

~~~~~

***Bepaling van anorganisch gebonden totaal fluoride  
met ISE na digestie en stoomdestillatie***

~~~~~

INHOUD

| | | |
|----------|--------------------------------------|----------|
| 1 | TOEPASSINGSGEBIED..... | 3 |
| 2 | PRINCIPE..... | 3 |
| 3 | OPMERKINGEN..... | 3 |
| 4 | APPARATUUR EN MATERIAAL..... | 3 |
| 4.1 | APPARATUUR..... | 3 |
| 4.2 | MATERIAAL..... | 4 |
| 5 | REAGENTIA EN OPLOSSINGEN..... | 4 |
| 5.1 | REAGENTIA..... | 4 |
| 5.2 | OPLOSSINGEN..... | 5 |
| 6 | PROCEDURE..... | 6 |
| 6.1 | VERDAMPING EN DESTRUCTIE..... | 6 |
| 6.2 | DESTILLATIE..... | 6 |
| 6.3 | METEN..... | 6 |
| 7 | KWALITEITSCONTROLE..... | 8 |
| 8 | BEREKENING..... | 8 |
| 9 | REFERENTIES..... | 9 |

1 TOEPASSINGSGEBIED

De beschreven methode is toepasbaar voor de analyse van anorganisch gebonden totaal fluoride in afvalwater met een fluoridenconcentratie $\geq 0,2$ mg/l. Voor de bepaling van het opgelost fluoride kan de analyse rechtstreeks in het monster worden uitgevoerd (zie § 6.3, ISO 10359-1).

2 PRINCIPE

Het watermonster wordt droog gedampt in alkalisch milieu. Het bekomen residu wordt samen gesmolten met natriumhydroxide. Fluoride wordt afgescheiden door stoomdestillatie in aanwezigheid van een mengsel van fosforzuur en zwavelzuur. 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 OPMERKINGEN

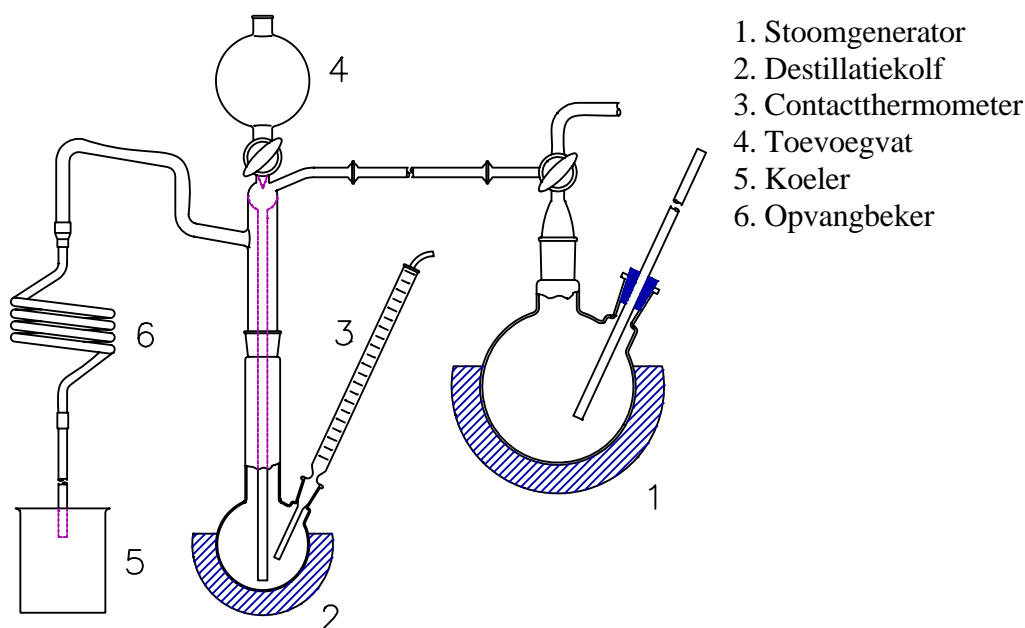
Indien geen destillatie wordt uitgevoerd, kunnen negatieve interferenties optreden veroorzaakt door de vorming van niet-gedissocieerde, stabiele fluoride complexen met kationen aanwezig in het watermonster (bv. Al^{3+} , Fe^{3+}).

De watermonsters worden best bewaard in polyethyleenflessen. Richtlijn voor de conservering en behandeling van watermonsters wordt gegeven in WAC/I/A/010.

