



ORKUSTOFNUN
Jarðhitadeild

SKILAGREIN

GREINING Á ÁLI Í HEITU VATNI - PRÓFUN AÐFERÐA

Bjarni Jónsson

OS82087/JHD24 B

September 1982



ORKUSTOFNUN
GRENSÁSVEGI 9. 108 REYKJAVÍK

SKILAGREIN

GREINING Á ÁLI Í HEITU VATNI - PRÓFUN AÐFERÐA

Bjarni Jónsson

OS82087/JHD24 B

September 1982

EFNISYFIRLIT

	Bls.
INNGANGUR	3
FLÚRLJÓMUNAR (FLUORIMETRIC) AÐFERÐ	3
LITGREININGAR (ABSORPTIOMETRIC) AÐFERÐ	4
SAMANBURÐUR VIÐ ELDRI MÆLINGAR	5
ÚRDRÁTTUR	6
HEIMILDIR	6

TÖFLUSKRÁ

1	Álstyrkur nokkurra sýna mældra með flúrljómunar og litgreiningar aðferðum. Prófuð er mismunandi íblöndun í sýni fyrir mælingu	7
2	Mæling á álstaðli, sem er 4000 µg/l, með flúrljómunar aðferð	8
3	Tafla sem sýnir að mælingar verða óöruggar ef langur tími líður frá blöndun hvarfefna að sýnatöku og mælingu	8
4	Samanburður á áður mældum álstyrk, álstyrk strax eftir að staðli hefur verið bætt út í og álstyrk mældum 1-3 dögum síðar	9

MYNDASKRÁ

1	Flúrljómun nokkurra staðla af mismunandi styrk	11
2	Mælingar á álstöðlum með litgreiningaraðferð	12

INNGANGUR

Sumarið 1982 voru tvær aðferðir prófaðar til greiningar á áli í sýnum af jarðhitavatni; flúrljómunar aðferð Hydes og Liss (1976) og litgreiningar aðferð Dougans og Wilsons (1974). Álstyrkur á fjórða tugs sýna frá mörgum stöðum á landinu var ákvarðaður (tafla 1).

FLÚRLJÓMUNAR (FLUORIMETRIC) AÐFERÐ

Aðferðin byggist á myndun "komplex" af áli og lumogallion. Þessi komplex flúrljómar við ákveðna bylgjulengd sem mæld er í sérstöku tæki. Nákvæmni aðferðarinnar er allgóð við mælingar á stöðlum (tafla 2). Mjög gott línulegt samhengi fékkst milli mældrar flúrljómunar og styrks áls (mynd 1). Mögulegt var að mæla álstyrk allra sýna sem prófuð voru utan eins (Fa 1025) sem trúlega er of járnríkt fyrir aðferðina. Í sýnunum mældist mjög misjafnlega mikið ál, frá nokkrum $\mu\text{g}/\text{l}$ upp í nokkur þúsund $\mu\text{g}/\text{l}$ (tafla 1). Kröflusýni mældust álríkust af þeim sýnum sem mæld voru. Hveragerðissýnin reyndust innihalda um helmingi minna ál en Kröflusýni og önnur sýni enn minna.

Prófuð var mismunandi íblöndun í sýni fyrir mælingu:

- 1) Sýni tekið (og síað, Fu-sýni) og öllum hvarfefnum strax blandað saman við, mælt eftir 1-3 daga.
- 2) Sýni tekið (og síað) og sýrt (Fa-sýni), öllum hvarfefnum strax blandað saman við og mælt eftir 1-3 daga.
- 3) Sýni tekið, síað (Fu) en ekki mælt fyrr en nokkrum vikum eða mánuðum síðar.
- 4) Sýni tekið, síað og sýrt (Fa) en ekki mælt fyrr en eftir nokkrar vikur eða mánuði.

Í meðhöndlun 1 og 2 skiptir ekki máli í hvaða röð hvarfefnum og sýnum er blandað saman né hvort þau eru síuð eða ekki. Bæði 1 og 2 gáfu allgóða raun, sbr töflu 1, Hveragerðis- og Grímsnessýni. Meðhöndlun 2 er ákjósanlegri.

