

Eindrapport

Bepaling van het gehalte aan fluoride in afvalwater met Combustion Ion Chromatography

C. Vanhoof, E. Poelmans, J. De Wit en K. Tirez

Studie uitgevoerd in opdracht van de Vlaamse overheid
2014/SCT/R/7

Januari 2014



VITO NV

Boeretang 200 - 2400 MOL - BELGIE
Tel. + 32 14 33 55 11 - Fax + 32 14 33 55 99
vito@vito.be - www.vito.be

BTW BE-0244.195.916 RPR (Turnhout)
Bank 375-1117354-90 ING
BE34 3751 1173 5490 - BBRUBEBB

SAMENVATTING

Voor de bepaling van anorganisch gebonden fluoride in afvalwater dient, conform WAC, momenteel bij aanwezigheid van interferenten (Al, Fe, Ca, Mg) een omslachtige en arbeidsintensieve destillatie te worden uitgevoerd. In deze studie werd geëvalueerd of de Combustion Ion Chromatography (CIC) methode de huidige WAC methode voor de bepaling van totaal anorganisch gebonden fluoride kan vervangen.

Bij combustion-IC wordt het monster in een pyrolyse oven onder optimale omstandigheden gedestruëerd. Nadat het monster thermisch wordt gedestruëerd in een Ar atmosfeer, wordt het verbrand in aanwezigheid van O_2 en H_2O . De verbrandingsproducten worden automatisch opgenomen in de absorptievloeistof. Deze oplossing wordt vervolgens geïnjecteerd in een ionenchromatograaf.

Metingen van fluoride standaardoplossingen (met en zonder interferenten van Al, Fe, Ca en Mg), alsook van reële afvalwaters, werden uitgevoerd met de Combustion-IC in het Metrohm applicatielaboratorium. Voor de bepaling van fluoride in afvalwater met de Combustion-IC treden er problemen op. De aanwezige aardalkalimetalen (Ca, Mg,...) tasten de kwarts pyrolysebuis aan wat resulteert in het breken van de buis. Dit zou deels kunnen ondervangen worden door te werken met een keramische buis of door een combustion improver (WO_4 , Fe_3O_4) toe te voegen die met Ca en Mg gaat binden. Niettegenstaande dient hiermee omzichtig te worden omgegaan.

Op basis van de bekomen bevindingen kan men afleiden dat voor de bepaling van fluoride in afvalwater de Combustion-IC geen robuuste methode is. Er werden, in overleg met de fabrikant, geen bijkomende metingen uitgevoerd vermits het Combustion-IC systeem dat gebruikt werd voor deze evaluatie, enkel voorzien is van een kwarts pyrolysebuis (en verbrandingsschuitje).

INHOUD

Samenvatting	I
Inhoud	II
Lijst van tabellen	III
Lijst van figuren	IV
HOOFDSTUK 1. Inleiding	1
HOOFDSTUK 2. Beschrijving Combustion Ion Chromatography (CIC)	2
HOOFDSTUK 3. Evaluatie Combustion ion chromatography	6
3.1. <i>Beschrijving Combustion-IC Metrohm</i>	6
3.2. <i>Analysemonsters en resultaten</i>	8
3.3. <i>Besluit</i>	11
HOOFDSTUK 4. Besluit	12
Literatuurlijst	13

LIJST VAN TABELLEN

Tabel 1 Analyseresultaten bekomen met de Combustion-IC	9
--	---

LIJST VAN FIGUREN

Figuur 1 : Schematische weergave van een Combustion IC systeem (Bron: Metrohm)	2
Figuur 2 : Combustion-IC systeem vloeistoffen Mitsubishi (Bron: Mitsubishi)	3
Figuur 3 : Combustion-IC-systeem vloeibare en vaste stoffen Metrohm (Bron: Metrohm)	3
Figuur 4 : Combustion-IC-systeem vloeibare en vaste stoffen PAC (Bron: PAC)	3
Figuur 5 Monsterwisselaar vaste monsters	4
Figuur 6 Combustion module met vlamsensor (Bron: Metrohm)	5
Figuur 7 (L) Plaatsen van kwarts schuitje in auto boot driver, (R) introductie in oven (Toestel: Metrohm)	5
Figuur 8 Combustion-IC module van Metrohm	6
Figuur 9 Invloed van de toevoeging van water bij de verbranding op het uiteindelijke F-gehalte	7
Figuur 10 Schematische weergave van Combustion-IC Module van Metrohm	7
Figuur 11 Voorbeeld ionenchromatogram	8
Figuur 12 Weergave van de aangetaste verbrandingskolom en verbrandingsschuitje	11

