



CENTRAAL TECHNISCH INSTITUUT TNO

Ref. no.: 77-09931

Dossier: 8707-4006

RAPPORT

RINGONDERZOEK VAN FLUORIDEBEPALING

IN KLEIPRODUKTEN

door

H.L. Westenberg

Datum : 9 september 1977

Bestemd voor: - Programmacommissie Grofkeramiek
- Vereniging Baksteentechniek
- Deelnemers aan ringonderzoek



INHOUDSOPGAVEpag.

SAMENVATTING

4

1. INLEIDING

5

2. DOEL VAN HET ONDERZOEK

6

3. MONSTERVEROEBEREIDING

7

4. UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

8

4.1 Ontsluiting

8

4.2 Chemische opwerking

8

4.3 Fluoridemeting

9

5. CONCLUSIES

10

6. OPMERKINGEN

11

7. SUGGESTIES

15

8. LITERATUUR

16

BIJLAGEN:

1. Samenstelling van NBS-standaard no.91 (opal glass)
2. Werkvoorschrift en resultaten van het Vening Meinesz laboratorium voor geofysica en geochemie
3. Bepaling van Fluor in klei en gebakken materiaal van de Stichting Technisch Centrum voor de Grofkeramische Industrie
4. Bepaling fluoridegehalte in 2 monsters van het CTI-TNO door het Instituut voor Milieuhygiene en Gezondheidstechniek TNO
5. Bepaling van fluoride in kleiprodukten van het Centraal Technisch Instituut TNO
6. Overzicht van de TISAB-oplossingen
7. The analytical uses of EDTA door F.J. Welcher

INHOUDSOPGAVE (VERVOLG):

TABELLEN:

1. Overzicht van de samenstellingen van de meetoplossingen.
2. De resultaten van het ringonderzoek.
3. De resultaten van de pyrohydrolysemethode van het IMG.
4. Overzicht van de F⁻-resultaten van de kleimonsters.
5. Overzicht van de potentiële F⁻-emissies in gew.% van het gebakken produkt.

APELDOORN

SAMENVATTING

Het rapport beschrijft een ringonderzoek voor de fluoridebepaling in al dan niet gebakken kleiprodukten, waaraan vier Nederlandse laboratoria deelnamen.

De spreiding in de analyseuitkomsten van eenzelfde monster blijkt aanzienlijk te zijn. Er worden suggesties gedaan met betrekking tot een verbetering van de reproduceerbaarheid en de juistheid van de analyseuitkomsten.

1. INLEIDING

In 1977 werd in het kader van het werkprogramma van de werkgroep Grofkeramiek een onderzoek ingesteld naar de uitworp van fluorverbindingen (HF + fluoriden) bij het bakproces in de keramische industrie. Als onderdeel van dit onderzoek werden fluoridebepalingen verricht in stofmonsters, gedroogde halffabrikaten en gebakken produkten. Bij de uitvoering van de analyses waren verschillende laboratoria betrokken. Gedurende het onderzoek rees twijfel aan de onderlinge vergelijkbaarheid van fluoridegehalten, die op verschillende manieren waren bepaald. Besloten werd tot het instellen van een ringonderzoek voor de F^- -bepaling in gebakken en ongebakken klei.

De deelnemers waren:

Vening Meinesz laboratorium voor geofysica en geochemie van de R.U. te Utrecht
contactpersoon: Dr. C.H. van der Weijden afgekort tot VM

Stichting Technisch Centrum voor de Grofkeramische Industrie
contactpersoon: Ing. L.S. de Jonge afgekort tot TG

Instituut voor Milieuhygiene en Gezondheidstechniek TNO
contactpersoon: Ir. G. Bergshoeff afgekort tot IMG

Centraal Technisch Instituut TNO
contactpersoon: H.L. Westenberg afgekort tot CTI

2. DOEL VAN HET ONDERZOEK

Het doel van het ringonderzoek is het inzicht te verkrijgen hoe bij de fluoridebepaling in klei en gebakken produkt de verschillen liggen ten aanzien van:

- a. de analyseresultaten van dezelfde monsters door verschillende laboratoria verkregen.
- b. de gevolgde analyse-voorschriften.

3. MONSTERVOORBEREIDING

In de vergadering d.d. 25/1/77 van de Commissie "Milieuzorg" van de Vereniging Baksteen Techniek werd afgesproken dat het CTI voor representatieve en homogene monsters zou zorgdragen voor het ringonderzoek. Als kleimonster werd gekozen een

Waalklei met 7% > 250 μm
 37% < 10 μm
 22% < 2 μm

Het monster werd op 4 februari 1977 door de Stichting Technisch Centrum Waalsteen ter beschikking gesteld. Het omvatte:

- a. 25 stuks gebakken produkt
- b. 25 stuks gedroogd produkt (vormling)
- c. 10 kg. bewerkte klei

Van a en b werden 13 stuks gebroken en verkleind tot ≤ 4 mm. De bewerkte klei werd gedroogd bij 40°C tot constant gewicht en gemalen tot ≤ 4 mm (8.1).

