 , Dowex 50, 80–100 mesh) [90].



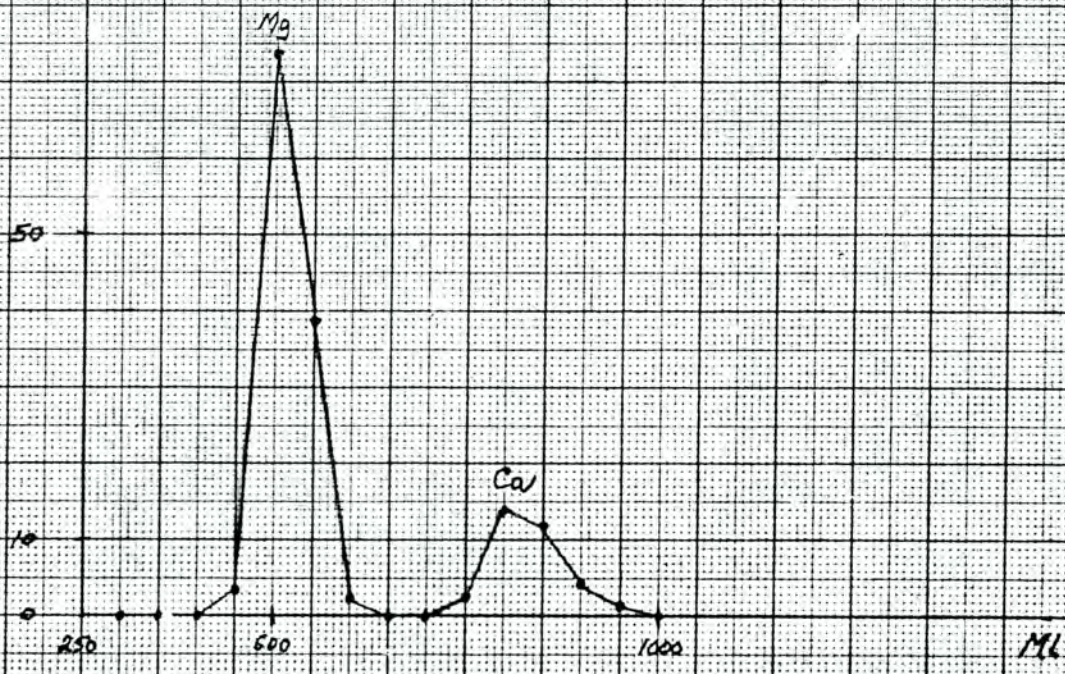
Transp. 17

VEDLEGG 1

A



B



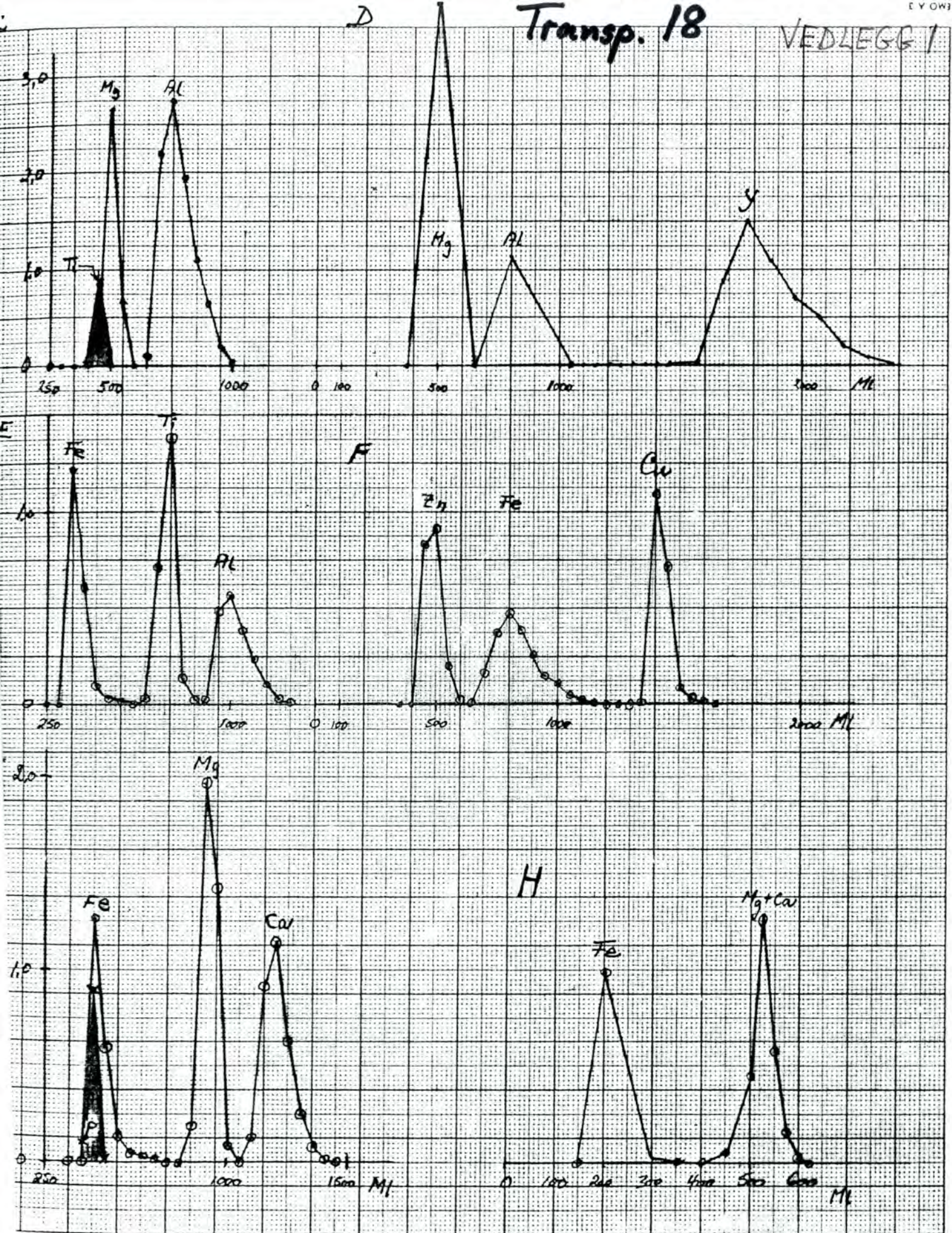
Dowex 50WxB, 35g

A: Fra start 0,01-n HCl. Fra 200ml 0,5-n HCl. Fra 2150ml 6-n HCl.
 Ordinat skala: S, Cu, Fe: mg; Li, Na, K: 10x mg; Se: µg. (13.-14/67)
 *Herav 100 ml påsats.

B: Påsats 0,1-n HCl + vask od 250ml, deretter 1,75-n HCl. Ordinat: mg (25.-26/67)
 SO₄⁻ av med første 250ml (forsøk tidligere, men etter 28/4-70.

Transp. 18

VEDLEGG 1

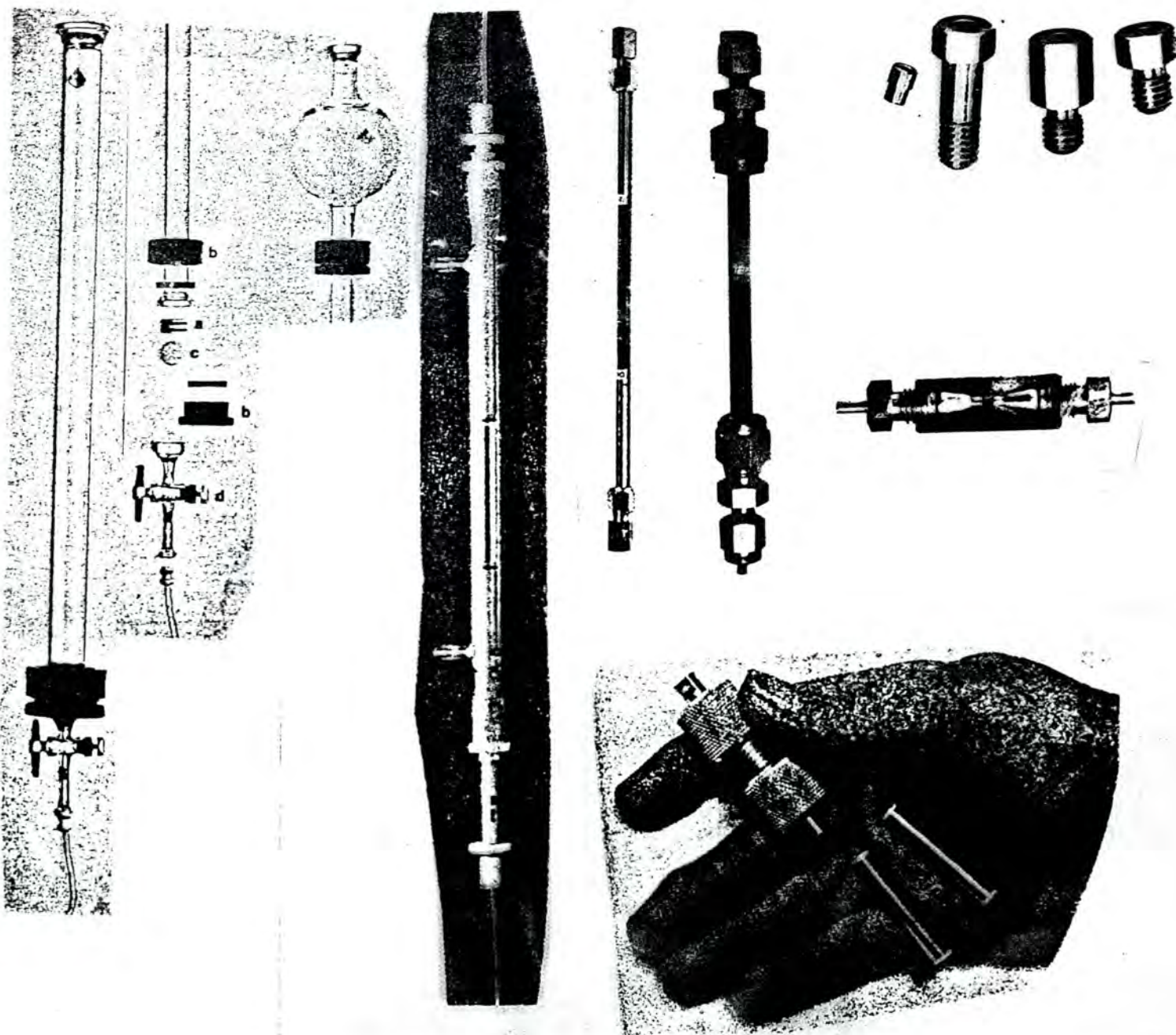
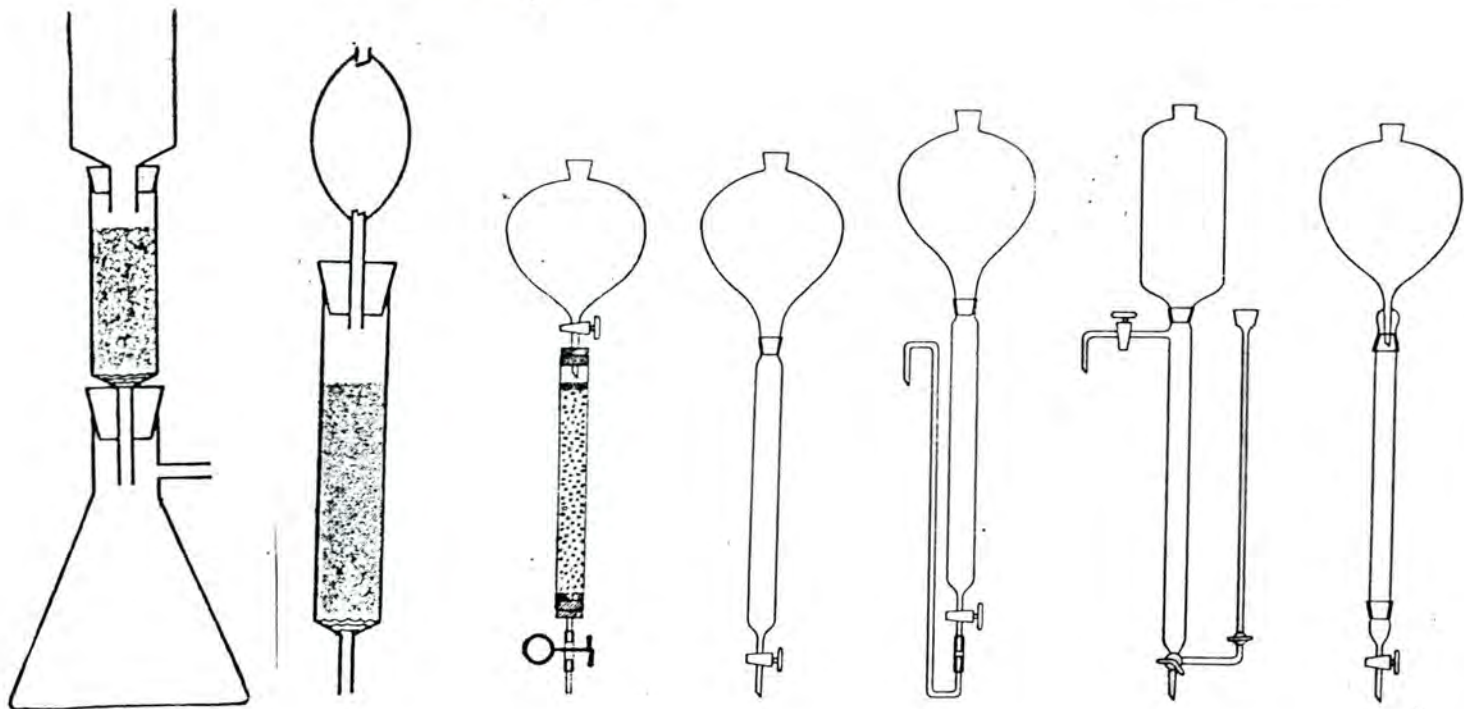


Dowex 50Wx8. C, D, E, F og G 35g. H 10g Ordinat: mgat. event. eksperiment, se

- C: Juntil 250 ml - påsats + 0,1 M HCl. Fra 250 ml 1,75 M HCl. Ti eksp. 10X, Al 5X. (7.7.70)
- D: " " " " " " " " " " " " (17.7.70)
- E: " " " " " " " " " " " " (17.7.70)
- F: Juntil 350 ml påsats + overgangs skyllynge. Fra 350 ml 0,2 M HCl i 96,5% Etanol. Fra 650 ml 0,48 M HCl i 95% etanol. Fra 1100 ml 2 M HCl i 86% etanol. (13.10.70)
- H: 2 M HCl i 80% et. fra 150 → 300 ml, deretter HCl i 1:1 (17.11.70)

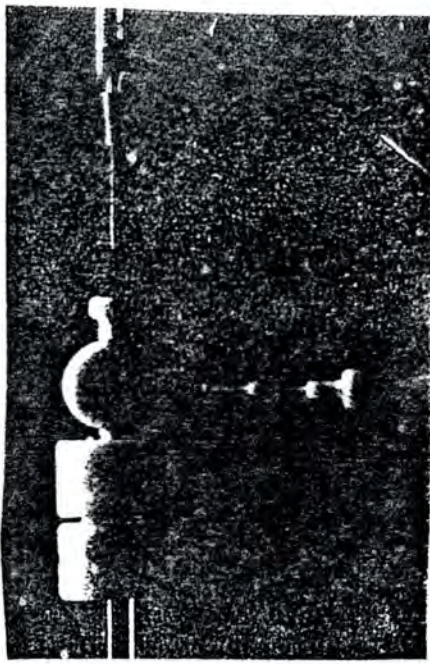
Transp. 19

VEDLEGG 1

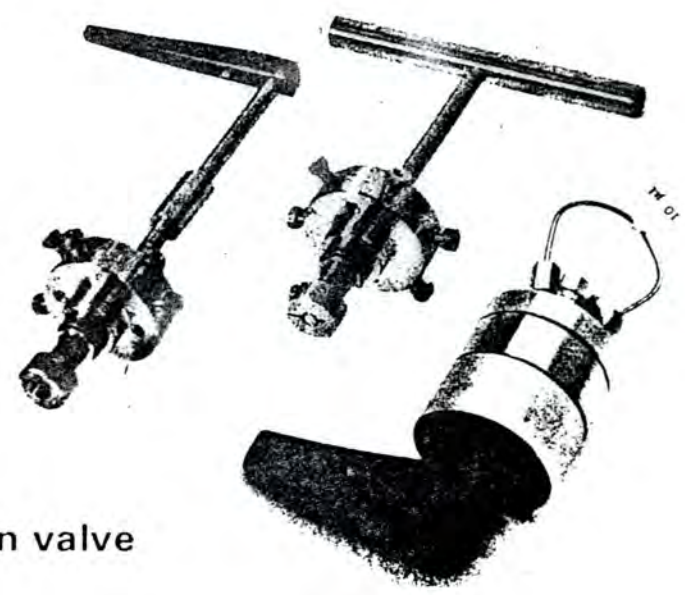
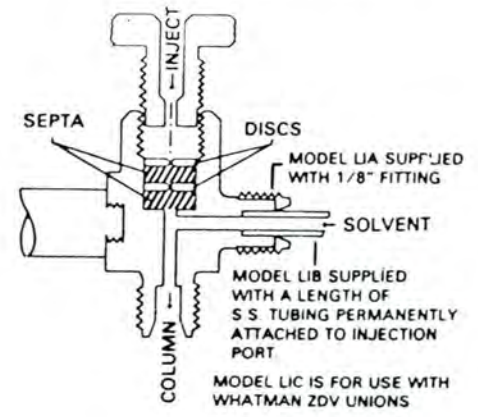