HOOFDSTUK 1. INLEIDING

Het doel van deze studie is een evaluatie te maken van Combustion Ion Chromatography (CIC) voor de bepaling van het gehalte aan (totaal) fluoride in afvalwater. De parameter fluoride werd weerhouden voor de opmaak van een nieuwe regulerende heffingsformule. Voor de bepaling van anorganisch gebonden fluoride in afvalwater dient, conform WAC^a, momenteel bij aanwezigheid van interferenten (Al, K, Ca, Mg) een omslachtige en arbeidsintensieve destillatie te worden uitgevoerd. Mogelijks kan de Combustion-IC methode in de toekomst de WAC methode voor de bepaling van totaal anorganisch gebonden fluoride vervangen. Dit zal niet enkel de kostprijs van de analyse significant reduceren maar ook de juistheid, gevoeligheid, gebruiksvriendelijkheid, automatiseerbaarheid en snelheid verbeteren. Bijkomend voordeel is de simultane bepaling van broom die een indicatie kan geven van de aanwezigheid van (zorgwekkende) gebromeerde brandvertragers.

De huidige afspraken in het WAC rond analyse en terminologie voor fluoride zijn afgeleid van wat aan Internationale normen beschikbaar is (ISO). Zij definiëren 2 verschillende methodes : 1) bepaling van opgelost fluoride en 2) bepaling van totaal anorganisch gebonden fluoride.

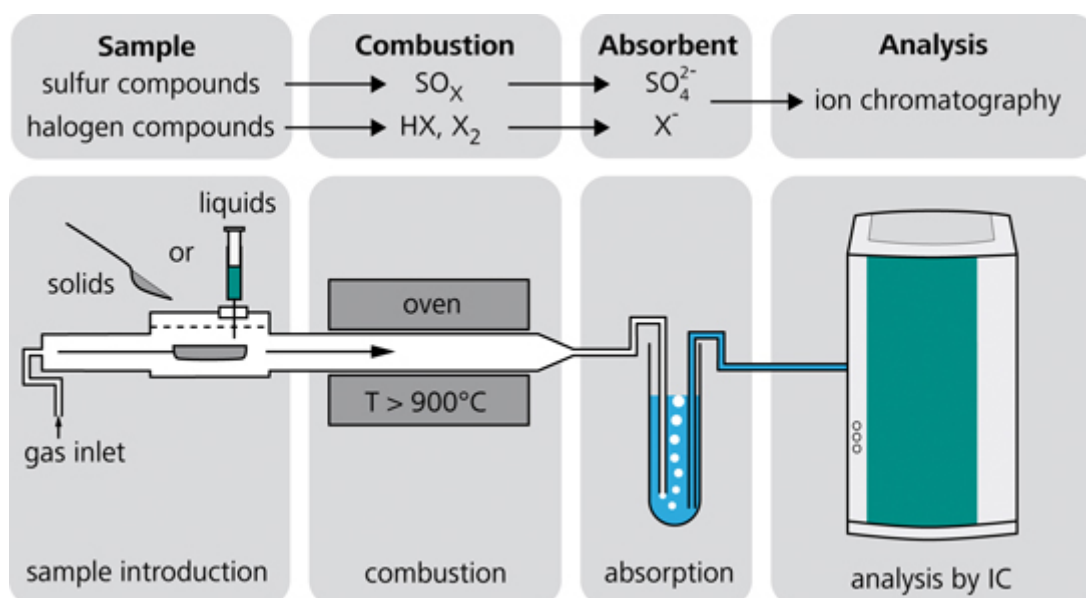
Het verschil tussen beide is dat in het geval van *“opgelost fluoride”* eerst het water wordt gefiltreerd over 0.45 µm filter en in het geval van *“Totaal anorganisch gebonden fluoride”* het monster in zijn volledigheid wordt geanalyseerd. Zowel bij de bepaling van opgelost fluoride als van totaal anorganisch gebonden fluoride, worden vrije en complex gebonden fluoriden gemeten. Echter wanneer de volgende complexanten (Al, Ca, Mg en Fe) in een te hoge concentratie aanwezig zijn, wordt in het geval van totaal anorganisch gebonden fluoride bijkomend een voorafgaandelijke destructie uitgevoerd om alle fluoriden vrij te zetten. Deze destructie is arbeidsintensief en nauwelijks automatiseerbaar. Door gebruik te maken van een nieuwe methode, Combustion Ion Chromatography (CIC), zou dit mogelijks wel kunnen geautomatiseerd worden. Deze techniek werd recentelijk door verschillende fabrikanten commercieel aangeboden.

Deze studie omvat een eerste evaluatie van de Combustion-IC techniek voor de bepaling van (totaal) fluoride in afvalwater.

^a WAC: Compendium voor de monsterneming, meting en analyse van water.

