

## FLUORIDE

### 1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Bepaling van het totale fluoride gehalte in vaste en pasteuze afvalstoffen. Het beschreven analyseprocédé is toepasbaar indien het fluoride gehalte in het te analyseren monster lager is dan 500 µg (met een maximum af te wegen hoeveelheid monster van 0,5 g).

### 2 PRINCIPE

Een gehomogeniseerd monster wordt gedroogd, gemalen en homogeen gemengd met een oxidemengsel samengesteld uit vanadium-, silicium- en molybdeenoxide. De aanwezige fluoride ionen worden door een hydroxylytische reactie vrijgesteld. Hierbij wordt stoom over het met de oxiden gemengd monster gestuurd bij een oventemperatuur van 1000°C gedurende 1,5 uur. De fluoride ionen in het destillaat worden potentiometrisch met een fluoride-selectieve electrode bepaald. Bij contact van de fluoride selectieve electrode met een waterige oplossing stelt zich tussen de meet- en de referentie electrode een potentiaalverschil in evenredig met het logaritme van de fluoride ionenconcentratie.

### 3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Storingen bij de potentiometrische bepaling te wijten aan complexvorming van sommige kationen (zoals  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) met fluoride, worden door de destillatie uitgeschakeld.
- Het af te lezen potentiaalverschil wordt sterk beïnvloed door de temperatuur en de ionensterkte. Deze moeten zowel bij de calibratie als bij de meting van de monsters overeenstemmen en constant gehouden worden. Bovendien is de fluoride ionenactiviteit sterk pH afhankelijk. Het gunstige meetbereik ligt tussen pH = 5 en 7. Voor het constant houden van de pH en van de activiteitscoëfficiënt wordt gebruik gemaakt van een TISAB bufferoplossing (zie 5.2).

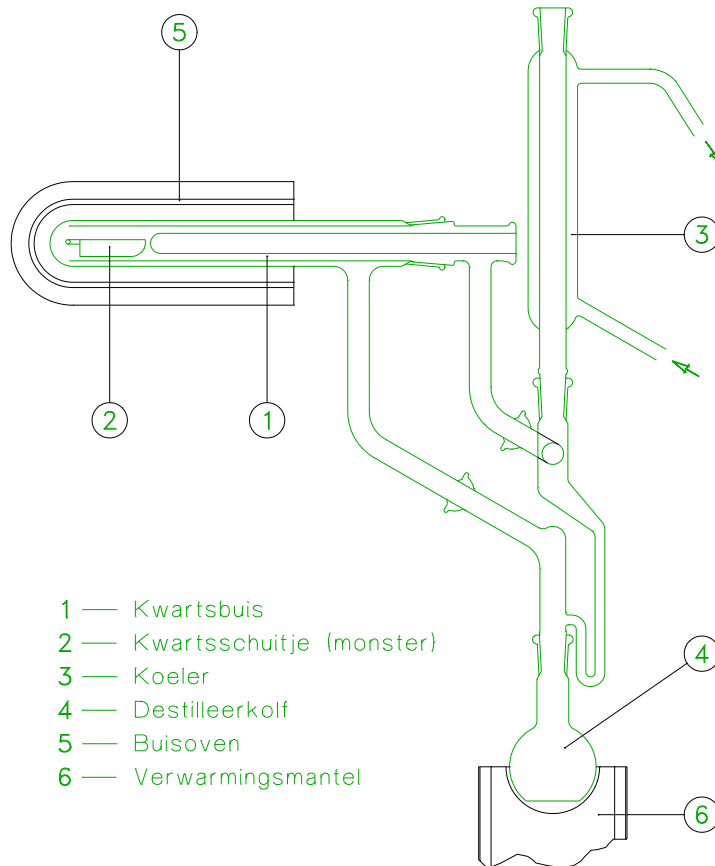
### 4 APPARATUUR EN MATERIAAL

#### 4.1 Monstervoorbereiding

- oven : 1000°C
- droogoven : 105°C
- analytische balans (0,1 mg)
- mortier en stamper
- hydroxylyse toestel opgebouwd uit : (zie figuur 1)
  - buisoven : 1000°C
  - destilleerkolf (50 ml)
  - liebig koeler (koelmantellengte : 30 cm)

- kwartsbuis + kwarts schuitjes : uitgloeien op 1000°C
- verwarmingsmantel

Een schematische voorstelling van het gebruikte hydrolyse toestel wordt weergegeven in figuur 1.



