

FOTOMETRISCHE BEPALING VAN FLUORIDE IN WATER M.B.V. EEN DOORSTROOMANALYSESISTEEM

1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de bepaling van fluoride met het doorstroomanalysesysteem in watermonsters en eluaten van vaste monsters. De methode is toepasbaar in het concentratiegebied van 0.2 tot 1.0 mg F/l en kan naar boven uitgebreid worden door verdunnen.

2 PRINCIPE

De bepaling is gebaseerd op de Alizarin fluorineblauw methode.

Het watermonster wordt gemengd met een destillatiereagens (H_2SO_4 -oplossing). Vervolgens wordt het monster gedestilleerd bij $150^\circ C$. Het destillaat wordt samengevoegd met het kleurreagens waardoor een blauwe kleur ontstaat die spectrofotometrisch bepaald wordt in een doorstroomfotocel bij 620 nm.

Bij een segment-doorstroomstelsel worden de benodigde reagentia continu aan de vloeistofstroom toegevoegd. Deze vloeistofstroom wordt op regelmatige tijdstippen onderbroken door een luchtbel zodat gescheiden segmenten ontstaan die alle even groot zijn.

3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

- Negatieve interferenties die kunnen optreden door vorming van niet gedissocieerde, stabiele fluoride complexen met kationen (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}) worden uitgeschakeld door de destillatie.