4 APPARATUUR EN MATERIAAL

4.1 Apparatuur

- 4.1.1. 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



Figuur 1: Fluoride destillatie opstelling

4.1.2. Potentiaalmeter (tot op 0,1 mV)

4.1.3. pH-meter

4.1.4. Fluoride ionselectieve elektrode; kalomel referentie elektrode

4.1.5. Roermotor en magnetische roerstaaf (TFE gecoat)

4.2 Materiaal

4.2.1 Volpipetten 5, 10, 20, 25, 50 en 100 ml

4.2.2. Glasparels

4.2.3. Kunststof meetrecipiënten

4.2.4. Nikkel schaaltes

4.2.5. kroesjes; porselein of nikkel (60 ml)

5 REAGENTIA EN OPLOSSINGEN

Alle gebruikte reagentia hebben een 'pro analyse' zuiverheidsgraad : het gebruikte water is ultra puur

5.1 Reagentia

5.1.1. Zoutzuur, HCl, geconcentreerd (d = 1,12 g/ml)

5.1.2. Fosforzuur, H₃PO₄ (d = 1,71 g/ml)

5.1.3. Zwavelzuur, H₂SO₄ (d = 1,64 g/ml)

5.1.4. Natriumhydroxide, NaOH

5.1.5. Methylrood (Natriumzout) oplossing, C₅H₁₄N₃NaO₂

5.1.6. Natriumfluoride, NaF: 2 uur drogen bij 120 °C

- 5.1.7. Natriumchloride, NaCl
- 5.1.8. Natriumcitraat, $C_8H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$
- 5.1.9. 1,2-cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur, $C_{14}H_{22}N_2O_8 \cdot H_2O$
- 5.1.10. Ethanol

5.2 Oplossingen

- 5.2.1. Methylrood (Natriumzout) oplossing
Los 0,2 g methylrood (5.1.5.) op in 100 ml ethanol (5.1.10.)
- 5.2.2. Natriumhydroxide, NaOH 5 M
200 g natriumhydroxide (5.1.4.) oplossen in 1 l ultra puur water.
- 5.2.3. Zoutzuur, HCl 1 M
breng 84 ml geconcentreerd waterstofchloride (5.1.1) in 800 ml ultra puur water, leng aan tot 1 l.
- 5.2.4. Bufferoplossing pH 5,8 : TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)
Breng 300 g natriumcitraat (5.1.8.) over in een maatkolf van 1000 ml. Los op, onder voortdurend roeren, in ca. 700 ml ultra puur water.
Breng 22 g 1,2 cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur (5.1.9.) in een bekeerglas en los op in ultra puur water. Voeg vervolgens 60 g natriumchloride (5.1.7.) toe. Leng aan tot de maatstreep na volledig oplossen.
Opmerking : De oplossing in een kunststoffles bewaren.
- 5.2.5. Bufferoplossing met F^- spike (TISAB spike) : deze oplossing wordt gebruikt bij de standaardadditiemethode.
Breng 300 g natriumcitraat (5.1.8.) over in een maatkolf van 1000 ml. Los op, onder voortdurend roeren, in ca. 700 ml ultra puur water.
Breng 22 g 1,2 cyclohexyleendinitrilotetraazijnzuur (5.1.9.) in een bekeerglas en los op in ultra puur water, voeg dit toe aan de maatkolf (1000 ml) onder voortdurend roeren. Voeg vervolgens 60 g natriumchloride (5.1.7.) en 20 ml fluoride standaardoplossing I (5.2.7.) toe. Leng aan tot de maatstreep na volledig oplossen.
Deze oplossing bewaren in een kunststoffles.
- 5.2.6. Fluoride stockoplossing : 1 g F^-/l
2,21 g gedroogd natriumfluoride (5.1.6.) oplossen in ultra puur water, aanlengen tot 1 l.
Deze oplossing is gedurende enkele maanden houdbaar in een kunststofrecipiënt.
- 5.2.7. Fluoride standaardoplossing I : 10 mg F^-/l
10 ml stockoplossing (5.2.6.) in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water.
- 5.2.8. Fluoride standaardoplossing II : 5 mg F^-/l
5 ml stockoplossing (5.2.6.) in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water.
- 5.2.9. Fluoride standaardoplossing III : 1 mg F^-/l
100 ml van standaardoplossing I (5.2.7.) in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water.
- 5.2.10. Fluoride standaardoplossing IV: 0,5 mg F^-/l
100 ml van standaardoplossing II (5.2.8.) in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water.
- 5.2.11. Fluoride standaardoplossing V: 0,2 mg F^-/l
20 ml van standaardoplossing I (5.2.7.) in een maatkolf van 1 l pipetteren, aanlengen met ultra puur water.

