

FLUORIDE NA HYDROPYROLYSE EN METING MET ION SELECTIEVE ELECTRODE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/B.1 van mei 1996.

De hydrolyse destructiemethode kan toegepast worden voor de 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 absoluut (met een maximum af te wegen hoeveelheid monster van 0,5 g). In onderstaande tabel staan de referentiemethoden (ontsluiting+meting) beschreven per matrixtype.

De bepaling van het aanwezige fluor gehalte in het destillaat kan uitgevoerd worden met zowel ion selectieve electrode zoals in deze procedure beschreven, als met het doorstroomanalysestelsel (CMA/2/I/C.1.2 Fotometrische bepaling van fluoride in water m.b.v. doorstroomanalysestelsel).

Referentiemethoden (ontsluiting+meting) voor de bepaling van F in afvalstoffen

| | Fluor |
|-----------|--------------------------|
| Olie | Bom ⁽¹⁾ + ISE |
| Steenkool | Bom ⁽¹⁾ + ISE |
| Polymeer | Bom ⁽¹⁾ + ISE |
| Hout | Bom ⁽¹⁾ + ISE |
| Klei | Hydrolyse + ISE |
| Sediment | Hydrolyse + ISE |
| Vliegass | Hydrolyse + ISE |
| Varia | Hydrolyse + ISE |

(1) Bomverbranding conform CMA/2/II/A.15

2 PRINCIPE

Een gehomogeniseerd monster wordt gedroogd, gemalen en homogeen gemengd met een oxidemengsel samengesteld uit vanadium-, silicium- en wolframoxide. De aanwezige fluoride ionen worden door een hydrolytische 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 met doorstroomanalyse (CMA/2/I/C.1.2) of 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.

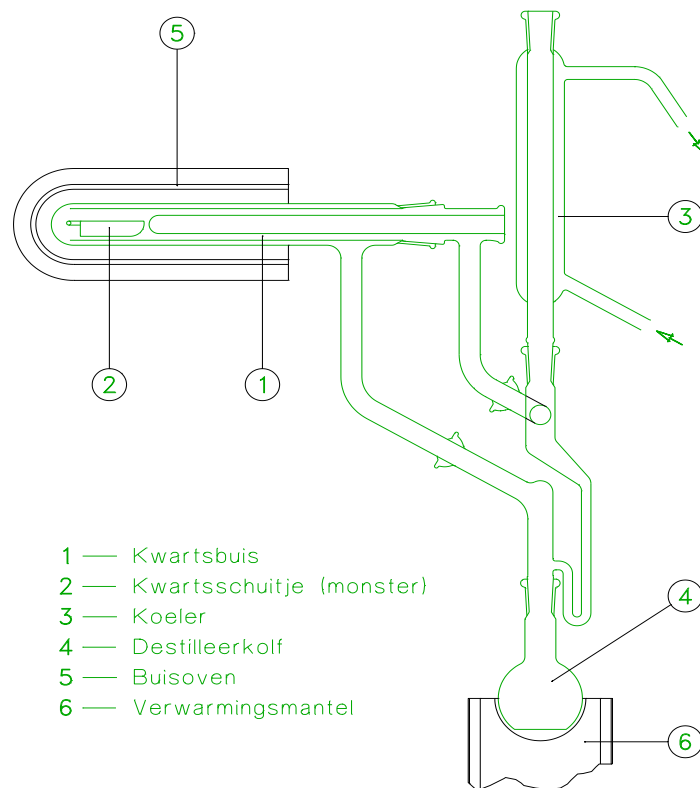
3 BELANGRIJKE OPMERKINGEN

Storingen bij de potentiometrische bepaling te wijten aan complexvorming van sommige kationen (zoals Fe³⁺, Al³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) 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 kalibratie 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 oven : 1000°C
 4.2 droogoven : 105°C
 4.3 analytische balans (0,1 mg)
 4.4 mortier en stamper
 4.5 hydropyrolyse 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
- 4.6 maatkolf : 50 ml
 4.7 kwartsschaal
 4.8 maatcilinder : 50 ml
 4.9 kunststofflessen : 50 ml
 4.10 volpipetten : 5, 10, 20, 25, 50 en 100 ml
 4.11 kunststof meetbekers
 4.12 magnetische roerder
 4.13 roervlo (teflon)
 4.14 mV-meter (nauwkeurig : 0,1 mV)
 4.15 fluoride selectieve electrode
 4.16 referentie-electrode : calomel-electrode
 4.17 pH-meter
 4.18 pH-electrode : glaselectrode



Figuur 1: Schematische voorstelling hydropyrolyse

5 REAGENTIA

Alle gebruikte reagentia hebben een pro analyse "p.a" 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).