Ekki mega líða nema nokkrar klukkustundir frá því hvarfefnunum er blandað saman þar til þau eru sett saman við sýnið. Ef langur tími líður þarna á milli er hætt við að sýnið eyðileggist, sbr töflu 3.

Eftir meðhöndlun 3 mældist mun lægri álstyrkur en eftir aðra meðhöndlun og stundum alls enginn (mynd 1, Fu-sýni). Meðhöndlun 4 gefur allgóða raun og ber ágætlega saman við aðferð 1 og 2. Hún virðist því sérlega hentug þar sem taka Fa-sýna er fastur liður í sýnatöku hér á stofnuninni. Best virðist því að nota meðhöndlun 2; en meðhöndlun 4 þar sem 2 verður ekki við komið.

Tíminn sem liður frá því að sýni er tekið þar til það er mælt skiptir e.t.v. einhverju máli þar sem agnir sem innihalda ál leysast upp, eða ál sem fyrir er breytist í form sem ekki myndar komplex við hvarfefnin. Þannig gæti ál annaðhvort aukist eða minnkað í sýni við geymslu í ákveðinn tíma. Sömu sýni mæld strax eftir sýnatöku og síðar eftir 1-2 mánuði gefa þó enga vísbendingu um breytingar á álstyrk við geymslu, sjá töflu 1, sýni Fa 1023, Fa 1024, Fa 0089, Fa 0092 og Fa 0093.

Prófað var að bæta staðli út í sýni við sýnatöku og mæla þau síðan eftir ákveðinn tíma. Þessar prófanir gáfu heldur ekki vísbendingu um tap eða aukningu á áli við geymslu, sjá töflu 4.

Hvort mældur er raunverulegur styrkur sýnanna með þessari aðferð er erfitt að segja til um. Til að sýna fram á að svo sé þarf sama niðurstaða að fást með a.m.k. tveim mismunandi aðferðum.

LITGREININGAR (ABSORPTIOMETRIC) AÐFERÐ

Aðferðin byggist á kplexmyndun áls og "catechol violet" og er litstyrkur komplexins síðan mældur í litrófsgreini (spectrophotometer). Mjög góð reiknikúrfa fékkst með stöðlum, sbr. mynd 2. Mælingar á sýnum gáfu hins vegar ekki eins góða raun. Aðeins vannst tími til að mæla sjö sýni með þessari aðferð (tafla 1).

Prófuð var mismunandi íblöndun í sýni fyrir mælingu.

- 1) Sýni tekin, síuð (Fu), og mæld nokkrum vikum eða mánuðum síðar.
- 2) Sýni tekin, síuð og sýrð (Fa), og mæld nokkrum vikum eða mánuðum síðar.
- 3) Fu-sýni hituð í 80°C í 30 mín. í plastflöskum; kælt og hvarfefnum bætt út í og sýni síðan mæld.

- 4) Sama og 3 með Fa-sýni.
- 5) Fu-sýni hituð að suðu í glerbikarglösum, kæld, hvarfefnum bætt út í og mæld.
- 6) Sama og 5 með Fa-sýni.
- 7) Sama og 3, 4, 5, og 6 nema sýni hituð með hvarfefnum út í.
- 8) Tvöfalt stærri skammtur af catechol violet notaður, annars sama meðferð og 1, 2, 3, 4, 5 og 6.

Aðeins eitt sýni var greint strax að sýnatöku lokinni, ósíað en sýrt, þ.e. Grensásv. kranavatn (tafla 1), og gaf það mjög líka tölu og fluorimetric aðferðin. Í hinum tilfellunum leið langur tími (vikur-mánuðir) frá sýnatöku að mælingu. Ekki virðist aðferðin duga vel til mælinga á sýnum, þrátt fyrir ýmsar meðhöndlánir, sjá töflu 1. Oft mældist ekkert ál, í öðrum tilfellum mun minna en með fluorimetric aðferð. Oft ber tvítökum illa saman. Engin vísbending er um að ein meðferð sé hentugri en önnur.

