

FLUORIDE NA DESTILLATIE EN METING MET ION SELECTIEVE ELECTRODE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/I/C.1.1 van mei 1996.

De beschreven methode is toepasbaar voor de analyse van drink-, grond-, oppervlakte- en industrieel water met een fluoride concentratie $\geq 0,2$ mg/l. Bij de analyse van drinkwater en licht verontreinigd water dient geen voorafgaandelijke destillatie te worden uitgevoerd en kan een rechtstreekse meting met de ionselectieve electrode worden uitgevoerd.

Bij analyse van destructieoplossingen bekomen na bomverbranding (CMA/2/II/B.2) of hydrolyse (CMA/2/II/B.1) kan het fluoride gehalte eveneens rechtstreeks met de ion selectieve electrode bepaald worden zonder voorafgaandelijk destillatie.

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 elektrodemeting. 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.

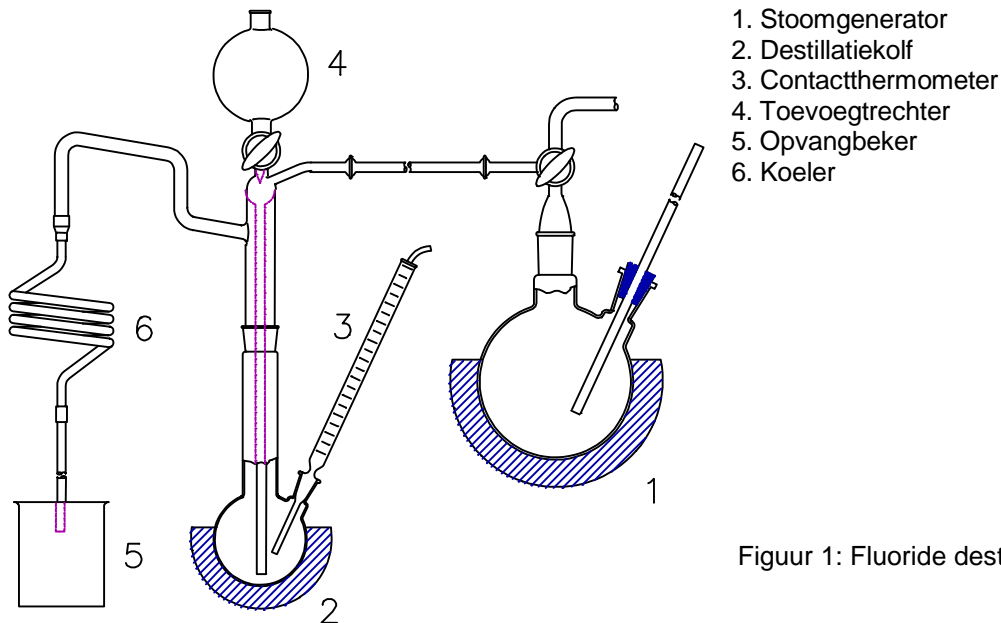
De fluoride bepaling dient zo snel mogelijk (ten laatste 1 maand) na monsterneming uitgevoerd te worden.

5 APPARATUUR EN MATERIAAL

5.1 stoomdestillatie opstelling (zie Figuur 1) bestaande uit:

- stoomgenerator (1 l)
- destillatiekolf (borosilicaat glas, 1 l)
- thermometer (afleesbaar tot $200^{\circ}C$)
- stoominlaat
- koeler (mantellengte : 30 cm)
- toevoegtrechter

- opvangmaatkolf (500 ml)
 - verwarmmantel voor de destillatiekolf
- 5.2 volpipetten 5, 10, 20, 25, 50 en 100 ml
 - 5.3 roermotor en magnetische roerstaaf (TFE gecoat)
 - 5.4 glasparels
 - 5.5 fluoride ion selectieve elektrode; kalomel referentie elektrode
 - 5.6 potentiaalmeter (tot op 0,1 mV)
 - 5.7 pH-meter
 - 5.8 kunststof meetrecipiënten



1. Stoomgenerator
2. Destillatiekolf
3. Contactthermometer
4. Toevoegtrechter
5. Opvangbeker
6. Koeler

Figuur 1: Fluoride destillatie opstelling

6 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Alle gebruikte reagentia hebben een pro-analyse zuiverheidsgraad: het gebruikte water is ultra puur water: (elektrische geleidbaarheid kleiner dan 0,1 mS m⁻¹, equivalent met een weerstand groter dan 0,01 MΩ m bij 25°C). Het wordt aangeraden water te gebruiken van een water zuiveringssysteem dat ultra puur water levert met een weerstand groter dan 0,18 MΩ m (doorgaans door leveranciers uitgedrukt als 18 MΩ cm).

