

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Anionen (Gruppe D)

Bestimmung von Fluorid (D 4)

DIN
38 405
 Teil 4

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge; anions (group D); determination of fluoride (D 4)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduelles et des boues; anions (groupe D) dosage du fluorure (D 4)

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Erläuterungen).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

1 Allgemeine Angaben

Fluorid-Ionen kommen in fast allen Grund- und Oberflächenwässern vor. Ihre Konzentration hängt hauptsächlich von den hydrogeologischen Verhältnissen ab und liegt meist unter 1 mg/l.

Bestimmte industrielle Abwässer enthalten Fluorid-Ionen auch in höheren Konzentrationen.

Der Fluorid-Meßwert ist auch abhängig von der Art und der Konzentration gleichzeitig im Wasser vorliegender Kationen wie Ca^{2+} , Al^{3+} oder Fe^{3+} , die mit Fluorid-Ionen Verbindungen von verschieden hoher Löslichkeit oder unterschiedlicher Dissoziation bilden.

Ferner gibt es stabile Bor-Fluor-Komplexe.

Zur Fluorid-Bestimmung stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung; die Auswahl richtet sich nach der Fragestellung.

1.1 Die direkte Messung mittels Fluorid-Ionenselektiver Elektrode (siehe Abschnitt 2) eignet sich zur Bestimmung von Fluorid in Trink- und Oberflächenwasser.

1.2 Eine Bestimmung des anorganisch gebundenen Gesamtfluorids mittels Aufschluß, Destillation und potentiometrischer Messung ist in Abschnitt 3 beschrieben.

Fortsetzung Seite 2 bis 16

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

AVA Documents
 Document Sharing Hub

2 Direkte Bestimmung von Fluorid mittels Fluorid-Ionenselektiver Elektrode

2.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren ist direkt anwendbar auf Trink- und Oberflächenwasser mit einer Konzentration an gelöstem Fluorid von etwa 0,2 bis 2000 mg/l. Nach Konzentrationsanhebung (siehe Abschnitt 2.7.3) sind auch niedrigere Konzentrationen bis ungefähr 0,02 mg/l erfaßbar. Der gleiche Anwendungsbereich gilt auch für verschiedene Abwässer. Hier muß jedoch durch Parallelversuche nach Verfahren DIN 38 405 – D 4-2 sichergestellt werden, daß eine Direktmessung für diese Art der Abwässer angewendet werden darf.

Sind unspezifische Matrixeinflüsse zu erwarten oder soll der Gesamtgehalt eines Wassers an Fluorid unter Einschluß auch schwerlöslicher Verbindungen bestimmt werden, so ist vor der Messung ein Aufschluß mit nachfolgender Destillation nach den Abschnitten 3.7.1 und 3.7.2 notwendig.

Anmerkung: Bei manchen Wasserproben kann zur Gesamtfluoridbestimmung der Aufschluß nach Abschnitt 3.7.1 entfallen und nur die Destillation nach Abschnitt 3.7.2 angewendet werden. Hier muß durch Parallelversuche mit dem vollständigen Verfahren nach Abschnitt 3 sichergestellt sein, daß dieses Vorgehen zulässig ist.

2.2 Grundlage des Verfahrens

Bei Kontakt einer Fluorid-Ionenselektiven Elektrode mit einer wäßrigen Lösung, die Fluorid-Ionen enthält, stellt sich zwischen Meß- und Bezugselektrode eine Kettenspannung ein, deren Höhe dem Logarithmus des Zahlenwertes der Fluorid-Ionenaktivität proportional ist.

Temperatur und Ionenstärke beeinflussen darüber hinaus die Kettenspannung. Daher müssen sie bei der Kalibrierung und der Messung übereinstimmen und konstant gehalten werden. Weiterhin ist die Fluorid-Ionenaktivität vom pH-Wert abhängig.

Als günstigster Bereich für eine Messung haben sich pH-Werte von 5 bis 7 erwiesen. Zur Fixierung des pH-Wertes und des Aktivitätskoeffizienten dienen spezielle Pufferlösungen. Mit dieser Voraussetzung wird im folgenden nicht mehr von Aktivitäten, sondern von Fluorid-Ionenkonzentrationen gesprochen [1, 2, 3, 4].

Fluorid-Ionenselektive Elektroden zeigen zwischen 0,2 und 2000 mg/l eine lineare Beziehung zwischen der Kettenspannung und dem Logarithmus des Zahlenwertes der Fluorid-Ionenkonzentration.