Í aðferðalýsingu Dougans og Wilsons er mælt með að setja um tíu sinnum meiri sýru í sýnin en hér tíðkast við töku Fa-sýna. Ef til vill gæti það skýrt hinar lágu tölur sem fást á Fa-sýnum. Greinilega er eitthvað í vatninu sem truflar komplexmyndun álsins við catechol violet, en hvað það er og hvernig það verður leiðrétt, er enn hulin ráðgáta. Allar meðhöndlánir sýna, sem eiga að koma í veg fyrir truflun annarra efna og Dougan og Wilson mæla með (utan ein mjög flókin), hafa verið reyndar (að undanskilinni áður nefndri sýringu sýna). Aðeins á stöku stað ber aðferðum þó saman, sbr. töflu 1.

SAMANBURÐUR VIÐ ELDRI MÆLINGAR

Til eru eldri greiningar á áli með litgreiningaraðferð Dougans og Wilsons (Sefán Arnórsson, óbirt gögn). Þar er ekki um að ræða mælingar á sömu sýnum og hér hafa verið mæld, en af sömu slóðum. Þar mælast yfirleitt mun lægri gildi, t.d. 140 µg/l í Hveragerði og 120 µg/l í Kröflu, en með flúrljómunaraðferðinni um 500 µg/l í Hveragerði og 1000-5000 µg/l í Kröflu.

ÚRDRÁTTUR

Tvær aðferðir hafa verið reyndar við greiningu á áli, flúrljómunar og litgreiningar aðferðir. Báðar gefa þær allgóða raun á stöðlum. Flúrljómunar aðferðin virðist ágæt ef notuð eru fersk sýni eða sýrð (Fa), en illa á ósýrðum (Fu). Litgreiningar aðferðin er óörugg þrátt fyrir ýmsar meðhöndlunir sýna fyrir mælingu. Þar sem ekki mælist núll, mælast lægri gildi en með fljúrljómunar aðferðinni. Aðferðunum tveim ber því yfirleitt illa saman. Trúlega er flúrljómunar aðferðin hentugri héraendis.

HEIMILDIR

Dougan, W.K. & Wilson, A.L. 1974: The Absorptiometric Determination of Aluminium in Water. A Comparison of some Chromogenic Reagents and the Development of an Improved Method. Analyst, v.99, pp 413-430.

Hydes, D.J. & Liss, P.S. 1976: Fluorimetric Method for the Determination of Low Concentrations of Dissolved Aluminium in Natural Waters. Analyst, v.101, pp 922-931.

TAFLA 1 Alinnihald nokkurra sýna mældra með flúrljómunar og litgreiningar aðferðum
 Prófuð er mismunandi íblöndun í sýni fyrir mælingu. Sjá nánar í texta.

