

FLUORIDE NA HYDROPYROLYSE

1 DOEL EN TOEPASSINGSGBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/B.1 van juni 2009.

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 fluoride gehalte in het destillaat kan uitgevoerd worden met ion selectieve elektrode (CMA/2/I/C.1.1), met het doorstroomanalysestelsel (CMA/2/I/C.1.2) en met vloeistofchromatografie (CMA/2/I/C.3).

Referentie destructiemethoden voor de bepaling van F

	Fluor
Olie	Bom ⁽¹⁾
Steenkool	Bom ⁽¹⁾
Polymeer	Bom ⁽¹⁾
Hout	Bom ⁽¹⁾
Biologisch	Bom ⁽¹⁾
waterzuiveringslib ⁽²⁾	
Klei	Hydrolyse
Sediment	Hydrolyse
Vliegafval	Hydrolyse
Varia ⁽³⁾	Hydrolyse

⁽¹⁾ Bomverbranding conform CMA/2/II/B.2

⁽²⁾ Verbranding in afvalverbrandingsinstallaties

⁽³⁾ oa gebruik in keramische industrie

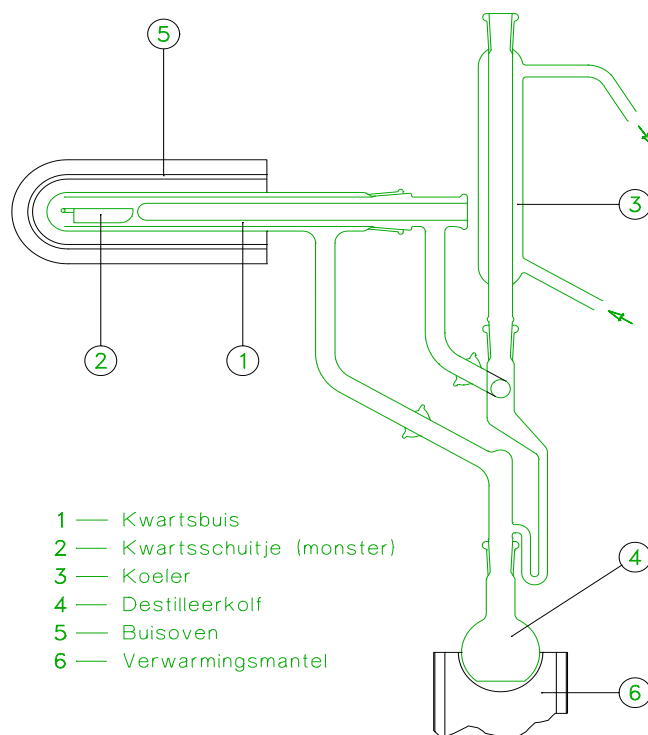
2 PRINCIPE

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 elektrode (CMA/2/I/C.1.1) bepaald.

3 APPARATUUR EN MATERIAAL

- 3.1 oven : 1000°C
- 3.2 droogoven : 105°C
- 3.3 analytische balans (0,1 mg)
- 3.4 mortier en stamper
- 3.5 hydrolyse toestel opgebouwd uit : (zie figuur 1)
- 3.6 buisoven : 1000°C
 - destilleerkolf (50 ml)
 - Liebig koeler (koelmantellengte : 30 cm)
 - kwartsbuis + kwarts schuitjes : uitgloeien op 1000°C
 - verwarmingsmantel

- 3.7 maatkolf : 50 ml
- 3.8 kwartsschaal
- 3.9 maatcilinder : 50 ml
- 3.10 kunststofflessen : 50 ml
- 3.11 volpipetten : 5, 10, 20, 25, 50 en 100 ml
- 3.12 kunststof meetbekers



Figuur 1: Schematische voorstelling hydrolyse

4 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).

- 4.1 siliciumoxide, SiO₂
- 4.2 wolframoxide, WO₃
- 4.3 vanadiumoxide, V₂O₅
- 4.4 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.
- 4.5 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 ANALYSEPROCEDURE

5.1 Reinigen van het hydropyrolysetoestel

Na hydropyrolyse 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 hydropyrolyse te vermijden. De reiniging gebeurt door uitvoering van het analyseprocédé zoals beschreven in 6.2 maar zonder inbreng van monster. De reiniging wordt herhaald tot een fluoridegehalte lager dan 0,2 mg/l wordt bekomen.

5.2 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 destilleerkolf 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 destilleerkolf 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 destilleerkolf afkoelen tot kamertemperatuur. De koeler wordt nagespoeld met ultra puur water. Het destillaat wordt overgebracht in een maatkolf van 50 ml en aangelengd tot de maatstreep met ultra puur water (destillaat I). Indien de fluoridemeting niet onmiddellijk kan worden uitgevoerd dient het destillaat te worden overgebracht in een kunststofrecipiënt.

Aansluitend wordt op hetzelfde monster als blancocontrole een tweede hydropyrolyse gedurende 0,5 uur toegepast (destillaat 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 hydropyrolyse, 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 hydropyrolyse herhaald op een kleinere monsterhoeveelheid zodat het te meten fluoridegehalte in het gekozen werkgebied van 0,2 tot 10 mg/l valt. Een moeizame en langdurige reiniging van het pyrolysetoestel wordt aldus vermeden. De hoeveelheid af te wegen oxidemengsel wordt hierbij constant op 1,5 g gehouden.

5.3 Fluoride meting

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

De bepaling van het aanwezige fluoride gehalte in het destillaat kan uitgevoerd worden met ion selectieve electrode (CMA/2/I/C.1.1), met het doorstroomanalysestelsel (CMA/2/I/C.1.2) en met ionenchromatografie (CMA/2/I/C.3).

6 BEREKENINGEN

6.1 Fluoride concentratie in de afvalstof

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

met

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

V_I = volume destillaat bekomen na de eerste hydrolyse, 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

7 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.