2.3 Störungen

Einige Kationen, z. B. Al^{3+} und Fe^{3+} , können sehr stabile Fluorid-Komplexe bilden, von denen einige schwer löslich sind. Undissoziierte lösliche Fluorid-Komplexe werden durch Zusatz der Pufferlösung (nach Abschnitt 2.6.3) weitgehend dekomplexiert [2], [3], [5], [7], [8].

Zum Einfluß von Aluminium-, Calcium- und Magnesium-Ionen siehe Abschnitt 2.12.

Das Anion BF_4^- wird durch Zusatz der Pufferlösung nicht dekomplexiert; der entsprechende Fluorid-Gehalt wird bei der Messung daher nicht erfaßt. In einigen Fällen können auch organische Inhaltsstoffe zu Störungen der potentiometrischen Messung führen; solche Störungen werden durch Anwendung des Verfahrens nach Abschnitt 3 ausgeschlossen.

2.4 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur direkten Bestimmung von Fluorid-Ionen (D 4) mittels Fluorid-Ionenselektiver Elektrode (1):

Verfahren DIN 38 405 – D 4-1

2.5 Geräte

- Fluorid-Ionenselektive Elektrode mit Bezugselektrode, z.B. Kalomel-, Silber/Silberchlorid- oder Thalamid^R-Elektrode oder entsprechende Einstabmeßkette¹⁾
- Spannungsmesser mit einer Auflösung von 0,1 mV, geeignet zum Einsatz bei Ionenselektiven Elektroden, z.B. Eingangswiderstand $\geq 10^{12} \Omega$. (Zur einfachen Kontrolle der Potentialkonstanz empfiehlt es sich, das Gerät mit einem Schreiber zu betreiben.)
- Vorrichtung zur Membranfiltration, mit Membranfilter, Porenweite 0,45 μm
- Thermostat, Temperaturkonstanz $\pm 0,5^\circ\text{C}$, z.B. nach DIN 12 879 Teil 1
- Magnetrührer mit kunststoffummanteltem Rührstäbchen
- Glaselektrodenmeßkette zur pH-Wert-Messung¹⁾
- Meßgefäße mit Durchflußmantel für Thermostatflüssigkeit für ein Volumen von 100 ml
- Becherglas, Nennvolumen 1000 ml, z.B. Becher DIN 12 331 – HF 1000
- Uhrgläser, passend zu den Meßgefäßen
- Standflaschen, Nennvolumen 1 l, aus geeigneten Kunststoffen, z.B. Polyolefinen
- Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, z.B. Meßkolben DIN 12 664 – MSA 1000
- Vollpipetten, Nennvolumen 5, 10, 20, 25, 100 ml, z.B. Pipetten DIN 12 691 – VPAS 5
- Kolbenhubpipette, Nennvolumen 500 μl

2.6 Chemikalien

Als Chemikalien werden nur solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser wird destilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet.

2.6.1 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$

2.6.2 Natriumhydroxid-Lösung, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$

¹⁾ Siehe auch Normen über pH-Messung (DIN 19 260, DIN 19 261, DIN 19 262, DIN 19 263, DIN 19 264, DIN 19 265, DIN 19 266, DIN 19 267)

2.6.3 Pufferlösung

Die zur Messung mittels Fluorid-Ionenselektiver Elektrode verwendeten speziellen Pufferlösungen sind verschieden zusammengesetzt und auch unter dem Begriff „TISAB“ (total ionic strength adjustment buffer) bekannt. Die hier verwendete Pufferlösung hat einen pH-Wert von 5,8 und wird wie folgt hergestellt:

- 300 g Natriumcitrat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, in einem Becherglas, Nennvolumen 1000 ml, mit etwa 700 ml Wasser versetzen und unter Rühren (Magnetrührer) lösen.
- Nacheinander darin 22 g 1,2-Cyclohexylendinitrilotetraessigsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, und 60 g Natriumchlorid, NaCl , lösen.
- Die Lösung in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, überführen, mit Wasser bis zur Marke auffüllen und in einer Kunststoff-Flasche aufbewahren.

Die Lösung ist unbrauchbar, wenn sich darin flockige Niederschläge bilden.

2.6.4 Fluorid-Stammlösung, $\beta(\text{F}^-) = 1,0 \text{ g/l}$

- 2,210 g Natriumfluorid, NaF , 2 Stunden bei 120°C getrocknet, in einem Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, in Wasser lösen.
- Die Lösung mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

In einer Kunststoff-Flasche aufbewahrt, ist die Lösung mehrere Monate haltbar.