HOOFDSTUK 2. BESCHRIJVING COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY (CIC)

Bij Combustion-IC wordt het monster in een pyrolyse oven onder optimale omstandigheden gedestruëerd. Nadat het monster thermisch wordt gedestruëerd in een Ar atmosfeer, wordt het verbrand in aanwezigheid van O_2 en H_2O . De verbrandingsproducten worden automatisch opgenomen in de absorptievloeistof. H_2O_2 wordt toegevoegd aan de absorptieoplossing om alle SO_2 , gevormd door een onvolledige oxidatie van S tot SO_3 , te oxideren, zodat het kan geanalyseerd worden in de vorm van SO_4^{2-} . Deze oplossing wordt vervolgens geïnjecteerd in een ionenchromatograaf. In Figuur 1 is een schematische weergave van het Combustion-IC gegeven.



Figuur 1 : Schematische weergave van een Combustion IC systeem (Bron: Metrohm¹)

Er zijn verschillende Combustion-IC systemen beschikbaar op de Europese commerciële markt. Voorbeelden zijn:

- Combustion-IC systeem van Mitsubishi (Figuur 2)
- Combustion-IC systeem van Metrohm (Figuur 3)
- Combustion-IC systeem van PAC/Antek (Figuur 4)



Figuur 2 : Combustion-IC systeem vloeistoffen Mitsubishi (Bron: Mitsubishi)



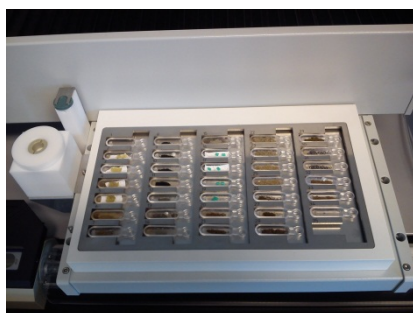
Figuur 3 : Combustion-IC-systeem vloeibare en vaste stoffen Metrohm (Bron: Metrohm)



Figuur 4 : Combustion-IC-systeem vloeibare en vaste stoffen PAC (Bron: PAC)

Alle systemen hebben de mogelijkheid om zowel vaste stoffen als vloeistoffen te meten. Hiervoor kan voor vloeistoffen een afzonderlijke monsterwisselaar worden voorzien of de opstelling voor vaste monsters (Figuur 5) kan ook gebruikt worden om waterstalen te meten. Deze worden dan rechtstreeks in een verbrandingsschuitje (ev. voorzien van kwartswol) geïnjecteerd en als zodanig verbrand (snelle methode). Er mogen geen vluchtige componenten aanwezig zijn wegens mogelijke verliezen.

De intake is afhankelijk van het monstertype en bedraagt max. 50 à 100 mg voor vaste stoffen. Voor vloeistoffen bedraagt dit ongeveer 100 µl.



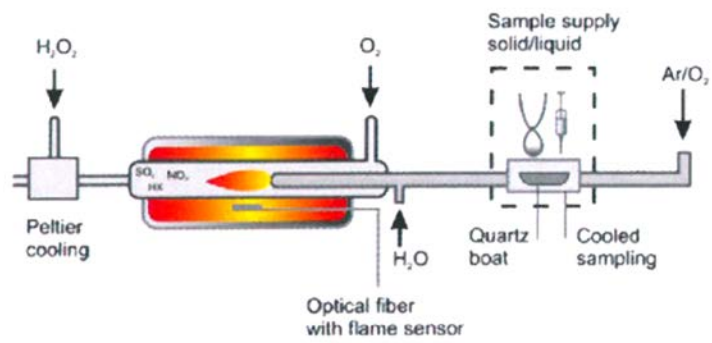
Figuur 5 Monsterwisselaar vaste monsters

In de oven bevindt zich een kwarts of keramische pyrolysebuis. Analoog kunnen de verbrandingsschuitjes bestaan uit kwarts of keramisch materiaal.

Belangrijk bij de verbranding in de oven is dat deze op een gecontroleerde en efficiënte manier wordt uitgevoerd. Afhankelijk van het systeem wordt dit op een andere manier ingevuld.

Mogelijkheid 1 (systeem Mitsubishi): Het toestel is uitgerust met 2 aangrenzende ovens waarbij de eerste oven op een lagere temperatuur is ingesteld. Aanbevolen wordt om max 200 °C verschil tussen beiden in te stellen (meestal oven 1 bij 800 à 900°C en oven 2 bij 1000°C). Om roetvorming te vermijden wordt de snelheid van staalintroductie aangepast om (visueel) de verbranding te controleren. Ar-gas wordt toegevoegd om geen overdadige verbranding te bekomen (beter gecontroleerde zelfverbranding) en dat de verbranding voldoende ver in de verbrandingsbuis plaatsvindt. Nadien wordt O₂-gas toegevoegd om een volledige naverbranding te bekomen (geen roet meer aanwezig).