- 6.1 zoutzuur, HCl, geconcentreerd (d = 1,18 g/ml)
- 6.2 fosforzuur, H₃PO₄ (d = 1,71 g/ml)
- 6.3 zwavelzuur, H₂SO₄ (d = 1,64 g/ml)
- 6.4 natriumhydroxide, NaOH 1 M
 - 40 g natriumhydroxide oplossen in 1 l ultra puur water
- 6.5 methylrood (Natriumzout) oplossing, C₅H₁₄N₃NaO₂
 - los 0,2 g methylrood op in 100 ml ethanol
- 6.6 natriumfluoride, NaF (2 uur drogen bij 120 °C)
- 6.7 natriumchloride, NaCl
- 6.8 natriumcitraat, C₈H₅Na₃O₇·2H₂O
- 6.9 1,2-cyclohexyleendinitrietetraazijnzuur, C₁₄H₂₂N₂O₈·H₂O
- 6.10 zoutzuur, HCl 1 M
 - 84 ml geconcentreerd waterstofchloride (6.1) aanlengen met ultra puur water tot 1 l
- 6.11 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 ultra puur water. Breng 22 g 1,2 cyclohexyleendinitrietetraazijnzuur in een beerglas en los op in ultra puur water. Voeg vervolgens 60 g natriumchloride toe. Leng

- aan tot de maatstreep na volledig oplossen. Opmerking: De oplossing in een kunststoffles bewaren
- 6.12 bufferoplossing met F⁻ - spike (TISAB spike): deze oplossing wordt gebruikt bij de standaardadditiemethode (zie 7.2.2).
- breng 300 g natriumcitraat over in een maatkolf van 1000 ml. Los op, onder voortdurend roeren, in ca. 700 ml ultra puur water. Breng 22 g 1,2 cyclohexyleendinitrietetraazijnzuur in een bekersglas en los op in ultra puur water, voeg dit toe aan de maatkolf (1000 ml) onder voortdurend roeren. Voeg vervolgens 60 g natriumchloride en 20 ml fluoride standaardoplossing I (6.14) toe. Leng aan tot de maatstreep na volledig oplossen. Deze oplossing bewaren in een kunststoffles
- 6.13 fluoride stockoplossing : 1 g F⁻/l
- 2,21 g gedroogd natriumfluoride oplossen in ultra puur water, aanlengen tot 1 l. Deze oplossing is gedurende enkele maanden houdbaar in een kunststofrecipiënt
- 6.14 fluoride standaardoplossing I : 10 mg F⁻/l
- 10 ml stockoplossing (6.13) in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water
- 6.15 fluoride standaardoplossing II : 5 mg F⁻/l
- 5 ml stockoplossing (6.13) in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water
- 6.16 fluoride standaardoplossing III : 1 mg F⁻/l
- 100 ml van standaardoplossing I (6.14) in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water
- 6.17 fluoride standaardoplossing IV: 0,5 mg F⁻/l
- 100 ml van standaardoplossing II (6.15) in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water
- 6.18 fluoride standaardoplossing V: 0,2 mg F⁻/l
- 20 ml van standaardoplossing I (6.14) in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water
- 6.19 onafhankelijk controlestandaardoplossing: 1,5 mg F⁻/l
- aanmaken uit andere stockoplossing dan 6.13 (andere leverancier)

Alle standaardoplossingen, bewaard in kunststofrecipiënten, zijn 1 maand houdbaar.

- 6.20 verzadigde KCl oplossing

7 ANALYSEPROCEDURE

7.1 Fluoride destillatie

500 ml gehomogeniseerd watermonster in de destillatiekolf overbrengen. Voeg een 10-tal glaspereels en een magnetische roervlo toe. De kolf op het destillatieapparaat aansluiten. In de opvangmaatkolf 20 ml natriumhydroxide oplossing 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 naspoeien. Het destillaat ten opzichte van methylrood neutraliseren en aanlengen met water tot de maatstreep.

Een blanco bepaling wordt uitgevoerd door overbrengen van 50 ml ultra puur 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 $0,2 < CF^- < 10 \text{ mg/l}$

Hiertoe wordt in een kunststof meetrecipiënt 20 ml bufferoplossing 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 NaOH of HCl.

Let wel de aldus geïntroduceerde verdunning in rekening te brengen.

Na onderdompelen 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 ultra puur water en drooggedept.

7.2.2 $CF^- < 0,2 \text{ mg/l}$

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

Aan 20 ml destillaat wordt 20 ml bufferoplossing toegevoegd. Deze bufferoplossing bevat $0,2 \text{ mg F}^-/\text{l}$. De meting met de ionselectieve elektrode wordt op dezelfde manier uitgevoerd zoals hierboven beschreven.

7.2.3 $CF^- > 10 \text{ mg/l}$

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. Om geheugeneffecten uit te schakelen dient het toestel nadien gereinigd te worden zoals beschreven in 7.1. Indien geen grote overschrijding van het meetbereik wordt vastgesteld, kan het destillaat verdund worden zodat een meetwaarde wordt bekomen die binnen het ijkgebied valt.

7.3 Opstellen van de kalibratiecurve

De kalibratiecurve wordt opgesteld aan de hand van 5 meetwaarden gelegen in het werkgebied van 0,2 tot 10 mg/l. In 5 kunststofmeetrecipiënten wordt respectievelijk 20 ml bufferoplossing 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

Bij het opstellen van de kalibratiecurve 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 kalibratieserie 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 kalibratiecurve 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 kalibratiepunten op een rechte.

8 CONTROLEANALYSEN

Ter controle wordt na uitvoeren van alle metingen (van kalibratiemeetpunten, 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 kalibratiecurve.

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 controlestandaard oplossing bij elke serie monsteroplossingen gemeten.

9 BEREKENINGEN

De fluoride concentratie in het destillaat kan direct uit de kalibratiecurve 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:

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

waarbij

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 REFERENTIES

- DIN 38405/D4: 1985 Anionen - Bestimmung von Fluorid.
- ISO 10359-1: 1992 Water quality – Determination of fluoride. Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water.
- ISO 10359-2: 1994 Water quality – Determination of fluoride. Part 2: Determination of inorganic total fluoride after digestion and distillation.
- ISO 5667-3:2003 Water quality – Sampling – Part 3: Guidance on the preservation and handling of samples.