

ORKUSTOFNUN
Jarðhitadeild

ÚTLÁN
Bókasafn Orkustofnunar

FLŪR MÆLING.

Einar Gunnlaugsson

OSJHD7817

Apríl 1978

F L Æ R M Æ L I N G .

1. Efni og tæki
2. Undirbúningur sýna
3. Undirbúningur mælingar
4. Mæling
5. Útreikningar
6. Hreinsun elektróðu
7. Staðalfrávik
8. Forskrift fyrir Canon Canola 1614P.

FLÚOR-MÆLING MED SELEKTRÓDU

Með flúor selektróðu er bæði hægt að mæla virkni og styrk. Frankvæmd beggja mælinga er nolluð svipuð og verður reynt að gera báðum mælingum skil hér á eftir.

1. Efni og tæki. Efni og tæki sem þarf við þessa ákvörðun eru:

1. Orion pH/mV-mælir 701.
2. Flúorelektróða (Orion 94-09)
3. Einhólfa viðmiðunarelektróða (Orion 90-01)
4. Áfyllingalausn, Orion 90-00-01.
5. Flúor standard (Orion 94-09-07)
6. TISAB búffer eða TISAB III búffer. Ef mæld er virkni flúors er búfferinn ekki notaður. TISAB búffer má búa til á eftirfarandi hátt: 500 ml af eimuðu vatni er látið í 1 líter bikarglas. Bætt er út í 57 ml af edik sýru (konc) , 58 g NaCl og 4 g CDTA (cyclohexylene dinitrilo tetraacetic acid; MERK Titriplex IV). Þessu er hrært vel saman. Bætt er rólega út í 5 M NaOH þar til pH lausnarinnar er milli 5.0 og 5.5. Við þetta leysast söltin alveg upp og lausnin verður tár. Lausnin er látin kólna að stofuhita, en þá sett í 1 líter kolbu og fyllt að merki með eimuðu vatni.

2. Undirbúningur sýna. Best er að útbúa sýni og standarda daginn áður en mæling er framkvæmd. Þetta er gert til að tryggja að öll sýni og standardar séu við sama hitastig. Eðlilega skal miða við að styrktarspönn standarda nái yfir sama bil og sýni. Ef mæla á virkni, þarf einungis að hella hluta af sýninu í bikarglas eða box. Ef mæla á styrk flúors beint, þarf að pípettera saman sýni og búffer. Hlutföllin eru 1:1 fyrir TISAB búffer en 10:1 fyrir TISAB III búffer. Fyrir TISAB búffer er hentugt að nota 10 ml sýni og 10 ml búffer.

3. Undirbúningur mælingar. Við áfyllingu viðmiðunarelektróðu (90-01) er notuð áfyllingarlausn 90-00-01. Fyrst eru settir nokkrir dropar af lausn í elektróðuna og henni haldið á hvolfi. Þess skal gætt að svartu O-hringurinn vökni vella af lausninni. Elektróðan er fyllt að 2/3 af áfyllingalausninni. Elektróðurnar eru síðan tengdar við mælinn.

4. Mæling. Fyrst skal mæla standard sem hefur minnst magn flúors og síðan aðra standa og sýni. Ef elektróðan er rétt á að vera 59.1 mV munur á standörðum þar sem mismunur styrks er 10 faldur. Þessi tala breytist aðeins með hitastigi. Eftir hverja mælingu þarf að skola vel með eimuðu vatni og þerra með tissue.

5. Útreikningar. Ef mælt er með buffer er styrkur teiknaður á móti mV á log-lín pappír (mV á línulega ásinn en styrkur á log ásinn). Styrk sýna má síðan lesa beint af línuriti, en til er forskrift fyrir Canon Canola 1614P til að reikna þetta út (sjá 8.)

Ef mælt er án búffers er virkni teiknuð á móti mV á log lín pappírinn og virknin ákvörðuð af línuritinu. Til er forskrift fyrir Canon Canola til að reikna þetta út (sjá 8.). Ef mælt er virkni þá þarf að breyta henni yfir í styrk með því að deila virknistuðli í virknina. Þægilegast er að finna virknistuðulinn út frá jóniskum styrk og Debye-Hückel líkingunni. Jóniskur styrkur reiknaður út frá Na, K, Ca og Mg er til í forskrift fyrir Canon Canola (sjá 8.).

6. Hreinsun elektróðu. Í hvert skipti eftir notkun, þarf að skola flúor elektróðu vel og þerra með tissue. Viðmiðunarelectróðu þarf að skola í hvert skipti eftir notkun, skrúfa í sundur og þerra.

Komið getur fyrir að lífræn efni setist utan á fluor elektróðuna og lengi aflestrartímann. Eftirfarandi hreinsunaraðferð fjarlægir flest lífræn efni, en skemmir ekki elektróðuna:

- a) Gerið 200 ml lausn úr 180 ml vatni, 10 ml uppvottalegi og 10 ml conc. NH_4OH .
- b) setið ca. 80 ml af þessari lausn í tvo 100 ml bikarglös og eimað vatn í eitt bikarglas.
- c) dífið elektróðunni 2-3 cm ofan í bikar með hreinsiblöndu og hitið alla þrjá bikarana varlega upp í 70 - 75 °C og hrærið í bikarnum með elektróðunni.
- d) Slökkvið á hitaranum og færið elektróðuna í hinn bikarinn með hreinsiblöndunni. Látið standa í 3-5 mín.
- e) Færið elektróðuna í bikarinn með eimaða vatninu og látið

kólna við stofuhita.