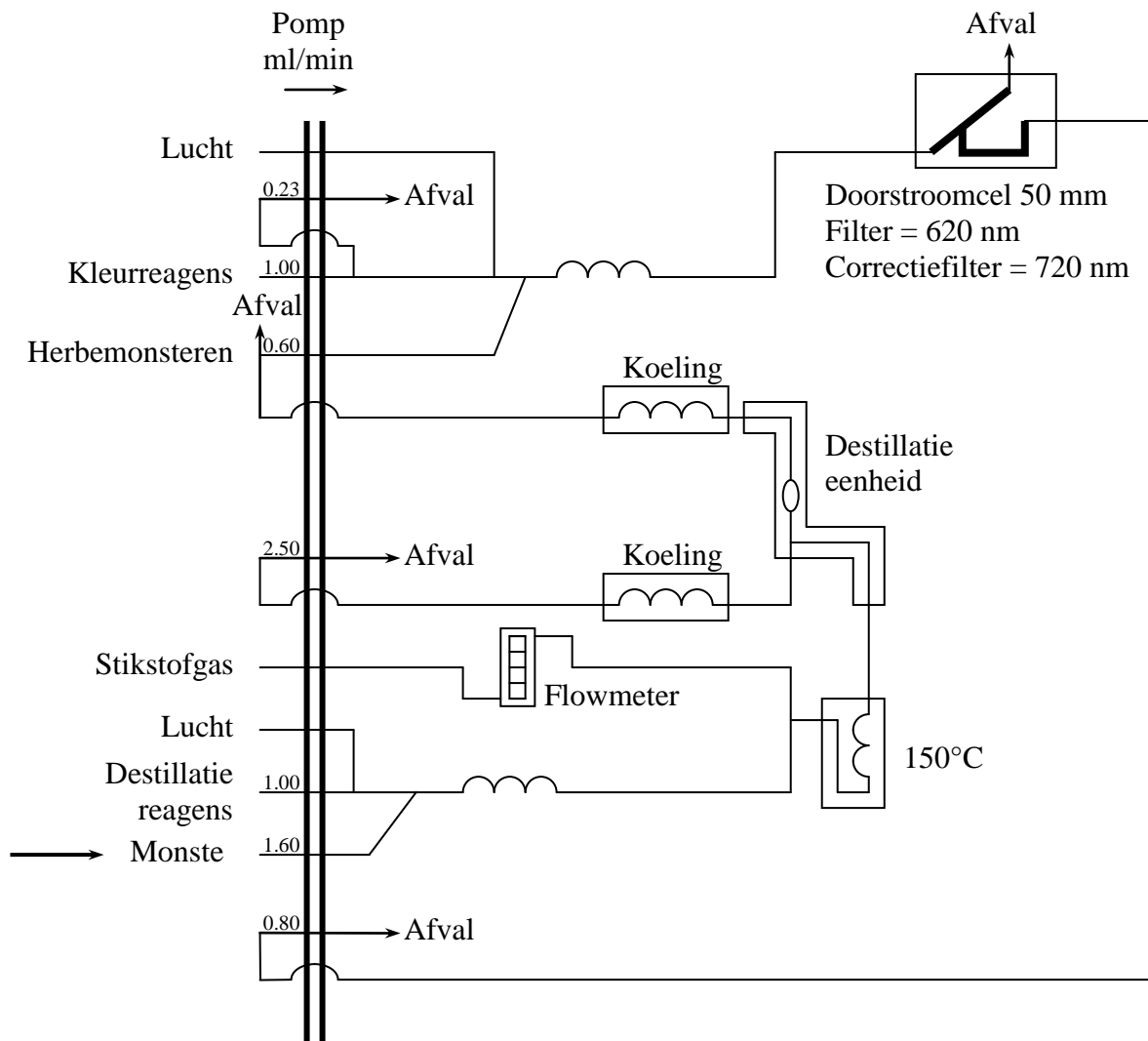
4 MONSTERBEHANDELING

De monsters worden bij voorkeur zo snel mogelijk (ten laatste 1 maand) na bemonstering geanalyseerd.

De watermonsters worden het best bewaard in polyethyleenflessen bij $4^\circ C$.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

- Een SAN^{plus} doorstroomanalysesysteem van SKALAR met
 - Een module voor de bepaling van totale fluoride (zie figuur 1)
 - Een autosampler
 - Fotometer
 - Computer met sturing- en verwerkingssoftware
- Pipetten
- Maatkolfjes



Figuur 1: schematisch overzicht van het doorstroomanalysesysteem voor de bepaling van fluoriden in water

6 REAGENTIA

6.1 Producten

- Zwavelzuur (97% H_2SO_4)
- Natriumacetaat ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Azijnzuur (100% CH_3COOH)
- Alizarin-3-methylamine-N,N-di-azijnzuur ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Ammoniumhydroxide (25% NH_4OH)
- Lanthaannittraat ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Aceton (CH_3COCH_3)
- Propaan-2-ol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$)
- Brij 35 (30%)
- Natriumfluoride (NaF)

- Natriumhydroxide (NaOH)
- Fluoride standaard oplossing 1000 mg/l (Merck)

6.2 Bereiding reagentia

Alle oplossingen worden bereid met Milli-Q water

- Destillatie reagens: breng voorzichtig 200 ml zwavelzuur (97%) in ongeveer 700 ml water, laat afkoelen en leng aan tot 1 l.
Opmerking: Indien de kalibratie niet lineair is, kan 1 ml stockoplossing 1000 mg F/l worden toegevoegd.
 - Bufferoplossing: los 60 g natriumacetaat op in ongeveer 800 ml water, voeg 100 ml azijnzuur toe, meng en leng aan tot 1 l.
 - Stockoplossing alizarin: breng 2 ml ammoniumhydroxide in ongeveer 100 ml water. Voeg hieraan 960 mg alizarin-3-methylamine-N,N-di-azijnzuur toe en los op. Voeg daarna 2 ml azijnzuur toe. Leng aan tot 250 ml met water en meng het geheel. Bewaar deze oplossing in een donkere fles bij 4°C.
 - Stockoplossing lanthaannitrat: los 4.32g lanthaannitrat op in ongeveer 800 ml water, leng tot 1 l. en meng. Bewaar deze oplossing bij 4°C.
 - Kleurreagens: neem 300 ml bufferoplossing en voeg hier 150 ml aceton aan toe, voeg vervolgens 50 propan-2-ol, 36 ml stockoplossing alizarin en 40 ml stockoplossing lanthaannitrat in deze volgorde toe. Leng aan tot 1 l. met water en voeg dan 2 ml Brij 35 aan deze oplossing toe.
Opmerking: deze oplossing is 1 week houdbaar.
 - Stockoplossing 100 mg/l fluoride: droog natriumfluoride in een droogstoof bij 105°C tot constant gewicht. Los 4 g natriumhydroxide op in ongeveer 800 ml water, voeg 0.221 g natriumfluoride toe en los op. Leng de oplossing aan tot 1 l. met water en meng. Bewaar deze oplossing in een polyethyleenfles bij 4°C. De oplossing is minstens 1 maand houdbaar.
 - Werkstandaarden: het normale ijkgebied gaat van 0.2 tot 1 mg F/l. Bereid de standaarden op volgende wijze.
 - 1.0 mg F/l: verdun 1.0 ml stockoplossing 100 mg F/l tot 100 ml met 0.01 M natriumhydroxide oplossing.
 - 0.8 mg F/l: verdun 0.8 ml stockoplossing 100 mg F/l tot 100 ml met 0.01 M natriumhydroxide oplossing.
 - 0.6 mg F/l: verdun 0.6 ml stockoplossing 100 mg F/l tot 100 ml met 0.01 M natriumhydroxide oplossing.
 - 0.4 mg F/l: verdun 0.4 ml stockoplossing 100 mg F/l tot 100 ml met 0.01 M natriumhydroxide oplossing.
 - 0.2 mg F/l: verdun 0.2 ml stockoplossing 100 mg F/l tot 100 ml met 0.01 M natriumhydroxide oplossing.
- De oplossingen dienen iedere meetdag opnieuw bereid te worden.
- Fluoride controlestandaard: uitgaande van een onafhankelijke standaardoplossing wordt er door verdunnen een controlestandaard van 0.5 mg/l aangemaakt. Bereid deze oplossing dagelijks uitgaande van de onafhankelijke standaard.