Mogelijkheid 2 (systeem Metrohm, Figuur 6 en Figuur 7): De monsterverbranding wordt gecontroleerd door een flame sensor, welke het licht meet van de pyrolyse oven en op deze wijze de snelheid van introductie van het monsterschuitje in de oven regelt op basis van de lichtintensiteit tijdens de verbranding. Hierdoor wordt een volledige verbranding bekomen en wordt roetvorming vermeden. Eenzelfde methode kan toegepast worden voor verschillende types van monsters. Ar-gas wordt eveneens toegevoegd om geen overdadige verbranding te bekomen. Nadien wordt O₂-gas toegevoegd om een volledige naverbranding te bekomen (geen roet meer aanwezig).



Figuur 6 Combustion module met vlamsensor (Bron: Metrohm)



Figuur 7 (L) Plaatsen van kwarts schuitje in auto boat driver, (R) introductie in oven (Toestel: Metrohm)

HOOFDSTUK 3. EVALUATIE COMBUSTION ION CHROMATOGRAPHY

Voor de evaluatie van de Combustion-IC werden door VITO metingen uitgevoerd in het applicatielaboratorium van Metrohm in Antwerpen. Standaardoplossingen van fluoride (al dan niet met interferenten) en reële monsters werden geanalyseerd met het meetsysteem.

3.1. BESCHRIJVING COMBUSTION-IC METROHM

De Combustion-IC module is weergegeven in Figuur 8, bestaande uit een monsterwisselaar, een pyrolyse oven, een absorptie module en een ionenchromatograaf.

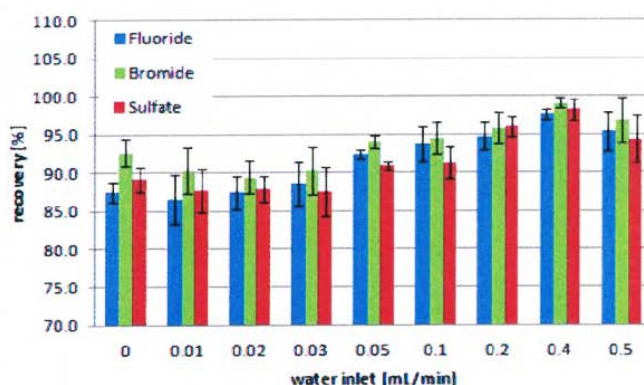


Figuur 8 Combustion-IC module van Metrohm

De combustion module is van Analytica Jena en is voorzien van een flame sensor. Deze regelt de snelheid van introductie van het verbrandingsschuitje in de oven op basis van de lichtintensiteit tijdens de verbranding. Dit voorkomt roetvorming en genereert meer accurate en nauwkeurige analytische gegevens. Er werd gebruik gemaakt van de vloeistofmonsterswisselaar. Het watermonster werd in vials gebracht waaruit een hoeveelheid vloeistof werd gepipetteerd (100 μ l) en in een verbrandingsschuitje gebracht. Voor de metingen werd een kwarts verbrandingsschuitje (zelfde schuitje wordt steeds herbruikt) en een kwarts pyrolysebuis gebruikt. De verbranding gebeurt bij 1100°C. Ar-gas (100 ml/min) wordt initiëel toegevoegd om geen overdadige verbranding te bekomen. De toevoeging van water aan de ingang van de verbrandingsoven reduceert het risico op glascorrosie door HF en chemisorptie effecten. Bij de bepaling van fluoride zorgt de stoomomgeving bovendien voor een beter rendement (zie Figuur 9). Nadien wordt O₂-gas toegevoegd om een volledige naverbranding te bekomen (geen roet meer aanwezig). In de verbrandingsoven wordt het monster gedurende 600 s verbrand, gevolgd door een koelingstijd van 420 s.

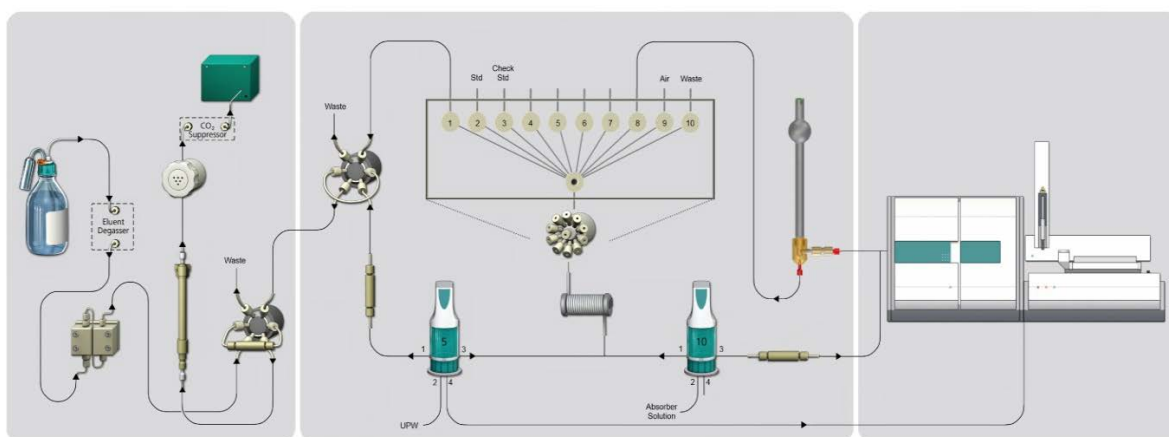
- Continuous addition of water at the combustion oven entry
- Minimizes the glass corrosion by HF → saves lifetime of the combustion tube
- Improves the carry out of the combustion tube
- Avoids chemisorption effects

