

~~~~~

***Bepaling van het gehalte aan opgelost fluoride  
met behulp van doorstroomanalyse***

~~~~~

**INHOUD**

<b>1</b>	<b>TOEPASSINGSGEBIED</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>PRINCIPE</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>OPMERKINGEN</b> .....	<b>3</b>
<b>4</b>	<b>APPARATUUR EN MATERIAAL</b> .....	<b>3</b>
4.1	APPARATUUR.....	3
4.2	MATERIAAL.....	4
<b>5</b>	<b>REAGENTIA EN OPLOSSINGEN</b> .....	<b>4</b>
5.1	REAGENTIA.....	4
5.2	OPLOSSINGEN .....	5
<b>6</b>	<b>PROCEDURE</b> .....	<b>6</b>
6.1	MONSTERVEROEBEREIDING .....	6
6.2	METEN.....	6
6.2.1	<i>Opstarten van het toestel</i> .....	6
6.2.2	<i>Starten van de meting</i> .....	6
6.2.3	<i>Uitschakelen van het toestel</i> .....	7
6.2.4	<i>Reinigingsprocedure</i> .....	7
<b>7</b>	<b>KWALITEITSCONTROLE</b> .....	<b>7</b>
<b>8</b>	<b>BEREKENING</b> .....	<b>8</b>
<b>9</b>	<b>REFERENTIES</b> .....	<b>8</b>

## 1 TOEPASSINGSGEBIED

Deze methode beschrijft de bepaling van opgelost fluoride met het doorstroomanalysestelsel in water en waterige extracten. 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 OPMERKINGEN

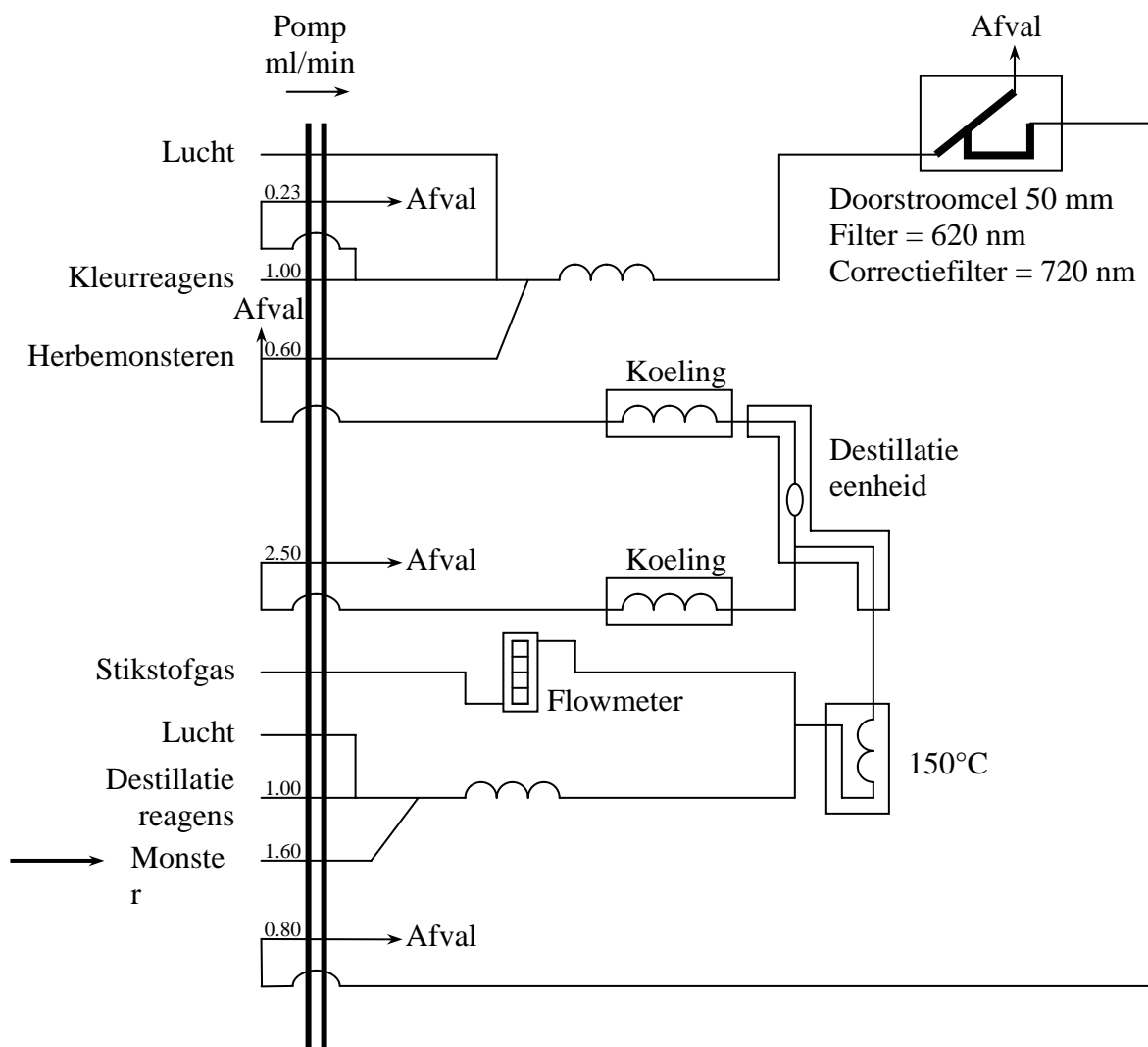
- Richtlijn voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in WAC/IA/010.
- Negatieve interferenties die kunnen optreden door vorming van niet gedissocieerde, stabiele fluoride complexen met kationen ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ) worden uitgeschakeld door de destillatie.
- Matrixcomponenten kunnen de vorm van de piek beïnvloeden waardoor deze afwijkt van de normale vorm. De “normale” piekvorm is deze van de standaardoplossingen. Indien de vorm afwijkt dient het monster in meerdere verdunningen te worden gemeten en wordt er spike toegevoegd. Enkel indien de vervorming verdwijnt bij verdunning en de spike kwantitatief (van 85 tot 115 %) wordt teruggevonden mag worden gerapporteerd

