



Greining á bór í jarðhitavatni. Skv.
Curcumin-aðferð Uppströms

Svava Ósk Jónsdóttir

Greinargerð SÓJ-87-01



GREINING Á BÓR Í JARÐHITAVATNI
Skv. Curcumin-aðferð Uppströms

Þessi aðferð byggist á litgreiningu. Bór myndar komplext samband með curcumini (lífrænu efnasambandi). Notaður er litrófsmælir (spectrophotometer) og bylgjulengd skal vera stillt á 545 nm.

Aðferðin dugir fyrir sýni sem innihalda frá 0,1 ppm (mg/kg) upp í 5,0 ppm bór (einingin ppm merkir mg efnis í kg vatns). Þó þarf að skipta sýnum upp í tvo hópa, 0,1-0,5 ppm og 0,5-5,0 ppm því mismikið magn er notað af sýnum og hvarfefnum í hvorum flokki fyrir sig. Latur nærri að öll lághitasýni séu í lægri styrkhópnum en háhitasýni í þeim hærri. Ef sýni innihalda meira en 5,0 ppm þarf að þynna þau. Það eru nær einungis sýni úr Svartsengi og víðar af Reykjanesskaga og svo örfá sýni úr Kröflu sem þarf að þynna. Þau innihalda 5,0-10,0 ppm bór.

Ljósgeypni er í réttu hlutfalli við magn bórs (litarkomplex) samkvæmt lögmáli Beers.

$$A = a \cdot x$$

þar sem A er geypnin, x styrkur lausnar og a fasti.

LÝSING Á AÐFERÐINNI

Útbúa skal 5 staðallausnir daglega.

- 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 og 0,5 ppm fyrir lághitasýni,
- 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 og 5,0 ppm fyrir háhitasýni.

Búinn er til 100 ppm frumstaðall (sjá kaflann Lausnir) og þynnri staðlar eru síðan gerðir úr honum.

- 0,1-0,5 ppm staðlar. Fyrst búinn til 10 ppm staðall, 10 ml af 100 ppm staðli pípettaðir með Finnþípettu í 100 ml plastmæliflösku og fyllt að marki með tvíeimuðu vatni.
- 0,1-0,5 ppm staðlar, pípetta 1,0-5,0 ml af 10 ppm staðli í 100 ml plastmæliflöskur og fylla að marki með tvíeimuðu vatni.
- 1,0-5,0 ppm staðlar búnir til beint úr 100 ppm staðlinum.

Taka skal tvítak af stöðlum og sýnum. Mér finnst betra að taka staðlana í 0,1-0,5 ppm hópnum í þrítaki. Sjá ástæðu þess aftar.

Blank-launsir, setja tvíeimað vatn í stað sýnis og meðhöndla á sama hátt og staðlana og sýnin. Gera þrjú blank-sýni.

Hverju hvarfefni fylgja tvær tölur. Sú fremri tilheyrir lægri styrk-hópnum, en hin þeim hærri.

- 1,0 ml (0,5 ml) af sýni (staðli, blank) pípettaður með Finnpípettu í 50 ml plastbikarglas.
- 2,0 ml (1,0 ml) af 100% ísediki (HAc) bætt í með skammtara.
- 5,0 ml (3,0 ml) af própíonsýruanhydríði bætt í með skammtara og glasinu snúið varlega í hringi. Góð vinnuhagræðing er að setja anhydríðið í allar dollurnar fyrst og hrista þær síðan hverja á eftir annari.
- 0,5 ml (0,25 ml) af oxalyklóríði sett í með Finnpípettu. Pípetta nógu hratt til að lausnin freyði en ekki það hratt að hún frussist. Oxalyklóríð virðist vera aðalskekkjuvaldurinn, a.m.k. á bilinu 0,1-0,5 ppm bór og því er mikilvægt að vanda sig sérstaklega með það.

Saltsýrugufa fer upp í pípettuna úr oxalyklóríðinu. Pípettan stirðnar því fljótt. Nota skal sérstakar pípettur aðeins fyrir oxalyklóríð og hreinsa þær reglulega.