→ **Better recoveries**
 → **Improved precision**
 → **Optimal water inlet**
100 µL/min



Figuur 9 Invloed van de toevoeging van water bij de verbranding op het uiteindelijke F-gehalte

De ionenchromatograaf en absorptiemodule met Dosino technologie zijn van Metrohm. De verschillende modules worden aangestuurd m.b.v. 1 softwareprogramma.



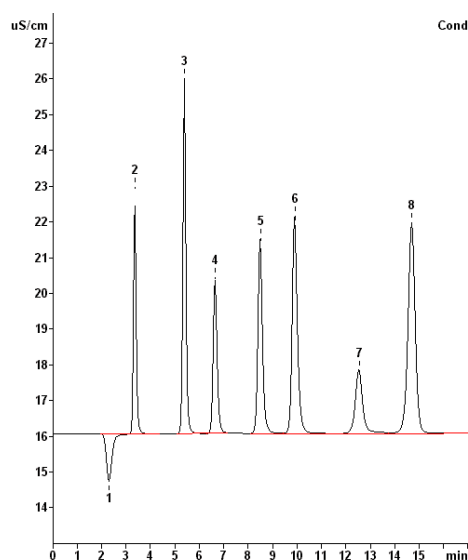
Figuur 10 Schematische weergave van Combustion-IC Module van Metrohm

De transfer van de monsters en standaarden in de loop van de absorptie module wordt uitgevoerd met een 5 ml Dosino, gebruikmakend van een Metrohm intelligent Partial Loop Injection Technique (MiPT). Voor de bepaling van fluoride in de watermonsters werd een loop van 1000 µl gebruikt waarbij telkens een injectievolumen van 800 µl wordt geïnjecteerd.

Opmerking: Bij de bepaling van S wordt in de absorptievloeistof H_2O_2 toegevoegd om alle S-verbindingen te oxideren naar SO_4^{2-} . De overmaat H_2O_2 wordt verwijderd door gebruik te maken van een preconcentratiekolom. Hierdoor wordt de storing op de basislijn na de injectiepiek ten gevolge van de aanwezige H_2O_2 gereduceerd. Gezien in deze studie enkel fluoride dient bepaald te worden, bevat de absorptievloeistof enkel ultra puur H_2O (en geen H_2O_2).

Er zijn geen interne standaarden vereist omdat de software alle volumes die worden gedoseerd in de verbrandings- en absorptiemodule, in rekening brengt. Een schematische weergave van het proces is weergegeven in Figuur 10.

De ionenchromatograaf is uitgerust met een Metrosep A supp 5 kolom (150 x 4 mm) bij 30°C. Als eluens werd 3.2 mmol/l Na_2CO_3 , 1.0 mol/l NaHCO_3 gebruikt met een debiet van 0.7 ml. De ionenchromatograaf werd gekalibreerd voor de parameter F, waarbij een kalibratielijn in het lage meetgebied (gaande van 0.01 tot 0.5 mg/l) en het hoge meetgebied (gaande van 0.5 tot 16 mg/l) werd opgesteld. De software laat toe om automatisch het geschikte meetgebied te selecteren. De kalibratielijnen werden bij elke meetreeks gecontroleerd door analyse van een onafhankelijk kwaliteitscontrole van 0.075 mg/l en 1.5 mg/l. Op regelmatige basis werden blanco metingen (ultra puur water) uitgevoerd.



