

ORKUSTOFNUN
jarðhitadeild

GREINING KLÓRS Í JARÐHITAVATNI

Trausti Hauksson

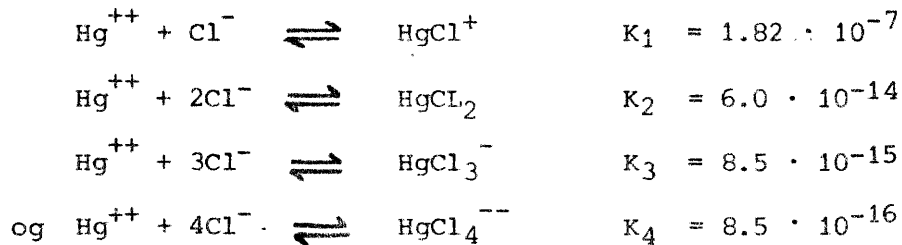
GREINING KLÓRS Í JARÐHITAVATNI

- 1 Títrun með $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ -lausn
- 2 Mohr títrun
- 3 Óbein mæling á AAS-tæki
- 4 Samanburður á aðferðum

Trausti Hauksson

1978.04.06

Aðferðin byggist á komplexbindingu klórjóna og kvíkasilfursjóna.



Notast er við diphenyl-carbazid sem indikator. Til þess að niðurstöður verði marktækar verður að fullnægja eftirfarandi skilyrðum:

- 1) Tilraunin þarf að fara fram við pH ca. 3.8 til að hindra myndun á $\text{Hg}(\text{OH})_2$ komplex m.a.
- 2) Súlfíð má ekki vera til staðar. (HgS botnfall).

Frankvæmd: Súlfíð í háhitasýnum er botnfellt með $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ og botnfallið skilið frá.

10 ml af sýni eru pipetteraðir í hvíta postulínsskál ásamt 2 ml af indikator. 2M HNO_3 -lausn er bætt úti í dropatali þar til blandan fær skærgulan lit. Titrierið síðan með 0.02N eða 0.002N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ í gulgráan lit. Titrierið blindan samhliða. Hrærið vel í með glerstaf eða notið segulhræra.

Lausnir:

Titervökvi: 0.02N (0.002N) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 3.246 g (0.3246 g) eru leyst í 100 ml 1:1 HNO_3 og fyllt með eimuðu vatni í 1000 ml.

Indikator: 0.5 g diphenyl carbazid + 0.05 g brómphenol blátt er leyst í 100 ml af etanóli.

Aðrar lausnir: H_2O_2 - 30% og HNO_3 - 2 M.

Reikningur:

$$\text{ppm}_{\text{Cl}^{--}} = \frac{(\text{ml}_{\text{titer}} - \text{ml}_{\text{blindur}}) N \cdot 35453}{\text{ml sýni}}$$

N er fengið með titrun á klórstaðallaun.

$$N = \frac{\text{pp}^{\text{l}}_{\text{Cl-staðall}} \cdot \text{ml}_{\text{staðall}}}{(\text{ml}_{\text{titer}} - \text{ml}_{\text{blindur}}) 35453}$$

1978.04.12

TH/es

Klórið er titrað með silfur-nítrat lausn og kalíum kromat notað sem indikator. Torleyst silfurhalíð önnur en AgCl falla út. Þau eru í hverfandi magni í jarðhitavatni samanborið við klórið. Litur breytist úr gulum í brúnan en litabreytingin er ekki skörp.

Frankvæmd:

- 1) Ef sýnið inniheldur brennisteinsvetni er bætt um 1 ml af 1. N H_2SO_4 og hitað á vatnsbaði í 15 mín. Einnig er hægt að fella súlfíðið með $ZnAc_2$ lausn og skilja botnfallið frá.
- 2) Hæfilegt magn sýnis er skammtað í postulínsskál og þynnt í 100 ml.
- 3) Sýrustigið skal vera herra en 8.2. Ef ekki þá er NaOH lausn bætt í í dropatali.
- 4) 8 dropum af kalíum-kromat indikator er bætt í.
- 5) Títerað með 0.0141M $AgNO_3$ lausn í brúnan lit. Hrært vel í með glerstaf eða segulhræra. Tvær blindan lausnir eru hafðar til hliðsjónar önnur títeruð í endapunktur og hin ótíteruð.

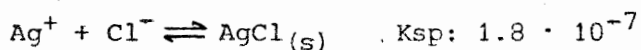
Lausnir

- 1) Silfurnítrat-lausn. 0.0141M 2.395 g $AgNO_3$ er leyst í vatni og þynnt í 1000 ml.
- 2) Kalíumkrómat indikator. 5% 5 g K_2CrO_4 er leyst í 100 ml af vatni.
- 3) 1 N natrium hydroxið lausn: 20 g NaOH eru leyst í 500 ml af vatni.