Ath. Halda á móti takkanum á pípettunni svo ekki frussist.

- Lausnin í bikarglasinu látin kólna við stofuhita í um 15 mín.
- 4,0 ml (3,0 ml) af H_2SO_4 - HAc blöndu (50:50) bætt í með skammtara.
- 4,0 ml (3,0 ml) af curcumin-lausninni pípettað í með Finnpípettu (hafa sér pípettu fyrir curcumin) og lausnin hrist varlega saman.
- Plast-úrgler sett yfir glösin.
- Lausnirnar látnar standa við stofuhita í 60-90 mínútur. 60 mínútur duga.
- 25 ml (20 ml) af bufferlausn skammtað í og hrært í lausnum með slípuðum teflonstautum. Úrgler sett strax yfir glösin aftur.
- Lausnirnar látnar kólna við stofuhita í 30 mín.
- Gleypni mæld í litrófsmæli við 545 nm. Notaðar eru 1 cm kúvettur.

Kveikja þarf á mæli hálf tíma fyrir notkun og lampann skal hita í korter.

LAUSNIR

1. H_2SO_4 - HAc (Brennisteinssýru - edíksýrulausn).
 H_2SO_4 (95-97%) og HAc (100%) blandað saman í jafnstórum hlutföllum. Mjög hitamyndandi. Hella edíksýrunni varlega út í brennisteinssýruna og hafa lausnina á meðan í köldu vatnsbaði.

2. Curcumin lausn
0,625 g af curcumini leyst í 500 ml af HAc (100%). Blanda 24 klst. fyrir notkun.
3. Buffer lausn
- 135 ml HAc
- 90 ml etanól (96%)
- 180 g ammóníum acetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$)
Blandað í 1 l plastmæliflösku og fyllt að marki með tvíeimuðu vatni.
4. Frumstaðall 100 ppm (mg/kg)
0,5715 g af bórsýru (H_3BO_3) leyst í tvíeimuðu vatni og fyllt að marki með tvíeimuðu vatni, þynnt í 1 l. Nota 1 l plastmæliflösku.

TAFLA YFIR HVARFEFNI

Bórstyrkur (mg/kg)	0,1 - 0,5	0,5 - 5,0
Rúmmál sýnis (ml)	1,0	0,5
Ísedik (ml)	2,0	1,0
Própíonsýruanhýdríð (ml)	5,0	3,0
Oxalyklóríð (ml)	0,5	0,25
$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HAc}$ (ml)	4,0	3,0
Curcuminlausn (ml)	4,0	3,0
Búffer (ml)	25,0	20,0

ÞRIF Á ÁHÖLDUM

Bikarglös, stautar, mæliglös og úrgler eru skoluð með kranavatni og látin liggja í 10% HCl yfir nótt. Fyrir notkun skal skola þau vel með tvíeimuðu vatni (5-6 sinnum) og þurrka bikarglösinn í trekkskápnnum.

Pípettuoddar eru hreinsaðir eins og hin áhöldin en auk þess fannst mér gott að láta þá liggja í sápuvatni. Þá mynduðust síður dropar innan í þeim við notkun.

Skammtarar eru aðeins þvegnir með tvíeimuðu vatni.

Sömu 10% HCl-lausnina má nota nokkuð oft en það má alls ekki setja lausn í staðlaflöskurnar ef önnur áhöld hafa verið þvegin með henni.

Ef 10% HCl-lausnin dugar ekki má prófa HAc (ediksýru). Einnig má nota krómsýru í stað HCl.

ÚRVINNSLA Á NIÐURSTÖÐUM

Teikna graf þar sem styrkur staðla er á x-ás og gleypni þeirra á y-ás. Kasta niðurstöðum ef þær víkja mjög frá línunni gegnum punktana. Hallatala línunnar (a) er reiknuð í VAX-tölvunni. Forritið sem notað er heitir "<JHD114>lsql".