Figuur 11 Voorbeeld ionenchromatogram

Peak	Retention time	Component	Concentration
1	2.3 min	Water peak	
2	3.4 min	Fluoride	2 mg/L
3	5.4 min	Chloride	5 mg/L
4	6.6 min	Nitrite	5 mg/L
5	8.5 min	Bromide	10 mg/L
6	9.9 min	Nitrate	10 mg/L
7	12.5 min	Phosphate	10 mg/L
8	14.7 min	Sulfate	10 mg/L

3.2. ANALYSEMONSTERS EN RESULTATEN

Volgende monsters werden geanalyseerd met de Combustion-IC:

- Onafhankelijke kwaliteitscontroles voor verificatie van de F kalibratielijnen (0.075 mg/l en 1.5 mg/l)
- Blanco: ultra puur water
- Standaardoplossing van 0.2 mg F/l (STND 0.2)
- Standaardoplossing van 2 mg F/l (STND 2)
- Standaardoplossing van 0.2 mg F/l met toevoeging van interferent (STND 0.2+I)
 - o Interferent bestaat uit 8 mg/l Al, 72 mg/l Ca, 72 mg/l Mg en 80 mg/l Fe
 - o Resultierend in een verhouding F/interferent van 1/40-360-360-400

- Standaardoplossing van 2 mg F/l met toevoeging van interferent (STND 2+I)
 - o Interferent bestaat uit 80 mg/l Al, 720 mg/l Ca, 720 mg/l Mg en 800 mg/l Fe
 - o Resultierend in een verhouding F/interferent van 1/40-360-360-400
- Reële afvalwaters afkomstig van diverse sectoren (20132633 – 20132646, NETE)
- Reële afvalwaters afkomstig van diverse sectoren (20132633 – 20132646, NETE) waaraan aan spike van 2 mg/l F werd gedopeerd (aangeduid als Vitonr+spike2)

Volgens sequentie werd gehanteerd bij de metingen:

Seq.	Monster	Seq.	Monster	Seq.	Monster	Seq.	Monster
1	QC 0.075	12	20132633	23	Nete	34	20132638+spike2
2	QC 0.075	13	20132634	24	Blanco	35	Blanco
3	QC 1.5	14	20132635	25	STND 0.2	36	20132640+spike2
4	Blanco	15	20132637	26	STND 0.2+I	37	20132641+spike2
5	Blanco	16	20132638	27	STND 2	38	20132642+spike2
6	Blanco	17	Blanco	28	STND 2+I	39	20132643+spike2
7	STND 0.2	18	20132640	29	Blanco	40	20132646+spike2
8	STND 0.2+I	19	20132641	30	20132633+spike2	41	Nete+spike2
9	STND 2	20	20132642	31	20132634+spike2	42	Blanco
10	STND 2+I	21	20132643	32	20132635+spike2	43	QC 1,500 (500µl injectie)
11	Blanco	22	20132646	33	20132637+spike2	44	QC 0,075 (500µL injectie)

Bij deze analyses werd steeds 100 µl monster in het verbrandingsschuitje gepipetteerd. De hoeveelheid absorptievloeistof bedraagt ongeveer 4.7 ml. Deze hoeveelheid is variabel, maar wordt exact geregistreerd m.b.v. de Dosino's. Vanuit deze absorptievloeistof wordt 800 µl geïnjecteerd in de ionenchromatograaf. De bekomen resultaten zijn weergegeven in Tabel 1.

Bij analyse van de standaardoplossing van 0.2 mg/l F (Seq. 7) werd bij de 1^{ste} meting een rendement van 135% bekomen. Wetende dat het kalibratiegebied begint vanaf 0.01 mg/l F en het gehalte aan fluoride in de meetoplossing slechts 0.0216 mg/l bedraagt, is deze afwijking hoogstwaarschijnlijk hiervan een gevolg. Bij analyse van de standaardoplossing van 2 mg/l F (Seq. 9) werd bij de 1^{ste} meting een rendement van 106% bekomen. Aan deze standaardoplossing werden de interferenten (Al, Ca, Mg, Fe) toegevoegd en geanalyseerd, resulterend in een rendement van resp. 206% voor de standaardoplossing van 0.2 mg/l F (+I, seq. 8) en 107% voor de standaardoplossing van 2 mg/l F (+I, seq. 10).

Vervolgens werden de verschillende reële monster (zonder dopering) geanalyseerd en werden concentratie tussen 0.5 en 7.5 mg/l F gedetecteerd.

De standaardoplossingen (met en zonder interferent) werden nogmaals geanalyseerd en aansluitend werden de gedopeerde (+ 2 mg/l F) afvalwaters geanalyseerd. De rendementen van deze doperingen zijn zeer variabel en onvoldoende juist.