Reikningur

$$\text{ppm}_{Cl^-} = \frac{\text{ml}_{\text{títer}} - \text{ml}_{\text{blindur}}}{\text{ml}_{\text{sýni}}} \cdot 500$$

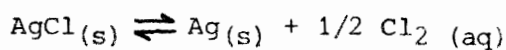
Algengt er að nota fellingu á klóríðjón með silfurjón við klór-greiningar:



Gravimetrisk greining og Mohr-titrun byggjast á fyrirtaldri fellingu. Sú aðferð er hér er um fjallað byggist einnig á fellingu með silfurjón. Klóríð er fellt með ofgnótt af silfurnitrati, botnfallið skilið frá, og umfram silfur mælt á AAS-tæki. Hægt er að mæla silfur með AAS á bilinu 0-4 ppm við bylgjulengd 328, nm.

Nauðsynlegt er að fellingin fari fram í súru umhverfi til að hindra fellingu silfurs með anjónum veikra sýra (CO_3^{--} og PO_4^{---}).

Ef ljós skín á lausnina gerist eftirfarandi hvarf.

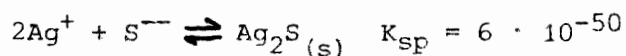


og ef hvarfið á sér stað í lausn með ofgnótt silfurjóna gerist þetta að auki:



sem veldur of háum niðurstöðum. Ef lausnin eftir fellingu er ekki látin standa langan tíma í ljósi ætti þetta að hafa minniháttar áhrif.

Silfur myndar dökkblátt botnfall með súlfíðjón:



Jarðhitavatn inniheldur oft mikið magn af súlfíði og er nauðsynlegt að fjarlægja eða eyða því fyrir fellingu. Súlfíð í háhitasýnum er fellt með ZnAc_2 og botnfallið skilið frá fyrir klór-greiningu. Til að eyða því sem eftir kynni að vera og til að eyða súlfíði í lághitasýnum er bætt H_2O_2 -lausn út í sýnið fyrir fellingu. Jodíð og brómíð falla út með silfursölt en þessar jónir eru í hverfandi magni í jarðhitavatni og áhrifum þeirra því sleppt í útreikningum.

FRAMKVÆMD

í súlfíðrík sýni er bætt $ZnAc_2$ lausn og botnfallið skilið frá.

Blandað er saman í tilraunaglas:

x ml af sýni eða staðallausn

y ml $HNO_3 \cdot H_2O_2$ lausn

z ml 100 ppm Ag^+ -lausn

x + y blandan er látin standa þar til ekki finnst H_2S -þefur úr glösunum. Þá er bætt Ag^+ -lausn í glösin. Ef botnfallið er dökkklitað hefur myndast Ag_2S og lausnin því ekki staðið nógu lengi. Gott er að hafa til hliðsjónar lausn þar sem allt silfur hefur fallið út sem $AgCl^*$

Ef hún er borin saman við x + y + z-blönduna má sjá hvort ofgnótt silfurjóna er í blöndunni. Ef svo virðist sem allt silfur hafa fallið út má lækka hlutfallið x/y og/eða þynna sýnið. Lausnin er látin standa á dimmunum stað yfir nótt, eða sentrifugeruð í 10 mín við 2500 RPM.

Nú er lausnin þynnt þannig að blindur gefi 4 ppm silfurlausn og silfur mælt á AAS við 328,1 mm (0.8 slit).

TAFLA I

Mælisvið fyrir mismunandi blöndur:

Sýni	$HNO_3-H_2O_2$	Ag^+ -lausn	Þynning	Cl^- max *
x (ml)	y (ml)	z (ml)	p	100 ppm Ag
0.5	5.5	4.0	1/10	220 (260)
1.0	5.0	4.0	1/10	110 (130)
2.0	4.0	4.0	1/10	55 (65)
3.0	3.0	4.0	1/10	35 (42)
4.0	2.0	4.0	1/10	25 (32)

* tölur innan sviga eru teoretískt hæstu gildi.

Lausnir:

- 1) 100 ppm Ag. 0.1575 g AgNO_3 + 20 ml af HNO_3 (conc. 65%) er þynnt í 1000 ml. Geymist í dökkri glerflösku.
- 2) H_2O_2 - HNO_3 lausn . 50 ml HNO_3 (conc. 65%) + 50 ml H_2O_2 -conc. leyst í 900 ml af afjónuðu vatni.

Reikningur

Blindur meðhöndlaður á sama hátt og sýni inniheldur 4 ppm Ag^+ og gefur gleypnina Abs_0 .

Sýni gefur gleypnina Abs . og er styrkur klórs þá:

$$\text{ppm}_{\text{Cl}} = \epsilon_0 \frac{(x + y + z)}{x \cdot b} (\text{Abs}_0 - \text{Abs})$$

Ef farið er eftir töflu I

gildir:

$$\text{ppm}_{\text{Cl}} = \epsilon_0 \frac{100}{x} (\text{Abs}_0 - \text{Abs})$$

Til að fá ϵ_0 eru mældar staðallausnir af Cl^- meðhöndlaðar á sama hátt og sýni og gildir þá:

$$\epsilon_0 = \text{ppm}_{\text{Cl-staðall}} \frac{x \cdot b}{(x + y + z) (\text{Abs}_0 - \text{Abs})}$$

$$\text{eða } \epsilon_0 = \text{ppm}_{\text{Cl-staðall}} \frac{x}{100 (\text{Abs}_0 - \text{Abs})}$$

Mældur var 30 sýna hópur með þremur aðferðum, þ.e. Mohr-titrun, titrun með $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ og óbeinni mælingu með AgNO_3 á AAS-tæki. Eftirfarandi niðurstöður fengust.