UM HVARFEFNIN

Komplexinn heitir rosocyanin og myndast í mjög súrri og næstum vatnsfrírri lausn. HAc er sett í til að sýra lausnina en própíonsýruanhýdríðið bindur vatnið. Oxalyklóríðið verkar sem hvati við vatnsbindinguna. Rosocyanin er pósítíft hlaðið og tengist því HSO_4^- úr (H_2SO_4 -HAc)-lausn. Bufferlausnin stillir síðan sýrustigið fyrir mælingu.

NOKKRIR PUNKTAR

Bór mælist í litlu magni í jarðhitavatni hérlendis, yfirleitt milli 0,0 og 0,5 ppm í lághitavatni en 0,5-10 ppm í háhitavatni. Í köldu vatni er bór ekki mælanlegur.

Þar sem bór er snefilefni er erfitt að mæla styrk hans. Ég notaði svokallaða curcuminaðferð, en tvær aðrar aðferðir hafa verið reyndar hér. Sjá um þær í möppu frá Sigurbjörgu Gísladóttur.

Í curcuminaðferðinni eru notuð tiltölullega mörg hvarfefni en því fleiri sem hvarfefnin eru því meiri líkur eru á skekkjum í niðurstöðum. Eitt þessara efna, oxalyklóríð er þó aðalskekkjuvaldurinn, sérstaklega í lægri styrkhópnum. Sýni á bilinu 0,4 til 0,5 ppm veittust mér lang-erfiðust viðureignar og varð ég oft að endurtaka mælingar á þeim.

Ég hafði alltaf tvö þekkt sýni (0,2 og 0,3 ppm) með í efnagreiningarferlinu til viðmiðunar. Það er viss trygging ef þau koma vel út. Samt er ástæðulaust að örvænta þó annað sýnið mistakist.

Í gleri eru bórsíliköt og því eru plastílát notuð. Passa verður að rispa ekki ílátin því bórinn getur sest í rispunar.

Vandvirkni við þvott er mjög mikilvæg, þannig að allur bórinn náist úr ílátunum.

Þessi aðferð er frekar ónákvæm, sérstaklega þó í lægri styrkhópnum. Þar er mælinákvæmnin aðeins upp á tvo markverða stafi. Í hærri styrk-

hópnum fást þrír markverðir stafir, nema á bilinu 0,5 til 0,99 ppm. Tvítaksmun verður að halda innan við 5% hjá háhitasýnunum en ekki er hægt að gera þessa kröfu fyrir lághitasýni vegna ónákvæmni í aðferðinni.

Ef einhverjir staðlanna víkja verulega frá línunni skal kasta mælingunni. Viss trygging er að taka staðla fyrir lághitasýni í þrítaki, þá er hægt að kasta þeim mælingum sem greinilega eru rangar.

Ath. Notuð eru ósýrð sýni, merkt Fu.

