

perfectION™ Guidebook

perfectION™

Electrode combinée Fluorure

Mesure des ions réussie



METTLER TOLEDO

Table des matières

1. Introduction	1
2. Equipement requis	2
3. Configuration de l'électrode et du mesurage	4
Préparation de l'électrode	4
Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)	6
Exigences d'échantillons	7
Conseils de mesurage	8
Entreposage et maintenance de l'électrode	10
Dilutions en série	13
4. Techniques analytiques	14
Technique de calibrage direct	16
Technique de calibrage bas niveau	20
Technique de l'addition connue	22
Technique de titrage du fluorure	28
Fluorure dans les solutions acides	30
Fluorure dans les solutions alcalines	32
5. Caractéristiques de l'électrode	34
Réponse de l'électrode	34
Reproductibilité	35
Limites de détection	35
Effets de la température	36
Interférences	37
Effets du pH	38
Complexation	39
Principe de fonctionnement	39
6. Dépannage	42
Liste de contrôle de dépannage	44
7. Références de commande	45
8. Spécifications de l'électrode	47

Introduction

Equipement requis

Configuration de l'électrode et du mesurage

Techniques analytiques

Caractéristiques de l'électrode

Dépannage

Références de commande

Spécifications de l'électrode

1. Introduction

Ce guide d'utilisation contient des informations sur la préparation, le fonctionnement et la maintenance des électrodes sélectives des ions fluorure (ISE). Il contient également les procédures analytiques générales, les caractéristiques des électrodes ainsi que le principe de fonctionnement des électrodes. Les électrodes fluorure mesurent les ions cyanure libres des solutions aqueuses de manière rapide, simple, précise et économique.

Electrode combinée Fluorure perfectION™

L'électrode de référence est incorporée à l'électrode de détection, ce qui diminue la quantité de solution requise et réduit les déchets. La jonction de référence intégrée Click & Clear™ empêche le colmatage du diaphragme et fournit des résultats rapides et stables.

L'électrode ISE combinée Fluorure perfectION™ dispose d'un connecteur BNC (n° commande 51344715) et d'un connecteur Lemo (n° commande 51344815) pour les titrateurs METTLER TOLEDO.

2. Équipement requis

1. Appareil de mesure ISE METTLER TOLEDO comme l'appareil de paillasse SevenMulti™ ou l'appareil portable SevenGo pro™ ou encore un titreux METTLER TOLEDO tels les titreurs Excellence Tx (T50, T70, T90) ou G20 compacts

Les électrodes combinées ISE de METTLER TOLEDO peuvent être utilisées sur n'importe quel appareil de mesure ISE doté d'une connexion BNC.

2. Electrode combinée sélective d'ions Fluorure perfectION™
3. Agitateur
4. Ballons volumétriques, cylindres gradués, béchers et pipettes. L'utilisation de matériel de laboratoire en plastique est vivement recommandé pour l'analyse du fluorure.
5. Eau distillée ou désionisée
6. Solution de remplissage de référence électrolytique A (n° commande 51344750)
7. Solution étalon fluorure 1000 mg/L (n° commande 51344775)
8. Le tampon d'ajusteur de force ionique (TISAB), qui procure une force ionique du fond constante, décomplexe les ions fluorure et ajuste le pH de la solution.

n° commande	Description
51344765	TISAB II avec CDTA, flacon 3,8 l
51344766	TISAB III avec CDTA (concentré), flacon 475 mL

Remarque: Les tampons TISAB III et TISAB II ont la même formule chimique. Le tampon TISAB III est une forme plus concentrée du tampon TISAB II, pour permettre un rapport réactif-échantillon/étalon différent.

Tampon TISAB bas niveau

Le tampon TISAB bas niveau ne contient pas d'agent complexant et est un ajusteur de force ionique plus faible avec moins de composants que les tampons TISAB II et TISAB III. Il améliore les performances de l'électrode pour les mesurages bas niveau de échantillons qui ne contiennent pas d'éléments perturbateurs. Utilisez le tampon TISAB bas niveau pour mesurer des échantillons contenant moins de 0,4 mg/L (2×10^{-5} mol/L) de fluorure et privés d'agents complexants du fluorure comme le fer ou l'aluminium.

Pour préparer un tampon TISAB bas niveau: mettez 500 mL d'eau distillée dans un bécher d'1 L. Ajoutez 57 mL d'acide acétique glacial et 58 g de chlorure de sodium de qualité réactif dans le bécher. Placez le bécher dans un bain d'eau pour le refroidir. Immergez une électrode pH calibrée dans la solution et ajoutez lentement 5 mol/L de NaOH pour atteindre un pH compris entre 5,0 et 5,5. Laissez refroidir la solution à la température ambiante. Versez la solution dans un ballon volumétrique d'1 L et diluez jusqu'au repère du ballon à l'eau distillée. Tous les réactifs doivent être le plus pur possible pour conserver un bas niveau de fluorure dans le tampon.

TISAB IV

Le tampon TISAB IV peut complexer plus de 100 mg/L de fer ou d'aluminium en présence d'1 mg/L de fluorure. La présence de 200 mg/L de fer ou d'aluminium élève à 5% la marge d'erreur de mesurage d'1 mg/L de fluorure.

Pour préparer le tampon TISAB IV: mettez 500 mL d'eau distillée dans un ballon volumétrique d'1 L. Ajoutez 84 mL de HCl concentré (36 à 38%), 242 g de tris (hydroxyméthyl) aminométhane et 230 g de tartrate de sodium ($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans le ballon. Agitez pour dissoudre les solides et laissez refroidir la solution à la température ambiante. Diluez à l'eau distillée jusqu'au repère du ballon.

Suivez les indications d'utilisation du tampon TISAB II; combinez des volumes égaux de TISAB IV et d'échantillon ou d'étalon avant d'effectuer les mesurages.

3. Configuration de l'électrode et du mesurage

Préparation de l'électrode

Retirez le capuchon de protection d'expédition de la membrane de détection et conservez le capuchon pour l'entreposage. Remplissez l'électrode de solution électrolytique A de référence.

1. Installez le bouchon du goulot à bascule sur le flacon de solution de remplissage et relevez le goulot à bascule en position verticale.
2. Insérez le goulot dans l'orifice de remplissage du corps extérieur de l'électrode et ajoutez une petite quantité de solution de remplissage dans la chambre de référence. Inversez l'électrode pour mouillez le joint torique et retournez l'électrode.
3. Tenez l'électrode d'une main et appuyez avec le pouce sur le capuchon pour laisser s'échapper de l'électrode quelques gouttes de solution de remplissage.
4. Relâchez le capuchon de l'électrode. Si le manchon ne revient pas à sa position d'origine, vérifiez que le joint torique est mouillé et répétez les étapes 2 à 4 jusqu'à ce que le manchon retourne à la position originale.
5. Ajoutez de la solution de remplissage dans l'électrode jusqu'à l'orifice de remplissage.

Remarque: Ajoutez de la solution de remplissage quotidiennement avant d'utiliser l'électrode. Le niveau de solution de remplissage doit se trouver au moins à 2,5 cm au-dessus du niveau de l'échantillon dans le béccher pour garantir un propre débit. L'orifice de remplissage doit toujours être ouvert pendant les mesurages.

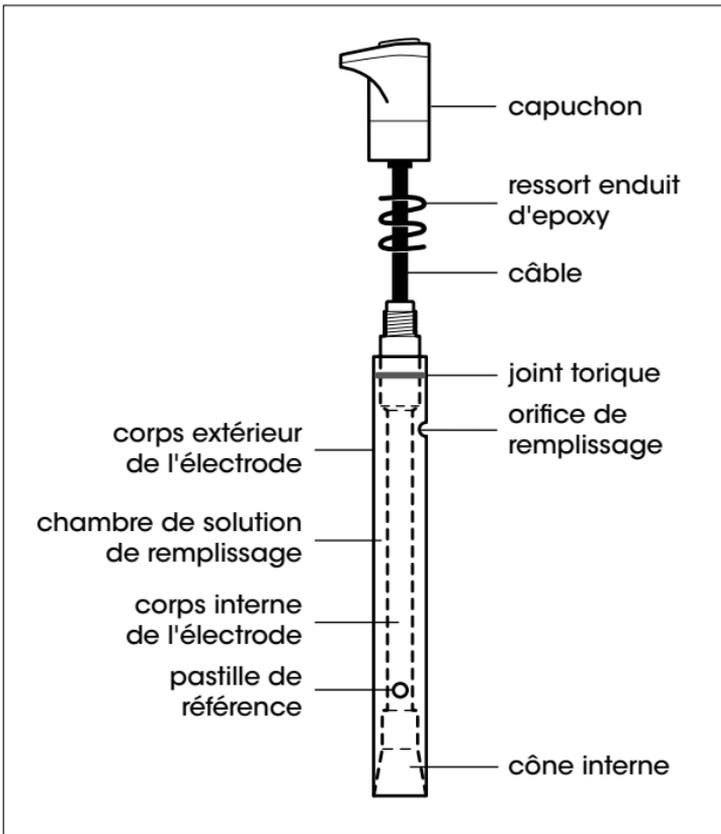


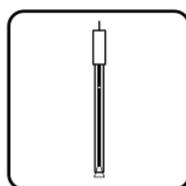
Figure 1 – Electrode combinée Fluorure perfectION™

Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)

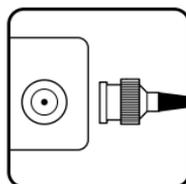
Ces instructions générales peuvent être utilisées sur la plupart des appareils de mesure pour contrôler le fonctionnement des électrodes.