- 5.1 siliciumoxide, SiO₂
- 5.2 wolfraamoxide, WO₃
- 5.3 vanadiumoxide, V₂O₅
- 5.4 oxide mengsel : het oxide mengsel bestaande uit SiO₂/WO₃/V₂O₅ 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 F⁻/kg. Aan het te analyseren monster wordt steeds 1,5 g van het oxidemengsel toegevoegd.
- 5.5 natriumfluoride, NaF : 2 uur drogen bij 105°C
- 5.6 natriumchloride, NaCl
- 5.7 natriumcitraat, C₈H₅Na₃O₇·2H₂O
- 5.8 1,2-cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur, C₁₄H₂₂N₂O₈·H₂O
- 5.9 natriumhydroxide, NaOH 5 M : 50 g natriumhydroxide oplossen in 250 ml ultra puur water.
- 5.10 natriumhydroxide, NaOH 1 M : 40 g natriumhydroxide oplossen in 1 l ultra puur water.
- 5.11 zoutzuur, HCl 1 M : 84 ml geconcentreerd waterstofchloride aanlengen met ultra puur water tot 1 l.
- 5.12 bufferoplossing pH 5,8 : TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)
300 g natriumcitraat onder goed roeren oplossen in 700 ml ultra puur water.
22 g 1,2 cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur en 60 g natriumchloride toevoegen. Deze oplossing aanlengen tot 1 l met ultra puur water en bewaren in een kunststofrecipiënt.
- 5.13 bufferoplossing met 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 ultra puur water.
22 g 1,2 cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur, 60 g natriumchloride en 20 ml fluoride standaardoplossing I toevoegen. Deze oplossing aanlengen tot 1 l met ultra puur water en bewaren in een kunststofrecipiënt.
- 5.14 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.
- 5.15 fluoride standaardoplossing I : 10 mg F⁻/l
10 ml stockoplossing in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water
- 5.16 fluoride standaardoplossing II : 5 mg F⁻/l
5 ml stockoplossing in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water
- 5.17 fluoride standaardoplossing III : 1 mg F⁻/l
100 ml van standaardoplossing I in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water
- 5.18 fluoride standaardoplossing IV : 0,5 mg F⁻/l
100 ml van standaardoplossing II in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water
- 5.19 fluoride standaardoplossing V : 0,2 mg F⁻/l
20 ml van standaardoplossing I in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water
Alle standaardoplossingen, bewaard in kunststofrecipiënten, zijn 1 maand houdbaar.
- 5.20 verzadigde KCl oplossing

6 ANALYSEPROCEDURE

6.1 Reinigen van het hydrolysestelsel

Na hydrolyse 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 hydrolyse te vermijden. De reiniging gebeurt door uitvoering van het analyseproces zoals beschreven in 6.2 maar 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 ($\pm 0,5$ g) homogeen gemengd met 1,5 g oxidemengsel om de vrijstelling van fluoride ionen te bevorderen. Dit mengsel wordt kwantitatief overgebracht in een voorgelooide kwartsschuitje en wordt geplaatst in het uiteinde van de kwartsbuis (zie figuur 1). In de distilleerkolf wordt 35 ml ultra puur 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 ultra puur water. Het distillaat wordt overgebracht in een maatkolf van 50 ml en aangelengd tot de maatstreep met ultra puur water (distillaat I). Indien de fluoridemeting niet onmiddellijk kan worden uitgevoerd dient het distillaat te worden overgebracht in een kunststofrecipiënt.

Aansluitend wordt op hetzelfde monster als blancocontrole een tweede hydrolyse gedurende 0,5 uur toegepast (distillaat 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 1,5g voorgelooide oxidemengsel.

Indien, na uitvoering van de hydrolyse, het fluoride gehalte in dit monster hoger is dan 500 µg absoluut i.e. 10 mg/l bij een monsterhoeveelheid van 0.5 g en een eindvolume van 50 ml, 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 hydrolysestelsel wordt aldus vermeden. De hoeveelheid af te wegen oxidemengsel wordt hierbij constant op 1,5 g gehouden.

6.3 Fluoride meting met de ionselectieve elektrode

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

6.3.1 $0,2 < CF < 10$ 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 elektrode afgespoeld met ultra puur water en droogdept.

6.3.2 CF- < 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 5.12)

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

6.3.3 CF- > 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 (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 kalibratiecurve

De kalibratiecurve 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 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 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 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.

7 CONTROLE-ANALYSEN

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.

8 BEREKENINGEN

8.1 Fluoride concentratie in de monsteroplossing

De fluoride concentratie in de monsteroplossing 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 = mV uitlezing

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 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

$$C_{F^-} = \frac{V_I \times C_{F_I^-}}{m} \times 1000 \quad (\text{mg / kg ds})$$

met

C_{F^-} = fluoride concentratie in de vaste afvalstof, in mg/kg ds

V_I = volume destillaat bekomen na de eerste hydropyrolyse, in l

$C_{F_I^-}$ = fluoride concentratie bekomen in het eerste destillaat gecorrigeerd voor de blanco, in mg/l

m = massa geanalyseerd monster, in g ds

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 zuurnevels die zwaarder zijn dan lucht en zich over de grond verspreiden

10 REFERENTIE

- K.J. Doolan, Anal. Chim. Acta, Volume 202 (1987), p 61-73.
- ISO 10359-1:1992 Water quality – Determination of fluoride. Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water.