Transp. 20

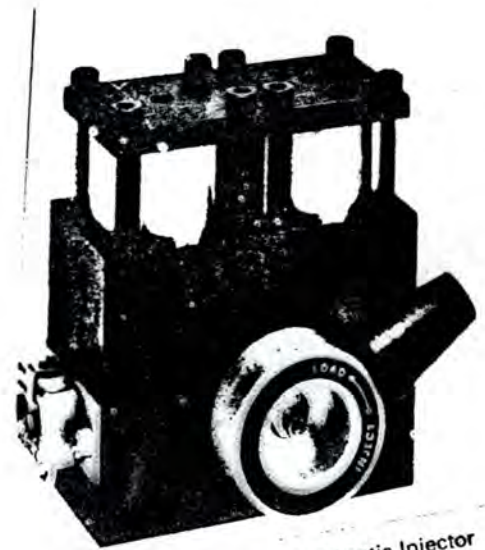
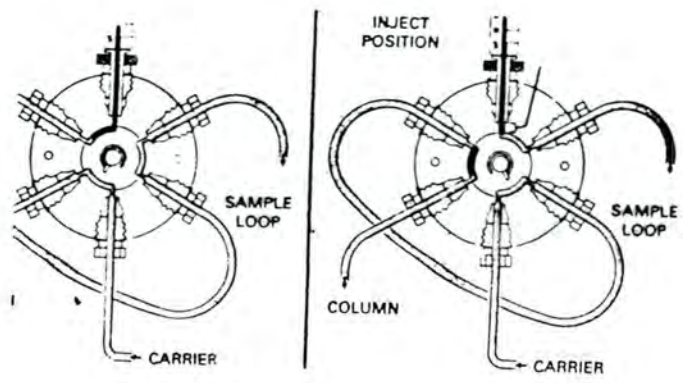
VEDLEGG 1



Sample injection head



Sample injection valve



Automatic Injector

Oldtida

PLINY

1850

F.F. RUNGE
 C.F. SCHOENBEIN
 F. GOPPELSROEDER
 E. FISCHER

M. TSWETT

1900

1906

Ber. dtsh. bot. Ges. ³⁸⁴ 29

1931

R. KUHN, A. WINTERSTEIN,
 — " — E. LEDERER

1937

G.M. SCHWAB, K. JOCKERS,
 — " — G. DATTLER

1941

A.J.P. MARTIN, R.L.M. SYNGE

1952

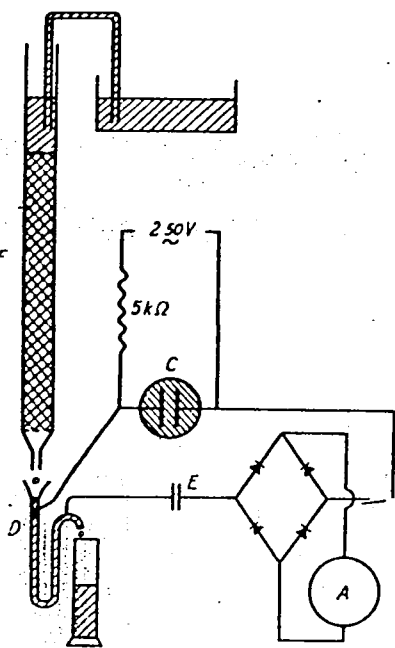
— . — A.T. JAMES

1975

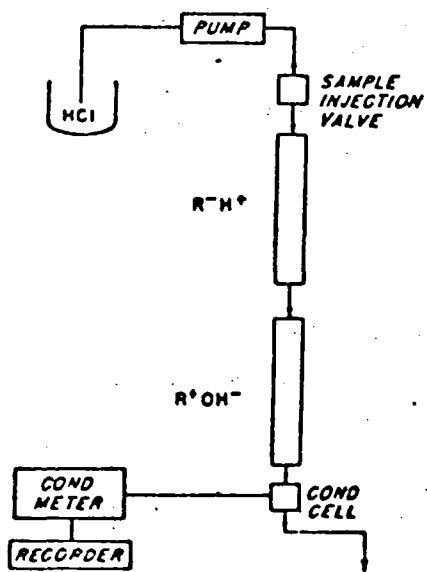
H. SMALL, T.S. STEVENS,
 W.C. BAUMAN
 Anal. Chem. 47, 1801-1809

1) DE GJORDE LEDNINGSEVNECELLEN FOR MÅLING AV ELEKTR. LEDN. EVNE I VÆSKER TIL EN BORTIMOT UNIVERSELL ELLER GENERELL DETEKTOR

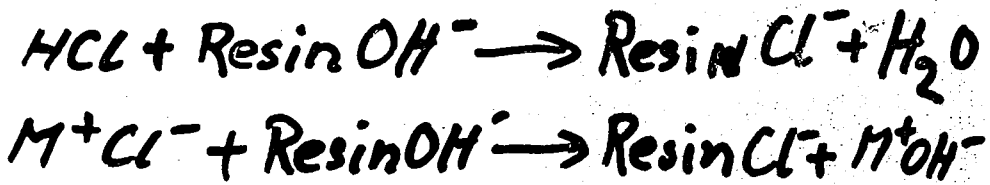
2) BASERTE JONESEPARASJONEN PÅ EN SPESIELL LAVKAPASITETS IONEBYTTER.



GLUECKAUF i 1947

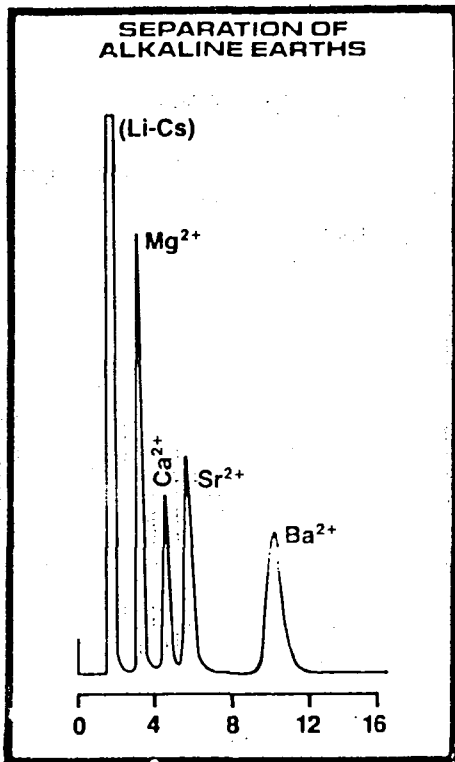
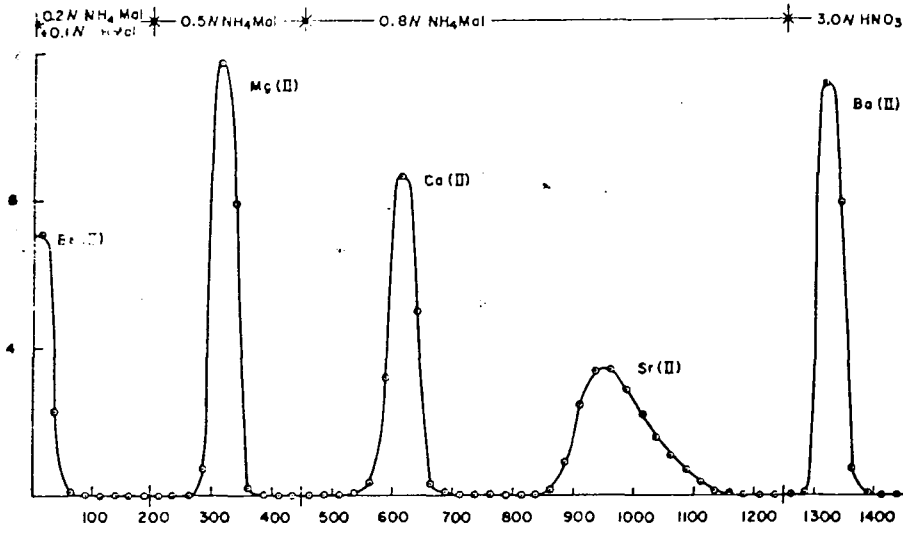


Eks. BAKGRUNN AV HCl i ELUENTEN VED KATION-KROMATOGRAFI

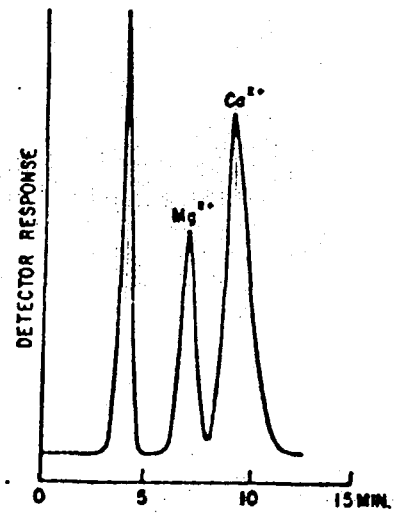


Transp. 23

VEDLEGG 1



Separation: HPIC/CS1
Detection: IonChrom/Cond



Separation of calcium and magnesium

HIGH PERFORMANCE ION CHROMATOGRAPHY

HPIC

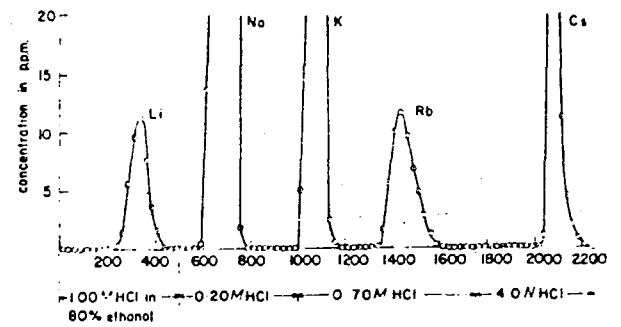
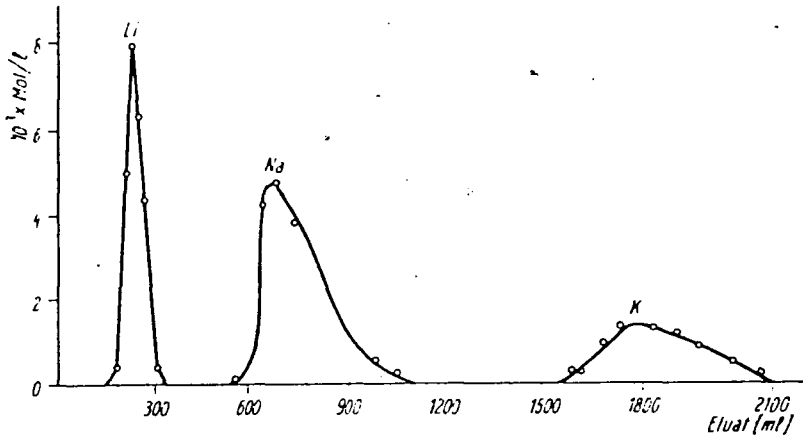
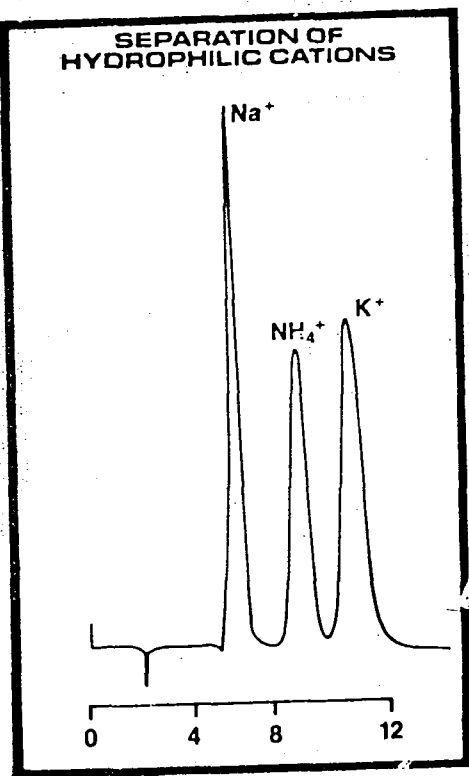
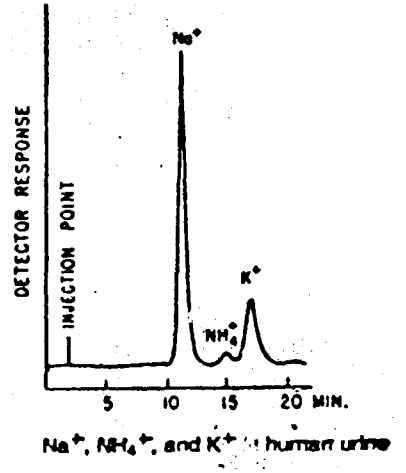
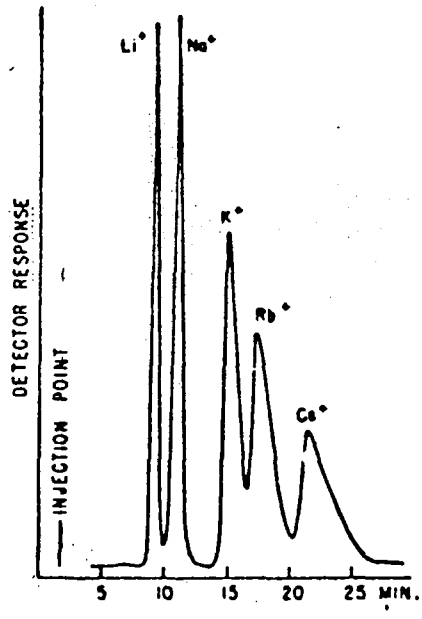


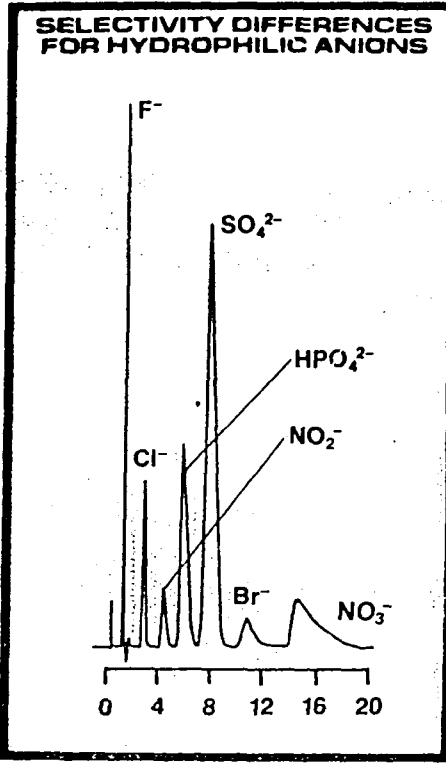
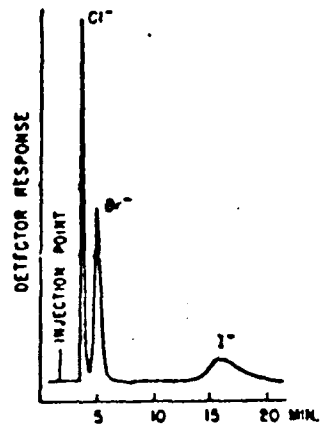
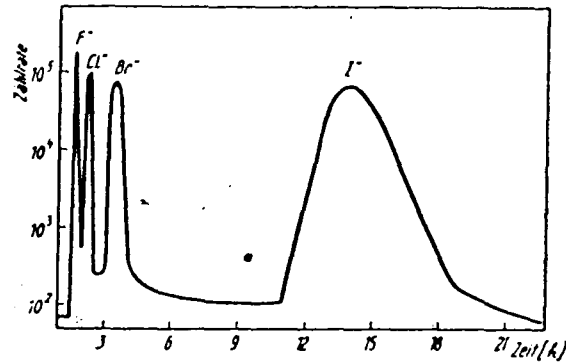
Abb. 8. Trennung von Lithium, Natrium und Kalium durch Ionenaustausch-Chromatographie in nichtwässrigem Lösungsmittel [168].



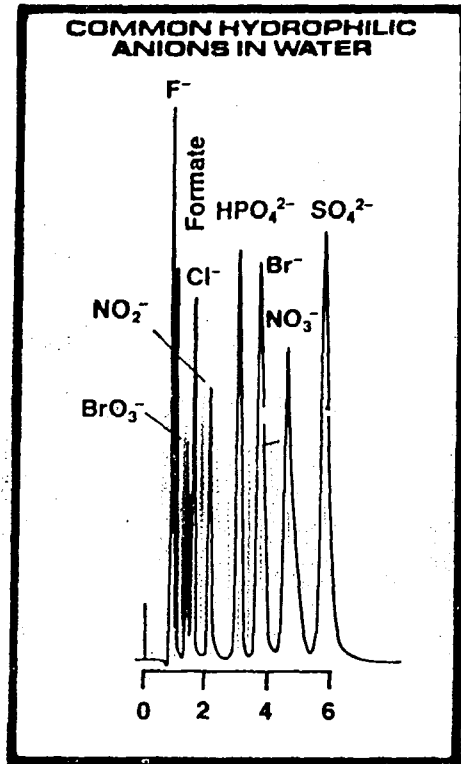
Separation: HPIC/CS1
Detection: IonChrom/Cond