De op deze wijze verkregen monsters werden op het analytisch laboratorium verkleind en gezeefd tot ≤ 125 μm (8.1). In een later stadium leek het mij wenselijk een synthetische standaard samen te stellen uit een Amerikaanse NBS-standaard (opal glass, zie bijlage 1) en klei 207 K. Mengverhouding 9,95 g NBS no. 91 en 99,5 g klei 207 K. Het geheel is gemengd in een mengwiel volgens NEN 3010 gedurende 72 uur. Het monster werd microscopisch gecontroleerd op inhomogeniteit. Hierna werden de monsters aan de deelnemers van het ringonderzoek verstuurd. De volgende verdeelsleutel werd toegepast:

deelnemer	standaard	klei	vormling	steen
IMG	x		x	x
VM	x		x	x
TG	x	x	x	x
CTI	x	x	x	x

4. UITVOERING VAN HET ONDERZOEK

De uitvoering van het onderzoek valt te onderkennen in:

- 4.1 de ontsluiting van de monsters
- 4.2 de chemische opwerking van de monsters
- 4.3 fluoridemeting van de monsters

4.1 Ontsluiting

In de bijlagen 2, 3, 4 en 5 zijn de toegestuurde analysevoorschriften vermeld. Het TG stuurde later naar aanleiding van mijn verzoek om nadere toelichting een recenter werkvoorschrift. De volgende tabel laat U de ontsluitingsmiddelen en de ingewogen hoeveelheden monsters zien zoals het door de deelnemers is uitgevoerd.

deelnemer	ontsluitingsmiddel	monsterinweeg	opmerkingen
IMG	NaOH 940 mg	600 mg	4,5 uur bij 550°C
CTI	" 10.000 "	500 "	totdat de rode massa geen donkere vlekken vertoont.
TG	" 6.000 "	200 "	0,5 uur bij smelttemperatuur
VM	Na ₂ CO ₃ 3.000 mg	250 "	nadat de reactie beëindigd is nog 0,25 uur langer

Het IMG heeft daarnaast de pyrohydrolyse-ontsluiting toegepast (zie bijlage 4). De ontsluitingstemperatuur was 1025°C en de tijdsduur 25 minuten. De pyrolyse-produkten worden door een oplossing van NaOH geleid.

4.2 Chemische opwerking

VM en CTI hebben in een carbonaatmilieu bij een pH van ca. 8 het SiO₂ (H₂O)_x afgescheiden en eventueel andere elementen zoals Al, Fe en Ti.

In het kort weergegeven bij VM:

monster met 3 g Na₂CO₃ ontsluiten, oplossen, verdunnen tot 100 ml en neerslag laten bezinken, bovenstaande vloeistof is de meetvloeistof.

Bij het CTI:
monster met 10 g NaOH ontsluiten, oplossen, Na_2CO_3 en $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ toevoegen en bij pH 8-9 bij 40°C laten bezinken, affiltreren, filtraat is de meetvloeistof.

Bij TG bestond de opwerking in het aanzuren van de oplossing van de smelt tot pH 5. Bij het IMG werd het filtraat na het affiltreren van de oplossing van de smelt geneutraliseerd en daarna gecentrifugeerd om het nikkel afkomstig van de kroes af te scheiden. Bij de pyrohydrolysemethode was neutraliseren van de NaOH-oplossing voldoende.

4.3 Fluoridemeting

Alle deelnemers hebben het fluoride-ion met behulp van ionselectieve elektroden bepaald onder toevoeging van TISAB. De samenstelling van het Total Ionic Strength Adjustment Buffer bleek niet bij iedere deelnemer gelijk te zijn (bijlage 6). Bij navraag bleek dat TG dezelfde TISAB als het CTI gebruikt. VM en IMG hebben als complexeringsmiddel $\text{Na}_2\text{-EDTA}$. VM en CTI bepalen het F^- -ion rechtstreeks ten opzichte van ijkoplossingen. IMG en TG bepalen het F^- -ion met behulp van standaardadditie. Als ik van de meetoplossing (incl. TISAB) de hoeveelheid monsters per volume-eenheid uitreken en de richtanalyse van een Waalklei hierin verwerk, krijg ik tabel I.

De resultaten van de analyses zijn in tabel II vermeld. De resultaten van de pyrohydrolysemethode van het IMG zijn gerangschikt in tabel III.

In tabel IV wordt een overzicht van de resultaten van de kleimonsters gegeven.

5. CONCLUSIES

De analyseresultaten van de deelnemers van het ringonderzoek geven bij alle monsters onderling aanzienlijke verschillen te zien. Bij rangschikking van de analyseresultaten blijkt dat de trend aanwezig is dat in de volgorde TG, VM, IMG en CTI de uitkomsten hoger komen te liggen. De analyseresultaten van de synthetische standaard versterken de stelling, dat de hoogste uitkomst de werkelijke waarde benadert. Opmerkelijk zijn de verschillen in de gevolgde werkvoorschriften met name de ontsluiting, de chemische opwerking en de meting van het fluoride-ion.

De resultaten van de vormling met de pyrohydrolysemethode liggen duidelijk op het hoogste niveau maar met een grote spreiding. Bij het steenmonster levert deze methode echter de laagste uitkomst op. Uit tabel II en IV volgt dat de samenhang tussen klei en vormling op basis van de analyseresultaten bij het TG en CTI anders ligt. In tabel V staan de potentiële emissies aan fluorverbindingen vermeld. Bij de "conventionele" methode is de spreiding onderling bijna 100% en ten opzichte van de pyrohydrolysemethode ca. 300%.

Op grond van deze resultaten blijkt dat het niet mogelijk is om eenduidig fluoriden in kleiprodukten te bepalen. Indien de fluoridebepaling in kleiprodukten in de toekomst onderdeel zou worden van wettelijke regelingen inzake "milieuzorg" behoort een gedetailleerd analysevoorschrift te worden voorgeschreven.