TAFLA I Kröflu og Námafjallssýni

Nr	Sýnis- númer	Mohr-titrun ppm	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ titrun	Óbeint m AAS
1	KRAD07771178	7.7 2)	24.5	15.5
2	NAMD07771179	- 1)	104.1 4)	70.7
3	KRAD10771180	7.9 2)	24.5 4)	19.3
4	KRAD10771182	7.7 2)	34.6	22.7
5	NAMD10771183	- 1)	68.5	67.1 5)
6	NAMD10771184	- 1)	71.1	65.8 5)
7	NAMD10771185	- 1)	63.4	50.2
8	NAMD10771186	- 1)	66.1	57.9
9	KRAD10771187	46.2 2)	75.1	63.6
10	KRAD10771188	94.5 3)	91.0	88.5
11	KRAD10771189	14.8 2)	52.9	41.1
12	KRAD10771190	85.6 3)	89.8	80.1
13	KRAD10771191	14.3 2)	38.1	38.4
Staðalfrávik		-	4.7%	3.7%

TAFLA II Vestfjarðarsýni

Nr	Sýnis- númer	Mohr- titrun	Hg (NO ₃) ₂ titrun	Óbeint m AAS
14	STRV08770201	123 2)	132	119
15	STRV08770202	16.7	25.9	16.6
16	STRV08770203	18.9	24.0	17.3
17	STRV08770204	17.8	30.9	16.0
18	STRV08770205	15.4	20.6	14.0
19	STRV08779206	2476	2576	> 320
20	STRV08770207	21.8	28.6	21.0
21	STRV08770208	21.9	26.7	20.7
22	STRV08770207	17.7	21.0	17.2
23	STRV08770210	22.7	24.4	21.3
24	ISAV08770211	17.0	21.7	16.1
25	ISAV08770212	31.1	31.3	30.7
26	ISAV08770213	24.8	35.4	24.5
27	ISAV+8770214	21.7	27.1	21.9
28	STRV08770215	16.3	21.0	15.6
29	STRV08770216	16.3	28.2	17.0
30	STRV08770217	16.6	25.9	17.4
Staðalfrávik		0.51%	4.2%	1.66%

- 1) Ekki hægt að nota Mohr-titrun
- 2) Erfiður endapunktur.
- 3) Sýni út KJ-7 Kröflu
- 4) Súlfíð ekki fellt fyrir ákvörðun
- 5) Ag₂S-litur sást.

Til að fá samanburð verður að skifta niðurstöðunum í tvo hópa þ.e. Kröflu og Námafjallssýni (1-13) og Vestfjarðasýni (14-30).

Ef við tökum fyrri hópinn er þess fyrst að geta að Mohr-titrun gefur engar marktækar niðurstöður eins og hún er framkvæmd. Þessi sýni innihalda mikið H_2S og veldur það truflun. Sýni 10 og 12 eru úr KJ-7 í Kröflu en allt súlfíð hefur fallið út í þeim sem FeS . Súlfíð veldur engri truflun í þeim tilfellum. Ef notast væri við sýni þar sem H_2S hefur verið skilið frá er hugsanlegt að Mohr - titrun gæfi skárri niðurstöður. Þá er vert að hafa í huga að karbonat fellur út með silfri og getur slíkt valdið truflun í svo gasríku vatni þar eð pH við titrunina er herra en 8.2.

$Hg(NO_3)_2$ -titrun hefur 4.9% staðalfrávik fyrir sýni 1-13. Einnig eru niðurstöður að meðaltali 20% hærri en niðurstöður AAS-mælingar. $Hg(NO_3)_2$ -titrun var gerð á H_2S botnfelldu vatni nema sýni 2 og 3. Þess ber og að geta að magn sýnis sem var titrað var aðeins 10 ml, og styrkur titervökvans 0.02N. 1 dropi (0.05 ml) samsvarar því um 3.8 ppm af klóríði og getur það skýrt þennan mun að hluta. Staðalfrávik AAS-mæingar var 37% fyrir sýni 1-13.

Ef seinni hópurinn er skoðaður (sýni 14-20) sést að Mohr-titrun hefur besta samkvæmni (staðalfrávik 0.51%) næst kemur AAS-mæling (1.66%) og $Hg(NO_3)_2$ - titrun rekur lestina (4.2%).

$Hg(NO_3)_2$ -titrun gaf um 31% hærri gildi en Mohr-titrun og er ekki að svo stöddu unnt að skýra þann mun. Eins og áður samsvarar í dropi 3.8 ppm af klóri sem eru allt að 20-25% klórmagn sýnanna. AAS - mæling gaf um 3% lægri gildi en Mohr-titrun. Þetta má skýra með þeirri óvissu sem er á rúmmálmælingun.