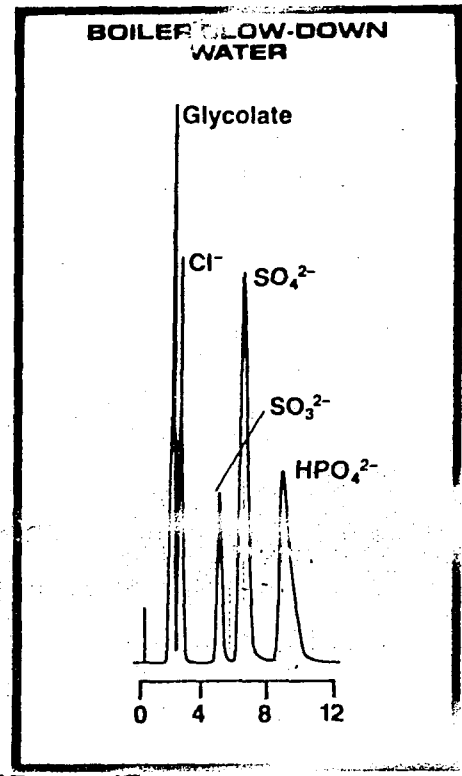
Na⁺, NH₄⁺, and K⁺ human urine



Separation: HPIC/AS2
Detection: IonChrom/Cond



Separation: HPIC/AS4
Detection: IonChrom/Cond



Separation: HPIC/AS3
Detection: IonChrom/Cond

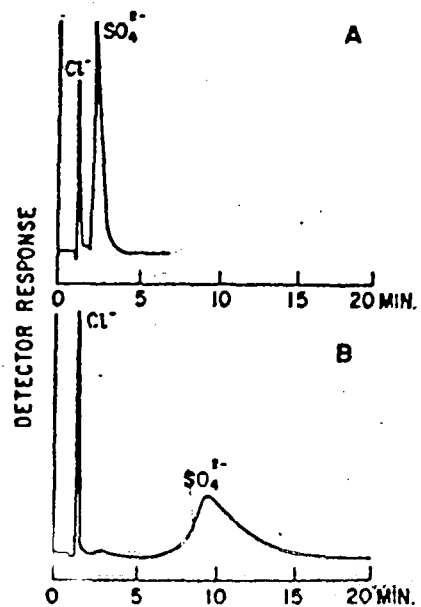


Figure 11. Elution of Cl^- and SO_4^{2-} by (A) sodium phenate, (B) NaOH

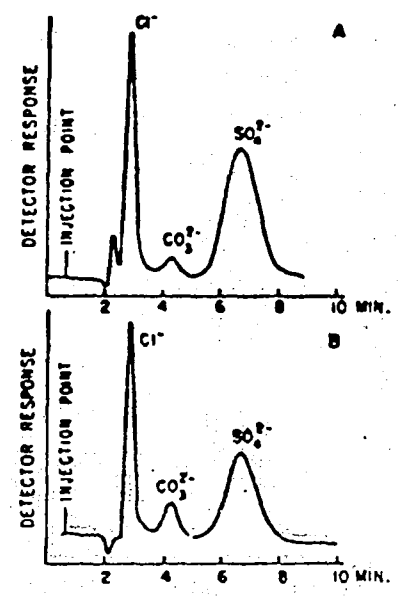
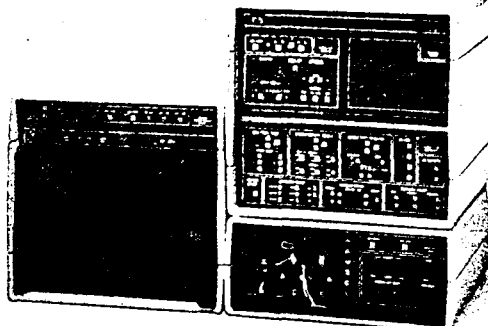
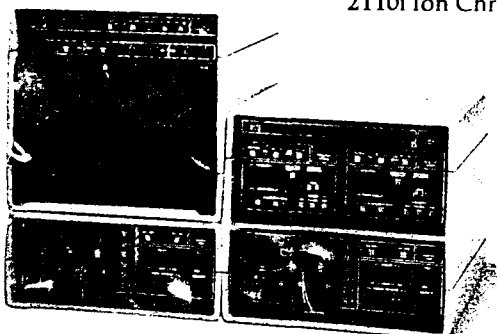


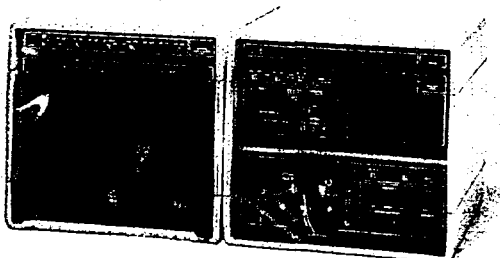
Figure 13. Chromatograms of (A) Midland City water, (B) raw Lake Huron water



2110i Ion Chromatograph™



2020i Ion Chromatograph™



2010i Ion Chromatograph™

PUMPEMODUL	kr. 74.000
LEDNEVNEDET.	" 32.600
KOLONNE OG INJEKTOR MODUL	" 28.400
	<hr/>
	kr. 135.000
+ 20% M.V.A.	" 27.000
	<hr/>
	kr. 162.000

SKRIVER kr. 7.200 Kolonne - kr. 1700 - 8.200 inkl. moms

Kollokvium v/Birger Th. Andreassen, den 1.11.83.

IONEKROMATOGRAFI. BESTEMMELSE AV ANIONER I VANN. SITUASJONEN I DAG OG LITT OM VÅRE FRAMTIDSUTSIKTER.

Det er nå vel ett år siden vi sist tok for oss emnet ionekromatografi. Innledningsvis vil jeg ta opp tråden fra i fjor, og nevner at vi dengang trakk metoden fram fra sin kjemisk-historiske sammenheng, og vi definerte IONEKROMATOGRAFI som et SPESIALTILFELLE av KROMATOGRAFI. Forøvrig så vi litt på den praktiske bruk av metoden, som i grunnprinsippet ikke var ny. Faktisk hadde også noen av oss ved analyse-seksjonen fra år tilbake syslet endel med, og tildels nyttet, ioneBYTTEkromatografiske metoder i analysearbeidet. Vi avsluttet fjorårets kollokvium med en diskusjon om hvor vidt ionekromatografi i fornyet og modernisert utgave var noe for NGU. En positiv holdning til saken var allerede tidligere registrert ved avdelingen, ikke minst fra nøkkelpersonene seksjons-sjef Faye og avd. dir Bølviken. Den positive innstilling ble ved og resulterte i at vi, (**Transp.1**)

1. Den 27.10.82, fikk grunnmodellen av markedets mest avanserte ionekromatograf, nemlig DIONEX 2010i på lån for prøvekjøring.
 2. Den 8.2.83 fikk instrumentet bestilt.
 3. Den 5.4.83 fikk prosjektet, innkjøring av høgtrykks ione-kromatograf, fase 1, etablert ved vedtak i prosjektrådet.
- Og endelig at vi,
4. fra 10.10.83 har tilbud fra INSTRUMENT-TEKNIKK SKANDINAVIA A/S på vidre-utbygging av instrumentet.

Kjernen i dette kollokviet vil være prosjektet som er nevnt under punkt 3. Helt til slutt skal vi komme tilbake til pkt 4, som sier endel om hva det vil koste å satse på noen av framtidsmulighetene. Men først, tilbake til ionekromatografien og vår DIONEX 2010i. Vi har allerede minnet hverandre om (**Transp.2, 1. avsn.**) at IC er et spesialtilfelle av kromatografi. En instrumentrettet og moderne definisjon for analytikere kan være: (**Transp.2, 2. avsn.**). Skjematisk blir dette (**Transp.3**).

Vi har en kontinuelig strøm av eluent fra et reservoar - gjennom et system og ut i vasken. Eluenten trykkes gjennom systemet med en for DIONEX'ens vedk. pulsfri 2-sylindret stempelpumpe. Prøven kommer inn på syst. gjennom en inj.vent., symbolisert her ved en sirkel med kryss (Forklar kort virkemåten). Prøven kommer inn i eluentstrømmen som flyter videre fra inj.vent. gjennom separasjonskolonnen, dempn.kolonnen og detektoren. Når det gjelder detektoren finnes mange muligheter. Vårt instrument er i dag utstyrt med en ledningsevne-celle i mikro-utførelse (1,5 ul). Måleinstrumentet er en ledningsevne-måler med tilkoplede skriver. Skriverens penn avtegner topper i uS mot tiden i min.

Med analyse på ANIONER som eks, har jeg her (**forts. Transp.3**) til høyre satt opp noen likninger som viser vesentlige sider ved det som skjer i kolonnene. R står for ionebyttermassen - altså RESINEN. Den del av resinen som har en aktiv gruppe avgrenses symbolsk med en ramme rundt R'en, og den aktive gruppes ladning

markeres ved et + eller -. Sep.kolonnen er en anionbytter. Kolonnen utveksler anioner med den gjennomstrømmende løsning i henhold til disse likevekter, der X står for et anion. Ioner med liten affinitet til ionebytteren vil vaskes hurtigere nedover enn de med større affinitet til den. Tenker vi oss t. eks. 7 anioner X1, X2,.....X7 med en affinitet til ionebytteren som vokser med nummeret, vil situasjonene etter en tid være som antydnet her. X vil være langt nede i kolonnen og de øvrige stadig høyere oppe, for så til slutt å være helt adskilt. Ettersom de forskjellige ioneskikt forlater sep. kolonnen, vil de vaskes inn i dempningskolonnen. Bruker vi sep.kol. AS4, som er ypperlig for vannanalyser, vil rekkefølgen i den grad ionene er tilstede og vi nytter riktig eluent, være: F', Cl', NO2', PO4''', Br', NO3' og SO4''.

Dempningskolonnen representerer en overmåte viktig finesse som grunner seg på arbeider Hamish Small og medarbeidere publiserte i 1975. For ikke å forstyrre vår ferske definisjon av ionekromatografi, kan vi gjerne betrakte dempn. kolonnen som en del av deteksjonssystemet. I vårt eksempel her er dempn. kolonnen en kationbytter som fjerner kationer fra væskestrømmen, og derved også drastisk reduserer eluentens bakgrunns-lednevne, slik likningene viser. den vanlige dempn.kolonne er et rør fylt med ionebyttermasse. En slik var det også vi fikk i første runde. En av bakdelene ved den vanlige utgaven er at den før eller siden blir mettet med kationer og må regenereres. Vårt ønske var derfor stadig å få en såkalt FIBER-dempn.kolonne, en av DIONEX sine siste og naturligvis nok en gang patenterte finesser. Da vi til slutt fikk fiber-dempn.kolonnen, ble den vanlige typen som vi bare lånte, returnert. I fiber-kolonnen skjer regenereringen kontinuerlig, som illustrert her: (**Tarnsp.4**) (Forklar kort. Nevn PACKED FIBER.) Og så fra skjematisk framstillinger til hvordan instrumentet ser ut, oppstilt på laboratoriet. (**Bildet**). Modulene og skriver. Litt om hvor ventiler og kolonner sitter. Innmatnings-portene.

Med dette er vi så kommet fram til prosjektet som ble etablert 5.4.83, og som heter: Innkjøring av høgtrykksionekromatograf, fase 1. I beskrivelsen definerte jeg prosjektet slik: Innkjøring av høgtrykksionekromatograf med hovedvekt på anionseparasjonskolonner, fortrinnsvis med tanke på bestemmelse av anioner, og da spesielt F i granitt og S i sulfidimpregnerte bergarter. I den grad brukbare prosedyrer til enhver tid er etablert kjøres aktuelle analyser så langt kapasiteten tillater det, og i prioritert rekkefølge.

Jeg presiserte videre at en burde begynne arbeidet med det enkleste aktuelle prøvematerialet ved NGU, nemlig vann. Prosjektrådet godkjente det hele, og dermed kunne et arbeid som i realiteten var startet opp med lånet av instrument den 27.10.82, fortsette. Jeg begynte med vann, og lenger enn til vann er jeg faktisk ikke kommet. Planen var å satse på den mest hensiktsmessige sep.kol. AS4. Denne skulle som det går fram av dette, (**Transp.5, øvre del**), være ca. 3 ganger hurtigere enn en annen interessant kolonne, nemlig den eneste INSTRUMENTTEKNIKK kunne skaffe oss i fjor og som har betegnelsen AS2. Innledn.vis var jeg derfor henvist til å arbeide med denne kolonnen i en periode som først og fremst p.g.a. feil ved pumpemodulen ble endel lenger

enn ønskelig. Den varte faktisk fram til 16.5.83. En viktig side ved arbeidet i denne tiden var, at diverse feil og svakheter ved utstyret ble avslørt og utbedret eller rettet, og at det ble høstet endel nyttige erfaringer i forb. med disse forhold. Jeg arbeidet først med den vanlige dempn.kol., senere med fiberkol. og til slutt også med forkolonne. Det viste seg snart mulig å kjøre vanndige multi-ione-standarder med kromatogrammer som lå på høyde med reklamemateriellets eksempler. Her er noen kromatogrammer fra 27.10.82. (**Transp.5, nedre halvdel**). Dette er fra 1. og 2. kjøring. (Std.1, 2 kromatogrammer.) Kommenter det som sees. Husk markeringstopp og vanddupp. Med tanke på vannanalyser forventet en tildels svært lave konsentrasjoner, og det ble derfor allerede fra begynnelsen kjørt endel med høye følsomheter. Viktig er det ved arbeid med sporkonsentrasjoner at en takler kontamineringsproblemer. Ionekromatografi er intet unntak i så måte. Et eksempel på dette fikk jeg ganske tidlig, da instrument-montøren kastet fram påstand om at vannet vi nyttet var urent. Jeg hadde lagt merke til at port og sprøytevask var mangelfull. Hvordan dette tok seg ut på papiret, ser vi her: (**Transp.6, 1.kurve**). Jeg grep inn og vasket omhyggelig. Ved ny kjøring så kromatogrammet slik ut. (Transp.6, 2.kurve). Dermed var en klar for kjøring av standard, og den ble slik. (**Transp.6, kurve 3**). Her ble nyttet en eluent jeg har kalt A. Den eluenten jeg brukte mest i perioden ble kalt B. Sammensetningene skal vi se senere, men her er noen kromatogrammer oppnådd med eluent B. (**Transp.7**). Først en standard, STD 7, og så et eks. på analyse av vann, til høyre, og på et Br-vanns ekstrakt. Innledningsvis var det av stor interesse å se hvordan de resultater en oppnådde plasserte seg i forhold til analyser gjort etter annen metode og på andre steder. Jeg tok derfor endel vannprøver fra oppdrag 123/81 som jeg tidligere hadde analysert på F' med ioneselektiv elektrode, og som vi hadde resultater på fra NILU. Undersøkelsen kom slik ut: (**Transp.8, øverste del** om 121/81 inkl 1/12-82 dvs. 1896-011). Vi ser eluent A's og B's sammensetning, og ellers inneholder oversikten diverse forsøksanalyser. (**Transp.8, 2. halvdel**). Ikke alt helt interessant kanskje, men en rask titt viser, at foruten på vann synes metoden å være lovende for analyse på Br-vanns ekstrakter. Den ga her sannsynlige tall og hvor målinger ble gjentatt, reproducerbare verdier, dvs. for Cl', SO4'' og Br'. Videre ser vi at målinger på saltløsninger fra NTH ga verdier som stemte ganske bra med SINTEF's analyser. Hva vi kan få ut av forsøkene med Faye - Ryghaug's prøver, synes derimot ikke å være stort mer enn at NO3'-kons. i løsningene gjennomsnittlig ligger på ca. 0.4 prosent. Ellers ser vi endel fornuft, men kanskje mest tull, særlig på F', men heller ikke Cl' og SO4'' går fri. Vel, det er kanskje tross alt noe fornuft i galskapen, for løsningene er utvilsomt salpetersure og dette har kanskje noen innflytelse på innholdet av iallfall F' og Cl' som jo danner de flyktige syrer HF og HCl.

Med dette får vi så forlate AS2-perioden, og vi hopper fram til tida etter at AS4 ble montert i instrumentet den 16/5-83. Her ser vi med en gang på kromatogrammet av en multistandard med 7 anioner (**Transp.9, STD. 4**) hvor jeg som hele tiden siden, har benyttet standardeluent av sammensetning som anført her ved kromatogrammet. (Kommenter noe: vandduppen og dens fjerning)

Nytt eksempel på multistandard (**Transp.10**). Videre tar vi fram et par kromatogram fra analyser utført på aktuelle oppdrag (**Transp.11**). Da en var interessert i F', måtte vandduppen fjernes. Rutinen ble 9,9 ml av vannprøven inn i sprøyte der en så tilsatte 0,1 ml eluentkonsentrat, blandet osv. Oppdrag 73/83 var det første aktuelle oppdrag jeg forsøkte meg på. Dette var nedbørsvann for Ola Sæther, innsamlet av NILU. Etter at prøvene var analysert, formidlet O. Sæther som tidligere hadde avtalt at NILU's resultater i den grad prøvene var analysert der, skulle sendes meg. Jeg kikket først raskt på prøvene fra januar, og O. M. Sæther fikk straks en oppstilling. Senere tok jeg for meg også prøvene fra februar og mars. Resultatene ble slik (**Transp.12**) Kommenter. For fullstendighetens skyld ser vi her (**Transp.13**) analyserapporten på oppdraget. NILU hadde ingen resultater for F' og Br'. Når det gjelder F' har vi sammenliknet med NILU tidligere. Riktignok var det i forb. med AS2, men vi har ingen grunn til å tro at AS4 skulle gi dårligere resultater.

Vi har brukbar rutine for anioner i vann. Siden det første oppdraget ble kjørt er ytterligere 2 fullført, 82 og 87/83. senere trådte Flaten effektivt til i forbindelse med sine egne prøver på oppdrag 85/83. På dette har vi hittil gjort vel 1000 bestemmelser. Føyer vi til de første 3 oppdrag blir det totale antall innpå 1600 enkeltbestemmelser. Rutineprosedyren er basert på manuell innmating, avlesning og beregning. Kapasiteten må anslås til ca. 15 prøver pr. dag pr. person. Kapasiteten kan økes drastisk ved automatisering, opp til maks. ca. 10 ganger, idet instrumentet også vil kunne kjøres om natten. Litt av våre framtidsutsikter er nettopp denne automatisering og den var i grunnen det jeg hadde tenkt å peke på til slutt i dag. Utbyggingsmulighetene fins, og nødvendige velegnede enheter er å få kjøpt. Det vi trenger er: - - - - , noe INSTRUMENT-TEKNIKK gir oss dette tilbudet på: (**Transp.14**).

Anmerkning: Ovenstående er nå renskrevet på PC i WP etter håndskrevet manuskript fra 1983. Noen skrivefeil er rettet, noen forkortelser er sløyfet, og det er gjort endel små språklige endringer. Det ble i kollokviet vist 14 transparenter på "overhead". Transparentene er nederst til venstre merket med datoen 1.11.83 og med innringet nummer. For endel er transparentene i farger, men vedlagte kopier er i svart hvitt.