Sýnatöku- staður	Sýni númer	Ath. semd	Flúrljómunar aðferð Álstyrkur í µg/l			Litgreiningar aðferð Álstyrkur í µg/l			Skýringar
			Meðhöndl. 1 og 2	Meðh. x 3 og 4	Meðh. xx 3 og 4	Meðhöndl. 1 og 2	Meðhöndl. 3 og 4	Meðhöndl. 5 og 6	
			Krafla KJ-7	81 Fa 1065				1080	
" KJ-7	81 Fu 1065				700				* Mælt 3-7 dögum eftir sýnatöku.
" KJ-11	81 Fa 1070				1350				** Mælt 2-6 (12) mánuðum eftir sýnatöku.
" KJ-11	81 Fu 1070				930				
" KJ-7	82 Fa 1013				1300				
" KJ-16	82 Fa 1022				1700				1 og 2 Sama sýni, 2 er mælt
" KJ-11	82 Fa 1023	1			1400				2 mánuðum eftir að 1
" KJ-11	82 Fa 1023	2			1140	295	390	0	var mælt.
" KJ-11	82 Fu 1023					255	65	35	
" KJ-11	82 Fa 1023	3				0	400	180	3 Meðferð 8 við Absorbtiometric
" KJ-11	82 Fu 1023	3				10	295	315	aðferð.
" KJ-9	82 Fa 1024	1			1550				
" KJ-9	82 Fa 1024	2			1000	0	0	0	4 Meðferð 7 við Absorbtiometric
" KJ-9	82 Fa 1024	4					0	0	aðferð.
" KJ-13	82 Fa 1025	5			0				5 Járnmengið
" KJ-17	82 Fa 1030	6			(5000)				6 Óöruggt gildi, of hátt
Bjarnarflag BJ11	82 Fa 1019				1700				
" H 4	82 Fa 1020				780				
" BJ12	82 Fu 1021				1700				
Grjótagjá	82 Fa 1014				15				
Stóragjá	82 Fa 1018				20				
Þeistareykir	81 Fa 1088				60				
Seltjarnarnes	82 Fa 0072				20				
Urriðavatn	82 Fa 0038				25				
Laugaland	82 Fa 0078				150				
Mosfellssveit	82 Fa 0063				145				
Reykjavík	82 Fa 0073				275				
Geysir	82 Fa 0049	6			(775)				
Hveragerði	82 Fa 0089		460	480	500				
"	82 Fu 0089		600	0					
"	82 Fa 0090		500	460					
"	82 Fu 0090		480	0					
"	82 Fa 0091		500	540		245			
"	82 Fa 0091	4					435	415	
Grímsnes	82 Fa 0092			150	120				
"	82 Fu 0092		145	70					
"	82 Fa 0093			70	100				
"	82 Fu 0093		75	70					
"	82 Fa 0094			104		60	40	120	
"	82 Fu 0094		110	186					
Grensásv. 9	heitt kranav.		200			150			

TAFLA 2 Mæling á álstaðli, sem er 400 µg/l, með flúrljómunar aðferð

Stærð sýnis	Mældur styrkur	Prósentuhluti mælds styrks af raunverulegum styrk
5 ml	408 µg/l	102,5 %
5 ml	420 µg/l	105,0 %
10 ml	410 µg/l	102,5 %
10 ml	414 µg/l	103,5 %

TAFLA 3 Tafla, sem sýnir að mælingar verða óöruggar ef langur tími líður frá blöndun hvarfefna að sýnatöku og mælingu.

Sýnatöku- staður	Sýni	Fjöldi daga frá blöndun hvarfefna að sýnatöku	Fjöldi daga frá sýnatöku að mælingu	Mældur ál- styrkur (µg/l) mjög óöruggar tölur	Áður mældur álstyrkur (mg/l) (sjá töflu 1)
Krafla KJ-14	V 1031	3	17	≈0	
" KJ-9	V 1035	7	13	≈4000-≈10000	1000-1550
" KJ-13	V 1036	7	13	≈0- ≈2000	0
Þeista- reykir V-1	V 1037	8	12	≈0 - ≈500	60