Ce procédé mesure la pente de l'électrode. La pente est définie comme le changement en millivolts observé à chaque changement décuple de la concentration. La valeur de pente constitue le meilleur moyen pour contrôler le fonctionnement de l'électrode.

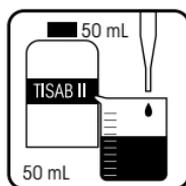
-
1. Si l'électrode a été entreposée sèche, préparez l'électrode comme décrit dans la section **Préparation de l'électrode**.



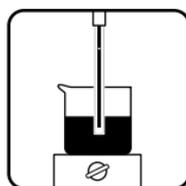
-
2. Connectez l'électrode à un appareil de mesure en mode mV. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.



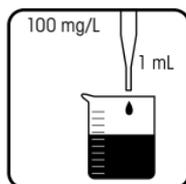
-
3. Ajoutez 50 mL d'eau distillée et 50 mL de tampon TISAB II dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
Si vous utilisez le tampon TISAB III, mettez 90 mL d'eau distillée et 10 mL de TISAB III dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.



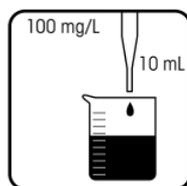
-
4. Rincez l'électrode à l'eau distillée et placez-la dans la solution préparée à l'étape 3.



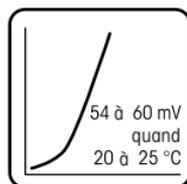
-
5. Sélectionnez un étalon de fluorure de sodium de 0,1 mol/L ou de 100 mg/L. Pipettez 1 mL d'étalon dans le bécher et agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



-
6. Pipettez 10 mL du même étalon dans le même bécher et agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez le potentiel d'électrode en mV.



-
7. Il doit y avoir une différence de 54 à 60 mV entre les deux résultats en mV lorsque la température de la solution est comprise entre 20 et 25 °C. Si le potentiel en mV n'est pas compris dans cette plage, reportez-vous à la section **Dépannage**.



Exigences d'échantillons

Le corps en époxy de l'électrode fluorure résiste aux dommages causés par les solutions inorganiques. L'électrode peut être utilisée de manière intermittente dans des solutions contenant du méthanol, du benzène ou de l'acétone.

Les échantillons et les étalons doivent être à la même température. La température de la solution doit être inférieure à 100 °C.

Dans toutes les procédures analytiques, le tampon TISAB doit être ajouté à tous les échantillons et les étalons avant les mesurages.

Conseils de mesurage

La concentration de fluorure peut être mesurée en moles par litre (mol/L), milligrammes par litre (mg/L) ou en toute autre unité de concentration appropriée.

Table 1 – Facteurs de conversion des unités de concentration en fluorure

mol/L	mg/L de fluorure (F)
1,0	19 000
10 ⁻¹	1900
10 ⁻²	190
10 ⁻³	19
10 ⁻⁴	1,9

- Une fois que vous avez sélectionné TISAB II ou TISAB III, vous devez l'ajouter à tous les échantillons et tous les étalons de façon à ce que le rapport du TISAB à la solution reste le même. Ajoutez 50 mL de tampon TISAB II à chaque 50 mL d'étalon ou d'échantillon. Ajoutez 10 mL de tampon TISAB III à chaque 90 mL d'étalon ou d'échantillon.
- Agitez tous les étalons et les échantillons uniformément.
- Utilisez toujours des solutions étalon fraîches pour le calibrage.
- Rincez systématiquement l'électrode à l'eau désionisée entre les mesurages et agitez l'électrode pour éliminer l'eau et empêcher le report d'échantillon. N'essuyez pas et ne frottez pas la membrane de détection de l'électrode.
- Laissez tous les étalons et échantillons atteindre la même température en vue de mesurages précis.
- Placez un isolant comme de la mousse de polystyrène ou du carton entre l'agitateur magnétique et le béccher pour éviter des erreurs de mesurage dues au transfert de chaleur de l'échantillon.
- Vérifiez le calibrage de l'électrode toutes les deux heures en plaçant dans une aliquote fraîche de l'étalon le moins concentré utilisé pour le calibrage. Si la valeur a changé de plus de 2%, recalibrez l'électrode.

- Après immersion de l'électrode dans une solution, contrôlez la membrane de détection de l'électrode et en cas de bulles d'air, supprimez-les en immergeant à nouveau l'électrode dans la solution.
- Pour des échantillons à force ionique élevée, préparez des étalons dont la composition du fond est similaire à l'échantillon.
- Réglez le pH des solutions extrêmement acides ou extrêmement basiques sur pH 5–6 avant d'ajouter le tampon TISAB.
- Le couvercle de l'orifice de remplissage doit être ouvert pendant les mesurages pour assurer un écoulement uniforme de la solution de remplissage de référence.
- Si l'électrode fluorure est utilisée dans des échantillons sales ou visqueux ou si le temps de réponse de l'électrode s'allonge, videz l'électrode complètement, maintenez la jonction ouverte et rincez la jonction à l'eau désionisée. Éliminez l'eau contenue dans l'électrode et remplissez-la de solution de remplissage fraîche. Appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode et remplacez la quantité de solution perdue.
- Démarrez le calibrage ou le mesurage par l'étalon ou l'échantillon le moins concentré.

Entreposage et maintenance de l'électrode

Entreposage de l'électrode

Entre les mesurages et pour une période temporaire pouvant aller jusqu'à une semaine, entreposez l'électrode dans une solution de chlorure de potassium de 4 mol/L avec du fluorure. La concentration en fluorure de la solution d'entreposage doit être proche de l'étalon de fluorure de calibration le moins concentré. N'ajoutez pas de tampon TISAB à la solution d'entreposage. Ne laissez pas s'évaporer la solution de remplissage contenue dans l'électrode pour éviter la cristallisation.

Pour un entreposage supérieur à une semaine, vidangez l'électrode, rincez la chambre à l'eau distillée et entreposez l'électrode sèche avec le capuchon recouvrant la membrane de détection.

Polissage de la membrane de détection

La membrane de détection des électrodes à corps solide peut finir par s'user, ce qui est cause de dérive, de reproductibilité médiocre et de perte de réponse des échantillons de bas niveau. L'électrode peut être restaurée en polissant la membrane de détection avec une bande à polir. La bande à polir peut aussi être utilisée si la membrane de détection est dépolie ou empoisonnée chimiquement.

1. Coupez une longueur approximative de 2,5 cm de bande à polir.
2. Tenez l'électrode avec la membrane de détection tournée vers le haut.
3. Déposez quelques gouttes d'eau distillée sur la membrane de détection.
4. Exercez une légère pression des doigts sur la bande à polir (face dépolie tournée vers le bas) pour placer la bande à polir au-dessus de la membrane de détection.
5. Tournez l'électrode pendant environ 30 secondes.
6. Rincez l'électrode à l'eau distillée, puis trempez-la dans un étalon de fluorure d'1 mg/L ou de 10^{-4} mol/L pendant dix minutes.

Rinçage de l'électrode

Si la zone située entre le manchon d'électrode et le cône interne est colmatée par l'échantillon ou le précipité, rincez la zone avec de la solution de remplissage ou à l'eau distillée.

1. Tenez le corps d'électrode d'une main et appuyez avec le pouce sur le capuchon pour vider l'électrode. Appuyez sur le capuchon jusqu'à évacuation complète de la solution de remplissage.
2. Remplissez l'électrode d'eau distillée, puis appuyez sur le capuchon jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'eau dans la chambre.
3. Remplissez l'électrode de solution de remplissage fraîche jusqu'à l'orifice de remplissage. Appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode et remplacez la quantité de solution perdue.

Démontage et remontage de l'électrode

Remarque: Le désassemblage n'est à effectuer qu'en cas de nettoyage complet nécessaire.