Tabel 1 Analyseresultaten bekomen met de Combustion-IC

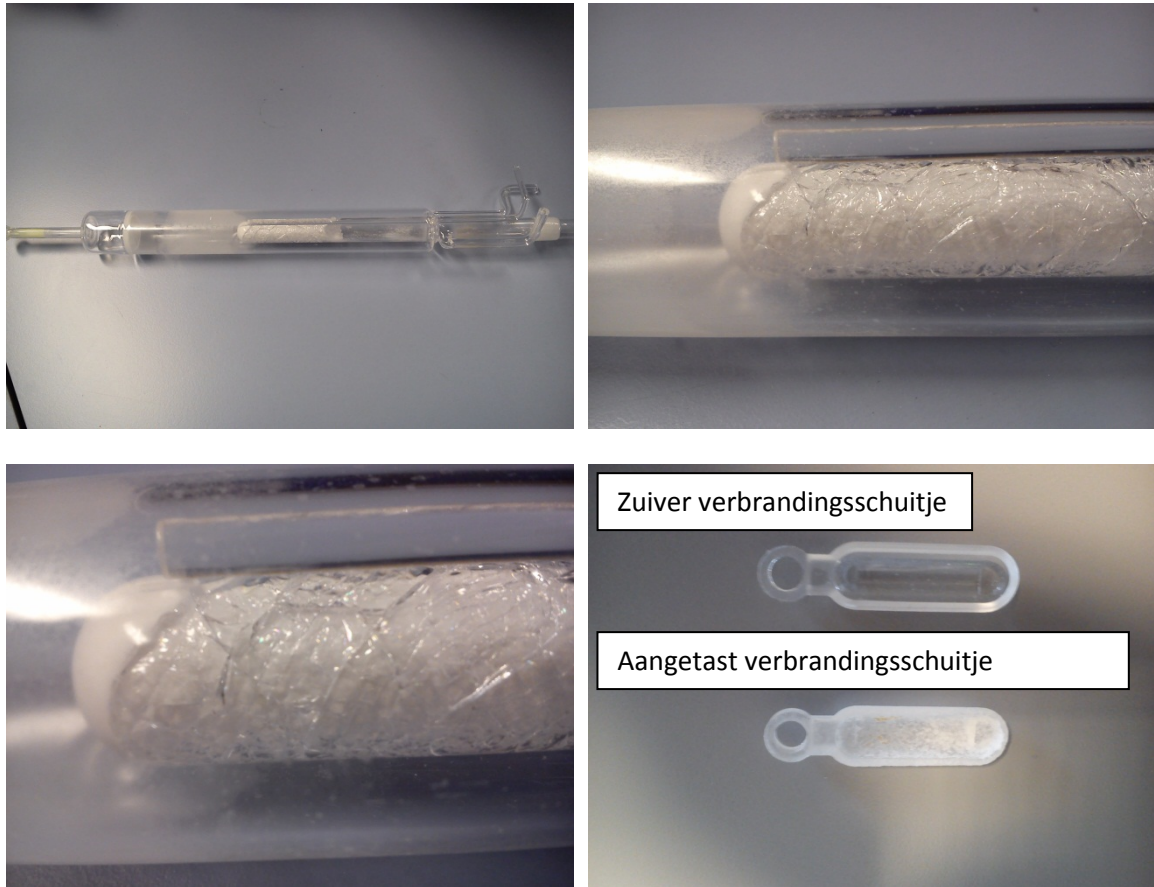
Seq.	Monster	Theor. spike (mg/l)	Gemeten F conc. in adsorbens (mg/l)	Gemeten F conc. in monster (mg/l)	Rendement spike (%)
7	STND 0.2	0.2	0.0216	0.2695	135
25	STND 0.2	0.2	0.0432	0.5106	255
8	STND 0.2+I	0.2	0.0348	0.4115	206
26	STND 0.2+I	0.2	0.0392	0.4633	232

Seq.	Monster	Theor. spike (mg/l)	Gemeten F conc. in adsorbens (mg/l)	Gemeten F conc. in monster (mg/l)	Rendement spike (%)
9	STND 2	2	0.1788	2.1139	106
27	STND 2	2	0.1068	1.2626	63
10	STND 2+I	2	0.1816	2.1452	107
28	STND 2+I	2	0.1652	1.9527	98
12	20132633	0	0.2488	2.9421	-
30	20132633+sp2	2	0.2336	2.7623	-9.0
13	20132634	0	0.0740	0.8747	-
31	20132634+sp2	2	0.1684	1.9913	56
14	20132635	0	0.1576	1.8628	-
32	20132635+sp2	2	0.2288	2.7050	42
15	20132637	0	0.0428	0.5058	-
33	20132637+sp2	2	0.1696	2.0047	75
16	20132638	0	0.0404	0.4777	-
34	20132638+sp2	2	0.1708	2.0189	77
18	20132640	0	0.0432	0.5106	-
36	20132640+sp2	2	0.1624	1.9200	71
19	20132641	0	0.6292	7.4387	-
37	20132641+sp2	2	0.5508	6.5077	-47
20	20132642	0	0.0608	0.7190	-
38	20132642+sp2	2	0.2332	2.7576	102
21	20132643	0	0.0544	0.6427	-
39	20132643+sp2	2	0.1712	2.0244	69
22	20132646	0	0.0788	0.9314	-
40	20132646+sp2	2	0.1620	1.9148	49
23	NETE	0	0.1056	1.2487	-
41	NETE+sp2	2	0.2288	2.7056	73