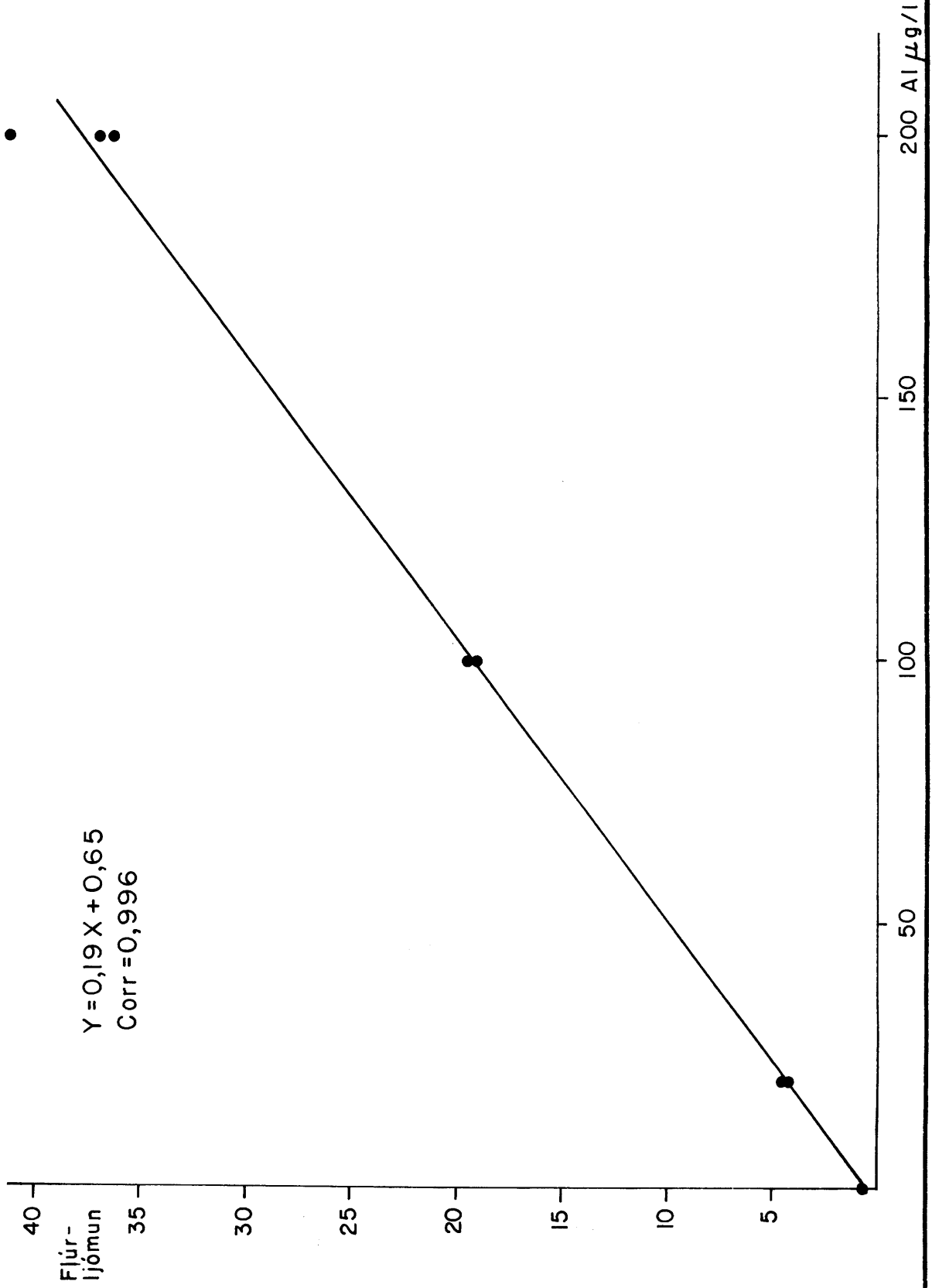
TAFLA 4 Samanburður á áður mældum álstyrk, álstyrk strax eftir að staðli hefur verið bæt út í og álstyrk mældum 1-3 dögum síðar.

Sýni	Áður mældur álstyrkur (tafla 1)	Álstyrkur eftir að staðli sem eykur styrk sýnis um 400 µg/l er bæt út í	Álstyrkur mældur 1-3 dögum síðar	Aukning eða tap á staðli
Fa 0089	460 µg/l	860 µg/l	880	5% aukning
Fu 0089	600 "	1000 "	920	20% tap
Fa 0090	500 "	900 "	860	10% tap
Fu 0090	480 "	880 "	940	15% aukning



JHD-JEF-9000. B.J.
82.08.1008. Sy.J.

Flúrljómun nokkurra staðla af mismunandi styrk



Mynd I



Aflestur
(optical
density)

Mælingar á álstöðlum með
„absorptiometric“ aðferð

500

450

400

350

300

250

200

150

100

50

0

50

100

150

200

250

300

Styrkur Al
 $\mu\text{g/l}$

- Ál komið frá $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
- Ál leyst upp í HCl

Tími þar til staðlar eru mældir	Formúla línu	Fylgnistuðull (Correlation)	Númer á línu
20 klst.	$Y = 1,59 + 6,37X$	0,994	①
50 klst.	$Y = 1,55 + 8,21X$	0,994	②
2 vikur	$Y = 1,73 + 6,84X$	0,994	③