2.6.5 Fluorid-Standardlösung I, $\beta(\text{F}^-) = 10 \text{ mg/l}$

- 10 ml der Fluorid-Stammlösung (nach Abschnitt 2.6.4) in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

2.6.6 Fluorid-Standardlösung II, $\beta(\text{F}^-) = 5 \text{ mg/l}$

- 5 ml der Fluorid-Stammlösung (nach Abschnitt 2.6.4) in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

2.6.7 Fluorid-Standardlösung III, $\beta(\text{F}^-) = 1 \text{ mg/l}$

- 100 ml der Fluorid-Standardlösung I (nach Abschnitt 2.6.5) in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

2.6.8 Fluorid-Standardlösung IV, $\beta(\text{F}^-) = 0,5 \text{ mg/l}$

- 100 ml der Fluorid-Standardlösung II (nach Abschnitt 2.6.6) in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

2.6.9 Fluorid-Standardlösung V, $\beta(\text{F}^-) = 0,2 \text{ mg/l}$

- 20 ml der Fluorid-Standardlösung I (nach Abschnitt 2.6.5) in einen Meßkolben, Nennvolumen 1000 ml, pipettieren und mit Wasser bis zur Marke auffüllen.

Alle Standardlösungen werden in Kunststoff-Flaschen aufbewahrt; sie sind einen Monat haltbar.

2.7 Durchführung

Die Wasserproben müssen so bald wie möglich, spätestens jedoch 3 Tage nach der Probenahme, analysiert werden.

2.7.1 Vorbereitung der Messung

Da sich der Elektrodennullpunkt und die -steilheit einer Fluorid-Ionenselektiven Elektrode im allgemeinen im Verlauf der Zeit ändern können, wird die Bezugskurve an jedem Meßtag überprüft.

Um die Gleichgewichtseinstellung zu beschleunigen, wird die Elektrode vor der Messung konditioniert:

- Die Elektrode 1 Stunde vor Meßbeginn in ein Meßgefäß (siehe Abschnitt 2.5) eintauchen, das die Bezugslösung 5 (siehe Abschnitt 2.8) enthält.
- Nach Abspülen mit der als erste zu messenden Lösung ist die Elektrode einsatzbereit.

2.7.2 Messung

- Die Wasserprobe durch ein Membranfilter filtrieren.

Anmerkung: Eine Messung ohne Filtration ist ebenfalls möglich; dies muß jedoch beim Ergebnis vermerkt werden.

- In ein Meßgefäß 25 ml Pufferlösung (nach Abschnitt 2.6.3) und anschließend 25 ml Wasserprobe pipettieren.
- Der pH-Wert muß $5,8 \pm 0,2$ betragen; gegebenenfalls die Mischung mit möglichst wenig Salzsäure (nach Abschnitt 2.6.1) oder Natriumhydroxid-Lösung (nach Abschnitt 2.6.2) einstellen; es darf sich kein Niederschlag bilden.

Die hierbei vorgenommene Verdünnung der Probe muß bei der Berechnung der Fluorid-Ionenkonzentration berücksichtigt werden.

Wenn bei Reihenuntersuchungen die Fluorid-Konzentrationen in den Proben ungefähr bekannt sind, sollten die Messungen bei der niedrigsten Konzentration beginnen und bei der höchsten enden. Wenn nach der Messung hoher Konzentrationen wieder eine sehr niedrige gemessen werden soll, muß eine Konditionierung der Elektrode zwischengeschaltet werden.

- Nach Erreichen der Temperaturkonstanz (z. B. $(25 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$) ein Rührstäbchen in das Meßgefäß geben, das Meßgefäß auf den Magnetrührer stellen.
- Die Elektroden in die Lösung eintauchen und fixieren.
- Den Rührer auf eine Drehzahl von etwa 180 bis 200 min^{-1} einstellen.
- Wenn sich die Kettenspannung der Meßkette in 5 Minuten um nicht mehr als 0,5 mV ändert, den Rührmotor ausschalten und den erreichten Wert frühestens nach 15 Sekunden ablesen.
- Vor der nächsten Messung Rührstäbchen und Elektrode mit der dann zu messenden Lösung abspülen.

2.7.3 Messung nach Konzentrationsanhebung

Enthält eine Wasserprobe weniger als 0,2 mg/l F^- , so wird ihre Konzentration so angehoben, daß die Elektrode im linearen Arbeitsbereich eingesetzt wird.