

FLUORIDE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure AAC/2/I/C.1 van mei 1996.

De beschreven methode is toepasbaar voor de analyse van grond-, oppervlakte- en industrieel water met een fluoride concentratie $\geq 0,2$ mg/l.

2 PRINCIPE

Fluoride wordt afgescheiden van de in het watermonster aanwezige, niet vluchtige bestanddelen door omzetting, in een geconcentreerd, hoogkokend zuurmengsel, naar HF of H_2SiF_6 (in aanwezigheid van glasparsels) gevolgd door stoomdestillatie. Het fluoride wordt hierbij kwantitatief afgescheiden van bestanddelen interfererend op de elektrode meting. Het overdestilleren van zuur en sulfaat wordt geminimaliseerd door de destillatie bij een gecontroleerde temperatuur uit te voeren. De fluoriden aanwezig in het destillaat worden, na toevoegen van een bufferoplossing, gemeten met een fluoride selectieve elektrode.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Indien geen destillatie wordt uitgevoerd, kunnen negatieve interferenties optreden veroorzaakt door de vorming van niet-gedissocieerde, stabiele fluoride complexen met kationen aanwezig in het watermonster (bv. Al^{3+} , Fe^{3+}).

4 MONSTERBEHANDELING

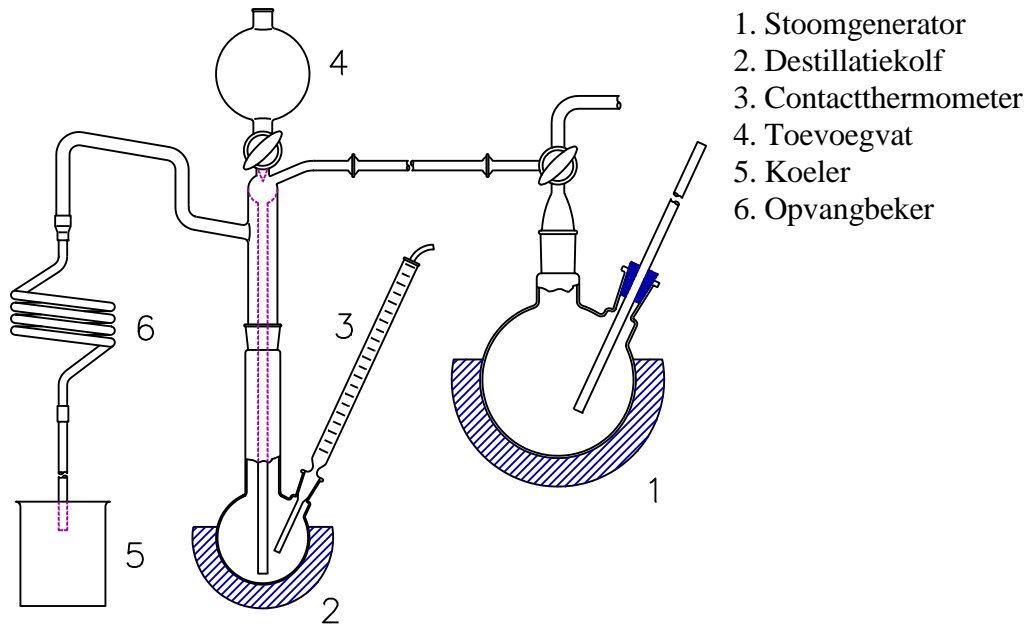
De watermonsters worden best bewaard in polyethyleenflessen.

De fluoride bepaling dient zo snel mogelijk (ten laatste 3 dagen) na monsterneming uitgevoerd te worden.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- stoomdestillatie opstelling (zie figuur 1) bestaande uit :
 - stoomgenerator (1 l)
 - destillatiekolf (borosilicaat glas, 1 l)
 - thermometer (afleesbaar tot 200°C)
 - stoominlaat
 - koeler (mantellengte : 30 cm)
 - toevoegtrechter
 - opvangvat (500 ml)
 - verwarmmantel voor de destillatiekolf
- Volpipetten 5, 10, 20, 25, 50 en 100 ml

- Roermotor en magnetische roerstaaf (TFE gecoat)
- glasparels
- Fluoride ionselectieve elektrode; kalomel referentie elektrode
- Potentiaalmeter (tot op 0,1 mV)
- pH-meter
- kunststof meetrecipiënten



figuur 1: Fluoride destillatie opstelling

6 REAGENTIA

Alle gebruikte reagentia hebben een 'pro analyse' zuiverheidsgraad : het gebruikte water is gebidestilleerd.