Trondheim, den 10. mai 1989

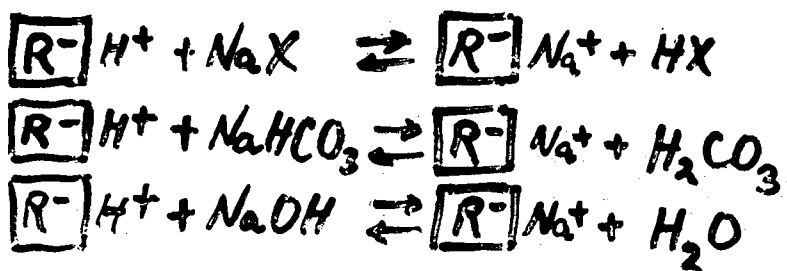
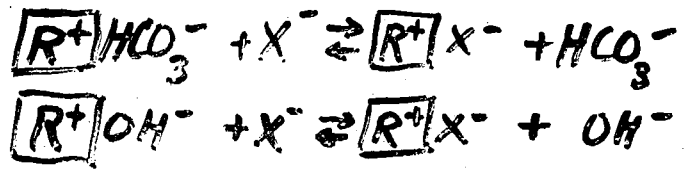
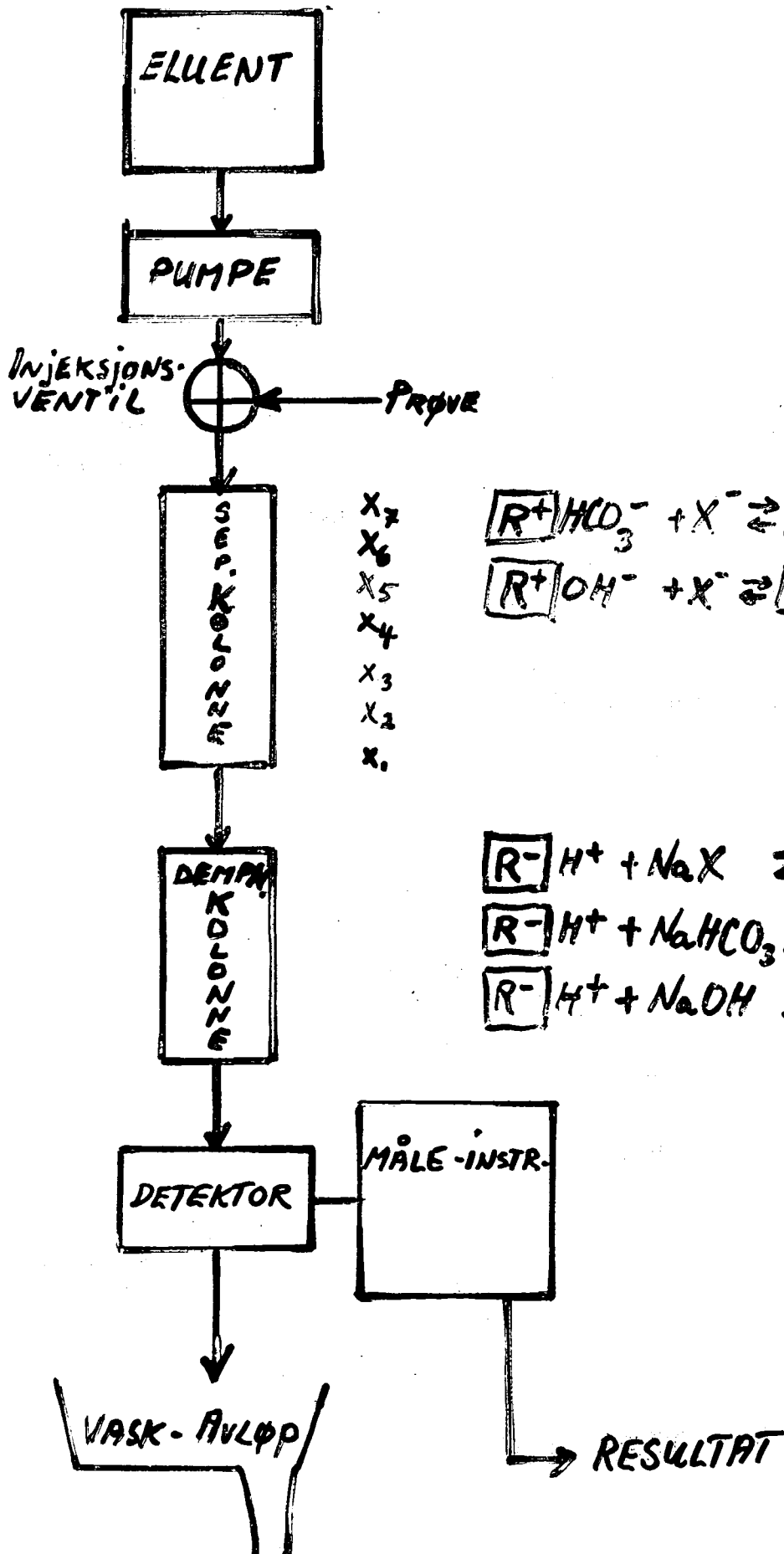
Birger Th. Andreassen

1. 27.10.82 DIONEX 2010i PÅ LÅN.
2. 8. 2. 83 INSTRUMENTET BESTILT.
3. 5. 4. 83 PROSJEKTET, INNKJØRING AV HØGTRYKKSIONEKROMATOGRAF, FASE I, ETABLERT VED VEDTAK I PROSJEKTRÅDET.
4. 10.10.83 TILBUD FRA INSTRUMENT TEKNIKK SKANDINAVIA A/S VEDR. VIDREUTBYGGING AV INSTRUMENTET.

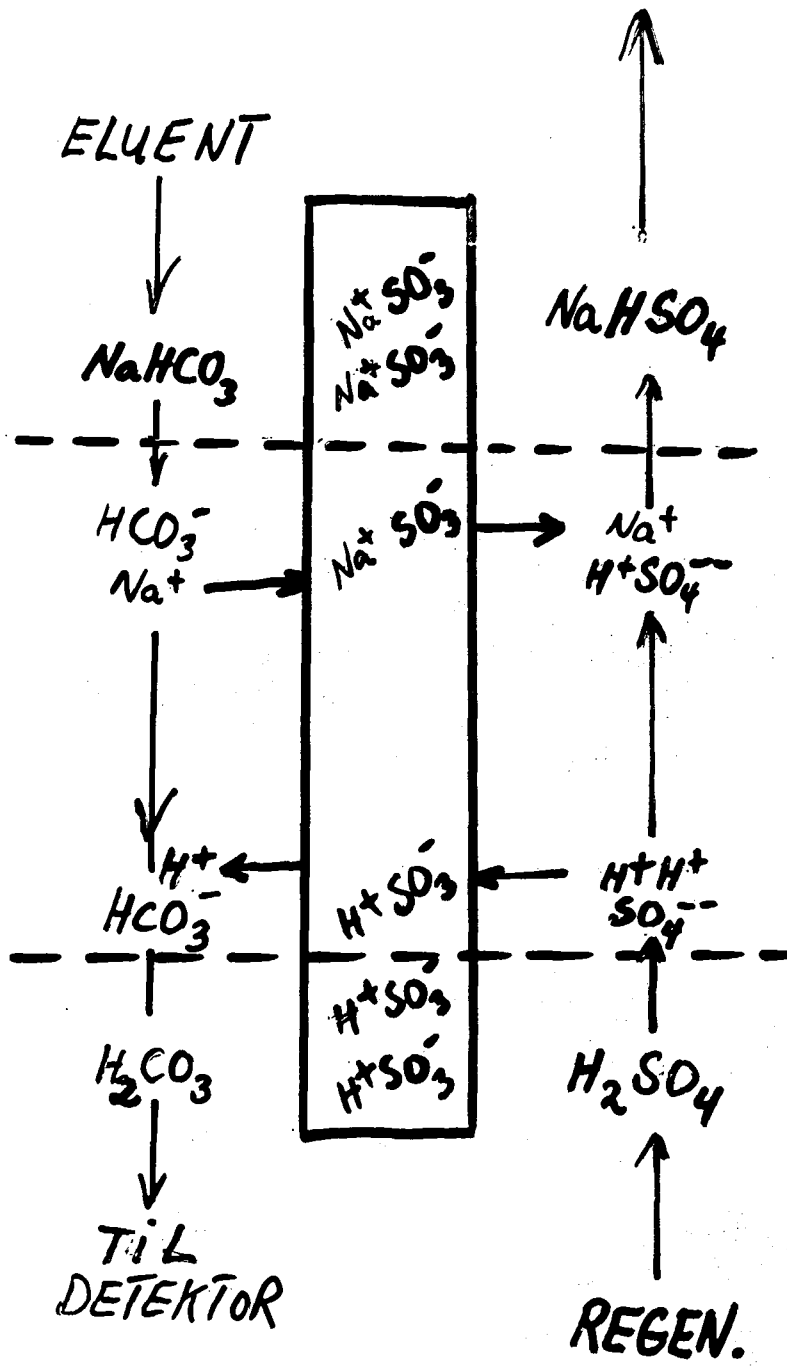
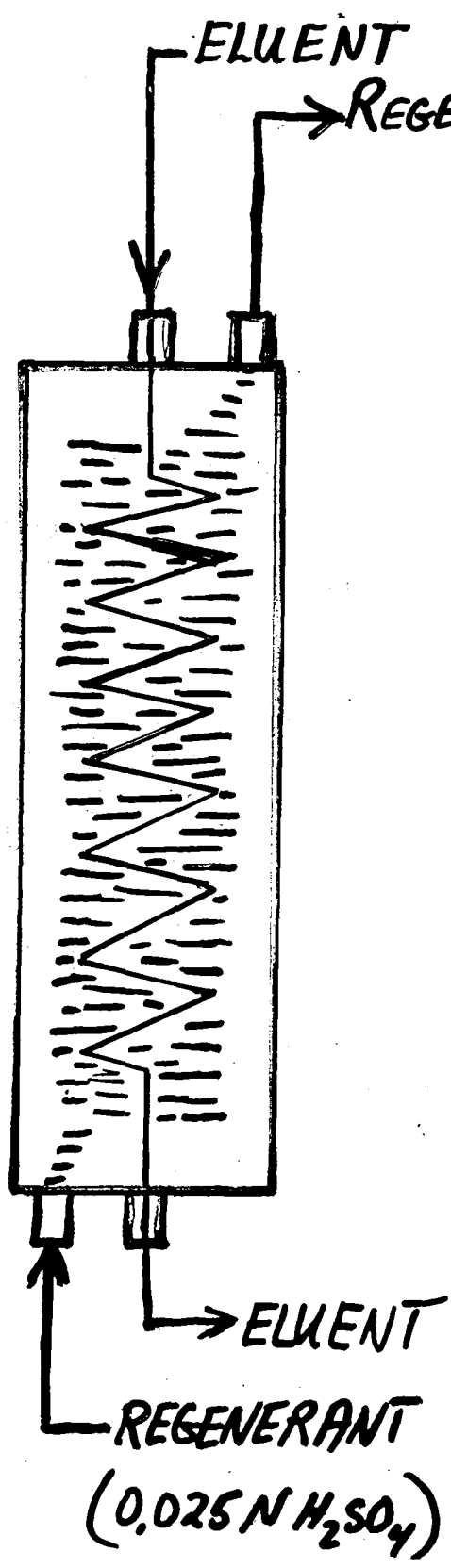
IONEKROMATOGRAFI: (ET SPESIALTILFELLE AV KROMATOGRAFI)

EN ANALYSETEKNIKK HVORVED IONER I LØSNING SKILLES FRA HVERANDRE FORDI DE ETTER INNFØRING PÅ EN KOLONNE MED IONEBYTTEMASSE VANDRER MED ULLIK HASTIGHET NÅR DE VASKES IGJENNOM KOLONNEN MED EN VÆSKE ELLER LØSNING KALT ELUENT, OG HVOR UTGÅENDE VÆSKE-STRØM KONTINUERLIG OVERVÅKES AV EN DETEKTOR SOM GIR KONSENTRASJONS- AVHENGIGE SIGNALER SOM MÅLES.

IONEKROMATOGRAFI

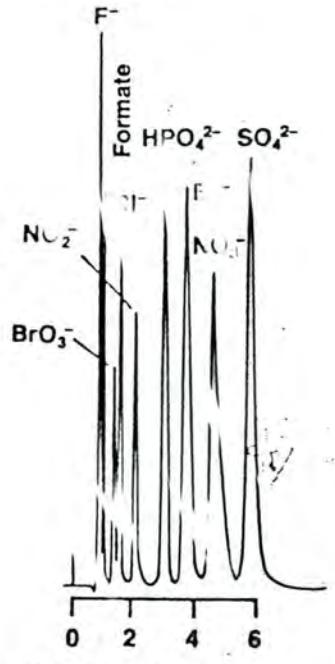


FIBER DEMP. KOLONNE

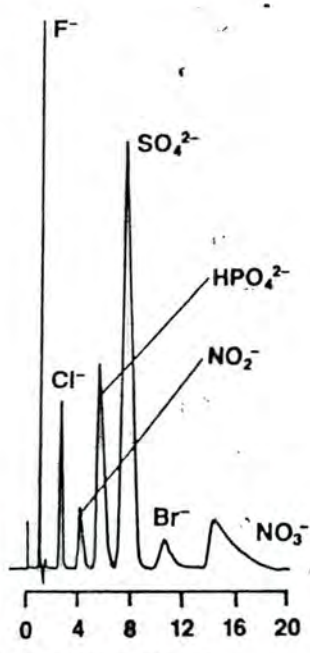


COMMON IONS IN
ANIONIC WATER

SELECTIVITY DIFFERENCES
FOR HYDROPHILIC ANIONS

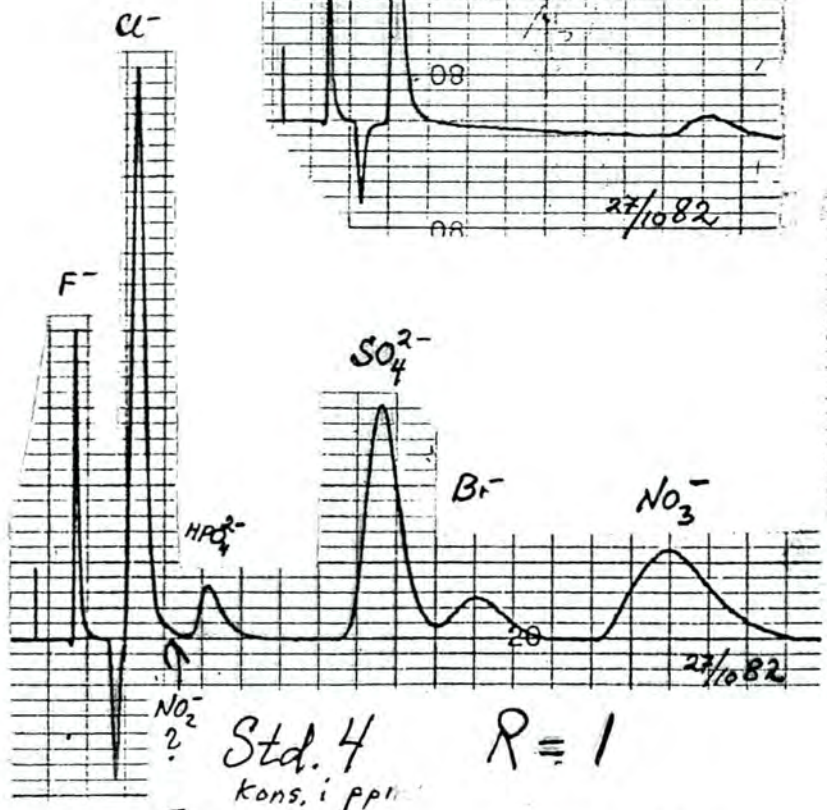
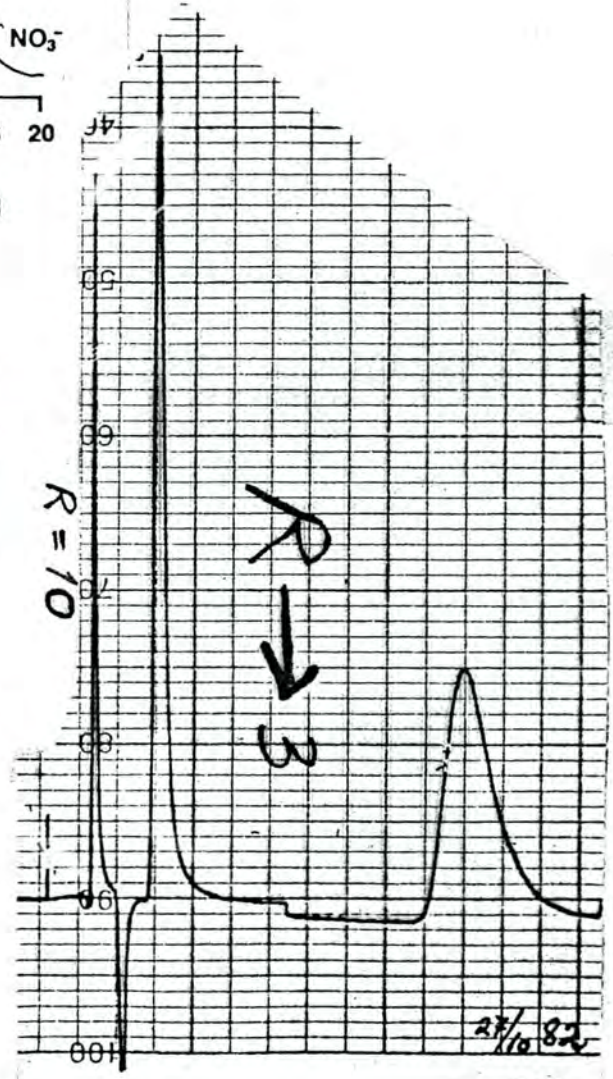