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

6 PROCEDURE

6.1 Verdamping en destructie

Breng in een nikkel schaal 500 ml van het gehomogeniseerde waterstaal. De fluoride concentratie moet gelegen zijn tussen 0.2 en 2000 mg/l. Bij hogere concentraties dient een kleiner volume monster genomen worden.

Breng de pH van het waterstaal tussen 11 en 12 door toevoegen van NaOH 5 M.

Laat het staal indampen tot ongeveer 30 ml. Breng het in een kroesje en laat het voorzichtig droogdampen. (vermijd oververhitting en spatten)

Bedek het residu met 2 gram NaOH.

Verwarm de inhoud tot 400 à 500 °C.

Laat het geheel afkoelen en los de smelt op in een klein volume water.

6.2 Destillatie

Breng de opgeloste smelt in de destillatiekolf. Het totaal volume mag de 50 ml niet overschrijden. Verbind de kolf met de rest van het destillatie apparaat

Langs de toevoegtrechter wordt voorzichtig 60 ml zwavelzuur (5.1.3.) en 10 ml fosforzuur (5.1.2.) toegevoegd.

Breng in een maatkolf van 500 ml 20 ml NaOH 5 M. breng deze maatkolf onder de uitlaat van de condensor en dompel de uitlaat van de condensor onder in de vloeistof.

Zet de verwarming van de stoomgenerator en de destillatiekolf op. Wanneer de oplossing begint de koken wordt de stoom toegevoegd.

Blijf verwarmen tot de oplossing een temperatuur bereikt heeft van 155 °C. Regel de verwarming zodat de temperatuur ongeveer constant blijft op 155 °C.

Pas de hoeveelheid stoom aan zodat een destillatie snelheid wordt bekomen van ongeveer 10 ml/min.

Stop de destillatie wanneer het destillaat ongeveer 450 ml bedraagt.

Spoel de condensator uitlaat met een weinig water.

Het destillaat t.o.v. methylood (5.2.1.) neutraliseren en aanlengen met water tot de maatstreep.

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

6.3 Meten

De ISE moet eerst stabiliseren gedurende 30 minuten in calibratieoplossing 5 (zie 6.2.1.)

Analyseschema

| |
|---------------------|
| 1. stabiliseren ISE |
|---------------------|

| |
|-------------------------------|
| 2. Ijkljnoplossingen |
| 3. Controle van de ijklj |
| 4. # monsters + blanco |
| 5. controle ijklj oplossing 1 |

6.2.1. 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 kunststofreceptiënten wordt respectievelijk 20 ml bufferoplossing (TISAB) (5.2.4.) 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.

Opmerking: op regelmatige basis moet de ijklj gecontroleerd worden door deze stalen ook te onderwerpen aan de destructie en de destillatie.

6.2.2. $0,2 < C_{F^-} < 10$ mg/l

Hiertoe wordt in een kunststof meetrecipiënt 20 ml bufferoplossing (TISAB) en 20 ml destillaat gepipetteerd. De pH van deze oplossing bedraagt $5,8 \pm 0,2$.

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 ten minste 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.

6.2.3 $C_{F^-} < 0,2$ 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) (5.2.5.) toegevoegd. Deze bufferoplossing bevat 0,2 mg F^- /l

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

6.2.4 $C_{F^-} > 10$ 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 6.1.

7 KWALITEITSCONTROLE

Bij elke meetreeks dient een procedureblanco bepaald te worden (idem als 6.1 en 6.2 maar monster vervangen door water.

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.

Eveneens wordt het aangeraden een onafhankelijke controle standaard oplossing bij elke serie monsteroplossingen mee te meten.

8 BEREKENING

De fluoride concentratie in het destillaat kan direct uit de calibratiecurve worden afgeleid.

Het verband tussen de afgelezen mV waarde en de fluoridenconcentratie 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 6.2.3, 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

9 REFERENTIES

- ISO 10359-2: 1994; Water quality -- Determination of fluoride -- Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion and distillation
- ISO 10359-1:1992 Water quality -- Determination of fluoride -- Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted water
- DIN 38405/D4: 1985; Bestimmung von Fluorid