In een aantal opmerkingen wil ik verschillende aspecten belichten voor mogelijke nadere discussie en onderzoek.

6. OPMERKINGEN

De opmerkingen worden onderverdeeld in

A omtrent de ontsluiting

B omtrent de chemische opwerking

C omtrent de fluoridemeting

A1 Bij het IMG is de overmaat NaOH 1,7 maal zo veel als stoichiometrisch voor de omzetting van het SiO_2 in het monster nodig is. Bij het TG en CTI is de overmaat resp. 33 en 22 maal zo veel. VM heeft 10 maal zo veel Na_2CO_3 als stoichiometrisch nodig is gebruikt.

A2 Het smeltpunt van Na_2CO_3 en NaOH is resp. 851°C en 318°C . Bij een grote Bunsenbrander op aardgas is een temperatuur van ca. 700°C nog haalbaar. Het IMG smelt bij ca. 550°C om gedurende 4,5 uur. Bij de andere deelnemers berust het op een combinatie van tijd en de (ervaren) waarneming van de analist.

A3 Bij de pyrohydrolyse-ontsluiting bij 1025°C moeten de eventueel ontlede fluoriden uit het materiaal diffunderen. Kan het verschil in structuur tussen vormling en steen en de keuze van de pyrohydrolyse-temperatuur (blijft F^- niet in het basische "glas" zitten?) hier een verklaring geven? Bij pyrohydrolyse blijkt dat:

I de analyseresultaten van de vormling hoger liggen ten opzichte van de conventionele methode.

II de analyseresultaten van de steen lager liggen ten opzichte van de conventionele methode.

A4 Mits de temperatuur en de omstandigheden van de pyrohydrolyse-methode representatief zijn voor een bepaald bakproces dan zou met deze analyse-methode de potentiële fluoride-emissie van het bakproces te berekenen zijn.

B1 VM en CTI hebben de hoofdmatrix als SiO_2 afgescheiden.

De CTI-methode was op een kwantitatieve afscheiding gericht en bij het VM meer semi-kwantitatief.

B2 In hoeverre bij beide methoden het Al^{3+} en Fe^{3+} in het medium afgescheiden zijn, zijn geen gegevens over bekend. Voor een kwantitatieve afscheiding van Al^{3+} en Fe^{3+} is de optimale pH 6,5 - 7,5 in ammoniakaal milieu (hier pH ca. 8 en carbonaatmilieu), zie 8.2.

C1 De concentraties aan gew.ppm F^- in de meetoplossingen zijn uitgaande van 0,03 gew.% in de vormling en 0,01 gew.% in de steen:

deelnemer	steen	vormling
CTI	0,1	0,3
TG	0,1	0,3
VM	0,12	0,4
IMG	0,4	1,2

De F^- -ijklijn is bij het CTI lineair tussen 0,1 en 10 ppm. Een signaal overeenkomend met 1 ppm F^- lijkt ideaal.

C2 Al^{3+} , Fe^{3+} en La^{3+} storen bij de fluoridebepaling.

Mits de capaciteit van de buffer TISAB voldoende is, behoren deze storingen te worden opgeheven.

C3 Een elektrodefabrikant adviseert in de TISAB CDTA te gebruiken in plaats van EDTA om Al^{3+} te complexeren (8.3).

C4 In het boek van F.J. Welcher The analytical uses of EDTA staan een aantal interessante punten met betrekking tot optimale pH voor driewaardige ionen en reactiesnelheid (8.4 en bijlage 7).

C5 Als ik de capaciteit van het complexeringsmiddel ga bekijken, kom ik tot het volgende overzicht.

CONCENTRATIE IN MILLIMOLAIR

deelnemer	in meetoplossing					complexeringsmiddel	
	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	totaal nodig	toegevoegd
CTI	(2,6)	(0,5)	0,9	0,4	(0,1)	1,3(4,5)	5,5
TG	2,6	0,5	0,9	0,4	0,1	4,5	5,5
VM	(3,2)	(0,6)	1,1	0,5	(0,1)	1,6(5,5)	1,2
IMG	10,4	2,0	3,6	1,6	0,4	18,0	1,8

() = voor verklaring zie tabel I.

Bij de meetoplossingen van VM en IMG bestaat de kans dat niet al het Al^{3+} en Fe^{3+} gecomplexeed is en met fluoride kan complexeren dat tot te lage resultaten kan leiden.

C6 Tijdens het schrijven van dit rapport hebben wij een oriënterend proefje verricht met betrekking tot de invloed van Al^{3+} in aanwezigheid van 5,5 millimolair CDTA.

Een oplossing van 1 gew.ppm F^- plus 500 gew.ppm Al gaf een signaal van	0,01 ppm F
" " " " " 100 " " " " "	0,2 "
" " " " " 10 " " " " "	0,7 "

Theoretisch zou alleen bij 500 ppm Al^{3+} toevoeging een storing mogen optreden. Nader onderzoek zal moeten aantonen of het een voorwaarde is dat Al^{3+} afwezig moet zijn.

C7 Standaardadditie geeft bij de F^- -bepaling met behulp van ionselectieve elektroden aan of eventueel een storing aanwezig is doordat het meetsignaal niet lineair toeneemt. Het geeft geen informatie of in het monster reeds fluoride aan Al^{3+} , Fe^{3+} of La^{3+} is gecomplexeed en daardoor aan de ion-meting is onttrokken.