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Voorbehandeling van de monsters

- Voor analyse of verdunning worden de monsters goed gehomogeniseerd.
- Monsters met zwevende deeltjes moeten eerst gefiltreerd worden. Fluoriden die gebonden zijn op de zwevende deeltjes worden dan niet mee bepaald.
- Verdun de monsters zodat ze in het werkgebied vallen. Indien de concentratie nog te hoog is en het toestel over een verdunner beschikt, worden de monsters automatisch verder verdund en opnieuw gemeten.

7.2 Opstarten van het toestel

- Het opstarten gebeurt volgens de voorschriften van de fabrikant
- Laat het systeem spoelen met reagentia tot de basislijn stabiel is. Indien de basislijn niet stabiel wordt kan de volledige opstelling best gereinigd worden.
- Pas de hoogte van de basislijn aan zodat de achtergrondsintensiteit lager dan 5 % van de maximale intensiteit blijft.
- Controleer het systeem op onregelmatigheden in de doorstroming. De vloeistofstroom moet aan een constante snelheid lopen en de afstand tussen de luchtbellens moet vrij constant zijn. Indien hieraan niet voldaan is, kan de opstelling best gereinigd worden. Als geen of te weinig vloeimiddel (brij 35) is toegevoegd, bekomt men meestal geen regelmatige doorstroming.

7.3 Starten van de meting

- Als de basislijn stabiel is, kan de meting gestart worden. De basislijn kan als stabiel beschouwd worden als er geen stijgende of dalende trend en geen onregelmatigheden worden waargenomen.
- De eerste oplossing die gemeten wordt is de zogenaamde tracer. Hiervoor wordt doorgaans de hoogste standaard genomen. De gain van de recorder wordt zo ingesteld dat de piekhoogte van de tracer ongeveer 90 % van het maximum bedraagt. Dit geeft voldoende speling voor de signaaldrift.
- Op regelmatige tijdstippen wordt er een drift en een wash gemeten. De drift is een standaard oplossing die het mogelijk maakt om te corrigeren voor signaaldrift. De wash wordt gebruikt voor de basislijndrift. Als drift wordt een standaard genomen met vrij hoge concentratie (0.8 mg/l). De wash is zuiver water. Indien mogelijk wordt de driftcorrectie opgevolgd in functie van de tijd. Zij wordt bij voorkeur niet groter dan 10 %.
- Eerst worden de standaarden en de controlemonsters gemeten, daarna de te analyseren monsters. Er kan meerdere uren gemeten worden met dezelfde kalibratie op voorwaarde dat er een driftcorrectie wordt toegepast of regelmatig een controlemonster wordt gemeten. Iedere meetdag wordt het toestel wel opnieuw gekalibreerd.