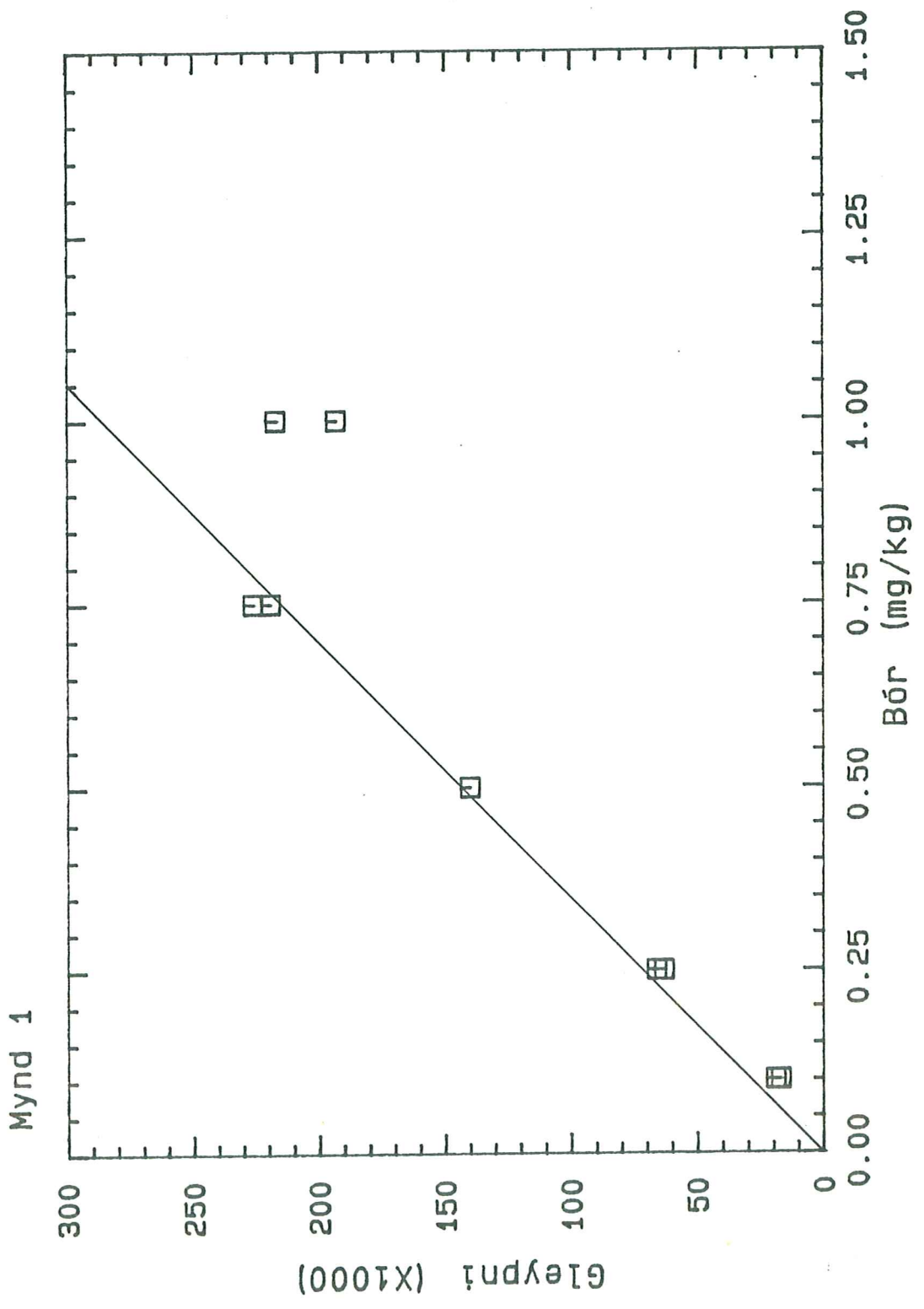
Þessu til viðbótar fylgja athugasemdir á meðfylgjandi línuritum.

Þú arftaki minn í starfinu, gangi þér sem best og mundu að vandvirkni gerir gæfumuninn. Láttu ekki hugfallast þó illa gangi í fyrstu.