C8 Afgezien van de vraag of afscheiding van Al en Fe noodzakelijk is, blijft de vraag open of Si-afscheiding nodig is. Bij het CTI is op principiële gronden en enige indicaties dat 100 ppm of meer Si zou storen, gekozen voor afscheiding.

- C9 Het stabiele ion Si F_6^{2-} geeft een normaal F^- -signaal. Dit is bevestigd door VM (ijklijn) en CTI (intern).
- C10 Tot nu toe zijn mij alleen negatieve storingen bekend, zodat op de hoge, maar erg spreidende resultaten van de vormling met pyrohydrolyse geen kritische kanttekeningen vallen te maken. (blanco's?)
- C11 De verschillen in de analyseresultaten tussen klei en vormling onderling en tussen TG en CTI zijn merkwaardig.
- C12 De spreiding in de analyseresultaten is in het algemeen groot te noemen. Bij het gebakken produkt is dit verschijnsel het sterkst. (inhomogeniteit, wisselende storingen, te zwak meetsignaal?)

7. SUGGESTIES

Om in nader overleg met de deelnemers tot een systematische aanpak te geraken lijkt het wenselijk tot een uitwisseling van de meetoplossingen te komen. De aandacht richt zich op de analytische verschillen in werkstijl zoals welke en hoeveel TISAB toegevoegd, absolute meting of standaardadditie en geeft informatie over de spreiding van de resultaten in exact dezelfde oplossingen. De mogelijke invloed van het ontsluitings- en/of afscheidingsmilieu kan door iedere deelnemer zelf vastgesteld worden.

De analyses kunnen aan dezelfde monsters vormling en steen uitgevoerd worden. Het effect van de kennis- en ervaringsuitwisseling is hierdoor mogelijk meetbaar. Naast de uitwisseling van de meetoplossingen kan het CTI bijvoorbeeld met andere analysetechnieken zoals spectrofotometrie en destillatie gevolgd door spectrofotometrie en ion specifieke elektroden het onderzoek completeren.

8. LITERATUUR

8.1 Werkvoorschriften van courante chemische kleianalyses II B en III 10 van H.L. Westenberg.

8.2 A.I. Vogel A text-book of quantitative inorganic analysis 3^e edition V, 7.

8.3 Bulletin 5A van Orion.

Determination of fluoride in drinking water using TISAB (with CDTA).

Samenstelling van NBS-standaard no. 91 (opal glass)

SiO ₂	67,53 gew.%
Al ₂ O ₃	6,01 "
TiO ₂	0,019 "
Fe ₂ O ₃	0,081 "
CaO	10,48 "
MgO	0,008 "
Na ₂ O	8,48 "
As ₂ O ₃	0,09 "
MnO	0,008 "
F	5,72 "
As ₂ O ₅	0,102 "
K ₂ O	3,25 "
P ₂ O ₅	0,022 "
ZrO ₂	0,01 "
PbO	0,097 "
ZnO	0,08 "
Cl	0,014 "

Werkvoorschrift en resultaten van het Vening Meinesz laboratorium voor geofysica en geochemie

Analyse resultaten

	gevonden	gemiddeld
1 monster 0207 s=steen=153 ppm	143 ppm	148 ppm
2 monster 0207 v=vormeling 276 ppm	286 ppm	280 ppm

referentie hoogoven standaard (0.28% F)

gevonden	gemiddeld
0.2785	
0.2786	0.28%
0.2759	
0.2779	

Procedure

inweeg = 250 mg

250 mg monster wordt met 3 gr Na_2CO_3 in een platinakroesje goed gehomogeniseerd. Het kroesje wordt voorzichtig verhit op een bunsenbrander. Als de reactie beëindigd is wordt de smelt nog 15 min. verhit. Het kroesje wordt van de vlam genomen, de inhoud tegen de wand afgekoeld en daarna uitgeloogd in 50 ml H_2O in een bekersglasje op een schudmachine. Na afkoeling wordt de oplossing overgespoeld in een maatkolf van 100 ml en aangevuld met water tot merkstreep.

Na bezinken van de suspensie wordt van de heldere bovenstaande oplossing 25 ml gepipetteerd en op pH 5 gebracht, druppelsgewijze toevoeging van HCl tot pH 6 en vervolgens toevoeging van 5 ml buffer oplossing. Meting m.b.v. F-electrode (Orion) t.o.v. standaard oplossingen, constant signaal (onder roeren) na 2 minuten.

Buffer voor F: 58 gr NaCl
 4 gr titriplex IV
 75 ml ijsazijn 99.9%

en zoveel NaOH tot pH = 5; aanvullen tot 1 l.

standaard oplossing voor F-bepaling $\text{F} = \text{Na}_2\text{SiF}_6$: rechte ijklijn tussen 0 en 10 mg F per liter.

Bepaling van Fluor in klei en gebakken materiaal

van Stichting Technisch Centrum voor de Grofkeramische Industrie

Principe van de bepaling:

Het monster wordt ontsloten door gloeien met natriumhydroxide en de hoeveelheid fluor daarin bepaald met behulp van een fluor-electrode.

Reagentia en apparatuur:

Natriumhydroxide

Zoutzuur 25 %

Nikkelen kroezen 60 ml.

Kunststof bekersglazen 100 ml.