## 4 APPARATUUR EN MATERIAAL

### 4.1 Apparatuur

#### 4.1.1 Doorstroomanalysestelsel met

- Een module voor de bepaling van totale fluoride (zie figuur 1)
- Een autosampler
- Fotometer
- Computer met sturing- en verwerkingssoftware



Figuur 1: Schematisch overzicht van het doorstroomanalysestelsel voor de bepaling van fluoriden in water

## 4.2 Materiaal

4.2.1 Pipetten

4.2.2 Maatkolven

## 5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

### 5.1 Reagentia

5.1.1 Ultra puur water, maximale weerstand van 18,5 Ω

5.1.2 Zwavelzuur (97% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

5.1.3 Natriumacetaat (CH<sub>3</sub>COONa.3H<sub>2</sub>O)

5.1.4 Azijnzuur (100% CH<sub>3</sub>COOH)

5.1.5 Alizarin-3-methylamine-N,N-di-azijnzuur (C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>8</sub>.2H<sub>2</sub>O)

- 5.1.6 Ammonium hydroxide (25% NH<sub>4</sub>OH)
- 5.1.7 Lanthaannitraat (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O)
- 5.1.8 Aceton (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)
- 5.1.9 Propaan-2-ol (CH<sub>3</sub>CH(OH)CH<sub>3</sub>)
- 5.1.10 Brij 35 (30%)
- 5.1.11 Natriumfluoride (NaF)
- 5.1.12 Natriumhydroxide (NaOH)
- 5.1.13 Fluoride standaard oplossing (1000 mg/l)

## 5.2 Oplossingen

Alle oplossingen worden bereid met ultra puur water

- 5.2.1 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.
- 5.2.2 Bufferoplossing: los 60 g natriumacetaat op in ongeveer 800 ml water, voeg 100 ml azijnzuur toe, meng en leng aan tot 1 l.
- 5.2.3 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.
- 5.2.4 Stockoplossing lanthaannitraat: los 4.32g lanthaannitraat op in ongeveer 800 ml water, leng tot 1 l. en meng. Bewaar deze oplossing bij 4°C.
- 5.2.5 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 lanthaannitraat 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.
- 5.2.6 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.
- 5.2.7 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.

- 5.2.8 Fluoride controlestandaard: uitgaande van een onafhankelijke commerciële standaardoplossing wordt er door verdunnen een controlestandaard van 0.5 mg/l aangemaakt. Bereid deze oplossing dagelijks uitgaande van de onafhankelijke standaard.

## 6 PROCEDURE

### 6.1 Monstervoorbereiding

- 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

### 6.2 Meten

#### 6.2.1 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 achtergrondintensiteit 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 luchtballen 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.

**Opmerking:** De blanco controle van de reagentia waarbij het verschil in absorptie tussen ultra puur water en de reagentia wordt gemeten, is optioneel.

#### 6.2.2 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. Het programma geeft de mogelijkheid om automatisch een drift en wash te meten na een bepaald aantal monsters (doorgaans 10). Als drift wordt een standaard genomen met vrij hoge concentratie (meestal de 4e). De wash-oplossing is ultra pure water.

- 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.
- Monsters mogen direct na elkaar gemeten worden zonder tussentijdse spoeling indien de concentraties in het werkgebied vallen. Bij overflow dient minstens het monster volgend op de overflow ook hermeten te worden. De kans op overschatting van de concentratie in dit monster door een geheugeneffect is dan reëel.

**Opmerking: De minimum absorptie dient gecontroleerd te worden, echter de gebruikte concentratie en de toegepaste procedure mag door het laboratorium bepaald worden.**

### 6.2.3 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.

### 6.2.4 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.

## 7 KWALITEITSCONTROLE

- Er wordt een controlestandaard bereid in het gebruikte concentratiegebied en mee gemeten. Deze controlestandaard wordt op het begin en het einde van elke meetreeks gemeten. Telkens wordt de waarde getoetst aan de grenzen van de controlekaart. Metingen gelegen tussen 2 geldige metingen van de controlestandaard mogen gerapporteerd worden. Alleen de tweede waarde van elke ijkreeks wordt opgenomen in de controlekaart.
- Het verdient aanbeveling om regelmatig een monster te spiken met standaardoplossing en de terugvinding te bepalen. Niet-kwantitatieve terugvinding kan wijzen op matrixeffecten. In dat geval kan best verdund worden. Het verdunde monster wordt dan ook gespiket. Voor kwantitatieve doeleinden bedraagt de maximale afwijking 15%.
- De figuur met de pieken wordt grondig bekeken om afwijkende piekvormen en “verkeerde” pieken op te sporen. Het monster waarbij een piekafwijking werd vastgesteld dient hermeten te worden (zie ook §3). “Verkeerde” pieken mogen manueel verlegd worden op het echte maximum van de piek.
- Het driftverschil voor alle driftmetingen behorende tot eenzelfde ijkreeks dient < 10%.

## 8 BEREKENING

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.

## 9 REFERENTIES

- Standard methods, 19<sup>th</sup> edition 1995: 4500-FE. Complexone method
- Skalar Methods: Total fluoride in waste water; Skalar