6.1 Reagentia voor de destillatie

- Zoutzuur, HCl, geconcentreerd (d = 1,12 g/ml)
 - Fosforzuur, H₃PO₄ (d = 1,71 g/ml)
 - Zwavelzuur, H₂SO₄ (d = 1,64 g/ml)
 - Natriumhydroxide, NaOH
 - Methylrood (Natriumzout) oplossing, C₅H₁₄N₃NaO₂
- Los 0,2 g methylrood op in 100 ml ethanol

6.2 Reagentia voor de meting

- Natriumfluoride, NaF: 2 uur drogen bij 120 °C
- Natriumchloride, NaCl
- Natriumcitraat, C₈H₅Na₃O₇·2H₂O
- 1,2-cyclohexyleendinitrietetraazijnzuur, C₁₄H₂₂N₂O₈·H₂O
- 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)
Breng 300 g natriumcitraat over in een maatkolf van 1000 ml. Los op, onder voortdurend roeren, in ca. 700 ml gebidestilleerd water.
Breng 22 g 1,2 cyclohexyleendinitrietetraazijnzuur in een bekeerglas en los op in gebidestilleerd water. Voeg vervolgens 60 g natriumchloride toe. Leng aan tot de maatstreep na volledig oplossen.
Opmerking : De oplossing in een kunststoffles bewaren.
 - Bufferoplossing met F^- spike (TISAB spike) : deze oplossing wordt gebruikt bij de standaardadditiemethode (zie 7.3.2).
Breng 300 g natriumcitraat over in een maatkolf van 1000 ml. Los op, onder voortdurend roeren, in ca. 700 ml gebidestilleerd water.
Breng 22 g 1,2 cyclohexyleendinitrietetraazijnzuur in een bekeerglas en los op in gebidestilleerd water, voeg dit toe aan de maatkolf (1000 ml) onder voortdurend roeren. Voeg vervolgens 60 g natriumchloride en 20 ml fluoride standaardoplossing I toe. Leng aan tot de maatstreep na volledig oplossen. Deze oplossing bewaren in een kunststoffles.
 - Fluoride stockoplossing : 1 g F^-/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^-/l
10 ml stockoplossing in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met gebidestilleerd water.
 - Fluoride standaardoplossing II : 5 mg F^-/l
5 ml stockoplossing in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met gebidestilleerd water.
 - Fluoride standaardoplossing III : 1 mg F^-/l
100 ml van standaardoplossing I in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met gebidestilleerd water.
 - Fluoride standaardoplossing IV: 0,5 mg F^-/l
100 ml van standaardoplossing II in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met gebidestilleerd water.
 - Fluoride standaardoplossing V: 0,2 mg F^-/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.

6.3 Meetapparatuur

- Verzadigde KCl oplossing

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Fluoride destillatie

500 ml gehomogeniseerd watermonster in de destillatiekolf overbrengen. Voeg een 10-tal glasparsels en een magnetische roervlo toe. De kolf op het destillatieapparaat aansluiten. In het opvangvat (maatkolf 500 ml) 20 ml natriumhydroxide oplossing 1 M brengen.

Na het plaatsen van de koeler dient ervoor gezorgd te worden dat de afloop onder het vloeistofoppervlak terecht komt.

Onder voortdurend roeren van de monsteroplossing, wordt langs de toevoegtrechter voorzichtig 60 ml zwavelzuur en 10 ml fosforzuur toegevoegd.

Het water-zuur mengsel dient voldoende goed gemengd te zijn vooraleer te verwarmen om hevig opspatten te vermijden. Het water in het stoomgeneratievat en de monsteroplossing verwarmen tot koken.

De stoom wordt, bij het koken van het zuur-water-mengsel, binnengeleid.