1. Inclinez l'électrode de façon à ce que la solution de remplissage mouille le joint torique sur le corps d'électrode. Tenez le corps d'électrode d'une main et appuyez avec le pouce sur le capuchon pour vider l'électrode.
2. Dévissez le capuchon dans le sens inverse des aiguilles d'une montre et remontez le capuchon et le ressort le long du câble.
3. Tenez le manchon extérieur d'une main et appuyez fermement sur la partie filetée avec le pouce et l'index pour séparer le corps intérieur du manchon.
4. Saisissez le cône interne avec un chiffon propre non pelucheux et retirez le corps du manchon par de légères torsions. Ne touchez pas la pastille au-dessus du cône car elle serait endommagée. Rincez l'extérieur du corps d'électrode et le manchon entier à l'eau distillée. Laissez sécher à l'air.
5. Mouillez le joint torique du corps d'électrode avec une goutte de solution de remplissage. Insérez l'extrémité filetée du corps d'électrode dans l'extrémité du manchon.
6. Introduisez le corps dans le manchon par de légères torsions jusqu'à ce que la membrane de détection du cône interne affleure l'extrémité conique du manchon.
7. Placez le ressort sur le corps d'électrode et vissez le capuchon. Remplissez l'électrode de solution de remplissage.

Dilutions en série

La dilution en série constitue la meilleure méthode de préparation des étalons. Une dilution en série signifie qu'un étalon initial est dilué à l'aide de verrerie volumétrique pour préparer une deuxième solution étalon. Le deuxième étalon est dilué de façon similaire pour préparer un troisième étalon et ainsi de suite jusqu'à préparation complète de la plage d'étalons souhaités.

1. **Préparation d'un étalon de fluorure de 100 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 1000 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.
2. **Préparation d'un étalon de 10 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 100 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.
3. **Préparation d'un étalon de 1 mg/L** – Pipettez 10 mL de l'étalon de 10 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.

Pour préparer des étalons à une concentration différente, utilisez la formule suivante:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

C_1 = concentration de l'étalon d'origine

V_1 = volume de l'étalon d'origine

C_2 = concentration de l'étalon d'origine après dilution

V_2 = volume de l'étalon après dilution

Par exemple, pour préparer 100 mL d'un étalon de fluorure d'1 mg/L à partir d'un étalon de fluorure de 100 mg/L:

C_1 = 100 mg/L de fluorure

V_1 = inconnu

C_2 = 1 mg/L de fluorure

V_2 = 100 mL

$100 \text{ mg/L} * V_1 = 1 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}$

$V_1 = (1 \text{ mg/L} * 100 \text{ mL}) / 100 \text{ mg/L} = 1 \text{ mL}$

Pour préparer l'étalon de fluorure d'1 mg/L, pipettez 1 mL de l'étalon de fluorure de 100 mg/L dans un ballon volumétrique de 100 mL. Diluez jusqu'au repère à l'eau désionisée et mélangez bien.

4. Techniques analytiques

Diverses techniques analytiques sont à la disposition de l'analyste. Ces techniques sont décrites ci-après.

Le **calibrage direct** est une procédure simple qui permet de mesurer un grand nombre d'échantillons. Un seul relevé de mesurage est nécessaire pour chaque échantillon. Le calibrage est réalisé au moyen d'une série d'étalons. La concentration des échantillons est déterminée par la comparaison aux étalons. Le tampon TISAB est ajouté à toutes les solutions pour s'assurer que tous les échantillons et les étalons ont bien une force ionique similaire.

Les **techniques par incréments** constituent une méthode utile de mesurage des échantillons car aucun calibrage n'est requis. Les différentes techniques par incréments sont décrites ci-dessous. Elles peuvent être utilisées pour mesurer la concentration totale d'un ion spécifique en présence d'un grand excédent (50 à 100 fois) d'agents complexants. Comme pour le calibrage direct, n'importe quelle unité de concentration appropriée peut être utilisée.

- L'**addition connue** est utile pour mesurer les échantillons dilués, contrôler les résultats de calibrage direct (en l'absence d'agent complexant) ou mesurer la concentration totale d'un ion en présence d'agent complexant en excès. L'électrode est immergée dans la solution d'échantillon et une aliquote de solution étalon contenant l'espèce mesurée est ajoutée à l'échantillon. La concentration de l'échantillon d'origine est déterminée par le changement de potentiel avant et après l'addition.
- La **soustraction connue** est utile pour réaliser une version rapide d'un titrage ou pour mesurer une espèce pour laquelle il n'existe pas d'étalons stables. Il est nécessaire de connaître la relation stœchiométrique entre l'étalon et l'échantillon. La technique de soustraction connue utilise une électrode qui détecte l'espèce de l'échantillon. Des étalons stables d'une espèce réagissant complètement à l'échantillon dans une réaction de stœchiométrie connue, sont nécessaires.

- L'**addition d'analyte** est souvent utilisée pour mesurer des échantillons solides solubles, des échantillons visqueux, de petits échantillons ou très concentrés; pour atténuer les effets des matrices d'échantillons complexes ou pour atténuer les effets de températures variables des échantillons. Cette méthode ne convient pas aux échantillons dilués ou de faible concentration. La concentration totale est mesurée même en présence d'agents complexants. L'électrode est immergée dans la solution d'étalon contenant l'ion à mesurer et une aliquote de l'échantillon est ajoutée à l'étalon. La concentration de l'échantillon d'origine est déterminée par le changement de potentiel avant et après l'addition.
- La technique de **soustraction d'analyte** est utilisée pour mesurer les ions pour lesquels il n'existe pas d'électrode ionique sélective. L'électrode est immergée dans une solution de réactif qui contient une espèce que l'électrode détecte et qui réagit à l'échantillon. Cette technique est utile lorsque les échantillons sont de petite taille ou en cas d'échantillons pour lesquels il est difficile de préparer un étalon stable ou encore en cas d'échantillons visqueux ou très concentrés. La méthode ne convient pas aux échantillons très dilués. Il est également nécessaire de connaître la relation stœchiométrique entre l'étalon et l'échantillon.

Les **titrages** sont des techniques analytiques quantitatives servant à mesurer la concentration d'une espèce par l'addition incrémentale d'un réactif (solution titrée) qui réagit à l'espèce de l'échantillon. Les électrodes de détection peuvent être utilisées pour déterminer le point d'équivalence de titrage. Les électrodes ioniques sélectives sont utiles pour la détection de points d'équivalence car elles ne sont pas affectées par la couleur des échantillons ni par leur turbidité. Les titrages sont environ 10 fois plus précis que les calibrages directs.

Technique de calibrage direct

Courbe type du calibrage direct

La procédure de calibrage direct établit une courbe de calibrage inscrite dans la mémoire de l'appareil de mesure ou sur du papier semi-logarithmique. Les potentiels d'électrode des solutions étalons sont mesurés et relevés sur l'axe linéaire par rapport à leurs concentrations sur l'axe logarithmique. Dans les régions linéaires des courbes, deux étalons suffisent pour déterminer une courbe de calibrage. Dans les régions non-linéaires, plus de points sont nécessaires. Ces procédures de calibrage direct sont données pour des concentrations situées dans la région linéaire de réponse de l'électrode. La section suivante propose des procédures de mesurage bas niveau pour les mesurages situés en dehors de la région non-linéaire.