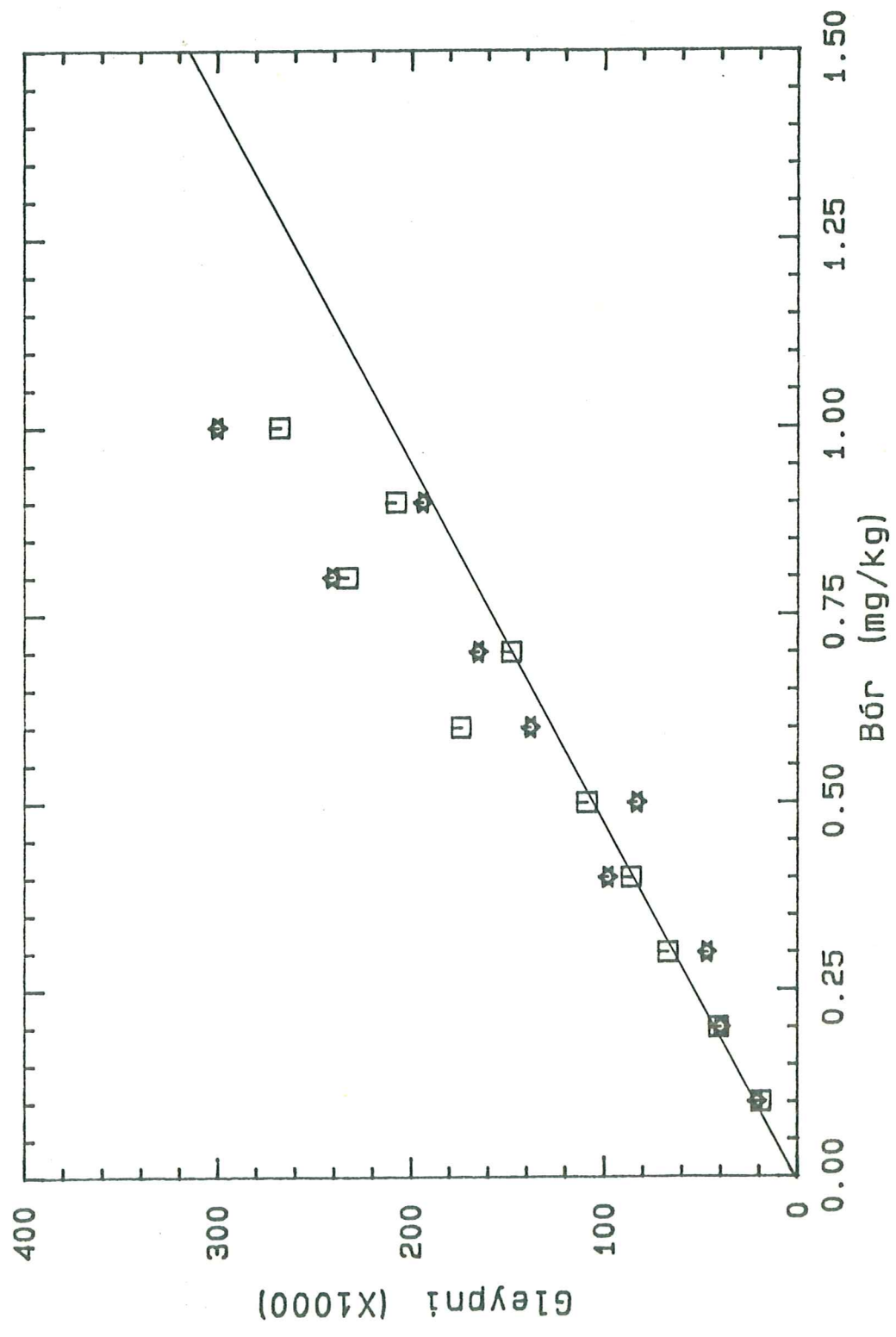
Svava Ósk Jónsdóttir

MYNDATEXTAR

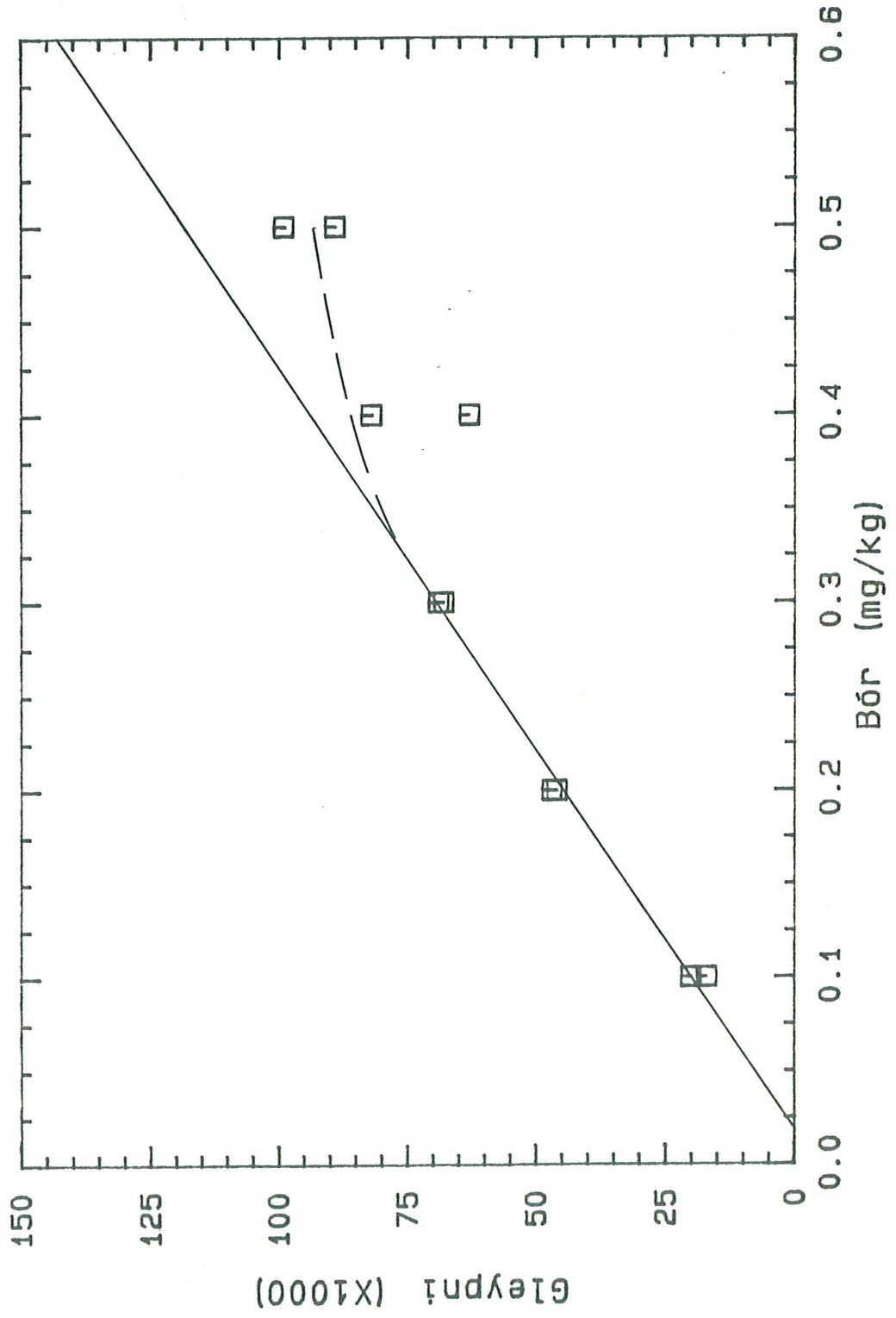
- Mynd 1. Niðurstöður fyrir 1,0 ppm langt fyrir neðan línuna. Þetta gerðist nokkrum sinnum. Gögn frá 86-06-09.
- Mynd 2. Tvö sett af stöðlum frá 0,1 ppm til 1,0 ppm (ferningar og stjörnur). Hér átti að athuga hvort niðurstöður vikju reqlubundið frá línunni þegar styrkur nálgast 1,0 ppm. Tilraunin mistókst og ekki gafst tími til að endurtaka hana. Gögn frá 86-06-11.
- Mynd 3. Frávik við sterkustu staðla er líklega vegna þess, að oxalylklóríðið hafi verið pípettað svolítið of hægt. Virðist vera viðkvæmara fyrir 0,4 - 0,5 ppm heldur en fyrir þynnri staðlana. Varð einnig vör við þetta með sýni. Gögn frá 86-06-25.
- Mynd 4. Sýni styrkt með smáskömmtum af 5 ppm staðli. Sýni nr. 850183 notað. Það liggur að sjálfsögðu á lóðásnum. Gögn frá 86-07-08.
- Mynd 5. Fjögur sýni af hverjum staðli. Ég reyndi að pípetta oxalylklóríðið mismunandi hratt, var að finna réttu taktana. Gögn frá 86-07-10.
- Mynd 6. Góðar niðurstöður. Lághitasýni. Gögn frá 86-07-16.
- Mynd 7. Mjög góðar niðurstöður. Háhitasýni. Gögn frá 86-08-13.



Mynd 2



Mynd 3



Mynd 4