Separation: HPIC/AS4
Detection: IonChrom/Cond

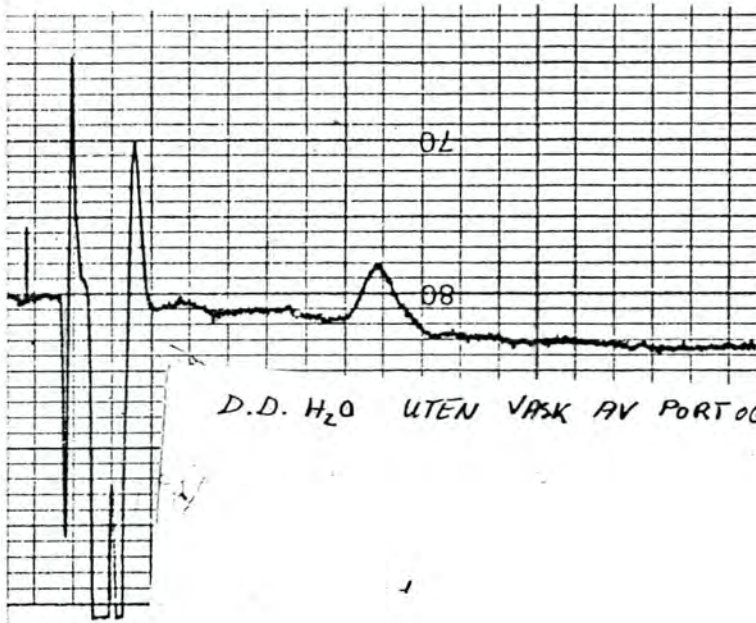


Separation: HPIC/AS2
Detection: IonChrom/Cond

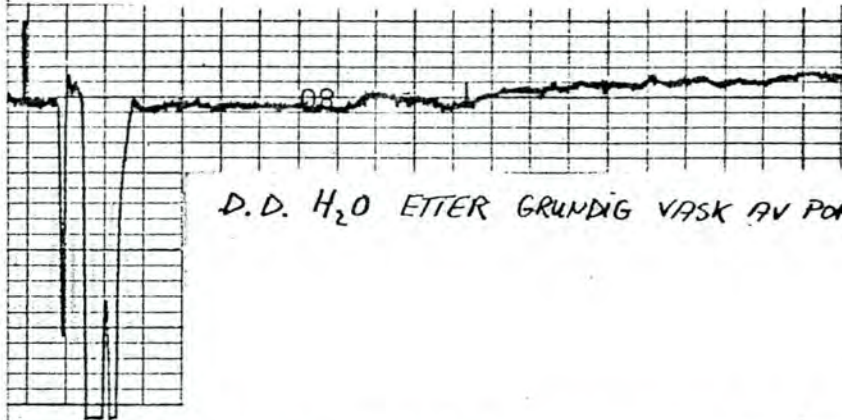
Std. 1
 ION: F⁻ Cl⁻ Br⁻
 Kons.: 2 10 10



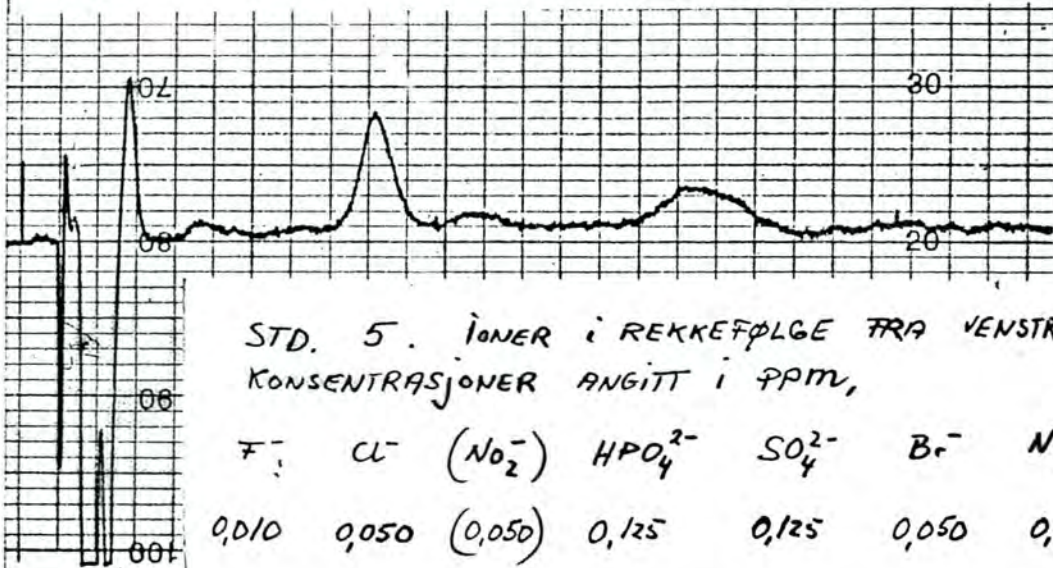
Std. 4
 Kons. i ppm: 1 5 12.5 12.5 5 15
 R=1



D.D. H₂O UTEN VASK AV PORTOG SPRØYTE.



D.D. H₂O ETTER GRUNDIG VASK AV PORTOG SPRØYTE.



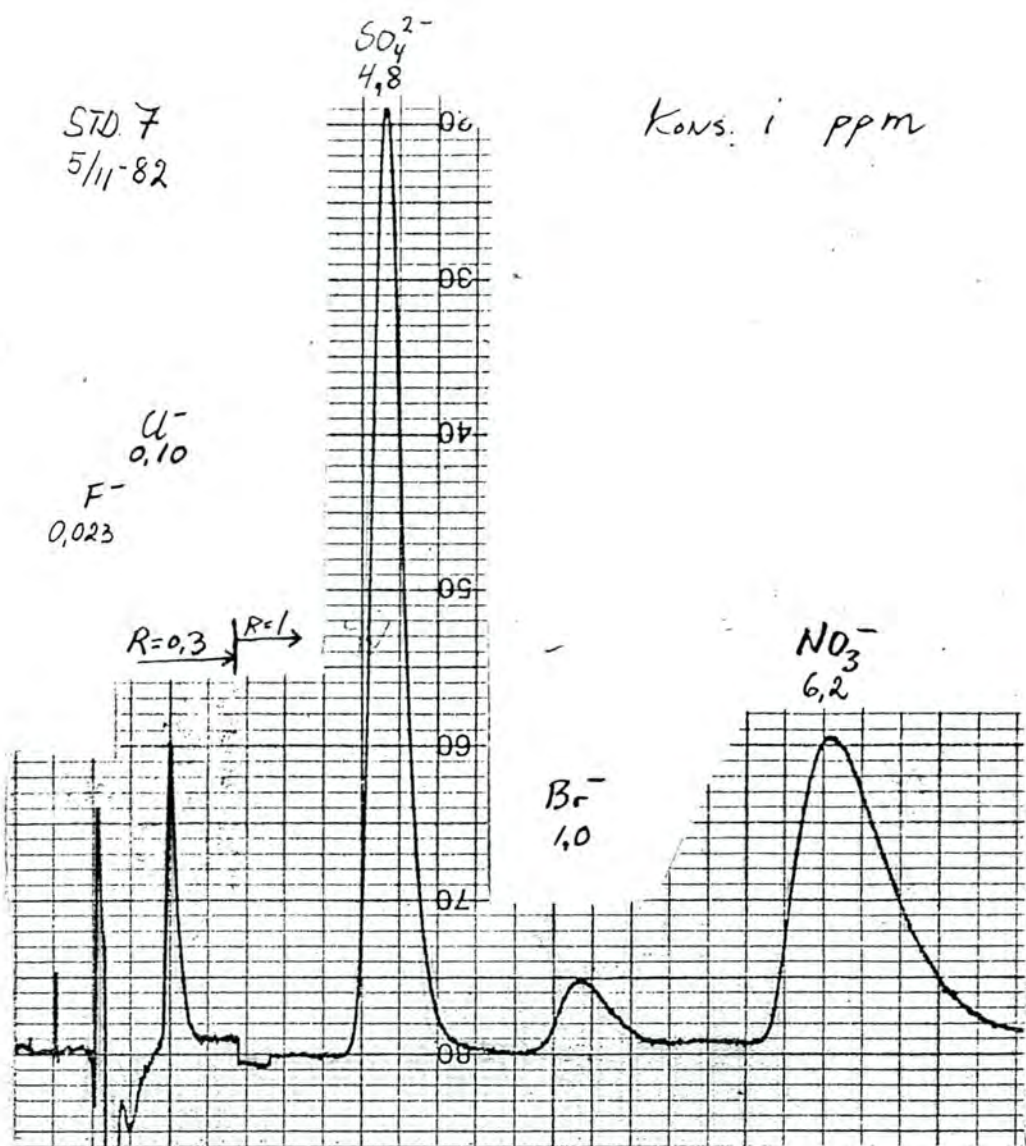
STD. 5. IONER I REKKEFØLGE FRA VENSTRE.
KONSENTRASJONER ANGITT I PPM,

F:	Cl ⁻	(NO ₂ ⁻)	HPO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻
	0,010	0,050 (0,050)	0,125	0,125	0,050	0,15

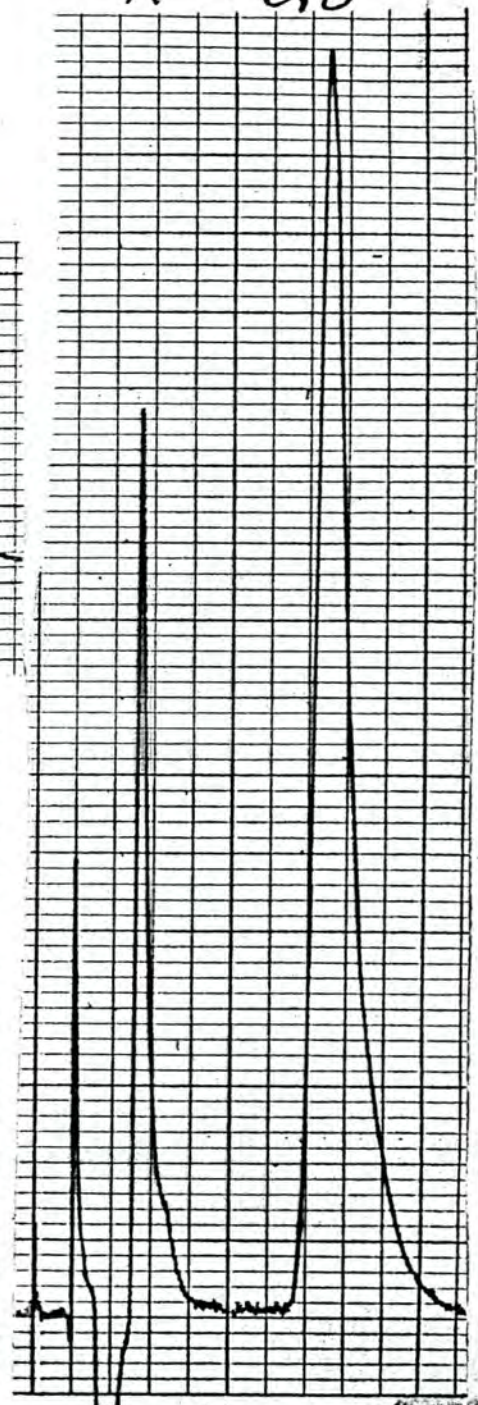
R = 0,3
ELUENT: A Flow Rate: 3 ml/min.
PAPIR: 5 mm/min.

STD 7
5/11-82

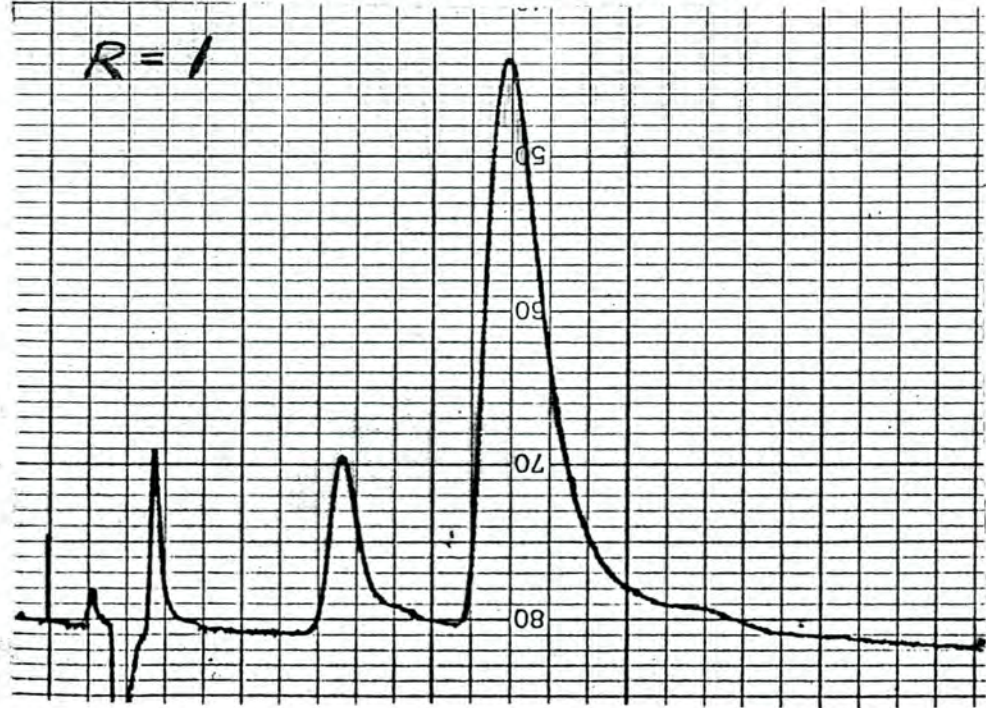
Kons. i ppm



R = 0,3



R = 1



30/82 BROMVANNSEKTRAKT $24 \times \frac{1}{10}$. 124/82. 26/82 VANN-PR. 3666F 123/81

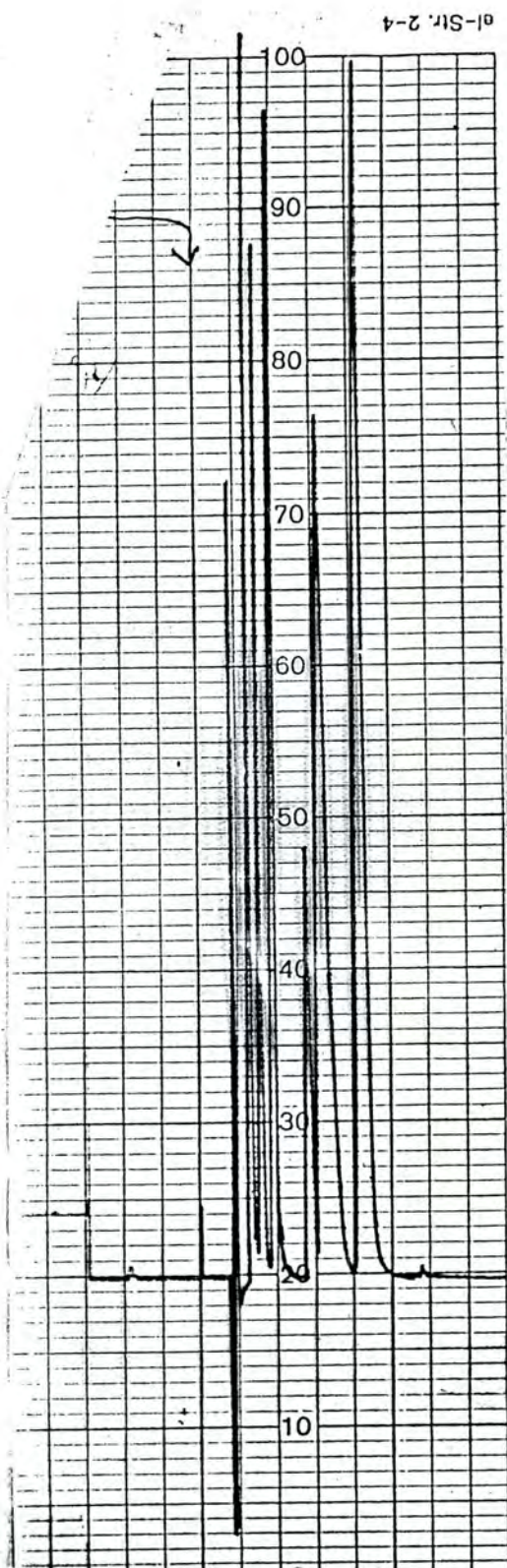
ALLE ELUENT B. FLOW RATE 3 ml/min. PAPIR 5 mm/min.

ORIENTERENDE FORSK. ANALYSER TILFØRT MED DIONEX
 2010i OG AS2 PERIODE 27/10 - 12/82.
 ELUENT A: 0,002 M Na₂CO₃, 0,3 M NaHCO₃
 1982 - " - B: 0,003 M Na₂CO₃, 0,02 M NaOH (F: i PPB ØVRIGE I PPM.)

HPIC

ANAL DATO	ELUENT	PRØVE MRK.	F ⁻		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	ANM.	
			TIDL. ELEKTR.	NILU HPIC						
24/11	B	3244	29	38	33	3,6			ANAL. MED ELEKTR. UNDER 123/81	
"	B	"	37			5,0		1,2		
"	B	"	37			5,1				
"	B	3278	1	<2	19	3,1				
"	B	"				2,6		3,1		
"	B	3307		31	33	1,9				
25/11	B	"				1,9				
"	B	"	31			1,9				
"	B	"	31			1,9				
"	B	3560	22	25	26	2,9				
"	B	"	23			2				
28/10	A	"	23			0,44		0,3		
26/11	B	3662		51	48	0,36				
"	B	"	50			0,35				
"	B	"	49			0,35				
"	B	3664	62	68	59	0,43				
"	B	"	63			0,44				
28/10	A	"	60			0,36		0,07		
26/11	B	3666	40	45	41	0,39				
"	B	3682	55	56	59	0,33				
1/12	B	1896-011			37	0,73	0,81	7,7	7,52	ALLE NILUS VERDIER MOTTATT FRA D. SÆTHE
"	B	"	37			0,73		7,8		
"	B	"	37			0,73		8,1		
25/11	B	RUESLØTTEN	28			26,6		6,7	1,4	VANNPR. FRA SINTEF
"	B	"	24			27,7		7,0	1,4	
28/10	A	375	51			2,0		7,8		VANN PRØVER FRA FLATEN
"	A	"	45			2,1		7,7		
5/11	B	MARIDAL	72			2,1		6,6	1,5	
"	B	LILLEH. 54	39			5,3		20.	3,1	
29/11	B	22				2,0		15.	> 111	BROMVANNSEKSTRAKT FRA 124/82 MÅLT PÅ EKSTR. FORT. 10X RESULT. REF. TIL ORIGINALE
"	B	"				1,8		17.	143	
30/11	B	"	370			2,9		19.	165	
"	B	24	120			2,6		10.	100	
"	B	25	70			1,3		36.	259	
5/11	B	AM-701	10			2,0		8,7	30,75%	PRØVER FRA FAYE MRK. RYGHANG
1/12	B	"	300			3,3		9,4	0,41"	
"	B	1914-701	250			2,0		8,5	0,38"	
"	B	"	1200			4,0		9,4	0,36"	
"	B	1633-7004B	180			5,5		9,4	0,47"	
"	B	"	2500			18,7		17.	0,40"	1x MÅLT PÅ FORT. 1:10 2x MÅLT PÅ FORT. 1:100
3/12	B	1633-7008B	6600			5,1		9,4	0,44"	
4/12	B	1633-7099A	690			3,5		12,8	0,41"	
16/12	B	1B				1884				181 mg Cl ⁻ / 100g saltløs. fra det. kand. Byvind Tvedt for prof. Øve. MÅLINGER GJORT PÅ 100x FORT. SINTEF'S RESULTATER
"	B	"				1876				
"	B	2B				1712				
"	B	"				1728				
"	B	Koeff.				1,9305	(BASIS: 67 SEK. PÅ 10 PPM.)			
1.12.82	A	Koeff.	0,52			1,64		7,11	19,2	Alle koeff. i ppm pr. p.s
"	B	"	0,46			2,7		25	22	