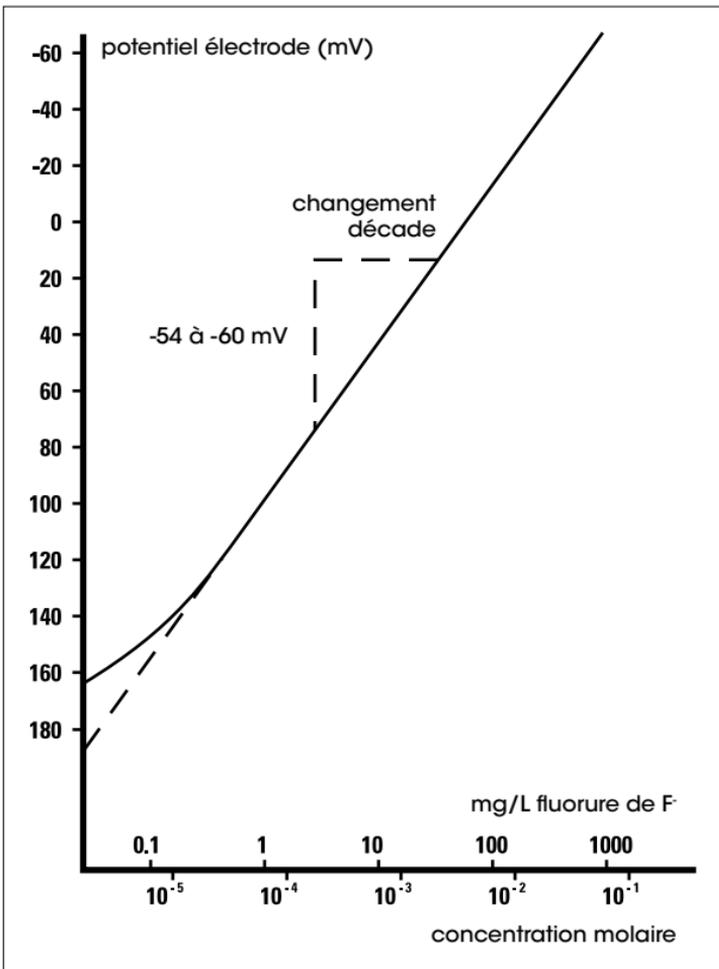


Figure 2 – Courbe type du calibrage direct

Configuration du calibrage direct

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation de l'électrode**.
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.
3. Préparez au moins deux étalons qui enserrent la plage d'échantillon prévue et diffèrent en concentration par un facteur de dix. Les étalons peuvent être préparés dans n'importe quelle unité de concentration adaptée aux exigences particulières de l'analyse. Voir la section **Dilutions en série** pour consulter les instructions relatives à la préparation des étalons. Tous les étalons doivent être à la même température que les échantillons. Pour obtenir des détails sur les effets qu'exerce la température sur les performances des électrodes, reportez-vous à la section **Effets de la température**.

Ajoutez 50 mL de tampon TISAB II à chaque 50 mL d'échantillon pour conserver le rapport de dilution du tampon TISAB II à la solution, constant pour tous les étalons et tous les échantillons.

Procédure de calibrage direct réalisé sur un appareil de mesure en mode ISE

Remarque: Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure pour plus d'informations spécifiques.

1. Mesurez 50 mL de l'étalon le moins concentré et 50 mL de tampon TISAB II, puis versez les deux solutions dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
2. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le moins concentré. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis réglez l'appareil de mesure pour afficher la valeur de l'étalon comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
3. Mesurez 50 mL de l'étalon le plus concentré et 50 mL de tampon TISAB II, puis versez les deux solutions dans un second bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
4. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Attendez d'obtenir une valeur stable, puis réglez l'appareil de mesure pour afficher la deuxième valeur de l'étalon comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil.
5. Enregistrez la valeur de pente résultante. La pente doit être comprise entre -54 et -60 mV lorsque la température des étalons est comprise entre 20 et 25 °C.
6. Mesurez 50 mL d'échantillon et 50 mL de tampon TISAB II, puis versez les deux solutions dans un bécher de 150 mL propre. Agitez bien la solution.
7. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez et placez-la dans l'échantillon. La concentration de l'échantillon est affichée sur l'appareil de mesure.

Remarque: Si vous utilisez le tampon TISAB III, ajoutez-en 5 mL aux 50 mL d'étalon ou d'échantillon aux étapes 1, 3 et 6.

Procédure de calibrage direct réalisé sur un appareil de mesure en mode millivolt

1. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.
2. Mesurez 50 mL de l'étalon le moins concentré et 50 mL de tampon TISAB II, puis versez les deux solutions dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
3. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le moins concentré. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
4. Mesurez 50 mL de l'étalon le plus concentré et 50 mL de tampon TISAB II, puis versez les deux solutions dans un second bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
5. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez et placez-la dans le bécher avec l'étalon le plus concentré. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV et la concentration étalon correspondante.
6. Sur du papier semi-logarithmique, préparez une courbe de calibrage en relevant les valeurs en mV sur l'axe linéaire et les valeurs de concentration étalon sur l'axe logarithmique.
7. Mesurez 50 mL d'échantillon et 50 mL de tampon TISAB II, puis ajoutez l'échantillon et versez les deux solutions dans un bécher de 150 mL propre. Agitez bien la solution.
8. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez et placez-la dans le bécher. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV.
9. Utilisez la courbe de calibrage préparée à l'étape 6 pour déterminer la concentration inconnue de l'échantillon.

Remarque: Si vous utilisez le tampon TISAB III, ajoutez-en 5 mL aux 50 mL d'étalon ou d'échantillon aux étapes 2, 4 et 7.

Technique de calibrage bas niveau

Cette procédure est destinée aux solutions de faible force ionique ne contenant pas d'agents complexants de fluorure et dont la concentration en fluorure est inférieure à 2×10^{-5} mol/L (0,38 mg/L). Pour les solutions à faible concentration en fluorure mais dont la force ionique totale est élevée, réalisez la même procédure en préparant une solution de calibrage dont la composition du fond est similaire à l'échantillon. Pour obtenir des mesurages précis, les conditions suivantes doivent être remplies:

- Laissez le temps nécessaire à l'électrode de se stabiliser. Les mesurages de bas niveau requièrent un temps de réponse plus long.
- Agitez tous les étalons et les échantillons uniformément.
- Utilisez systématiquement un tampon TISAB de bas niveau pour les étalons et les échantillons.

Configuration du calibrage bas niveau

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation de l'électrode**.
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure. Réglez l'appareil de mesure en mode mV.
3. Préparez le tampon TISAB bas niveau. Reportez-vous aux instructions de la section **Équipement requis**. Utilisez le tampon TISAB de bas niveau pour les mesurages bas niveau uniquement.
4. Préparez 100 mL de solution d'étalon. Diluez l'étalon de fluorure de 1000 mg/L à 10 mg/L.
5. Ajoutez 100 mL de tampon TISAB bas niveau et 100 mL d'étalon dans un bécher.

Remarque: Le tampon TISAB bas niveau ne contient pas d'agent complexant et est un ajusteur de force ionique plus faible et à moins de composants que les tampons TISAB II et TISAB III. Il améliore les performances de l'électrode pour les mesurages bas niveau des échantillons qui ne contiennent pas d'éléments perturbateurs. Utilisez le tampon TISAB bas niveau pour mesurer des échantillons contenant moins de 0,4 mg/L (2×10^{-5} mol/L) de fluorure et privés d'agents complexants du fluorure comme le fer ou l'aluminium.

Procédure de calibrage et de mesurage bas niveau

1. Mesurez 50 mL d'eau désionisée et 50 mL de tampon TISAB bas niveau et versez les deux solutions dans un bécher de 150 mL.
2. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez et placez-la dans le bécher. Agitez bien la solution.
3. Ajoutez des incréments de l'étalon de fluorure préparé de 10 mg/L ou de 10^{-3} mol/L mélangés à du TISAB bas niveau dans le bécher, en suivant les étapes décrites dans le **tablette 2**. Enregistrez la valeur stable en mV après chaque incrément.
4. Sur du papier semi-logarithmique, relevez les points de concentration (axe logarithmique) par rapport au potentiel en mV (axe linéaire). Préparez quotidiennement une nouvelle courbe de calibrage avec des étalons frais.
5. Mesurez 50 mL d'échantillon et 50 mL de tampon TISAB bas niveau et versez les deux solutions dans un bécher de 150 mL propre. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez et placez-la dans l'échantillon.
6. Agitez bien la solution. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV.
7. Déterminez la concentration d'échantillon correspondant au potentiel mesuré dans la courbe de calibrage bas niveau.

Tablette 2 – Courbe de calibrage de mesurages bas niveau

Additions d'étalon (avec TISAB bas niveau) à 50 mL d'eau distillée et 50 mL de solution TISAB bas niveau.

Etape	Taille de la pipette	Volume ajouté	mg/L	mol/L
1	1 mL	0,1 mL	0,01	1×10^{-6}
2	1 mL	0,1 mL	0,02	2×10^{-6}
3	1 mL	0,2 mL	0,04	4×10^{-6}
4	1 mL	0,2 mL	0,06	6×10^{-6}
5	1 mL	0,4 mL	0,10	1×10^{-5}
6	2 mL	2,0 mL	0,29	$2,9 \times 10^{-5}$
7	2 mL	2,0 mL	0,48	$4,8 \times 10^{-5}$

Technique de l'addition connue

L'addition connue est une technique commode pour mesurer les échantillons car elle ne requiert aucune courbe de calibrage. Elle peut être utilisée pour vérifier les résultats d'un calibrage direct ou pour mesurer la concentration totale d'un ion en présence d'un grand excès d'agent complexant. Le potentiel d'échantillon est mesuré avant et après l'addition d'une solution étalon. Pour obtenir des mesurages précis, les conditions suivantes doivent être remplies:

- La concentration doit approximativement doubler en raison de l'addition.
- La concentration de l'échantillon doit être connue dans un facteur de trois.
- L'absence ou la présence d'un large excès d'agent complexant est possible.
- L'addition de l'étalon ne doit pas modifier le rapport de l'ion non complexé à l'ion complexé.
- Tous les échantillons et les étalons doivent être à la même température.