Kunststof maatkolven 100 ml.

TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)

Magnetisch roerapparaat

Magneetjes bekleed met kunststof

Specifieke fluor ion-electrode met meter

Eppendorf pipet 500 μ lEppendorf pipet 100 μ l

Standaardoplossing 0,2 g F/l

Standaardoplossing 0,02 g F/l

Voorbereiding:

Weeg af 0,2000 g gepoederd monster en breng dit over in een nikkelen kroes samen met 6 g NaOH.

Verhit dit tot smelttemperatuur gedurende 30 minuten.

Laat afkoelen en breng over in een bekersglas met demi-water en + 10 ml. HCl 25 %.

Breng de pH op 5 met + 10 ml. HCl 25 %, breng de oplossing over in een maatkolf en vul aan tot 100 ml.

Pipetteer van deze oplossing 10 ml. in een bekersglas, voeg toe 10 ml. TISAB en plaats de fluor-electrode in de oplossing en het bekersglas op het magnetische roerapparaat.

Meting:

Laat de fluor-electrode tenminste 15 minuten in de oplossing, terwijl deze geroerd wordt.

Stel de meter in op 100 en voeg toe 500 μ l standaardoplossing 0,02 g F/l en lees de meter af.

Berekening:

$$\frac{\text{Aflezing}}{100} = \frac{x + 500}{x}$$

$$x = \frac{50.000}{\text{aflezing} - 100} \quad \text{ppm F}$$

* Kan ook meer of minder zijn. De meter moet minstens 150 aanwijzen.

BEPALING FLUORIDEGEHALTE IN 2 MONSTERS VAN HET CTI-TNO

door het Instituut voor Milieuhygiene en Gezondheidstechniek TNO

1. ONTSLUITING

De ontsluiting is op 2 verschillende manieren verricht n.l.:

- 1) smelt met NaOH,
- 2) pyrohydrolyse.

In het ontsloten monster is de fluorideconcentratie met de ion-specifieke electrode bepaald.

1.1 Smelt met NaOH

	0207S ₁	0207S ₂	0207S ₃	0207V ₁	0207V ₂	0207V ₃	blanco	blanco
ingewogen monster (mg)	645,8	606,5	614,0	293,8	290,1	299,2	-	-
ingewogen NaOH (mg)	937,2	938,1	929,1	611,4	597,3	643,1	651,8	909,1
materiaal van de kroes	nikkel	nikkel	nikkel	nikkel	nikkel	nikkel	nikkel	nikkel
ontsluitingstemp. (°C)	550	550	550	550	550	550	550	550
ontsluitingstijd (uur)	4½	4½	4½	4½	4½	4½	4½	4½

Na afkoelen is ± 10 ml gedestilleerd H₂O toegevoegd en de koek goed losgemaakt. Het geheel is afgefiltreerd over een vouwfilter in een 100 ml maatkolf. Hierna is met 50% HNO₃ op fenolftoleïen geneutraliseerd en aangevuld tot 100 ml met gedestilleerd H₂O. Daar er een groene neerslag ontstond (Nikkelhydroxide) is het geheel nog gecentrifugeerd. De heldere bovenstaande oplossing is geanalyseerd.

1.2 Pyrohydrolyse

	0207S ₁	0207S ₂	0207S ₃	0207V ₁	0207V ₂	0207V ₃	blanco
ingewogen monster (mg)	218,2	204,4	210,7	51,5	50,2	52,1	-
ingewogen WO ₃ (mg)	453,0	405,1	420,5	101,0	102,4	104,5	259,0
ontsluitingstemp. (°C)	1025	1025	1025	1025	1025	1025	1025
ontsluitingstijd (min.)	25	25	25	25	25	25	25

Bij de pyrohydrolyse wordt in een kwartsbuis over een mengsel van monster en katalysator (WO_3), ingewogen in een ongeglazuurd porceleinen weegschuitje, bevochtigde lucht geleid bij $\pm 1000^\circ C$. Deze lucht borrelt (na over het monster te zijn geleid) door een oplossing van NaOH. Na de pyrohydrolyse wordt deze oplossing met HNO_3 op fenolftolëen geneutraliseerd, overgebracht in een 100 ml maatkolf en aangevuld met gedestilleerd H_2O .

2. FLUORIDEBEPALING IN DE ONTSLOTEN MONSTERS

Het fluoride wordt in 25 ml monster met de standaard-additiemethode met een ion-specifieke electrode bepaald. Om storingen tegen te gaan wordt een TISAB-buffer toegevoegd ("total ionic strength adjustment buffer").

3. RESULTATEN

monster	mg F^- /10 g (NaOH smelt)	mg F^- /10 g (pyrohydrolyse)
0207S ₁	0,46	0,73
0207S ₂	0,46	0,68
0207S ₃	0,50	0,62
0207V ₁	2,93	5,05
0207V ₂	2,65	4,58
0207V ₃	3,11	3,65

monster	methode	gemiddelde in mgF/10g	stand. afwijking in mg F/10 g	stand. afwijking in % van het gemidd.
0207S	NaOH-smelt	0,47	0,02	4,3
	pyrohydrolyse	0,68	0,06	8,8
0207V	NaOH-smelt	2,90	0,23	7,9
	pyrohydrolyse	4,43	0,71	16,0

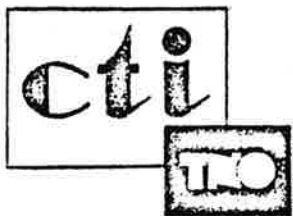
De nauwkeurigheid van de bepaling hangt af van de aanwezigheid van ionen, zoals Al^{3+} , Fe^{3+} , OH^- etc. De concentratie hiervan mag de capaciteit van de buffer niet te boven gaan.