20,5.83



STD. 4 x 1/10
R = 1
I ELUENTMILJØ

STD. 4 R: 10

ION:	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	PO ₄ ³⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
Kons. i ppm:	1	5	5	12,5	5	15	12,5	OG X 1/10

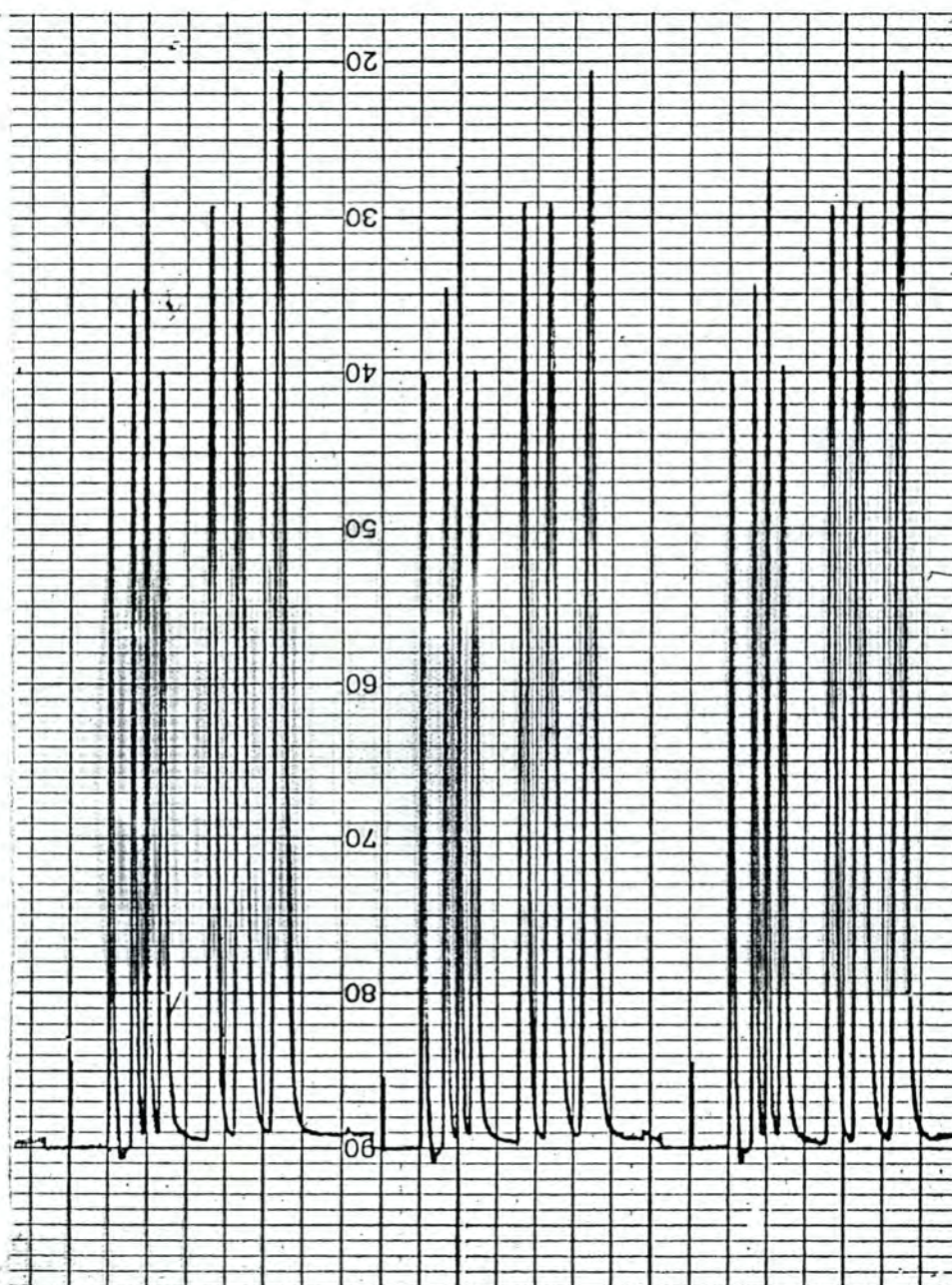
STANDARD ELUENT * 2,5 ml pr. min. PAPIR: 5 mm pr. min,
REGENERANT 3,0 — 4 —

* AS 4 x 1: 0,00228 M NaHCO₃ · 0,00225 M Na₂CO₃

1.11.83 (9)

27.5.83 MSTD $\times 100$

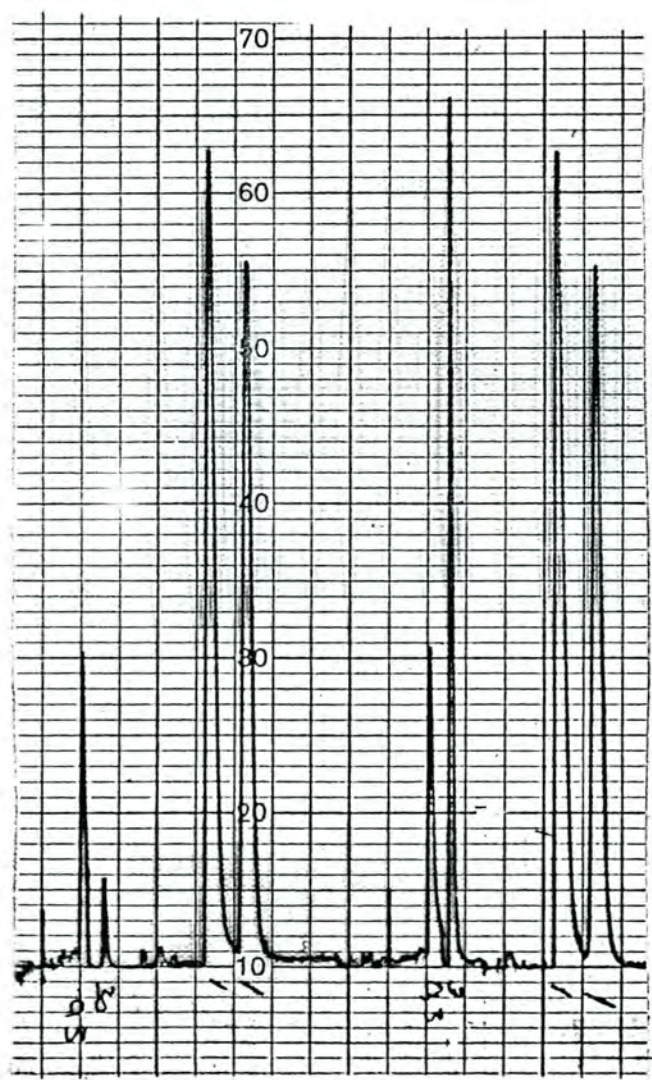
IONER : F^- Cl^- NO_2^- PO_4^{3-} Br^- NO_3^- SO_4^{2-}
 Kons. i ppm: 0,100 0,200 0,40 1,00 1,00 1,00 1,00



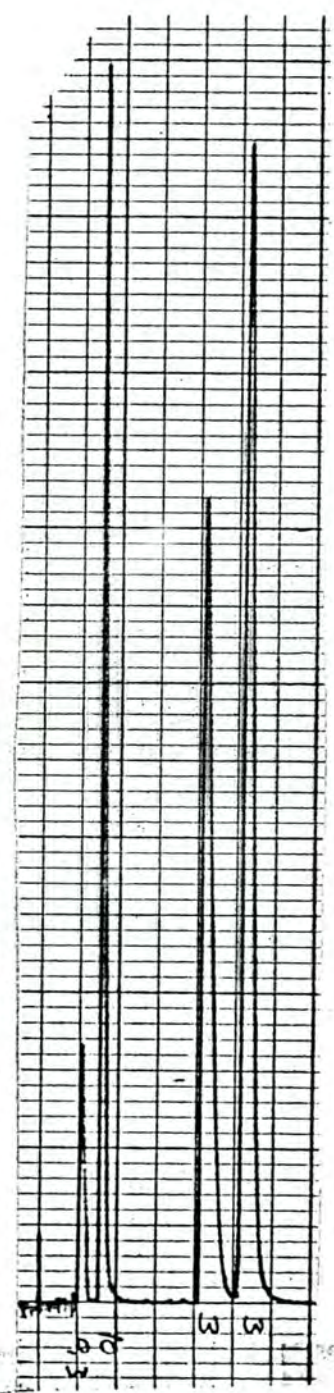
R=1 STANDARDLUENT 2,0 ml pr. min.
 PAPIR: 5 mm / min.
 REGENERANT: 3,0 - " - "

73/83

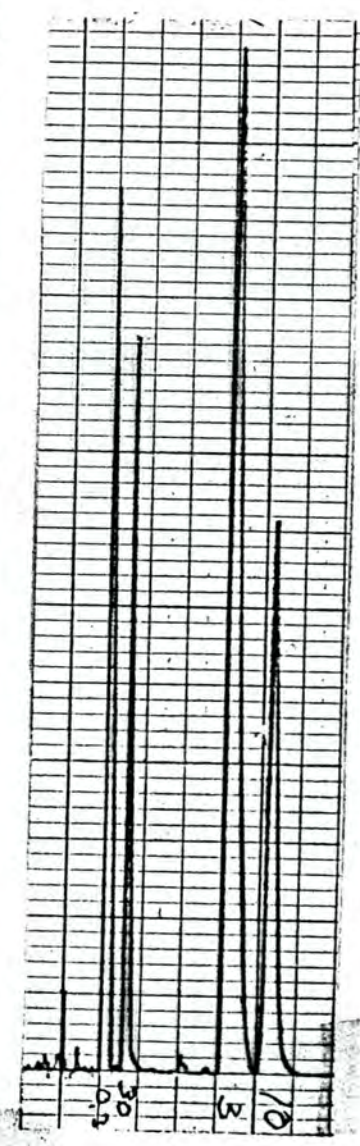
3.6.83



Pr. 25



Pr. 26



Pr. 27

STANDARDLUENT 2,0 ml pr. min. PAPIR: 5 mm pr. min.
 REGENERANT: 3,0 — " —

ANIONER I VANN. SAMMENLİKNING AV ANALYSERESULTATER
 OPPNÅDD PÅ NEDBØRSVANN. ANALYSENE ER UTFØRT VED NILU OG NGU.
 NGU'S ANALYSER ER UTFØRT UNDER OPPDRAG 73/83.

HPIC

STA- SJON	PRØVE		Cl ⁻ ppm			NO ₃ ⁻ ppm			SO ₄ ²⁻ ppm			ANM.
	Lnr.	PERKE	NILU	NGU		NILU	NGU		NILU	NGU		
BIRKENES	22	1-2/1	2,7	2,85		1,77	1,53		3,48	3,78	3,53	NILU'S RESULTATER VAR OPPGITT I PPM N RESP S, OG ER HER OMREGNET VED BRUK AV FAKTORENE F _N → NO ₃ ⁻ = 4,4271 F _S → SO ₄ ²⁻ = 2,9963
	31	3-4/1	4,1	4,48		1,02	0,95		2,01	2,12	1,97	
	12	5-6/1	4,3	4,73		1,77	1,53		2,61	2,70	2,52	
	14	6-7/1	19,8	24,2	19,6	0,44	0,41		3,15	3,36	3,14	
	8	7-8/1	12,0	14,9	12,5	0,31	0,58		2,10	2,30	2,14	
BIRKENES	23	8-9/1	7,5	9,45	8,3	0,93	1,00		2,49	2,73	2,55	PRØVER SOM IKKE ER MED SKYLDES AT DET IKKE VAR NEDBØR, VEDK DØGN, ELLER AT PRØVEN AV ANNEN GRUNN IKKE VAR MED I OPPDR. 73/83.
	10	9-10/1	4,8	5,36	5,1	0,13	0,15		0,87	0,89	0,83	
	34	12-13/1	1,2	1,21		1,37	1,21		2,10	2,15	2,00	
	29	13-14/1	0,3	0,32		0,49	0,39		0,48	0,51	0,48	
	9	14-15/1	0,9	0,96		1,15	1,09		1,20	1,23	1,15	
BIRKENES	3	17-18/1	2,4	2,56		0,35	0,36		0,81	0,86	0,80	AV ANNEN GRUNN IKKE VAR MED I OPPDR. 73/83.
	15	24-25/1	3,0	3,15		2,70	2,09	2,30	3,69	3,83	3,57	
	5	28-29/1	1,0	1,16		0,40	0,0		0,48	0,53	0,49	
	18	29-30/1	7,5	9,56	8,37	0,22	0,0		1,29	1,41	1,32	
	24	1-2/2	2,4	2,52		0,49	0,56		0,84	0,90	0,84	
BIRKENES	1	4-5/2	5,2	5,99	5,62	2,21	1,82	1,90	2,40	2,60	2,42	* I TILFELLER DER NYERE OG MER VEL- FUNDERT STD-KURVE GIR ANNEN VERDI, ER DISSE FØRT OPP I DENNE RUBRIKK
	21	5-6/2	1,2	1,19		2,43	2,04	2,22	2,28	2,43	2,27	
	30	6-7/2	0,8	0,77		1,99	1,68		3,33	3,47	3,23	
	20	27-28/2	0,5	0,69		2,57	2,09	2,30	2,22	2,42	2,25	
	4	2 1/2 - 1/3	0,2	0,26		1,68	1,48		2,16	2,34	2,18	
BIRKENES	13	3-4/3	8,1	10,15	8,83	20,7	19,4	19,6	20,3	19,4	18,1	NO ₃ ⁻ PÅ L.NR. 10 VAR FØRST FEIL I OPP- GAVE TIL O.SETHER (0,087MS gir 0,15ppm ikke 1,5)
	33	14-15/3	2,4	2,56		4,38	3,47	4,34	4,73	5,03	4,69	
	2	16-17/3	0,6	0,74		2,79	2,40	2,75	2,85	3,05	2,84	
	26	17-18/3	2,6	2,80		2,97	2,65	3,13	3,03	3,38	3,15	
	17	20-21/3	0,8	0,91		1,95	1,73	1,77	2,34	2,52	2,35	
BIRKENES	28	21-22/3	3,7	3,96		2,30	1,89	2,00	2,40	2,52	2,35	
	7	23-24/3	1,7	1,79		2,52	2,19	2,45	2,58	2,79	2,60	
	19	24-25/3	0,5	0,53		1,86	1,63		1,02	1,02	0,95	
	6	25-26/3	0,3	0,33		0,93	0,88		1,35	1,49	1,39	
	25	27-28/3	0,6	0,59		0,97	0,90		0,69	0,68	0,63	
BIRKENES	11	28-29/3	0,6	0,65		1,73	1,50		1,47	1,53	1,43	
	16	29-30/3	1,8	1,89		4,43	3,47	4,34	5,27	5,55	5,18	
	32	30-31/3	2,6	2,66		1,86	1,63		2,34	2,51	2,34	
	27	31/3 - 1/4	4,5	5,00	*	4,38	3,40	4,24	5,00	5,25	4,90	

UTFØRELSE OG ANALYSERESULTATER

XRF/PI.kv./A. A./Opt.sp./HPICI 1
(Dateres og signeres)