Figuur 1 : opstelling voor hydrolyse van vaste afvalstoffen

- maatkolf : 50 ml
- kwartsschaal
- maatcilinder : 50 ml
- kunststofflessen : 50 ml

#### 4.2 Analyse

- volpipetten : 5, 10, 20, 25, 50 en 100 ml
- kunststof meetbekers
- magnetische roerder
- roervlo (teflon)
- droogoven : 105°C
- maatkolven : 50 ml
- kunststofflessen : 50 ml

### 4.3 Meetapparatuur

- mV-meter (nauwkeurig : 0,1 mV)
- fluoride selectieve electrode
- referentie-electrode : calomel-electrode
- pH-meter
- pH-electrode : glaselectrode

## 5 REAGENTIA

### 5.1 Monstervoorbereiding

Alle gebruikte reagentia hebben een pro analysi "p.a" zuiverheidsgraad

- Siliciumoxide,  $\text{SiO}_2$
- Wolframoxide,  $\text{WO}_3$
- Vanadiumoxide,  $\text{V}_2\text{O}_5$
- Oxyde mengsel : het oxide mengsel bestaande uit  $\text{SiO}_2/\text{WO}_3/\text{V}_2\text{O}_5$  gemengd in een verhouding 8/1/1. Een totale massa van 100 g (80/10/10 g) wordt gemalen, gehomogeniseerd en vervolgens gegloeid in een kwartsschaal op 1000 °C, om aanwezige fluoride ionen te verwijderen.

Het mengsel wordt bewaard in een kunststofrecipiënt. De blanco waarde van het gegloeide oxidemengsel moet lager zijn dan 3 mg  $\text{F}^-/\text{kg}$ . Aan het te analyseren monster wordt steeds 1,5 g van het oxidemengsel toegevoegd.

### 5.2 Analyse

- Natriumfluoride, NaF : 2 uur drogen bij 105°C
- Natriumchloride, NaCl
- Natriumcitraat,  $\text{C}_8\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 1,2-cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Natriumhydroxide, NaOH 5 M : 50 g natriumhydroxide oplossen in 250 ml gebidestilleerd water.
- Natriumhydroxide, NaOH 1 M : 40 g natriumhydroxide oplossen in 1 l gebidestilleerd water.
- Zoutzuur, HCl 1 M : 84 ml geconcentreerd waterstofchloride aanlengen met gebidestilleerd water tot 1 l.
- Bufferoplossing pH 5,8 : TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)
  - 300 g natriumcitraat onder goed roeren oplossen in 700 ml gebidestilleerd water.
  - 22 g 1,2 cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur en 60 g natriumchloride toevoegen. Deze oplossing aanlengen tot 1 l met gebidestilleerd water en bewaren in een kunststofrecipiënt.
- Bufferoplossing met  $\text{F}^-$  spike (TISAB spike) : deze oplossing wordt gebruikt bij de standaard-additiemethode (zie 6.3.2).
  - 300 g natriumcitraat onder goed roeren oplossen in 700 ml gebidestilleerd water.