- f) dýfið elektróðunni í 1:1 conc. HCl í 20-30 sek. og hrærið í.
- g) hreinsið vel með eimudu vatni.

7. Staðalfrávik. Reiknað hefur verið staðalfrávik og fengust eftirfarandi niðurstöður.

<u>dags.</u>	<u>staðalfrávik.</u>
15.11.77	1.74%
17.11.77	1.15%
18.11.77	1.39%
19.11.77	1.46%

Að meðaltali er þetta 1.44%.

8. Forskriftir fyrir Canon Canola 1614P.. Til eru eftirfarandi forskriftir sem tengjast flúor mælingum:

- a) Forskrift til að reikna út virkni(aktívitet) eftir selektróðu-mælingu. Þessi forskrift losar menn við að lesa af log-lín línuriti. Styrk má jafnframt reikna með þessu forriti.
- b) Forskrift til að reikna út jóniskan styrk og virknistuðul efna við 20 °C út frá styrk Na,K,Ca og Mg.

Lýsing á þessum tveim forskriftum fylgir hér á eftir.

Forskrift til að reikna út aktivitet eftir
selektroðumælingar.

Theoría: Við mælingu er aktivitet efnisins í stand-
örðum teiknað á móti mV á log/lin pappír.
Ferillinn á að vera bein lína. Líking línunnar er

$$x = -\frac{1}{a} y + b$$

þar sem b er skurðpunktur við x-ás og $\frac{1}{a}$ er hallatala
línunnar.

Útreikningar, sem þarf að framkvæma og eru í forskrift-
inni C-0002 er því:

$$\text{hallatala} = m = \frac{\log y_2 - \log y_1}{x_2 - x_1}$$

$$\text{skurðp. við x-ás} = \left(-\frac{1}{m} \cdot \log y_2\right) + x_2$$

$$\text{aktivitet} = 10^{\frac{\text{skp við x-ás} - \text{mV}}{17 \text{ hallatölur}}}$$

Grundvöllur: Vinnuferillinn þarf að vera þekktur.
Notað er log a fyrir tvo standarda og mV þeirra.
T.d. ef 100 ppm U⁻ (akt.97.0) og 10 ppm (akt.9.9) U⁻
eru standardar með 36,2 mV og 93.4 mV, þá er slegið inn
log 97.0 = 1,9867 og log 9.9 = 0,9956 og síðan mV = 36,2
og mV 93,4. Síðan er slegið inn mV sýna.

Framkvæmd

1. Stillt á LRN og I+II Spjöldum 1/3, 2/3, 3/3 og subrutinu MS-9 rennt í gegn.
2. Stillt á OPR
3. Stutt á start. Ljós kemur á ENTRY
4. Log a fyrir hærri standard slegin inn. Stutt á START
5. Log a fyrir lægri standard slegin inn. Stutt á START
6. mV fyrir hærri standard slegin inn. Stutt á START
7. mV fyrir lægri standard slegin inn. Stutt á START
8. mV fyrir sýni slegið inn. Stutt á START
9. Í borðið kemur aktivitet fyrir sýnið. Stutt á START
10. Vélin fer í lið no. 8.

FORSKRIFT til að reikna út jónískan styrk og virknistuðul efna við 20°C út frá styrk Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ og Mg⁺⁺. Notuð er Debye-Hückel líking.

Theoría: Jónískur styrkur er reiknaður út frá mólum Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ og Mg⁺⁺. Jónískur styrkur er síðan notaður í Debye-Hückel líkingu til að finna virknistuðul efnisins

Debye-Hückel líkingin er

$$-\log \gamma = \frac{A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}}$$

Stuðlarnir A og B eru háðir hitastigi og eru þeir í forskriftinni miðaðir við 20°C. Z er í þessari forskrift = 1, þess vegna er einungis hægt að reikna styrk eingildra jóna.

Jónaradíus (Å) er mismunandi fyrir hin ýmsu efni.

Með forskrift er hægt að reikna virknistuðul efna með

1) $\tilde{A} = 3.0 \cdot 10^{-8}$. Þá er notað spjald 3/4. Þessi efni eru: K⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻

2) $\tilde{A} = 3.5 \cdot 10^{-8}$. Þá er notað spjald 3/4a. Þessi efni eru OH⁻, F⁻, HS⁻, BrO₃⁻, IO₄⁻, MnO₄⁻.

Grundvöllur: Styrkur Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺ og Mg⁺⁺ þarf að vera þekktur.

FRAMKVÆMD:

1. Stillt á LRN og I+II
2. a) Ef reikna á virknisstuðul k^+ , Cl^- , Br^- , I eða NO_3^- er notað spjöld 1/4, 2/4, 3/4, 4/4 og subrutina MS-9.
b) Ef reikna á virknisstuðul OH^- , F^- , HS^- , BrO_3^- , IO_4^- eða MnO_4^- eru notuð spjöld 1/4, 2/4, 3/4a, 4/4 og subrutina MS-9.
3. Stillt á OPR.
4. Stutt á START. Ljós kemur á ENTRY
5. Styrkur Na^+ sleginn inn. Stutt á START
6. - k^+ - - - - -
7. - Ca^{++} - - - - -
8. - Mg^{++} - - - - -
9. Í ljósbroti kemur jónískur styrkur. Stutt á START
10. - - - virknisstuðull (γ). Stutt á START
11. Vélin stöðvast í lið no. 5.