Antall bestemmelser Pris

L.nr	Merket	F ⁻ ppb	Cl ⁻ ppm	Br ⁻ ppb	NO ₃ ⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm	F ⁻ ppm	Cl ⁻ ppm	Br ⁻ ppm	NO ₃ ⁻ ppm	SO ₄ ²⁻ ppm
1	B: 4-5/2	18	60	—	1.8	2.6	M.STD. 1 x 10	1.00	2.00	10.0	10.0
2	16-17/3	12	07	—	2.4	3.0	1/6	1.06	2.10	9.9	10.3
3	B: 17-18/1	13	2.6	—	0.4	0.9	3/6	1.06	2.10	9.7	10.1
4	B: 21-22/1	13	0.3	—	1.5	2.3	7/6	1.04	2.07	9.7	10.1
5	B: 25-26/1	13	1.2	—	0.0	0.5	M.STD. 1	10.0	20.0	100	100
6	B: 25-26/3	7	0.3	—	0.9	1.5	*N.B. Verdiene kun groft orienterende	3/6	10.5	25.6	103
7	B: 23-24/3	23	1.8	—	2.2	2.8	MST.1 inneholder også 40 ppm NO ₃ ⁻ og 100 ppm PO ₄ ³⁻ . Her har NO ₃ ⁻ influert på Cl ⁻ . Ellers svikt i proporsjonaliteten på gr. av høye konsentrasjoner				
8	B: 7-8/1	33	15	54	0.6	2.3	Kolonner: AG4 - AS4 - AFS				
9	B: 14-15/1	7	1.0	—	1.1	1.2	Eluent: Standardeluent = AS4 x 1: 0.0028 M NaHCO ₃ / 0.00225 M Na ₂ CO ₃				
10	B: 9-10/1	18	5.4	16	1.5	0.9	Regenerant: 0.025 N H ₂ SO ₄				
11	25-26/3	7	0.7	—	1.5	1.5	Flow rates: 2.0 resp. 3.0 ml/min.				
12	B: 5-4/1	14	4.7	—	1.5	2.7	Metal scales: 0.3 - 1 - 3 - 10 - 30 og 100				
13	B: 3-4/3	98	10	—	19	19	Temp. comp. fakt: 1.7				
14	B: 6-7/1	29	24	72	0.4	3.4	Modul B - skriver: 1 V Pap. hast. 5 mm/min				
15	B: 21-22/1	25	3.2	20	2.1	3.8	STANDARDER: MULTI-STANDARD (M.STD 1)				
16	B: 29-30/3	11	1.9	16	3.5	5.6	i fort. to 1/100 og 1/1000				
17	B: 20-21/3	5	0.9	—	1.7	2.5	Bakgrunn: ca 19 µS Trykk: ca 650 psi				
18	B: 29-30/1	16	9.6	32	0.0	1.4	Beregningskoeffisienter:				
19	B: 21-22/3	4	0.5	—	1.6	1.0	F ⁻ : 0.20 ppm pr. µS				
20	B: 27-28/2	8	0.7	—	2.1	2.4	Cl ⁻ : 0.35 " " "				
21	B: 5-6/2	15	1.2	18	2.0	2.4	Br ⁻ : 1.8 " " "				
22	B: 1-2/1	13	2.9	—	1.5	3.8	NO ₃ ⁻ : 1.7 " " "				
23	B: 8-9/1	22	9.5	36	1.0	2.7	(2.4 for M.STD.1 og 1/10 samt pr. 13)				
24	B: 1-2/2	2	2.5	—	0.6	0.9	SO ₄ ²⁻ : 1.5 ppm pr. µS				
25	B: 27-28/1	12	0.6	—	0.9	0.7	Analyse er gjort på 10 ml prøve blandet med 100 µl eluentkonsentrat i sprøyte. Det er som regel kjøpt flere kromatogram.				
26	B: 17-18/3	10	2.8	—	2.7	3.4	Kontroller: 2 preanalyser / analyse				
27	B: 7-8/1/4	34	5.0	—	3.4	5.3	Analyse på 4 standarder i det aktuelle tidsrom.				
28	B: 21-22/3	12	4.0	18	1.9	2.5	Analyse på sammensatt prøve 6/6, bestående av				
29	B: 13-14/1	3	0.3	—	0.4	0.5	5 ml prøverest fra hver sprøyte samlet på 250 ml polyetylenflaske gjennom hele analyse serien.				
30	B: 6-7/2	8	0.8	—	1.7	3.5	Kommentarer: NO ₃ ⁻ eller PO ₄ ³⁻ her ikke latt seg observere i noen prøve. Sprøtten er antakelig tilstede i flere prøver enn i den en har kunnet best. det, med et sanns. gisst. på omkring 10 ppb.				
31	B: 3-4/1	8	4.5	18	0.9	2.1	At F ⁻ verdien på sammensatt kontrollprøve kan bli en øvre gr. skyldes pos. interf. av foreløpige ukjente stoff. 4 ml eluent ble nemlig etterfulgt av 2 ml et 25-kløende tapper uten kromat. stiller. 76 83 Blg.				
32	B: 30-31/3	7	2.7	18	1.6	2.5					
33	B: 14-15/3	28	2.3	18	3.5	5.0					
34	B: 12-13/1	6	1.2	13	1.2	2.2					
x beregnet		16	3.85		2.03	2.91					
x målt 1/6		< 33	3.62	18	2.04	3.22					
1	Round 1/2	13	60	—	1.9	2.4					
2	" - 3/2	12	07	—	2.3	3.0					
13	Round 1/2	84	10	—	19	19					
M.STD. 1 x 10		100	0.02	100	3.10	0.10					
1/6		12.0	0.023	108	0.097	0.099					
3/6		9.6	0.020	117	0.107	0.108					
3/6		10.2	0.021	103	0.092	0.104					
6/6		7.8	0.018	103	0.095	0.098					
M.STD. 1 x 100		100	0.20	1.00	1.00	1.00					
7/6		102	0.19	1.12	1.12	1.05					
1/6		98	0.19	1.08	1.10	1.04					
3/6		102	0.20	1.12	1.10	1.05					
6/6		104	0.20	1.10	1.14	1.05					
7/6		96	0.19	1.10	1.14	1.04					

Ola M. Sæthlen

INTEGRATOR, LDC CI-10 MED PRINTER-PLOTTER	kr. 33.700,-
DIONEX AUTOION 100 CONTROLLER "	76.500,-
DIONEX AUTOSAMPLER.... "	<u>70.200,-</u>
SUM	kr. <u>180.400,-</u>

ALTERNATIV FOR AUTOSAMPLER:

OMBYGGING AV AUTOSAMPLER SOM
AVD. HAR OG SUPPLERING MED
TRANSFORMATOR OG PUMPE

kr. 18.000,-

ALT. SUM:

kr. 198.200,-

ALLE PRISER INKL. M.V.A.
OG 5% RAB. PÅ NYTT UTSTYR.

STATUSRAPPORT PÅ PCION 19.06.87

=====

Jeg viser til Andreassens rapport av 15. d.m. hvor han påpeker en del svakheter/mangler ved PCION som dukket opp under testfasen 29/5-10/6. Dette er nå utbedret som følger:

Oppstart av PCION

=====

Fungerte fra før.

Metodeoverføring mellom integrator og PC og omvendt.

=====

Andreassen og jeg ble enige om en navnestandard for metodene. Program for overføring ble laget, men er ikke testet ut. Vi bruker fortsatt programpakken fra Irland.

Kontinuerlig overføring av filer fra integrator til PC under kjøring.

=====

Store filer blir ikke lagt på harddisken som ønsket.

Toppnavn lagring/endring/sletting.

=====

Prosedyren er utarbeidet og beskrivelsen finnes i kapittel 8 i brukerveiledningen.

Konvertering av rådata.

=====

Fungerte fra før, men jeg mener den kan forbedres slik at tidsforbruket synker.

Kontrollering og bearbeiding av resultat.

=====

Her følgende utbedringer foretatt:

- Redigeringsmulighetene er utvidet.
- Beskjed til bruker om antall kjøringene av en prøve og hvilken prøve som kontrolleres er lagt inn.
- Mulighet for å kontrollere resultater fra flere kjøringene er lagt inn.
- Kapittel 6 i brukerveiledningen er oppdatert.

Avslutning av oppdrag.

=====

Her er følgende utbedringer foretatt:

- Brukerfila er blitt identisk med analyserapporten.
- Det er mulig å legge inn utskriftsdato eksplisitt.
- Kapittel 7 i brukerveiledningen er oppdatert.

Overføre filer til HP 3000.

=====

Ikke utarbeidet.

Back-up rutiner.

=====

Fungerte fra før.

Nedkobling av PCION.

=====

Fungerte fra før.

Disse forandringene førte til at jeg måtte foreta en liten oppdatering av systemdokumentasjonen.

Vedlagt følger:

- Oppdatert brukerveiledning.
- Oppdatert systemdokumentasjon.
- Utlisting av programvare.

NGU, 19.06.87

Odd Ivar Lindland

BESKRIVELSE AV RUTINENE FOR KJØRING AV OPPDRAG PÅ IONEKROMATOGRAF

=====

Det er nå mulig å nytte PC som arbeidsstasjon ved ionekromatografisk analyse av vannprøver. Denne rapporten vil være en brukerveiledning som beskriver hva brukeren må gjøre for å kjøre et oppdrag som blir avsluttet med en brukerfil og en analyserapport. Trinnene i arbeidet vil bli presentert i naturlig rekkefølge. Systemet vil bli betegnet PCION.

Hovedtrinnene er opplistet under og kan betraktes som en innholdsfortegnelse for hva denne rapporten består av:

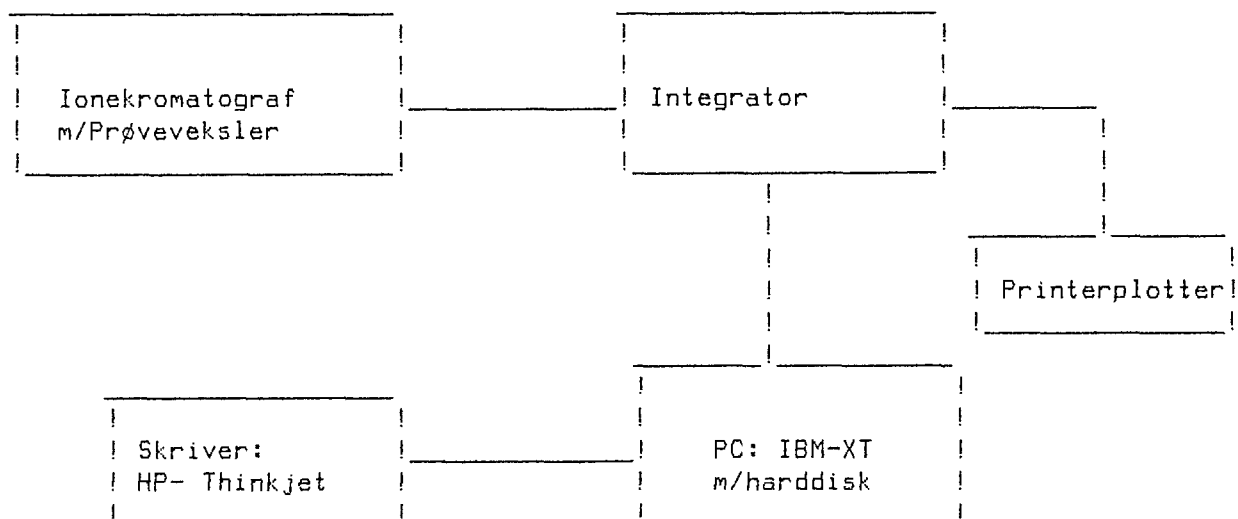
1. OPPSTART AV PCION.
2. OVERFØRING AV METODEFILER TIL/FRA INTEGRATOR OG PC.
3. KONTINUERLIG OVERFØRING AV FILER FRA INTEGRATOR TIL PC.
4. REGISTRERING AV OPPDRAG.
5. KONVERTERING AV RÅDATAFILER.
6. KONTROLLERING OG BEARBEIDING AV RESULTAT.
7. AVSLUTTING AV OPPDRAG.
8. TOPPNAVN LAGRING/ENDRING/SLETNING.
9. OVERFØRE FILER TIL HP-3000.
10. BACK-UP RUTINER.
11. NEDKOBLING AV PCION.

(Endelig rekkefølge avgjøres senere.)

1. OPPSTART AV PCION

=====

Dette kapitlet tar for seg hva brukeren må gjøre for å starte opp PCION. PCION består av følgende deler:



Oppstartingsprosedyren er som følger:

(Dersom PC'en har vært i bruk til annet, kan den fortsatt stå på, og det blir bare å slå på IC m.m.)

Ionekromatograf, prøveveksler, integrator og printerplotter forutsettes å være påsatt strøm og klargjort for kjøring.

- Start opp PC m/skjerm.

NB! Pass på at det ikke befinner seg diskett i diskettrevet under oppstart siden PC-en skal "boote" fra harddisken.

- Slå på HP-Thinkjet. For at skriveren skal foreta sideskift mellom arkene, "feedes" papiret fram til start på nytt ark hvorpå "blå knapp" øverst til venstre på skriveren trykkes ned.

PROGRAMPAKKEN PCION

=====

Man starter opp programpakken PCION.PROG som foretar behandling av dataene lokalt på PC-en ved å skrive:

C>P

Da kommer man inn i følgende hovedmeny hvor valgene er angitt til høyre på skjermen:

```
!-----!  
!  
! Metode manipulering.....<M>      !  
!   Topnavn, lagring/endring/sletting.....<T>      !  
!   Registrering av nytt oppdrag.....<R>      !  
!   Filoverføring.....<F>      !  
!   Konvertering av rådatafiler.....<O>      !  
!   Kontrollering av resultat.....<K>      !  
!   Avslutning av oppdrag.....<A>      !  
!   List analyseresultater.....<L>      !  
!   List oppdrag.....<P>      !  
!   List ioner.....<I>      !  
!  
!   Avslutte.....<Q>      !  
!  
!-----!
```

I første omgang beskrives de rutineene som er betegnet med <M>, <T>, <F>, <R>, <O>, <K> og <A>

3. KONTINUERLIG OVERFØRING AV FILER FRA INTEGRATOR TIL PC.

=====
 Ved valg <F> i hovedmenyen gis det en kort henvisning til dette kapitlet som beskriver hvordan man foretar den kontinuerlige overføringen av filer fra integrator til PC.

Nå er PCION startet opp og de aktuelle metoder befinner seg i integratoren. Dette kapitlet forklarer hva brukeren skal gjøre for å få til en automatisk og kontinuerlig overføring av filer fra integrator til PC-en.

Prosedyren er som følger:

Start opp et "stand-alone"-program "TRANSFER.BAS" som er programmert i basic og som kontinuerlig overfører

- Peak-filer (3)
- Resultat-filer (5)
- Dato (6)
- Klokke (tid) (7)

for hver prøve.

Man starter opp programmet ved å skrive C>B
 Da kommer man inn i følgende skjermbilde:

```

!
! Program for å overføre filer fra integrator til PC
!
!
! Skriv inn oppdragskode:
!
! Skriv inn et kjøringsnummer mellom 1 og 9 :
!
!
  
```

BRUK:

I dette skjermbildet blir brukeren bedt om å skrive inn:

- OPPDRAGSKODE. Dette er en stor bokstav fra A til Z som angir hvilket oppdrag de overførte filene tilhører. Det er viktig at denne oppdragskoden er i overensstemmelse med den koden som et oppdrag er registrert under.

- KJØRINGSNUMMER: Her angir brukeren et tall mellom 1 og 9 som forteller hvilken kjøring brukeren foretar av de aktuelle prøvene.

NB! Det er viktig at både oppdragskode og kjøringsnummer er tastet riktig inn (I overensstemmelse med brukerens intensjoner) i og med at disse inngår som en del av filnavnet til de filene som blir overført og som senere skal konverteres.

Hver inputverdi avsluttes med <RETURN>

Deretter taster brukeren inn:

- Ionenavn : Navnet til ionet (streng9). Dersom navnet er kjent for systemet, vil topptid og toleranse automatisk bli utfyllt. Verdiene kan ikke endres her, se kapittel 8. Hvis navnet er ukjent, må følgende parametre oppgis.
- Topptid : Forventet tid for toppen til ionet. (Real)
- Toleranse : Akseptabelt avvik fra topptiden. (Heltall)

Hvis man slår feil, må programmet avbrytes og man må starte opp rutinen på nytt.

/se også kapittel 8. om Toppnavn /

BRUK:

Først må brukeren angi om det er kjøring av standarder eller om han kjører et vanlig oppdrag.

1. VANLIG OPPDRAG:

Her må brukeren angi følgende opplysninger

- Oppdragsnummer: Nummeret et oppdrag er registrert under (streng6)
- Første prøvenummer på fil: Angir nummeret på første prøven på fila. (streng4). Denne opplysningen vil identifisere en unik delfil av type .ION (se sys. dok) og som benyttes ved store oppdrag.
- Første prøvenummer som konverteres: Angir nummeret på første prøven som skal konverteres.(Heltall)
- Kjørenummer: Hvilken kjøring som er tatt av prøvene som skal konverteres (heltall).

Det er altså mulig og kontinuerlig konvertere prøver som er nummerert fortløpende og som har samme kjørenummer.

Emkeltstående prøver må konverteres hver for seg og blir flettet inn i selve delfilen.

2. STANDARD:.....

I enkelte tilfeller hvor integratoren ikke har registrert resultater på ioner som er blitt bedt om, vil dette bli skrevet som følger:

.

ikke topp -----

.

Forskjellig inntastet ionekonsentrasjon vil føre til følgende utskrift på analyserapport/brukerfil:

- 1 : Mindre enn bestemmelsesgrensen for dette ionet.
- 2 (eller et annet heltall) : ***

Dersom bruker selv redigerer inn "ikke topp", må han også taste inn en ionekonsentrasjon som er lavere enn bestemmelsesgrensen.

Når redigeringen av alle linjene er foretatt, får brukeren opp et valgfelt på skjermen som vist på figuren. Her kan brukeren velge mellom følgende:

- <G> : Godkjenn. Dette valget angir at brukeren har redigert/kontrollert prøven tilfredsstillende og han vil lagre de aksepterte toppene.
- <O> : Omkontroll. Dette valget angir at brukeren ikke har redigert/kontrollert prøven tilfredsstillende og han vil foreta en ny kontroll av siste prøve.
- <A> : Avslutt. Bruker velger å avslutte kontrollering av prøvene.

Når alle prøvene er kontrollert, vil programmet automatisk hoppe tilbake til hovedmenyen.

9. OVERFØRE BRUKERFILER FRA PC TIL HP-3000

=====

(Ennå ikke utført....)

10. BACK-UP RUTINER

=====

Dette kapitlet tar for seg fremgangsmåten for sikkerhetskopiering på PC-en. Siden rådatafilene som er overført fra integratoren til PC-en befinner seg på harddisken, kan det være ønskelig å kopiere dem til egne disketter av to grunner:

- Rådatafilene på harddisken slettes under konverteringsrutinen beskrevet i kapittel.
- Avlaste harddisken og dermed miske sannsynligheten for at den skal bli full.

NB! Maksimal kapasitet på rot-dir på harddisk er 512 filer.

NB! Maksimal kapasitet på ordinær diskett er 112 filer.

Back-up prosedyren er som følger:

- Sett inn en formattert diskett i A-drevet. (Disketten kan være blank, men der kan også befinne seg tidligere resultatfiler på den. Det er fornuftig å systematisere lagringen av resultatfilene. Små oppdrag på en diskett. Krever oppdraget bortimot plassen på en diskett spanderes disketten på oppdraget. Store oppdrag kan kreve flere disketter osv.)
- Pass på at vi selv befinner oss i C-drevet og skriv:

```
C>copy <oppdragskode> + <Ø> + <*> A: <return>
```

Da vil alle filer tilhørende oppdragskoden kopieres over til disketten som befinner seg i A-drevet.

(Dersom det er ønskelig å kopiere filene fra diskett til harddisk, skrives :

```
C>copy A:<oppdragskode> + <Ø> + <*> <return>
```

11. NEDKOBLING AV PCION

=====

PCION kan nedkobles helt eller delvis ved å:

- Slå av ionekromatografen.
- Slå av integrator. Dette fører til at metoden faller ut.
- Slå av printerplotter.
- Slå av PC m/skjerm
- Slå av skriver.

Rekkefølgen og hva som skal slås av er likegyldig. Det er fornuftig å slå av alt elektronisk utstyr som ikke skal brukes om natten eller over lengre perioder.

SYSTEMDOKUMENTASJON FOR PCION

=====

Denne rapporten vil utgjøre systemdokumentasjonen til PCION. Først vil det bli gitt en beskrivelse av hele systemet. Deretter beskrives hver enkelt fase under kjøringen av oppdrag, sett fra system synspunkt. Dette innebærer bl.a. en oversikt over de filene som programmet genererer, samt en oversikt over rutiner m/beskrivelse tilhørende hver fase.