Verder verwarmen tot het reactiemengsel in de destillatiekolf een temperatuur van 155°C bereikt. De stoomtoevoer regelen zodat een destillatiesnelheid van 10 ml/min wordt bekomen.

De destillatie beëindigen wanneer ca. 450 ml destillaat is opgevangen.

De koelerafloop met water naspoelen. Het destillaat tov. methylood neutraliseren en aanlengen met water tot de maatstreep.

Een blanco bepaling wordt uitgevoerd door overbrengen van 50 ml gebidestilleerd water in de destillatiekolf en uitvoeren van de destillatie zoals beschreven voor de monsteroplossing.

Bij elke serie fluoride bepalingen worden eveneens 2 standaard fluoride oplossingen (lage en hoge concentraties) gedestilleerd.

Opmerking : Geheugen effecten, resulterend in verhoogde fluoride concentraties, worden vermeden door uitvoering van een blanco destillatie vooraleer met de volgende fluoride destillatie te starten.

7.2 Fluoride meting met de ionselectieve elektrode

Het fluoride gehalte in het destillaat, de standaarden en de blanco wordt bepaald door meting met een ionselectieve elektrode.

7.2.1 $0,2 < C_F < 10$ mg/l

Hiertoe wordt in een kunststof meetrecipiënt 20 ml bufferoplossing (TISAB) en 20 ml destillaat 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 1 M NaOH of 1 M 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 elektrode afgespoeld met gebidestilleerd water en drooggedept.

7.2.2 $C_F < 0,2$ mg/l

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

Aan 20 ml destillaat wordt 20 ml bufferoplossing met F^- (TISAB spike) toegevoegd. Deze bufferoplossing bevat 0,2 mg F^- /l (voor de bereiding ervan zie 6.2)

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

7.2.3 $C_F > 10$ 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. Om geheugeneffecten uit te schakelen dient het toestel nadien gereinigd te worden zoals beschreven in 7.1.

7.3 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^- standaard		F^- 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 elektrode, 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.

8 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.

Bij elke serie monsteranalyses dient een procedure blanco bepaling te worden uitgevoerd. Hiervoor dient een waarde lager dan 0.1 mg/l te worden bekomen. Indien dit niet het geval is, dient de volledige opstelling nogmaals grondig gereinigd te worden. Nadien wordt opnieuw de blancobepaling uitgevoerd en worden de monsteranalyses hernomen. Eveneens wordt een onafhankelijke controle standaard oplossing van 1.5 mg/l bij elke serie monsteroplossingen gemeten.

9 BEREKENINGEN

De fluoride concentratie in het destillaat 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 = uitlezing in mV

C_{F^-} = fluoride concentratie in mg/l

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

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

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

Indien de analyse werd uitgevoerd zoals beschreven in 7.2.2, moet voor de geaddeerde hoeveelheid fluoride gecorrigeerd worden. De fluoride concentratie in het destillaat wordt vervolgens gecorrigeerd voor de blanco waarde.

De fluoride concentratie, C_{F^-} in het geanalyseerde watermonster wordt berekend volgens :

$$C_{F^-} = \frac{[C_{F^-D} - C_{F^-B}] V_D}{V_M} \quad (\text{mg/l}) \quad (4)$$

met

C_{F-D} = fluoride concentratie in het destillaat van de monsteroplossing in mg/l

C_{F-B} = fluoride concentratie in het destillaat van de blanco-oplossing, in mg/l

V_M = volume geanalyseerd water monster, in ml

V_D = volume van het destillaat, in ml

10 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

- reageert heftig met zuren en is corrosief tov. aluminium en zink
- reageert heftig met water (oplossen) onder sterke warmte ontwikkeling (kans op vorming van bijtende nevels)

Zoutzuur, HCl

R: 34-37

S: 2-26

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

Zwavelzuur, H₂SO₄

R : 35

S : 2-26-30

corrosief

Nooit water in zuur gieten, altijd zwavelzuur in water gieten

Fosforzuur, H₃PO₄

R : 34

S : 26

- corrosief
- NOOIT water in zuur gieten, altijd fosforzuur in water gieten

11 REFERENTIE

- Bestimmung von Fluorid, DIN 38405/D4, 1985, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-Abwasser- und Schlammuntersuchung, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991