Configuration de l'addition connue

1. Préparez l'électrode comme décrit à la section **Préparation de l'électrode**.
2. Connectez l'électrode à l'appareil de mesure.
3. Préparez une solution étalon qui fasse doubler la concentration en fluorure de l'échantillon lorsqu'elle est ajoutée à la solution d'échantillon. Reportez-vous aux indications de la **tabelle 3**.
4. Déterminez la pente de l'électrode en appliquant la procédure décrite dans la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
5. Rincez l'électrode à l'eau désionisée.

Table 3 – Indications chiffrées de l'addition connue

Volume d'addition	Concentration d'étalon
1 mL	100 fois la concentration d'échantillon
5 mL	20 fois la concentration d'échantillon
10 mL*	10 fois la concentration d'échantillon

* Volume d'utilisation le mieux adapté

Addition connue sur un appareil de mesure en mode addition connue

1. Réglez l'appareil de mesure en mode addition connue. Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure pour plus d'informations spécifiques.
2. Mesurez 50 mL d'échantillon et 50 mL de tampon TISAB II ou 5 mL de tampon TISAB III et versez dans un bécher. Rincez l'électrode à l'eau désionisée et placez-la dans la solution d'échantillon. Agitez bien la solution.
3. Lorsque la valeur affichée est stable, réglez l'appareil de mesure comme décrit dans le guide d'utilisation de l'appareil, si nécessaire.
4. Pipettez la quantité appropriée de solution étalon dans le bécher. Agitez bien la solution.
5. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la concentration de l'échantillon.

Addition connue sur un appareil de mesure en mode millivolt

1. Réglez l'appareil de mesure en mode mV relatif. Si le mode mV relatif n'est pas disponible, utilisez le mode mV.
2. Mesurez 50 mL d'échantillon et 50 mL de tampon TISAB II ou 5 mL de tampon TISAB III et mettez l'échantillon et le tampon dans un bécher de 150 mL. Agitez bien la solution.
3. Rincez l'électrode à l'eau désionisée, séchez et placez-la dans le bécher. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV instantanée.
4. Pipettez la quantité appropriée de la solution étalon dans le bécher. Agitez bien la solution.
5. Lorsque la valeur affichée est stable, enregistrez la valeur mV. Soustrayez la première valeur de la seconde pour calculer ΔE .
6. Utilisez la **tablette 4** pour trouver la valeur Q qui correspond au changement de potentiel, ΔE . Pour déterminer la concentration d'échantillon d'origine, utilisez la formule suivante:

$$C_{\text{échantillon}} = Q * C_{\text{étalon}}$$

$C_{\text{étalon}}$ = concentration de l'étalon

$C_{\text{échantillon}}$ = concentration de l'échantillon

Q = valeur de la **tablette 4**

La tablette des valeurs Q est calculée pour un changement de volume de 10%. L'équation suivante permet de calculer Q pour des pentes et changements de volume différents.

$$Q = \frac{p}{[(1 + p)10^{\Delta E/S}] - 1}$$

ΔE = $E_2 - E_1$

S = pente de l'électrode

p = volume de l'étalon/volume de l'échantillon

Table 4 – Valeurs Q pour un changement de volume de 10%

Les pentes (en-têtes de colonnes) sont exprimées en unités de mV/décade.

ΔE	Rapport concentration Q			
	Monovalent	-57,2	-58,2	-59,2
5,0	0,2894	0,2933	0,2972	0,3011
5,2	0,2806	0,2844	0,2883	0,2921
5,4	0,2722	0,2760	0,2798	0,2835
5,6	0,2642	0,2680	0,2717	0,2754
5,8	0,2567	0,2604	0,2640	0,2677
6,0	0,2495	0,2531	0,2567	0,2603
6,2	0,2436	0,2462	0,2498	0,2533
6,4	0,2361	0,2396	0,2431	0,2466
6,6	0,2298	0,2333	0,2368	0,2402
6,8	0,2239	0,2273	0,2307	0,2341
7,0	0,2181	0,2215	0,2249	0,2282
7,2	0,2127	0,2160	0,2193	0,2226
7,4	0,2074	0,2107	0,2140	0,2172
7,6	0,2024	0,2056	0,2088	0,2120
7,8	0,1975	0,2007	0,2039	0,2073
8,0	0,1929	0,1961	0,1992	0,2023
8,2	0,1884	0,1915	0,1946	0,1977
8,4	0,1841	0,1872	0,1902	0,1933
8,6	0,1800	0,1830	0,1860	0,1890
8,8	0,1760	0,1790	0,1820	0,1849
9,0	0,1722	0,1751	0,1780	0,1809
9,2	0,1685	0,1714	0,1742	0,1771
9,4	0,1649	0,1677	0,1706	0,1734
9,6	0,1614	0,1642	0,1671	0,1698
9,8	0,1581	0,1609	0,1636	0,1664
10,0	0,1548	0,1576	0,1603	0,1631
10,2	0,1517	0,1544	0,1571	0,1598
10,4	0,1487	0,1514	0,1540	0,1567
10,6	0,1458	0,1484	0,1510	0,1537
10,8	0,1429	0,1455	0,1481	0,1507
11,0	0,1402	0,1427	0,1453	0,1479
11,2	0,1375	0,1400	0,1426	0,1451
11,4	0,1349	0,1374	0,1399	0,1424
11,6	0,1324	0,1349	0,1373	0,1398
11,8	0,1299	0,1324	0,1348	0,1373
12,0	0,1276	0,1300	0,1324	0,1348
12,2	0,1253	0,1277	0,1301	0,1324
12,4	0,1230	0,1254	0,1278	0,1301
12,6	0,1208	0,1232	0,1255	0,1278
12,8	0,1187	0,1210	0,1233	0,1256
13,0	0,1167	0,1189	0,1212	0,1235
13,2	0,1146	0,1169	0,1192	0,1214
13,4	0,1127	0,1149	0,1172	0,1194
13,6	0,1108	0,1130	0,1152	0,1174
13,8	0,1089	0,1111	0,1133	0,1155
14,0	0,1071	0,1093	0,1114	0,1136
14,2	0,1053	0,1075	0,1096	0,1118
14,4	0,1036	0,1057	0,1079	0,1100
14,6	0,1019	0,1040	0,1061	0,1082
14,8	0,1003	0,1024	0,1045	0,1065
15,0	0,0987	0,1008	0,1028	0,1048
15,5	0,0949	0,0969	0,0989	0,1009
16,0	0,0913	0,0932	0,0951	0,0971
16,5	0,0878	0,0897	0,0916	0,0935
17,0	0,0846	0,0865	0,0883	0,0901

ΔE	Rapport concentration Q			
	Monovalent	-57,2	-58,2	-59,2
17,5	0,0815	0,0833	0,0852	0,0870
18,0	0,0786	0,0804	0,0822	0,0839
18,5	0,0759	0,0776	0,0793	0,0810
19,0	0,0733	0,0749	0,0766	0,0783
19,5	0,0708	0,0724	0,0740	0,0757
20,0	0,0684	0,0700	0,0716	0,0732
20,5	0,0661	0,0677	0,0693	0,0708
21,0	0,0640	0,0655	0,0670	0,0686
21,5	0,0619	0,0634	0,0649	0,0664
22,0	0,0599	0,0614	0,0629	0,0643
22,5	0,0580	0,0595	0,0609	0,0624
23,0	0,0562	0,0576	0,0590	0,0605
23,5	0,0545	0,0559	0,0573	0,0586
24,0	0,0528	0,0542	0,0555	0,0569
24,5	0,0512	0,0526	0,0539	0,055
25,0	0,0497	0,0510	0,0523	0,0536
25,5	0,0482	0,0495	0,0508	0,0521
26,0	0,0468	0,0481	0,0493	0,0506
26,5	0,0455	0,0467	0,0479	0,0491
27,0	0,0442	0,0454	0,0466	0,0478
27,5	0,0429	0,0441	0,0453	0,0464
28,0	0,0417	0,0428	0,0440	0,0452
28,5	0,0405	0,0417	0,0428	0,0439
29,0	0,0394	0,0405	0,0416	0,0427
29,5	0,0383	0,0394	0,0405	0,0416
30,0	0,0373	0,0383	0,0394	0,0405
31,0	0,0353	0,0363	0,0373	0,0384
32,0	0,0334	0,0344	0,0354	0,0364
33,0	0,0317	0,0326	0,0336	0,0346
34,0	0,0300	0,0310	0,0319	0,0328
35,0	0,0285	0,0294	0,0303	0,0312
36,0	0,0271	0,0280	0,0288	0,0297
37,0	0,0257	0,0266	0,0274	0,0283
38,0	0,0245	0,0253	0,0261	0,0269
39,0	0,0233	0,0241	0,0249	0,0257
40,0	0,0222	0,0229	0,0237	0,0245
41,0	0,0211	0,0218	0,0226	0,0233
42,0	0,0201	0,0208	0,0215	0,0223
43,0	0,0192	0,0199	0,0205	0,0212
44,0	0,0183	0,0189	0,0196	0,0203
45,0	0,0174	0,0181	0,0187	0,0194
46,0	0,0166	0,0172	0,0179	0,0185
47,0	0,0159	0,0165	0,0171	0,0177
48,0	0,0151	0,0157	0,0163	0,0169
49,0	0,0145	0,0150	0,0156	0,0162
50,0	0,0138	0,0144	0,0149	0,0155
51,0	0,0132	0,0137	0,0143	0,0148
52,0	0,0126	0,0131	0,0136	0,0142
53,0	0,0120	0,0125	0,0131	0,0136
54,0	0,0115	0,0120	0,0125	0,0130
55,0	0,0110	0,0115	0,0120	0,0124
56,0	0,0105	0,0110	0,0115	0,0119
57,0	0,0101	0,0105	0,0110	0,0114
58,0	0,0096	0,0101	0,0105	0,0109
59,0	0,0092	0,0096	0,0101	0,0105
60,0	0,0088	0,0092	0,0096	0,0101