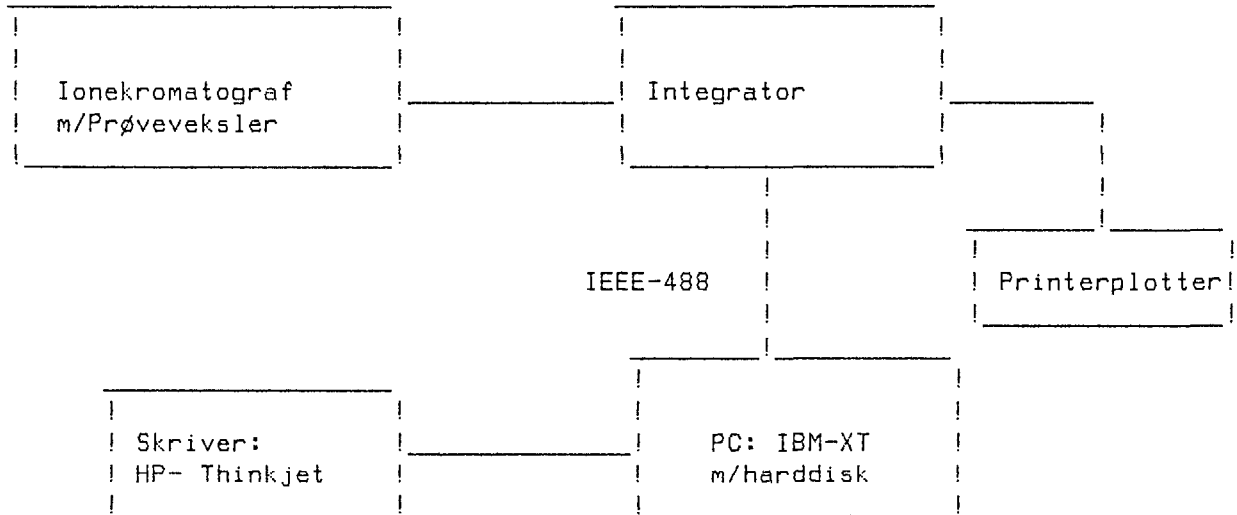
INNHOLD,

=====

- PCION
- KJØRING AV OPPDRAG.
- EN GRUNDIGERE BESKRIVELSE AV DE FORSKJELLIGE FASENE.
 - FASE 1
 - FASE 2
 - FASE 3
 - STORE OPPDRAG
 - FASE 4
 - FASE 5
- OVERSIKT OVER PROGRAMVARE

PCION
=====

Systemet består nå av følgende komponenter:



Figur 1. PCION

- Ionekromatograf m/prøveveksler : Instrument som benyttes til å måle ionekonsentrasjon.
- Integrator : En regne-enhet tilsluttet ionekromatografen. Den arbeider etter gitte metoder (parametre) som tastes inn i integratoren. I integratoren er det plass til 9 metoder samtidig.

For å gjøre kommunikasjonen med PC mulig er det installert en hardware key samt et kommunikasjonsinterface i integratoren.
- Printerplotter : En utskriftsenhet koblet til integratoren. Denne enheten plotter kromatogrammer og printer resultater under kjøring.
- IEEE-488 : Standard parallell grensesnitt som benyttes som overføringsmedium av signaler fra integrator til PC.
- PC : IBM-XT m/harddisk er koblet mot integratoren. Denne brukes som arbeidsstasjon mot integratoren ved at overførte resultater lagres på harddisken. Disse resultatene kan kontrolleres av bruker ved hjelp av programvare installert i PC-en.

I PC-en er det tilkoblet en skriver som benyttes til utskrift av analyserapporter, brukerfiler etc.

KJØRING AV OPPDRAG

=====

Denne seksjonen beskriver kort hva de forskjellige fasene en oppdragskjøring, som ender opp med en analyserapport og en brukerfil, består av.

(En detaljert beskrivelse fra brukerens synsvinkel finnes i brukerveiledningen.)

Fase 1: Klargjøring av alt utstyr:

Dette innebærer at alt utstyr i PCION er slått på, samtidig som aktuell(e) metode(r) befinner seg i integratoren.

Fase 2: Overføring av filer:

Dette innebærer selve kjøringen av oppdraget. I denne fasen blir kromatogrammer og resultater skrevet ut på printerplotteren, samtidig som resultatfiler blir overført til PC-en.

Fase 3: Konvertering av filer:

På grunn av et svært uegnet format på de overførte resultatfilene, må brukeren foreta en konvertering av filene til et mer hendig format.

Fase 4: Kontrollering av resultater:

Dette innebærer at brukeren kontrollerer de overførte resultatene. Denne fasen resulterer i en lesbar resultatfil.

Fase 5: Avslutning av oppdrag:

Dette er den siste fasen under en oppdragskjøring. Her lages analyserapporten og brukerfila.

EN GRUNDIGERE BESKRIVELSE AV DE FORSKJELLIGE FASENE.

=====

Dette kapitlet gir en grundigere beskrivelse av de forskjellige fasene ved oppdragskjøring enn det som er gitt foran. Spesielt vil filene som benyttes i hver fase og deres format bli grundig beskrevet.

Innholdet av dette kapitlet må sees i lys av de krav som stilles fra brukeren.

I tillegg til de krav som er spesifisert i kravspesifikasjonen skal PCION håndtere følgende tilfeller:

- Kjøring av flere oppdrag samtidig.
- Bruker foretar en vilkårlig nummerering av prøvene.
- Bruker foretar flere kjøringar av samme prøve.
- Bruker konverterer/kontrollerer en prøve i vilkårlig rekkefølge.
- Kjøring av vilkårlig store oppdrag.

Eneste betingelse er at alle prøvene må være kontrollerte før et oppdrag avsluttes.

Dette er mange og ambisiøse krav som fører til en komplisert og omfattende filstruktur som innebærer en rekke filkonverteringer og filflettinger.

FASE 1.

=====

Involverer ingen bruk av PC, bortsett fra at den må være skrudd på.

NB ! Registrerte oppdrag legges på OPPDRAG.TAB

FASE 2.

=====

I denne fasen overføres rådatafilene kontinuerlig fra integrator til PC.

Hver fil er navngitt etter et bestemt mønster for at systemet lett skal kunne kjenne igjen hver fil.

Navn:

<oppdragskode> + <prøvenummer> + <kjørenummer> + <type>

Her betyr:

<oppdragskode>: Oppdragskoden som et oppdrag er registrert under og som korresponderer til unikt oppdragsnummer. Oppdragskoden er en stor bokstav fra A-Z hvilket impliserer at systemet kan håndtere maksimalt 26 oppdrag samtidig. (For nærmere beskrivelse av oppdragskoden, se brukerveiledningen.)

<prøvenummer>: Tilsvare det prøvenummeret integrator genererer for hver enkelt prøve. Prøvenummeret er et tall mellom 1 og 9999. Siden filnavnet er en string, vil f. eks. prøve 5 være angitt med 0005 som en del av filnavnet.

<kjørenummer>: Angir hvilken kjøring som er foretatt av en bestemt prøve. Kjørenummeret er et tall mellom 1 og 9 hvilket impliserer at man kan foreta maksimalt 9 kjøring av en prøve.

<oppdragskode>, <prøvenummer> og <kjørenummer> som til sammen opptar 6 tegn utgjør grunnstammen i filnavnet.

Hver overføring av en prøve fra integrator til PC resulterer i fire filer. For å skille disse fra hverandre benyttes en <type> på 2 tegn. De fire filene (typene) er:

Type = (3: Peak-fil : Fil som inneholder
- Retensjonstid
- Topphøyde
- Areal
for hver topp.

Type = (5: Result-fil : Fil som inneholder
- Retensjonstid
- Konsentrasjon
for hver topp.

Type = (6: Dato-fil : Fil som inneholder dato for kjøring.
Format = string(.6.)

Type = (7: Tid-fil : Fil som inneholder tid for start av kjøring.
Format = string(.6.)

Dessuten finnes en fil som ikke overføres til PC-en av

Type = (F: Slice-fil : Fil som inneholder rådata for hver enkelt slice.
Format = string(.6.) i hex
Denne fila brukes som utgangspunkt for reprossering
av kromatogrammer. Imidlertid er denne reprossering
for dårlig på det nåværende tidspunkt.

Formatet til både peakfil og resultfil er særdeles lite tilfredstillende å
jobbe videre med.

Bl.a. er første record på filene 4 bytes kortere (28 bytes) enn de resterende r
(32 bytes)

Dessuten befinner retensjonstid, høyde og areal korresponderende til samme
topp på forskjellig record, samtidig som rekkefølgen innbyrdes er vilkårlig.
Dette førte til at fase 3 var uunngåelig.

Figur 3. Filer fra integratoren.

FASE 3.

=====

Denne fasen innebærer å konvertere de genererte rådatafiler fra fase 1 til en fil (*) med et mer hendig format for videre arbeid.

Denne fasen vil i stor grad bestå av filkonvertering og filfletting hvor tidsforbruket er proporsjonalt med størrelsen på fila ettersom filkonvertering og filfletting består av sekvensiell lesing og skriving av tekstfil. Ved kjøring av større oppdrag er det derfor fornuftig å splitte opp * i flere mindre filer for at tidsforbruket ikke skal bli for stort. Denne løsningen vil bli beskrevet senere.

Man kan dele opp fase 2 i flere underfaser:

- 2.1 : Konvertere en rådatafil til et buffer hvor alle recordene er like lange.
- 2.2 : Konvertere bufferet fra fase 2.1 til et buffer der alle recordene har lik oppbygning.

Fase 2.1 og 2.2 gjelder både for peakfil og resultatfil.

- 2.3 : Foreta en fletting mellom peak- og resultat-buffer ved å matche retensjonstid i peak-buffer med retensjonstid i resultat-buffer. Resultatbufferet inneholder kun ionekonsentrasjon med korresponderende retensjonstid. Ikke alle forespurte topper har utregnet ionekonsentrasjon.

Dette bufferet blir dermed flettet inn i en større fil hvor alle prøvene fra et oppdrag er samlet og som utgjør resultatet fra konverteringsrutinen. Denne fila er navngitt som følger:

(*) <oppdragkode> + <førsteprøve> + .ION

<oppdragkode> : Oppdragskoden et oppdrag er registrert under.

<førsteprøve> : Er nødvendig i forbindelse med kjøring av store oppdrag.

.ION : Indikerer at fila er et resultat av konverteringsrutinen.

Formatet på fila er:

```
Record 1: Oppdragsnummer : string(.6.) -!
Record 2: Prøvenummer   : integer      !
Record 3: Tid           : string(.6.)  !- SELVFORKLARENDE
Record 4: Dato          : string(.6.)  !
Record 5: Ant_topper    : integer      -!
Record 6: Resultrecord 1 : string(.28.)
      .
      .
Record 5 + ant_topper: Resultrecord ant_topper
Record 6 + ant_topper: Prøvenummer
      .
      .
      END OF FILE
```


Resultrecord består av:

- Retensjonstid string(.6.)
- Topphøyde string(.8.)
- Areal string(.10.)
- Konsentrasjon string(.12.)

Prøvene er sortert etter stigende prøvenummer.

Resultatrecordene er sortert etter stigende retensjonstid.

Siden det er ønskelig å kunne foreta flere kjøringar av en prøve, må dette inkorporeres i filkonverteringsrutinen. Dette gjøres ved at flere kjøringar av samme prøve flettes inn etter hverandre sortert etter stigende tidspunkt for kjøring.

Siden det også er aktuelt å foreta flere kjøringar av en prøve (Fase 4 kan indikere dette), må man holde oversikt antall kjøringar av hver prøve. Dette gjøres ved en fil som er navngitt ved

<oppdragskode> + <førsteprøve> + .PRO hvor

<oppdragskode> og <førsteprøve> er som beskrevet over.

.PRO : Angir filtype

Denne file har format:

```
Record 1: sisteprove : Nummeret på siste prøve i oppdraget
Record 2: ant_kjor(1) : Antall kjøringar av prøve 1
Record 3: ant_kjor(2) : Antall kjøringar av prøve 2
      .
      .
      .
Record sisteprove + 1: ant_kjor(sisteprove)
```

STORE OPPDRAG.

=====

Ved kjøring av store oppdrag (flere enn 40 prøver), vil som nevnt filene bli store og tidsforbruket ved filkonvertering og filfletting bli utilfredsstillende stort. For å unngå dette, er det fornuftig å splitteION ogPRO inn i flere småfiler bestående av maksimalt 40 prøver der <oppdragskode> identifiserer oppdraget og <førsteprøve> identifiserer første prøvenummer på fila.

Ved store oppdrag er det en forutsetning at prøvene er nummerert sekvensielt (i hvert fall innen en "karusell" = 40 prøver). Dermed er filene unikt definert ved å følge navneregelen gitt ovenfor.

Følgende figur viser skjematisk hvilke filer som konverteringsrutinen tar inn og hvilke som den gir ut.

Figur 4: Filer involvert i konverteringsrutinen

FASE 4.
=====

Denne fasen innebærer at bruker kontrollerer resultatene fra integratoren.

Utgangpunktet for rutinen er filene:

```
<oppdragskode> + <førsteprøve> + .ION  og
<oppdragskode> + <førsteprøve> + .PRO
```

som er beskrevet i fase 3.

Etter at bruker har foretatt kontrollering av resultater, genereres en ny fil med navn:

```
<oppdragskode> + <førsteprøve> + .RES
```

som har følgende format:

Record 1-5 og recordene som kommer mellom resultatrecorden har det samme formatet som er beskrevet for <oppdragsnummer>.ION

Resultatrecordene (string(.50.)) har imidlertid et annet format som gjør at <oppdragskode>.RES er lesbar fil:

```
- Retensjonstid angitt med to deimaler      (string(.5.))
- Blank                                       (string(.1.))
- Topphøyde                                  (string(.8.))
- Blank                                       (string(.1.))
- Areal                                       (string(.10.))
- Blank                                       (string(.1.))
- Konsentrasjon i ppm                        (string(.12.))
- Blank                                       (string(.1.))
- Kode (angir størrelsen på kons.)          (string(.1.))
  0 : 1 < kons. < 10
  1 : kons. > 10
  2 : kons. < 1

- Blank                                       (string(.1.))
- Ionenavn                                   (string(.9.))
```

Ved store oppdrag må kontrollfasen gjentas for alle delfiler beskrevet i fase 3.

Følgende figur viser hvilke filer som er involvert i kontrollrutinen:

Figur 5: Filer involvert i kontrollrutinen.

FASE 5
=====

Denne fasen er utgjør den avsluttende fasen under et oppdrag.

Utgangspunktet for fasen er alle filene med navn:

<oppdragskode> + <førsteprøve> + .RES

Denne fasen genererer en analyserapport som er utførlig beskrevet i kravspesifikasjonen samt en rapportfil identisk med analyserapport med navn:

I + <oppdragsnummer> + .RAP

Dessuten genereres en brukerfil som skal sendes til HP-3000 med følgende navn:

I + <oppdragsnummer> + .BRK

og med følgende format:

Record 1: Oppdragsnummer	-!
Record 2: Prosjektnummer	!
Record 3: Oppdragsgiver	!
Record 4: Prøve_type	!
Record 5: Geografi	!
Record 6: Antall prøver	!
Record 7: Instrument	!- Hodet på brukerfila
Record 8: Ioner	!
Record 9: Bestemmelsesgrense	!
Record10: EDB-fil	!
Record11: Format	!
Record12: Meknader	!
Record13-32: Selve merknadene	-!
Record33-eof: Resultane i ppm	

OVERSIKT OVER PROGRAMVARE

=====

Hele programsystemet PCION ligger på hovedfilen

- PCION.PAS er roten til programmet (her presenteres hovedmenyen).
Denne inkluderer følgende filer:
 - TYPEVAR.INK : Inneholder globale typer og variable.
 - FJ-NULL.PAS : Rutine som fjerner ikke-signifikante nuller i streng.
 - EDRET.PAS : Editerer retensjonstid.
 - KONRET.PAS : Konverterer retensjonstid fra string til real.
 - KONV_KON.PAS: Konverterer ionekonsentrasjon fra string til real.
 - BENEVN.PAS : Konverterer ionekonsentrasjon fra real til real
m/benevning. Denne benyttes i an.rapp og brukfil.
 - AN-KONV.PAS : Benyttes til å konvertere tid og klokke fra integrator.
 - P_KONV.PAS : Dummy-rutine for strengkonvertering.
 - TIDDATE.LIB : Genererer editert interndato og klokke.
 - LESTALL.LIB : Hjelperutine for innlesing og sjekking av tall.
 - LSTFUNK.LIB : Hjelperutiner for utskrift på skriver.
 - GRAF.LIB : Grafiske rutiner.
 - KONV.PAS : Rutine som sørger for konvertering av resultatfiler.
 - KONTR.PAS : Rutine som sørger for kontrollering av resultater.
 - AVSLOP.PAS : Rutine som avslutter et oppdrag.
 - TOPNAV.PAS : Rutine som endrer/sletter/lagrer topp-navn
 - REGOPDR.PAS : Rutine som registrerer et oppdrag.
 - METODE.PAS : Rutine som beskriver fase 1
 - FILOVER : Rutine som beskriver fase 2

Selve kommando-filen for systemet ligger på PCION.COM og startes opp med batch-filen P.BAT

Til overføringen av rådatafiler benyttes et basicprogram TRANSFER.BAS og som startes opp med en batch-fil B.BAT

Metodeoverføringen skjer ved hjelp av et demonstrasjonsprogram fra Irland. Dette er et basic-program som ligger på fila ACCESS-A.BAS og som startes opp med en batch-fil A.BAT
Et utkast til separat metodeoverføring ligger på METODE.BAS

Brukerveiledningen ligger på filen BRUKVEIL.TXT

Denne systemdokumentasjonen ligger på filen SYSDOK.TXT

All editering av kode-filer i PASCAL og tekst-filer er utført v. hj. a. TURBO som startes opp ved

C>TURBO

GENERERING AV NYTT SYSTEM.

=====

Dette kapitlet beskriver hvordan genererer et nytt system (PCION.COM)

- Man befinner seg i hovedmenyen for TURBO

- >w + <return>

- Work file name: PCION.PAS + <return>

- >o

Kommer inn i en ny meny hvor man taster >c for å indikerer at man ønsker å generer en kommando-fil (COM).

- >q for å komme tilbake til hovedmenyen hvor man taster

- >c

Nå kompileres systemet samtidig som PCION.COM generes.

Når kompileringen er ferdig tastes

->q for å komme ut av turbo-systemet.