Reproduceerbaarheid en standaardafwijking zijn beide 0,01 mg F⁻/liter in het concentratiegebied van 0,01 - 1 mg/liter. Bij hogere concentraties 1-2%.

4. LITERATUUR

IG-TNO, rapport G 748 (1976) door F.J.W. Kommers }
IG-TNO, rapport G 349 (1968) door Ir. C. Huygen

INSTITUUT VOOR MILIEUHYGIENE EN GEZONDHEIDSTECHNIEK TNO
Afdeling Buitenlucht
F.J.W. Kommers

11. Ontsluiting (zie opmerking 1)

1. Toepasbaarheid

Voor alle kleiprodukten .

2. Beginsel

Door omsmelten met NaOH, de in de klei aanwezige elementen ontsluiten voor verdere analyse.

3. Reagentia

3.1 Zoutzuur 35-gew.% (d 1,19)

3.2 NaOH p.a.

3.3 Chemisch zuiver water (gedestilleerd of gedemineraliseerd water)

4. Apparatuur

4.1 Droogstoof

4.2 Nikkelen schaal (60 ml)

4.3 Porceleinen schaal (250 - 500 ml)

4.4 Maatkolf 500 ml (zie opmerking 2.)

4.5 Gasbrander

4.6 Agaten mortier

5. Ontsluitingsmethode

Weeg ca. 500 mg af op een analytische balans.

Doe het monster in een nikkelen kroes, waarin van te voren 2 à 3 g NaOH gesmolten is. Doe na het toevoegen van de klei zoveel vast NaOH in de kroes dat de totale hoeveelheid NaOH 10 g is.

Ontsluit nu voorzichtig (stuiven) op een kleine vlam, terwijl men de kroes voortdurend met een tang boven de vlam ronddraait. Voer, wanneer de massa gesmolten is, de vlam op tot de kroes roodgloeiend is (\pm 25 min). Neem de kroes van de vlam, en draai net zo lang rond totdat de massa afgekoeld is, en aan de wand blijft vastzitten (\pm 3 min). Zet de kroes op een tegel en laat verder afkoelen.

Spuit vervolgens een weinig chemisch zuiver water in de kroes, en verwarm de smelt boven een klein vlammetje tot deze van de kroes loslaat.

Was uit in een platte porceleinen schaal. Verwijder de laatste restjes uit de kroes door 50 ml warm verdund (0,5 N) HCl. Breng de smelt + oplossing in een maatkolf van 500 ml over voeg 50 ml 12 N zoutzuur toe en vul het geheel aan tot 500 ml met water. Uit deze kolf kunnen nu de monsters voor de verdere bepalingen genomen worden.

6. Opmerkingen

1. Een andere methode is in voorbereiding met behulp van een ontsluitingsbom, analoog aan de nieuwe ontwikkelingen bij het onderzoek van "maanstenen".
2. Voor de bepaling van kalium dient de oplossing na het aanvullen onmiddellijk overgegoten te worden in een polytheenfles en verder dient er polytheen-apparatuur gebruikt te worden in plaats van glas.

VOORLOPIG VOORSCHRIFT DD. JANUARI 1977

Bepaling van fluoride in kleiprodukten:

1. Toepasbaarheid

Deze methode wordt toegepast voor de bepaling van fluoride in kleigrondstof, keramisch halffabrikaat en gebakken produkt.

2. Beginsel

De klei wordt eerst ontsloten door onsmelten met loog. In de gevormde oplossing wordt het kiezelzuur in carbonaatmilieu neergeslagen. In het filtraat wordt het fluoride-ion bepaald met behulp van ionselectieve elektroden.

3. Reagentia en hulpstoffen

3.1 Natriumcarbonaat

3.2 Ammoniumcarbonaat

3.3 Zoutzuur 35 gew.% (d 1,19)

3.4 TISAB-oplossing (1)

Voeg aan 500 ml demi-water 57 ml ijsazijn, 58 g natriumchloride, 4 g CDTA (cyclohexyleendiaminetetra-~~azijn~~zijnzuur) en voeg al roerende 5 M NaOH tot pH 5,0 - 5,5 toe (oplossing wordt nu pas helder). Vul aan tot 1 liter.

3.5 Natriumfluoride

4. Apparatuur

4.1 Fluoride ion selectieve elektrode

4.2 Referentie elektrode

4.3 Ionmeter met recorder om de stabilisatie van het signaal te volgen

5. Analyse monster

Zie voorschrift 11 (ontsluiting).

Het voorschrift volgen tot aan de tweede bladzijde.

Voer ook een blanco bepaling uit.

6. Werkwijze

Los de smelt op in een bekersglas van 500 ml met ca. 150 ml demi-water en zacht verwarmen. Voeg toe 5 g natriumcarbonaat en verwarm gedurende 5 minuten.

Daarna 5 g ammoniumcarbonaat toevoegen en na oplossen de pH op 8 - 9 brengen met 1 N zoutzuur.

Laat een nacht bij ca. 40°C staan en filtreer af over een witbandfilter en was met weinig water uit (3 x 5 ml).