- 22 g 1,2 cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur, 60 g natriumchloride en 20 ml fluoride standaardoplossing I toevoegen. Deze oplossing aanlengen tot 1 l met gebidestilleerd water en bewaren in een kunststofrecipiënt.
- Fluoride stockoplossing : 1 g F<sup>-</sup>/l  
2,21 g gedroogd natriumfluoride oplossen in gebidestilleerd water, aanlengen tot 1 l.  
Deze oplossing is gedurende enkele maanden houdbaar in een kunststofrecipiënt.
  - Fluoride standaardoplossing I : 10 mg F<sup>-</sup>/l  
10 ml stockoplossing in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met gebidestilleerd water
  - Fluoride standaardoplossing II : 5 mg F<sup>-</sup>/l  
5 ml stockoplossing in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met gebidestilleerd water
  - Fluoride standaardoplossing III : 1 mg F<sup>-</sup>/l  
100 ml van standaardoplossing I in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met gebidestilleerd water
  - Fluoride standaardoplossing IV : 0,5 mg F<sup>-</sup>/l  
100 ml van standaardoplossing II in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met gebidestilleerd water
  - Fluoride standaardoplossing V : 0,2 mg F<sup>-</sup>/l  
20 ml van standaardoplossing I in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met gebidestilleerd water
- Alle standaardoplossingen, bewaard in kunststofrecipiënten, zijn 1 maand houdbaar

### 5.3 Meetapparatuur

- Verzadigde KCl oplossing

## 6 ANALYSEPROCEDURE

### 6.1 Reinigen van het pyrolysetoestel

Na hydropyrolyse van een monster met een fluoridegehalte hoger dan 500 µg dient het toestel grondig gereinigd te worden om geheugeneffecten bij de volgende uit te voeren hydropyrolyse te vermijden. De reiniging gebeurt door uitvoering van het analyseprocédé zoals beschreven in 6.2 maar dan zonder inbreng van monster. De reiniging wordt herhaald tot een fluoridegehalte lager dan 0,1 mg/l wordt bekomen.

### 6.2 Monsterontsluiting

Na voorafgaande homogenisatie wordt het te analyseren monster gedroogd en gemalen. Vervolgens wordt een deelmonster (± 0,5 g) homogeen gemengd met 1,5 g oxidemengsel om de vrijstelling van fluoride ionen te bevorderen. Dit mengsel wordt kwantitatief overgebracht in een voorgegloeid kwartsschuitje en wordt geplaatst in het uiteinde van de kwartsbuis (zie figuur 1). In de distilleerkolf wordt 35 ml gebidestilleerd water (fluoride vrij) gebracht en de koeler wordt aangesloten. De kwartsbuis met het monster wordt in de oven bij 1000°C gebracht en gedurende 15 minuten verhit. Vervolgens wordt de verwarmingsmantel onder de distilleerkolf geplaatst waardoor stoom over het monster wordt geleid. Het vluchtige

siliciumfluoride condenseert en wordt opgevangen in water. Na 1 uur worden de kwartsbuis en de verwarmingsmantel verwijderd en laat men de distilleerkolf afkoelen tot kamertemperatuur. De koeler wordt nagespoeld met gebidestilleerd water. Het destillaat wordt overgebracht in een maatkolf van 50 ml en aangelengd tot de maatstreep met gebidestilleerd water (destillaat I). Indien de fluoridemeting niet onmiddellijk kan worden uitgevoerd dient het destillaat te worden overgebracht in een kunststofrecipiënt.

Aansluitend wordt op hetzelfde monster een tweede hydrolyse gedurende 0,5 uur toegepast (destillaat II). Hierdoor worden eventuele geheugeneffecten die bij de volgende destillatie tot verhoogde fluoride concentraties leiden, uitgeschakeld.

Op dezelfde wijze wordt bij elke reeks te analyseren monsters een blanco bepaling uitgevoerd. De analysemethode zoals beschreven voor de monsters wordt toegepast op 1,5 g voorgegloeid oxidemengsel.

