

## Fluoride na hydropyrolyse

## 1 DOEL EN TOEPASSINGSGEBIED

Deze procedure vervangt de procedure CMA/2/II/B.1 van oktober 2010.

De hydropyrolyse destructiemethode kan toegepast worden voor de bepaling van het totale fluoride gehalte in vaste en pasteuze stoffen. 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 electrode (CMA/2/I/C.1.1), met het doorstroomanalysesysteem (CMA/2/I/C.1.2) en met vloeistofchromatografie (CMA/2/I/C.3).

### *Referentie destructiemethoden voor de bepaling van F*

|                                   | Fluor                                        |
|-----------------------------------|----------------------------------------------|
| Olie                              | Bom <sup>(1)</sup>                           |
| Steenkool                         | Bom <sup>(1)</sup>                           |
| Polymeer                          | Bom <sup>(1)</sup>                           |
| Hout                              | Bom <sup>(1)</sup>                           |
| Biologisch                        | Bom <sup>(1)</sup>                           |
| waterzuiveringslib <sup>(2)</sup> |                                              |
| Klei                              | Hydropyrolyse                                |
| Sediment                          | Hydropyrolyse                                |
| Vliegas                           | Hydropyrolyse                                |
| Varia <sup>(3)</sup>              | Hydropyrolyse                                |
| <sup>(1)</sup>                    | Bomverbranding conform CMA/2/II/B.2          |
| <sup>(2)</sup>                    | Verbranding in afvalverbrandingsinstallaties |
| <sup>(3)</sup>                    | oa gebruik in keramische industrie           |

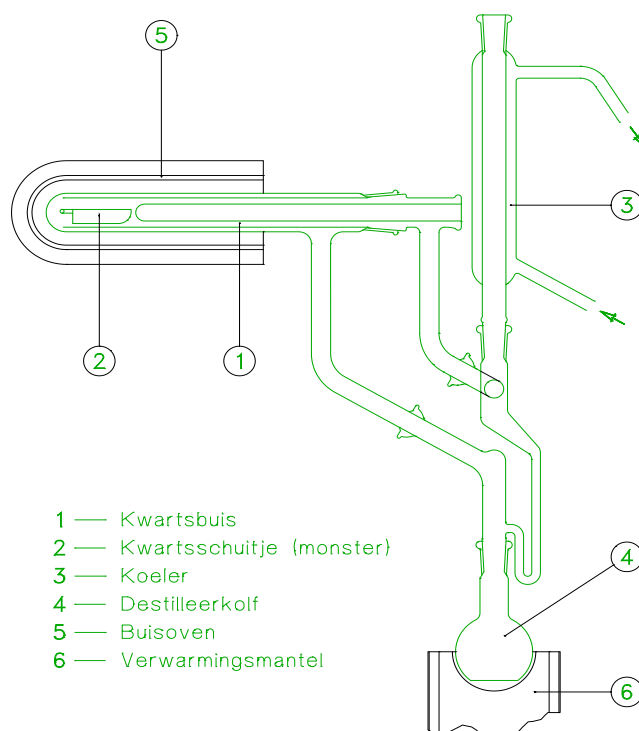
## 2 PRINCIPE

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 hydropyrolytische reactie vrijgesteld. Hierbij wordt stoom over het met de oxiden gemengd monster gestuurd bij een oventemperatuur van 1000°C gedurende minstens 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 (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 hydropyrolyse 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 **of 100 ml**
- 3.8 kwartsschaal
- 3.9 maatcilinder : 50 ml
- 3.10 **kunststofrecipiënt -50 ml**
- 3.11 **volpipetten : 5, 10, 20, 25, 50 en 100 ml**
- 3.12 **kunststof meetbekers**



**Figuur 1: Schematische voorstelling hydropyrolyse**

## 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<sup>-1</sup>, 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, SiO<sub>2</sub>
- 4.2 wolfraamoxide, WO<sub>3</sub>
- 4.3 vanadiumoxide, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>
- oxide mengsel : het oxide mengsel bestaande uit SiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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<sup>-</sup>/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 de analyseprocedure zoals beschreven in 5.2 maar zonder inbreng van monster. De reiniging wordt herhaald tot een fluoridegehalte lager dan 0,2 mg/l ~~of max. 2% van de te toetsen normwaarde~~ wordt bekomen.

### 5.2 MONSTERONTSluitING

Na voorafgaande homogenisatie wordt het te analyseren monster gedroogd en gemalen. Vervolgens wordt een deelmonster (± 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 voorgegloeid 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 ~~minstens 1,5 uur~~ worden de kwartsbuis en de verwarmingsmantel verwijderd en laat men de destilleerkolf afkoelen tot kamertemperatuur. De ~~hydropyrolyse opstelling~~ wordt nagespoeld met ultra puur water. Het destillaat wordt overgebracht in een maatkolf (50 ml/~~100 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).~~ Na elke destillatie van een monster wordt steeds een reiniging van het toestel uitgevoerd door de destillatie te herhalen, zoals hierboven beschreven, maar dan zonder inbreng van een reëel monster of oxidemengsel. Hierdoor worden eventuele geheugeneffecten die bij de volgende destillatie tot verhoogde fluoride concentraties leiden, uitgeschakeld.

Opmerking: 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.

Op dezelfde wijze wordt bij elke reeks te analyseren monsters een blanco bepaling uitgevoerd. De analysemethode zoals beschreven voor de monsters, wordt toegepast op 1,5 g voorgegloeid oxidemengsel.

### 5.3 FLUORIDE METING

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 doorstroomanalysesysteem (CMA/2/I/C.1.2) en met ionenchromatografie (CMA/2/I/C.3).

## 6 BEREKENINGEN

### 6.1 FLUORIDE CONCENTRATIE IN DE **VASTE STOF**

$$C_{F^-} = \frac{(C_{F^-})_D \times V_D}{m} \times 1000 \text{ in mg/kg ds}$$

met

|               |                                                            |
|---------------|------------------------------------------------------------|
| $C_{F^-}$     | fluoride concentratie in de vaste stof, in mg/kg ds        |
| $(C_{F^-})_D$ | fluoride concentratie bekomen in het destillaat, in mg/l   |
| $V_D$         | <b>volume destillaat bekomen na de hydropyrolyse, in l</b> |
| $m$           | 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.