Technique de titrage du fluorure

L'électrode constitue un détecteur de point d'équivalence extrêmement sensible pour les titrages d'échantillons contenant du fluorure utilisant du nitrate de lanthane comme solution titrée. Une technique minutieuse permet de réaliser des titrages précis à $\pm 0,2\%$ près de la concentration totale en fluorure de l'échantillon. Pour obtenir une inflexion raide et prononcée de la courbe de titrage, la concentration en fluorure total de l'échantillon doit être au moins égale à 10^{-3} mol/L.

Les titrages de fluorure donnent de faibles résultats en présence d'1% ou plus (par rapport au fluorure total) d'aluminium, de fer ou de chrome trivalent.

La procédure suivante est destinée au titrage d'échantillons contenant du fluorure avec une solution de nitrate de lanthane.

1. Préparez une solution de nitrate de lanthane de 0,1 mol/L en dissolvant 43,3 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de qualité réactif dans un ballon volumétrique d'1 L contenant approximativement 700 mL d'eau distillée. Une fois que les solides sont dissous, remplissez le ballon d'eau distillée jusqu'au repère.
2. Standardisez la solution de nitrate de lanthane en la titrant par rapport à un étalon de fluorure de 0,1 mol/L. Pipettez exactement 25 mL d'étalon de fluorure dans un bécher en plastique de 250 mL et ajoutez 50 mL d'eau distillée. Placez l'électrode dans l'échantillon. Agitez bien la solution pendant tout le titrage.
3. Modifiez un modèle de titrage 'EQP' disponible sur le titreux Tx Excellence ou G20 Compact et réalisez un titrage au point d'équivalence (EQP). Le point d'équivalence correspond au point de la plus grande pente (point d'inflexion) de la courbe de titrage. Voir **Figure 3**. Le volume à l'EQP, VEQ, est utilisé pour le calcul du titre de la solution titrée de nitrate de lanthane. Rincez et séchez l'électrode.
4. Titrez les échantillons inconnus. Pipettez exactement 25 mL d'échantillon dans un bécher de 250 mL et ajoutez 50 mL d'eau distillée. Placez l'électrode dans l'échantillon. Agitez bien la solution pendant tout le titrage.
5. Modifiez un modèle de titrage 'EQP' disponible sur le titreux Tx Excellence ou G20 Compact et réalisez un titrage au point d'équivalence (EQP) en utilisant la solution titrée standardisée de nitrate de lanthane. La concentration de la solution d'échantillon est calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$R \text{ (mol/L)} = Q \cdot C / m$$

là

$$Q = \text{VEQ} \cdot c \cdot \text{TITRE}$$

VEQ = Volume au point d'équivalence

c = concentration nominale de solution titrée de nitrate de lanthane

TITRE = Titre de la solution titrée de nitrate de lanthane

C = $1/z$, $z = 3$ (nombre d'équivalents du nitrate de lanthane)

m = volume de la solution d'échantillon

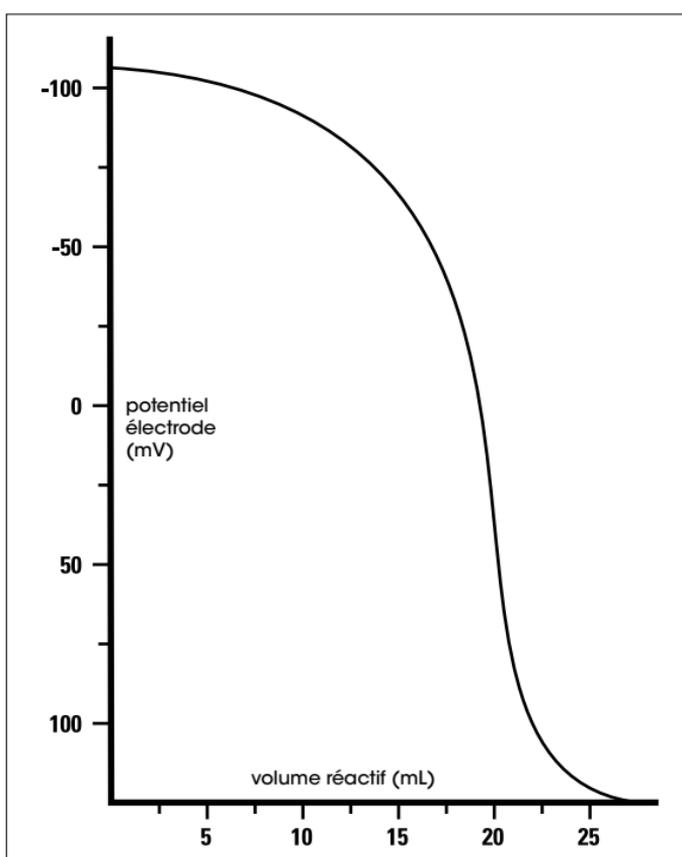


Figure 3 – Titration de $0,114 \text{ mol/L } F^-$ avec $0,1 \text{ mol/L de } La(NO_3)_3$

Fluorure dans les solutions acides

Dans les solutions de pH inférieur à 5, les ions hydrogène complexent une partie des ions fluorure pour former du HF ou HF_2^- , qui ne peut pas être détecté par l'électrode fluorure. Pour libérer le fluorure complexé, le pH de la solution doit être ajusté de la région faiblement acide à la région faiblement basique avant la prise de mesurage. Une base forte, comme l'hydroxyde de sodium, ne doit pas être utilisée pour régler le pH car la force ionique totale des échantillons et étalons ajustés varient en fonction du pH de la solution d'origine et de la quantité d'hydroxyde de sodium ajouté. Les variations de force ionique totale affectent la précision des mesurages de concentration. En revanche, la dilution d'échantillons et d'étalons comprenant un large excès d'acétate de sodium tamponnent le pH à plus de 5 et permet de régler la force ionique totale des échantillons et des étalons au même niveau.

Procédure

1. Préparez une solution d'acétate de sodium à 15%. Dissolvez l'acétate de sodium (CH_3COONa) de qualité réactif dans de l'eau distillée. Préparez une quantité suffisante de solution d'acétate de sodium à 15% pour diluer tous les échantillons et les étalons.
2. Préparez une solution du fond contenant tous les composants de l'échantillon à l'exception du fluorure. Utilisez cette solution pour préparer les étalons.
3. Préparez les étalons dans la plage de concentration des échantillons inconnus en ajoutant du fluorure à la solution du fond. Diluez chaque étalon dans un rapport 10:1 avec la solution d'acétate de sodium (9 parts d'acétate de sodium pour 1 part d'étalon). Préparez des étalons frais toutes les deux semaines si l'étalon contient moins de 10 mg/L de fluorure. Si vous utilisez un appareil de mesure (de concentration) ISE, préparez au moins deux étalons. Si vous utilisez un appareil en mode mV, préparez au moins trois étalons.
4. Calibrez l'électrode en suivant les instructions de la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
5. Mesurez les échantillons inconnus: diluez chaque échantillon inconnu dans un rapport 10:1 avec de l'acétate de sodium (9 parts d'acétate de sodium pour 1 part d'échantillon inconnu).