#### Opmerking :

Indien, na uitvoering van de hydrolyse, het fluoride gehalte in dit monster hoger is dan 10 mg/l, wordt de hydrolyse herhaald op een kleinere monsterhoeveelheid zodat het te meten fluoridegehalte in het gekozen werkgebied van 0,1 tot 10 mg/l valt. Een moeizame en langdurige reiniging van het pyrolysetoestel wordt aldus vermeden. De hoeveelheid af te wegen oxidemengsel wordt hierbij constant op 1,5 g gehouden.

### **6.3 Fluoride meting met de ionselectieve electrode**

Het fluoride gehalte in het destillaat (I en II), de standaarden en de blanco wordt bepaald door meting met een ionselectieve electrode.

#### 6.3.1 $0,2 < C_F < 10$ mg/l

Hiertoe wordt in een kunststof meetrecipiënt 20 ml bufferoplossing (TISAB) en 20 ml te meten oplossing gepipetteerd. De pH van deze oplossing bedraagt  $5,8 \pm 0,2$ . Indien niet de juiste pH instelling wordt bekomen, moet de pH van de oplossing aangepast worden door toevoegen van 1M NaOH of 1M HCl.

Let wel de aldus geïntroduceerde verdunning in rekening te brengen.

Na indompelen van de elektroden in de oplossing wordt zolang geroerd tot de uitlezing van het potentiaalverschil niet meer dan 0,5 mV verandert gedurende 5 min.

De roerder wordt afgezet en na 15 sec. wachttijd wordt de waarde afgelezen. Vooraleer de volgende meting aan te vangen wordt de roervlo en de electrode afgespoeld met gebidestilleerd water en drooggedept.

#### 6.3.2 $C_F < 0,2$ mg/l

Bevat het te meten monster minder dan 0,2 mg/l fluoride (destillaat II, blanco en eventueel destillaat I), dan wordt de standaardadditie methode toegepast zodat opnieuw een uitlezing wordt bekomen die in het gekozen lineaire werkgebied valt.

Aan 20 ml monsteroplossing wordt 20 ml bufferoplossing met  $F^-$  spike (TISAB spike) toegevoegd. Deze bufferoplossing bevat 0,2 mg  $F^-$ /l (voor de bereiding ervan zie 5.2)

De meting met de ionselectieve electrode wordt op dezelfde manier uitgevoerd zoals hierboven beschreven.

### 6.3.3 $C_F > 10 \text{ mg/l}$

Indien het fluoride gehalte in het gemeten monster hoger is dan 10 mg/l en dus buiten het gekozen concentratiegebied valt, wordt het volledig analyseprocédé herhaald op een kleinere monsterhoeveelheid (zie 6.2). Om geheugeneffecten uit te schakelen dient het toestel nadien gereinigd te worden zoals beschreven in 6.1. Indien geen grote overschrijding van het meetbereik wordt vastgesteld, kan het destillaat verdund worden zodat een meetwaarde wordt bekomen die binnen het ijkgebied valt.

### 6.3.4 Opstellen van de calibratiecurve

De calibratiecurve wordt opgesteld aan de hand van 5 meetwaarden gelegen in het werkgebied van 0,2 tot 10 mg/l. In 5 kunststofrecipiënten wordt respectievelijk 20 ml bufferoplossing (TISAB) en 20 ml fluoride standaardoplossing gepipetteerd zoals weergegeven in tabel 1.

Tabel 1 : Bereiding meetoplossingen

Te meten oplossing	Buffer (TISAB) ml	F <sup>-</sup> standaard		F <sup>-</sup> conc.* mg/l
		nr opl.	ml	
1	20	I	20	10
2	20	II	20	5
3	20	III	20	1
4	20	IV	20	0,5
5	20	V	20	0,2

\*deze concentraties stemmen overeen met de fluoride concentratie in de standaard- en de monsteroplossing en dus niet met de fluoride concentratie in de meetoplossing na toevoeging van de buffer

Bij het opstellen van de calibratiecurve worden de metingen stapsgewijs uitgevoerd beginnend met de meting van de minst geconcentreerde oplossing en eindigend met de sterkst geconcentreerde.