Zuur het filtraat aan op methylood met 1 N zoutzuur en vul aan tot 250 ml.

Pipetteer 25,0 ml monster en 25,0 ml TISAB-oplossing in een bekersglas van 100 ml.

Lees het potentiaalverschil tussen de ionselectieve elektrode en de referentie-elektrode op de ionmeter af. Bepaal onder gelijke hydrodynamische omstandigheden (zie opm. 7.4) het potentiaalverschil van minimaal drie oplossingen met bekend verschillend fluoridegehalte van 0,1 tot 10 ppm. Teken de ijkgrafiek.

Stel door middel van 2 standaardaddities van een fluoride-oplossing aan de monsters vast of de F^- -bepaling niet gestoord wordt (verandering hellingshoek ijklijn). Bij storingen door de matrix behoort het monster gedestilleerd te worden.

7. Opmerkingen

7.1 De F^- -elektrode heeft zeker 15 min. stabilisatietijd nodig (in 2 minuten geen signaalverandering van 1 mV) voor bij $< 5 \cdot 10^{-5}$ molair F^- .

7.2 Het is aan te bevelen eerst oplossingen met lage concentraties te meten en daarna de oplossingen met hoge concentraties, daar de stabilisatietijd van de lage concentraties dan korter is.

7.3 De afleesnauwkeurigheid van de ijklijn bepaalt sterk de nauwkeurigheid (± 3 mV $\sim \pm 15\%$ relatieve spreiding).

7.4 Voor nauwkeurige bepalingen in het gebied van $< 10^{-4}$ molair F^- is het aan te bevelen te zorgen voor gelijke hydrodynamische verhoudingen (gelijke roersnelheid, zelfde roerder, gelijke meetvolumina, elektroden steeds even diep in de oplossing zetten).

7.5 CDTA complexeert volgens de literatuur Al^{3+} beter dan het EDTA. Men moet wel aandacht schenken aan de stoichiometrische hoeveelheden, die men wil complexeren.

7.6 De siliciumafscheiding behoeft niet kwantitatief te zijn. Concentraties van 10 ppm Si geven geen storing.

8. Literatuur

A text book of quantitative inorganic analysis, 3^e edition A.J. Vogel V, 71.
Orion: bulletin A5.

OVERZICHT VAN DE TISAB-OPLOSSINGEN

TG en CTI (samenstelling geadviseerd door Orion)	57 ml ijsazijn 58 g natriumchloride 4 g CDTA (1,2 cyclohexyleendiaminetetra- azijnzuur) in 500 ml water oplossen. Breng de pH op 5,0 - 5,5 met NaOH. Vul aan tot 1 l met water.
IMG	140 g natriumacetaat 60 ml ijsazijn 4 g Na ₂ - EDTA (natriumdiethyleen- ditetra-azijnzuur) 700 ml water De pH is dan ca. 4,7
VM	75 ml ijsazijn 58 g natriumchloride 4 g titriplex IV Breng de pH met NaOH op 5 en vul aan tot 1 l.

plex with nickel(II) is blue, and with cobalt is strongly rose colored. Complexes with trivalent chromium, cobalt, and manganese are intensely violet to ruby-red, and these colors may be used for the colorimetric determination of these metals.

From the following equation:



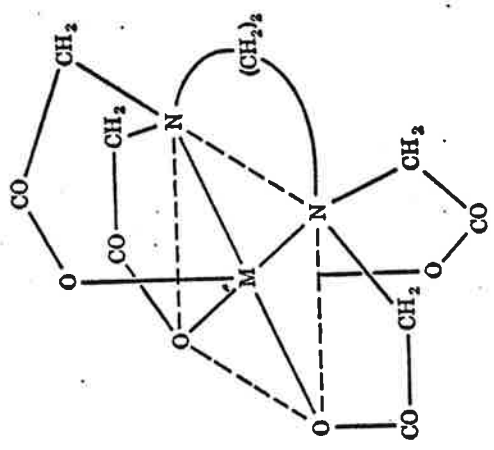
it is obvious that the ionization of the complex is dependent upon the hydrogen-ion concentration of the solution. Thus, the stronger the complex, the lower must be the pH of the solution for total ionization of the complex to occur. The following simple rule is of value in applying complex formation with EDTA to analytical procedures: the complexes with divalent cations are very stable in basic or slightly acidic solution; the complexes of the trivalent metals are very stable in solution of pH 1-2, and the complexes with tetravalent metals are often capable of existing in solutions of pH less than 1. It should be noted, however, that there are exceptions to the above rule.

Macek and Pribil (368, 369) have studied the separation by paper electrophoresis (ionphoresis) of a number of metals in the presence of EDTA. These studies have given valuable information on the stabilities of complexes, and also have served as a guide to their character. The EDTA complexes of copper, iron, bismuth, and thorium, are thus found to be among the most stable, and persist even in 2 per cent nitric acid solution. Basic buffers are suitable for the complex formation of iron, lead, bismuth, uranium, copper, and thorium. Nickel and cobalt are most stable in a neutral solution.

The stability of the complex in general is characterized by its stability or formation constant. The values for these constants are often of great value in explaining the behavior of EDTA complexes when treated with a number of common analytical reagents. The complexes of di- and trivalent metals, for example, are not precipitated with ammonium hydroxide. Nickel, cobalt, and zinc in the presence of EDTA give no precipitate with hydrogen sulfide. Calcium in basic solution is not precipitated with oxalate, nor barium with sulfate under similar conditions. Also the great solvent effect of solutions of EDTA is explained by complex formation. Thus, in ammoniacal solution EDTA readily dissolves freshly precipitated barium sulfate.