Er werd na deze reeks metingen vastgesteld dat het kwarts verbrandingsschuitje alsook de kwarts pyrolysebuis volledig aangetast waren, waarbij de buis zelfs gebroken was zoals waarneembaar in Figuur 12. De aantasting van de kwarts pyrolysebuis/verbrandingsschuitje wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van alkalimetalen. Alkali- en aardalkalimetalen zoals Na, Ca, Mg hebben de neiging om te reageren met SiO_2 . Deze reactie kan devitrificatie van een kwarts pyrolysebuis veroorzaken wat kan leiden tot het breken van de buis. Dit zou deels kunnen ondervangen worden door te werken met een keramische buis of door een combustion improver (WO_4 , Fe_3O_4) toe te voegen die met Ca en Mg gaat binden. Analooq kunnen de verbrandingsschuitjes bestaan uit kwarts of keramisch materiaal².

De resultaten die uiteindelijk bekomen werden met de Combustion-IC, zijn niet betrouwbaar vermits ergens in de analysereeks de pyrolysebuis gebroken is en het verbrandingsproces bijgevolg niet gecontroleerd verlopen is.

Op basis van deze bevindingen en in overleg met de fabrikant, werd beslist om geen verdere metingen uit te voeren met de Combustion-IC voor de bepaling van fluoride in afvalwater.



Figuur 12 Weergave van de aangetaste verbrandingskolom en verbrandingsschuitje

3.3. BESLUIT

Bij de bepaling van fluoride in afvalwater met de Combustion-IC treden er problemen op. De aanwezige aardalkalimetalen (Ca, Mg,...) hebben de kwarts pyrolysebuis aangetast met een breuk tot gevolg. Dit zou deels kunnen ondervangen worden door te werken met een keramische buis of door een combustion improver (WO_4 , Fe_3O_4) toe te voegen die met Ca en Mg gaat binden. Niettegenstaande dient hiermee omzichtig te worden omgegaan.

Op basis van de bekomen bevindingen kan men afleiden dat voor de bepaling van fluoride in afvalwater de Combustion-IC geen robuuste methode is. Er werden geen bijkomende metingen uitgevoerd vermits het Combustion-IC systeem dat gebruikt werd voor deze evaluatie, enkel voorzien is van een kwarts pyrolysebuis (en verbrandingsschuitje).

HOOFDSTUK 4. BESLUIT

Voor de bepaling van anorganisch gebonden fluoride in afvalwater dient, conform WAC, momenteel bij aanwezigheid van interferenten (Al, Fe, Ca, Mg) een omslachtige en arbeidsintensieve destillatie te worden uitgevoerd. In deze studie werd geëvalueerd of de Combustion Ion Chromatography (CIC) methode de huidige WAC methode voor de bepaling van totaal anorganisch gebonden fluoride kan vervangen.

Bij combustion-IC wordt het monster in een pyrolyse oven onder optimale omstandigheden gedestruëerd. Nadat het monster thermisch wordt gedestruëerd in een Ar atmosfeer, wordt het verbrand in aanwezigheid van O₂ en H₂O. De verbrandingsproducten worden automatisch opgenomen in de absorptievloeistof. Deze oplossing wordt vervolgens geïnjecteerd in een ionenchromatograaf.

Metingen van fluoride standaardoplossingen (met en zonder interferenten van Al, Fe, Ca en Mg), alsook van reële afvalwaters, werden uitgevoerd met de Combustion-IC in het Metrohm applicatielaboratorium. Voor de bepaling van fluoride in afvalwater met de Combustion-IC treden er problemen op. De aanwezige aardalkalimetalen (Ca, Mg,...) tasten de kwarts pyrolysebuis wat resulteert in het breken van de buis. Dit zou deels kunnen ondervangen worden door te werken met een keramische buis of door een combustion improver (WO₄, Fe₃O₄) toe te voegen die met Ca en Mg gaat binden. Niettegenstaande dient hiermee omzichtig te worden omgegaan.

Op basis van de bekomen bevindingen kan men afleiden dat voor de bepaling van fluoride in afvalwater de Combustion-IC geen robuuste methode is. Er werden, in overleg met de fabrikant, geen bijkomende metingen uitgevoerd vermits het Combustion-IC systeem dat gebruikt werd voor deze evaluatie, enkel voorzien is van een kwarts pyrolysebuis (en verbrandingsschuitje).

LITERATUURLIJST

¹ Metrohm, <http://misp.metrohm.com/solids/combustionIC/index.html#>

² N. Hayashi, *AQF analysis contains alkaline, alkaline earth metal – effect of improver*, Application note 001AQF, Mitshubishi Chemical Analytech.