Na meting van de volledige calibratieserie wordt de electrode, om eventuele geheugeneffecten te vermijden, 5 tot 10 minuten geconditioneerd door deze onder te dompelen in meetoplossing 5 (zie tabel 1). Aansluitend de metingen vervolgen.

Voor de grafische weergave van de calibratiecurve wordt in abscis de fluoride concentratie (mg/l) van elke gemeten standaard uitgezet (5 meetwaarden in het werkgebied van 0,2 - 10 mg/l), in ordinaat de overeenstemmende mV uitlezing.

Wordt semi-logaritmisch papier gebruikt waarbij de concentratie op de logaritmische schaal wordt uitgezet, vallen de calibratiepunten op een rechte.

## 7 CONTROLE-ANALYSEN

Ter controle wordt na uitvoeren van alle metingen (van calibratiemeetpunten, blanco en monsters) de meting van oplossing nummer 1 herhaald. Deze waarde mag niet meer dan  $\pm 0,5$  mV verschillen van de waarde bekomen voor dezelfde meetoplossing bij het opstellen van de calibratiecurve.

Dit betekent dat voor een fluoride concentratie van 10 mg/l een maximale afwijking van 2% wordt toegestaan.

## 8 BEREKENINGEN

### 8.1 Fluoride concentratie in de monsteroplossing

De fluoride concentratie in de monsteroplossing kan direct uit de calibratiecurve worden afgeleid.

Het verband tussen de afgelezen mV waarde en de fluoride concentratie wordt weergegeven door:

$$E = a + b \log C_F \quad (1)$$

met

E = mV uitlezing

C<sub>F</sub> = fluoride concentratie in mg/l

de coëfficiënten a en b kunnen aan de hand van volgende vergelijkingen worden berekend:

$$a = \frac{\sum E_i}{N} - b \frac{\sum \log C_{F-i}}{N} \quad (2)$$

$$b = \frac{N \sum E_i \log C_{F-i} - (\sum E_i) (\sum \log C_{F-i})}{N \sum (\log C_{F-i})^2 - (\sum \log C_{F-i})^2} \quad (3)$$

Indien de analyse werd uitgevoerd zoals beschreven in 6.3.2, moet voor de geaddeerde hoeveelheid fluoride gecorrigeerd worden. De fluoride concentratie in het destillaat I en II wordt vervolgens gecorrigeerd voor de blanco waarde.

### 8.2 Fluoride concentratie in de afvalstof

$$F = \frac{V_I C_{F-I} + V_{II} C_{F-II}}{m_m} 1000 \quad (\text{mg/kg}) \quad (4)$$

met

C<sub>F</sub> = fluoride concentratie in de vaste afvalstof, in mg/kg

V<sub>I,II</sub> = volume destillaat bekomen na de eerste respectievelijk de tweede hydrolyse, in l

C<sub>F-I,II</sub> = fluoride concentratie bekomen in het eerste respectievelijk het tweede destillaat gecorrigeerd voor de blanco, in mg/l

m<sub>m</sub> = massa geanalyseerd monster, in g

## 9 VEILIGHEID

Natriumfluoride, NaF

R : 23/24/25

S : 1/2-26-44

- irritatie op de huid, bijtend op de ogen en ademhalingsorganen



- gescheiden van zuren bewaren

Natriumhydroxide, NaOH

R : 35

S : 2-26-37/39

- Enkel gebruiken in de zuurkast
- Niet met de mond pipetteren
- Oplossen van NaOH in water is een exotherme reactie, goed koelen van de recipiënten is aan te raden

Waterstofchloride, HCl

R : 34-37

S : 2-26

- werkt bijtend op ogen, huid en ademhalingsorganen
- vormt aan de lucht corrosieve zuurlevels die zwaarder zijn dan lucht en zich over de grond verspreiden

## 10 REFERENTIE

- K.J. Doolan, Anal. Chim. Acta 202 (1987) 61