The rate of complex formation is also of great significance in analytical chemistry. Most complexes are formed practically instantaneously, as is necessary for titrimetric determinations. A remarkable exception occurs with chromium(III), which at normal temperature and in acidic medium reacts scarcely at all with EDTA. When such a solution, however, is heated to boiling, a very stable violet complex, CrY^{-} , is formed. Iron(III) and aluminum also react slowly with EDTA at room temperature.

The three dimensional structure is represented by the following formula:



A number of papers have appeared in the literature including special studies of the complexes of EDTA with various metals. These include: calcium and the alkaline earths (70, 71, 266, 449, 450, 580, 956); copper (69, 449); neodymium (418); iron (308, 338, 597); nickel (69); uranium (69, 96); sodium (70, 580, 585); lead (836); lithium (70, 580, 585); mercury (70); bismuth (70); thorium (96); yttrium (70); rare earths (66, 84, 419); palladium (374, 767); thallium (836); vanadium (446, 599); and zirconium and hafnium (887).

5. Properties of EDTA Complexes. The complexes of the di- and trivalent elements occur as complex anions, such as MY^{-} or MY^{2-} . These substances may be obtained in the solid state in the form of their sodium or potassium salts, and also in the form of the free acid, such as H_2CoY . The solid magnesium complex, $K_2MgY \cdot 5H_2O$, is used in some analytical procedures, which will be described later. In addition, the copper, manganese, and cobalt complexes are commercially available. These complexes, in general, are readily soluble in water, and their solubility is greater than that of the free acid itself. Astakhov and Kiseleva (12) have prepared a number of EDTA complexes and determined their solubilities. Among the soluble complexes are those with barium, cadmium, calcium, chromium, cobalt, copper, iron, lead, lithium, magnesium, manganese, nickel, the rare earth metals, strontium, thorium, titanium, uranium, zinc and zirconium.

EDTA forms colorless complexes with colorless cations. With colored cations, however, the color of the complex in general is deepened. The com-

OVERZICHT VAN DE SAMENSTELLINGEN VAN DE MEETOPLOSSINGEN

Richtanalyse van een Waalklei	SiO ₂	68 gew. %
	Al ₂ O ₃	13 "
	TiO ₂	0,9 "
	Fe ₂ O ₃	4
	CaO	5
	MgO	1,5 "
	Na ₂ O	0,8 "

deelnemer	concentratie in gew. ppm							concentratie in mmolair	
	monster	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Ti	CDTA	EDTA
CTI	1000	a	(70)	(28)	35	10	(6)	5,5	
TG	1000	320	70	28	35	10	6	5,5	
VM ¹	1250	a	(88)	(35)	43	13	(8)		1,2
IMG	4000	1280	280	112	140	40	24		1,8

a = dit element is als SiO₂ afgescheiden

() = maximale concentratie zonder rekening te houden met mogelijke afscheiding als hydroxide bij de SiO₂-precipitatie

1 = aangenomen is dat na 25 ml monster pipetteren, aanzuren en 5 ml buffer toevoegen het volume aangevuld is tot 50 ml.

DE RESULTATEN VAN HET RINGONDERZOEKin gew.% F⁻Monster 207 V (vormling)

TC	VM	IMG	CTI
0,018	0,028	0,029	0,034
0,021	0,029	0,026	0,032
0,020		0,031	0,032
0,020			
0,024			
gem. 0,021	gem. 0,028	gem. 0,029	gem. 0,032

Monster 207 S (gebakken produkt)

TC	VM	IMG	CTI
0,006	0,015	0,005	0,017
0,006	0,014	0,005	0,012
0,010		0,005	0,014
0,011			0,010
0,011			
gem. 0,009	gem. 0,014	gem. 0,005	gem. 0,013

Synthetische standaard 0,55 gew.% F⁻

TC	VM	IMG	CTI
0,31	0,37	0,46	0,52
0,26	0,37	0,47	0,50
0,31			0,53
0,28			0,50
0,28			
gem. 0,29	gem. 0,37	gem. 0,46	gem. 0,51

DE RESULTATEN VAN DE PYROHYDROLYSEMETHODE VAN HET IMGin gew.% F⁻

Monster 207 V	0,050
	0,046
	0,036
	<u>gem. 0,044</u>

Monster 207 S	0,007
	0,007
	0,006
	<u>gem. 0,007</u>

OVERZICHT VAN DE F⁻-RESULTATEN VAN DE KLEIMONSTERS

Monsteromschrijving	TG	CTI
207 K (klei)	0,015	0,037
	0,016	0,034
	0,022	
	0,020	
	0,018	
	gem. 0,018	gem. 0,036

TABEL 5OVERZICHT VAN DE POTENTIËLE F⁻-EMISSIONS IN GEW.% VAN HET GEBAKKEN PRODUKT

Deelnemer	Gehalte vormling ^x	Gehalte steen	Vershil (potentiële emissie)
TC	0,023	0,009	0,014
VM	0,031	0,014	0,017
IMG	0,032	0,005	0,027
(pyrohydrolyse)	0,049	0,007	0,042
CTI	0,035	0,013	0,022

^x gecorrigeerd op gloeiverlies van 10,4 gew.%.