7.4 Uitschakelen van het toestel

- Na het beëindigen van de metingen wordt het systeem gespoeld met water en vervolgens uitgeschakeld volgens voorschrift van de fabrikant.

- Men dient er op te letten dat de flowmeter afgesloten wordt van het systeem zodat er geen vloeistof in de meter terechtkomt. Ook de koeling van de destillatie moet manueel dichtgedraaid worden.

7.5 Reinigingsprocedure

Teneinde contaminatie te vermijden, is het aan te raden het systeem wekelijks gedurende een half uur te spoelen met 1 M natriumhydroxideoplossing. Daarna moet het systeem grondig gespoeld worden met water.

Deze procedure is ook aangewezen in geval van problemen met basislijnstabilisatie of indien het toestel gedurende langere tijd niet meer werd gebruikt.

8 KWALITEITSCONTROLE

- Elke dag dient er een volledig nieuwe kalibratiecurve opgesteld te worden. De correlatiecoëfficiënt dient minstens 0.999 te bedragen.
- Bij elke meetreeks dient een onafhankelijke standaard geanalyseerd te worden die op regelmatige tijdstippen herhaald wordt. Deze meetwaarde worden in een controlekaart bijgehouden.

9 BEREKENINGEN

Er wordt gecorrigeerd voor signaal- en basislijndrift. Bij de gebruikte opstelling gebeurt dit automatisch door de software.

De correctie voor de basislijndrift gebeurt voor iedere meting tussen 2 opeenvolgende wash metingen door interpolatie. De basislijncorrectie gebeurt altijd voor alle andere correcties.

De piekhoogte (gecorrigeerd voor basislijndrift) van de eerste drift wordt gelijk gesteld aan 100 %. Iedere daarop volgende drift wordt procentueel berekend ten opzichte van deze eerste. Door interpolatie tussen 2 opeenvolgende driftmetingen kan de procentuele drift voor ieder monster berekend worden. De piekhoogte van iedere meting wordt gecorrigeerd voor deze drift.

Na de correctie voor signaal- en basislijndrift wordt een kalibratierechte berekend door middel van lineaire regressie. Met de bekomen functie kunnen de concentraties van de onbekenden berekend worden. Indien de monsters verdund werden, moeten de bekomen concentraties vermenigvuldigd worden met de verdunningsfactor.

10 VALIDATIEGEGEVENS

- Werkgebied : 0.2 tot 1.0 mg F/l
- Detectielimiet
Funk (o.b.v. kalibratie) : 0.03 mg F/l
IUPAC, 3s : 0.03 mg F/l
- Precisie (als RSD)
Herhaalbaarheid : 1 – 2.5 %
Intralab. Reprod. : 2.5 – 5 %

11 VEILIGHEID

Zwavelzuur, H₂SO₄

R: 35

S: 2-26-30

- corrosief
- nooit water in zuur gieten, altijd zwavelzuur in water gieten

Azijnzuur, CH₃COOH

R: 10-35

S: 2-23-26

- corrosief
- nooit water in zuur gieten, altijd azijnzuur in water gieten

Ammoniumhydroxide, 25% NH₄OH

R: 36/37/38

S: 2-26

- irriterend

Aceton, CH₃COCH₃

R: 11

S: 9-16-23-33

- licht ontvlambaar

Propanol, CH₃CH(OH)CH₃

R: 11

S: 7-16

- licht ontvlambaar

Natriumfluoride, NaF

R: 23/24/25

S: 1/2-26-44

- giftig
- gescheiden van zuren bewaren
- irritatie op de huid, bijtend op de ogen en ademhalingsorganen

Natriumhydroxide, NaOH

R: 35

S: 2-26-37/39

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

12 REFERENTIES

- Waterkwaliteit – monsterneming – Deel 3: Leidraad voor de bewaring en de behandeling van monsters: ISO 5667-3: 1994 NBN EN ISO 5667-3 (mei 1996)
- Standard methods, 19th edition 1995: 4500-FE. Complexone method
- Skalar Methods: Total fluoride in waste water; Skalar