Remarque: Dans de nombreux cas, il n'est pas nécessaire de préparer les étalons à l'aide de solutions du fond. Si un étalon préparé dans la solution du fond donne la même valeur (après dilution à l'acétate de sodium) qu'un étalon préparé dans du fluorure de sodium pur, la solution du fond est inutile.

Fluorure dans les solutions alcalines

Dans les solutions basiques à faible teneur en fluorure (moins de 10^{-4} mol/L à un pH égal ou supérieur à 9,5), l'électrode répond aux ions hydroxyde ainsi qu'aux ions fluorure. La valeur de potentiel causé par la concentration en ions hydroxyde et en ions fluorure, est inférieure à ce qu'elle serait en présence uniquement de fluorure. Reportez-vous à la section **Interférences**.

Le réglage du pH entre 5 et 6 avec une solution d'acétate de potassium tamponné de 4,0 mol/L élimine toute erreur d'hydroxyde et égalise la force ionique totale des échantillons et des étalons. Après dilution des échantillons et des étalons à un rapport 10:1 avec la solution tampon, la concentration en ions fluorure peut être déterminée de la manière habituelle.

Procédure

1. Préparez une solution d'acétate de potassium tamponné de 4,0 mol/L en diluant 2 parts d'acide acétique (CH_3COOH) de 6,0 mol/L avec 1 part d'eau distillée et en entourant la réaction d'un bain d'eau. Ajoutez lentement 50% de solution de KOH à l'acide acétique, en agitant constamment jusqu'à ce que vous obteniez un pH de 5. Préparez une quantité suffisante de solution d'acétate de potassium pour diluer tous les échantillons et les étalons.
2. Si nécessaire, préparez une solution du fond contenant tous les composants de l'échantillon à l'exception du fluorure. Utilisez cette solution pour préparer les étalons.
3. Préparez les étalons dans la plage de concentration des échantillons inconnus en ajoutant du fluorure à la solution du fond. Diluez chaque étalon dans un rapport 10:1 avec la solution d'acétate de potassium (9 parts d'acétate de potassium pour 1 part d'étalon). Préparez des étalons frais toutes les deux semaines si l'étalon contient moins de 10 mg/L de fluorure. Si vous utilisez un appareil de mesure (de concentration) ISE, préparez au moins deux étalons. Si vous utilisez un appareil en mode mV, préparez au moins trois étalons.
4. Calibrez l'électrode en suivant les instructions de la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
5. Mesurez les échantillons inconnus: diluez chaque échantillon inconnu dans un rapport 10:1 avec de l'acétate de potassium (9 parts d'acétate de potassium pour 1 part d'échantillon inconnu) avant la réalisation de mesurage.

5. Caractéristiques de l'électrode

Réponse de l'électrode

Le relevé du potentiel d'électrode par rapport à la concentration est en ligne droite sur le papier semi-logarithmique avec une pente d'environ 54 à 60 mV par changement de décade en concentration. Voir **Figure 2**.

Le temps de réponse de l'électrode (nécessaire pour atteindre un relevé de potentiel stable à 99%) varie de plusieurs secondes dans les solutions concentrées à plusieurs minutes près de la limite de détection. Voir **Figure 4**.

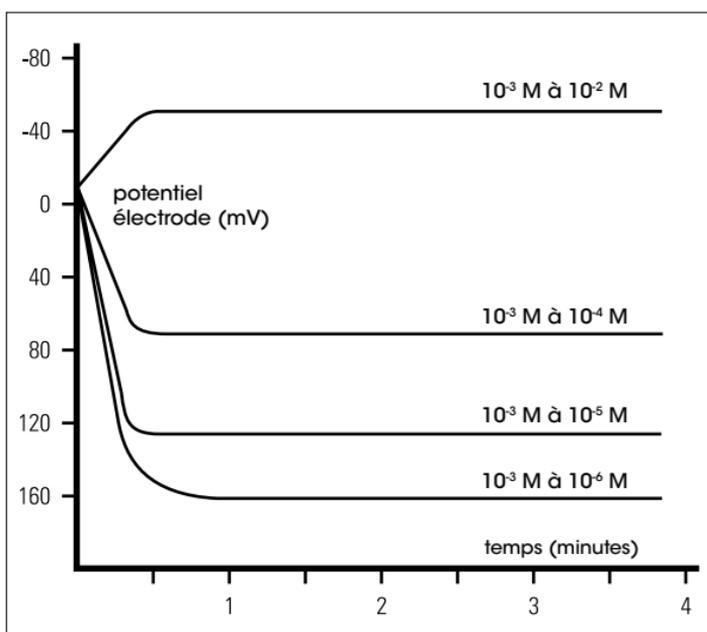


Figure 4 – Réponse type de l'électrode aux changements soudains de concentration en NaF

Reproductibilité

La reproductibilité est limitée par des facteurs comme les fluctuations de température, les dérives ou les bruits. Dans la plage de fonctionnement de l'électrode, la reproductibilité est indépendante de la concentration. Les calibrages horaires permettent d'obtenir des mesurages directs reproductibles à $\pm 2\%$.

Limites de détection

Dans les solutions neutres, la concentration en fluorure peut être mesurée à des niveaux aussi bas que 10^{-6} mol/L (0,02 mg/L) de fluorure. Toutefois, il faut faire attention lors de déterminations inférieures à 10^{-5} mol/L afin d'éviter la contamination des échantillons. Une solution de fluorure saturée constitue la limite supérieure de détection.

Effets de la température

Etant donné que les changements de température affectent les potentiels d'électrode, l'écart de température entre les solutions étalons et échantillons ne doit pas dépasser ± 1 °C (± 2 °F). A un niveau de 10^{-3} mol/L de fluorure, un écart de température de 1 °C entraîne une marge d'erreur de 2%. Le potentiel absolu de l'électrode de référence change lentement avec la température à cause des équilibres de solubilité dont l'électrode dépend. La pente de l'électrode fluorure varie également avec la température comme indiqué par le facteur S dans l'équation de Nernst. Les valeurs de l'équation de Nernst correspondant aux ions fluorure sont indiquées dans la **table 5**. En cas de changement de température, l'appareil de mesure et l'électrode doivent être recalibrés.

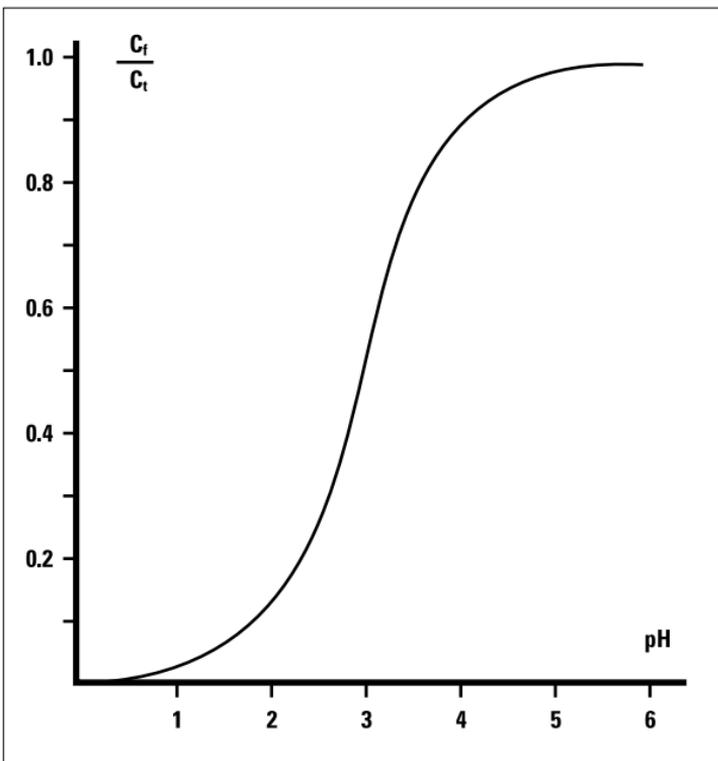


Figure 5 – Fraction d'ions fluorure libres comme fonction du pH de la solution, avec l'hydrogène comme seule espèce complexante.

L'électrode peut être utilisée à des températures comprises entre 0 et 100 °C, à condition que l'équilibre de température se soit produit. Pour une utilisation à des températures substantiellement différentes de la température ambiante, des temps d'équilibre pouvant durer jusqu'à une heure sont recommandés. L'utilisation de l'électrode à des températures supérieures à 80 °C ne peut être qu'intermittente.

Table 5 – Pente théorique en fonction des valeurs de température

Température (°C)	Pente (mV)
0	-54,2
10	-56,2
20	-58,2
25	-59,2
30	-60,1
40	-62,1
50	-64,1

Interférences

La plupart des cations et des anions n'interfèrent pas avec la réponse de l'électrode fluorure au fluorure. Les anions communément associés au fluorure, comme le Cl^- , le Br^- , I^- , le SO_4^{2-} , l' HCO_3^- , le PO_4^{3-} et l'acétate ne perturbent pas le fonctionnement de l'électrode. L'ion OH^- constitue une interférence avec l'électrode, reportez-vous à la section **Effets du pH**. Certains anions comme le CO_3^{2-} ou le PO_4^{3-} , rendent l'échantillon plus basique, ce qui augmente l'interférence OH^- mais ne constituent pas d'interférences directes avec l'électrode.

Effets du pH

Dans les solutions acides présentant un pH inférieur à 5, l'hydrogène complexe une partie du fluorure dans la solution, formant l'acide HF indissocié et l'ion HF_2^- . La **Figure 5** indique la proportion d'ions fluorure libres dans les solutions acides. Les ions hydroxydes interfèrent avec la réponse de l'électrode au fluorure lorsque la teneur en ions hydroxyde est supérieure à un dixième des ions fluorure présents. Par exemple, à un pH 7, lorsque la concentration en ions hydroxyde est égale ou inférieure à 10^{-7} mol/L, les ions hydroxyde ne perturbent pas les mesurages de fluorure. A un pH 10 où la concentration en ions hydroxyde est égale à 10^{-4} mol/L, aucune erreur n'est constatée à 10^{-2} mol/L de fluorure, par contre la marge d'erreur est d'environ 10% à 10^{-4} mol/L de fluorure et elle est considérable à 10^{-5} mol/L de fluorure. Voir **Figure 6**. L'addition de tampon TISAB II ou III aux étalons et échantillons de fluorure tamponne le pH entre 5,0 et 5,5 pour éviter les interférences des ions hydroxyde ou la formation de complexes hydrogène du fluorure. Le tampon TISAB IV ajuste le pH à environ 8,5 et ne doit pas être utilisé pour les mesurages de très bas niveau.

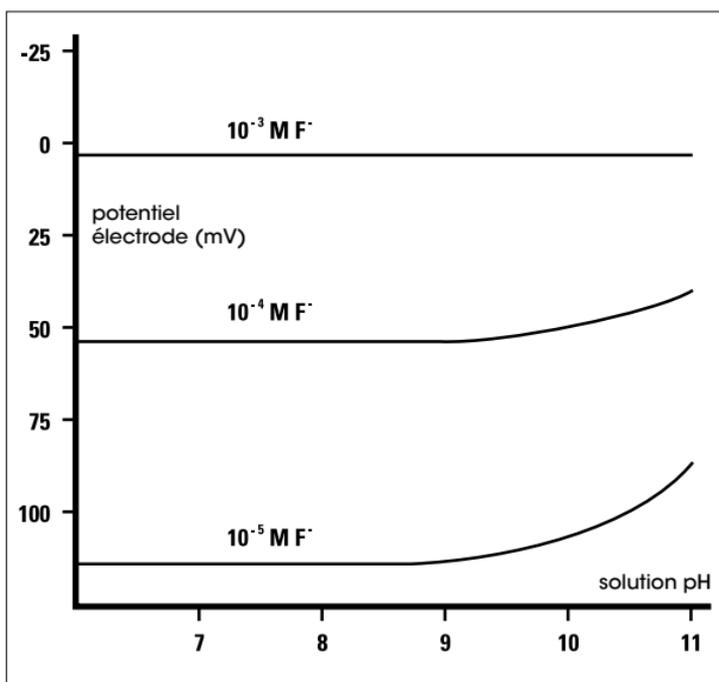


Figure 6 – Réponse de l'électrode dans les solutions alcalines

Complexation

Les ions fluorure forment des complexes avec l'aluminium, le silicium, le fer (+3) et d'autres cations polyvalents ainsi qu'avec l'hydrogène. L'ampleur de la complexation dépend de la concentration de l'agent complexant, de la concentration totale en fluorure et du pH de la solution ainsi que de la force ionique totale de la solution.

Les tampons TISAB II et III contiennent un réactif, le CDTA, qui complexe de préférence l'aluminium ou le fer dans l'échantillon. Dans un échantillon de fluorure d'1 mg/L, le tampon TISAB II ou III complexe environ 5 mg/L d'aluminium ou de fer. L'utilisation du tampon TISAB IV permet de complexer des niveaux d'aluminium ou de fer plus élevés.

Principe de fonctionnement

L'électrode fluorure est composée d'un cône interne encollé dans un corps en époxy. Lorsque le cône interne est au contact d'une solution contenant des ions fluorure, un potentiel d'électrode se développe dans la membrane de détection. Ce potentiel qui dépend du niveau d'ions fluorure libres dans la solution est mesuré par rapport à un potentiel constant de référence sur un appareil numérique pH/mV ou sur un appareil ISE (concentration). Le potentiel mesuré correspondant au niveau d'ions fluorure de la solution est décrit par l'équation de Nernst.

$$E = E_0 + S * \log (A)$$

là

E = potentiel d'électrode mesuré

E₀ = potentiel de référence (une constante)

A = niveau d'activité des ions fluorure dans la solution

S = pente de l'électrode (environ 57 mV par décade)

Le niveau d'ions fluorure, A , représente l'activité ou la « concentration effective » des ions fluorure libres dans la solution. L'activité des ions fluorure est reliée à la concentration en ions fluorure libres, C_f , par le coefficient d'activité, γ_i .

$$A = \gamma_i * C_f$$

Les coefficients d'activité ionique sont variables et dépendent largement de la force ionique totale. La force ionique se définit comme étant:

$$\text{Force ionique} = 1/2 \sum C_i Z_i^2$$

là

C_i = concentration en ions i

Z_i = charge d'ions i

\sum symbolise la somme de tous les types d'ions dans la solution

Si la force ionique du fond est élevée et constante relativement à la concentration en ions détectés, le coefficient d'activité est constant et l'activité est directement proportionnelle à la concentration.

Le tampon d'ajustage de force ionique totale (TISAB) est ajouté à tous les échantillons et les étalons de fluorure de façon à ce que la force ionique du fond soit élevée, le fluorure soit décomplexé et le pH de la solution soit correct.

Il y a lieu de considérer également les conditions de l'électrode de référence. Les potentiels de jonction liquide surviennent à chaque fois que deux solutions de composition différente entrent en contact. Le potentiel résulte de l'interdiffusion des ions dans les deux solutions. La diffusion des ions se produisant à différents débits, la charge de l'électrode est inégale à travers la solution et entraîne une différence de potentiel entre les deux solutions. Pour réaliser des mesurages d'électrode, il est important que ce potentiel soit le même lorsque la référence se trouve à la fois dans la solution étalon et dans la solution d'échantillon. Autrement, le changement de potentiel de jonction liquide apparaît sous forme d'erreur dans le potentiel d'électrode spécifique mesuré.

La composition de la solution de remplissage de jonction liquide constitue la variable la plus importante gérée par l'analyste. La solution de remplissage doit être équitransportante. Pour cette raison, la vitesse de diffusion des ions positifs et négatifs de la solution de remplissage dans l'échantillon doit être aussi égale que possible. Si le débit de charge positive et négative dans la solution d'échantillon est égal, il n'en résulte aucun potentiel de jonction.

Toutefois, il y a quelques échantillons où aucune solution de remplissage ne remplit pas la condition indiquée ci-dessus. Les échantillons contenant de hauts niveaux d'acides forts (pH 0–2) ou de bases fortes (pH 12–14) sont particulièrement difficiles. La grande mobilité des ions hydrogène et hydroxyde dans les échantillons rend impossible la neutralisation de leur effet sur le potentiel de jonction à toute concentration d'un sel équitransportant. Pour ces solutions, il est recommandé de calibrer dans la même plage de pH que l'échantillon ou d'utiliser une méthode par incréments connus pour procéder au mesurage ionique.

6. Dépannage

Suivez une procédure systématique pour isoler le problème. Le système de mesurage peut être divisé en quatre composants pour faciliter le dépannage: appareil de mesure, électrode, échantillon/application et technique.

Appareil de mesure/titreur

L'appareil de mesure/titreur est le composant le plus facile à éliminer comme cause possible d'erreur. Consultez le guide d'utilisation de l'appareil de mesure/du titreur pour les consignes à suivre.

Électrode

1. Rincez l'électrode entièrement à l'eau distillée.
2. Vérifiez les performances de l'électrode en appliquant la procédure décrite dans la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
3. Si l'électrode échoue dans cette procédure, consultez la section **Conseils de mesurage**. Nettoyez l'électrode à fond en suivant les consignes de la section **Maintenance de l'électrode**. Vidangez et remplissez l'électrode de solution de remplissage fraîche.
4. Répétez la procédure décrite à la section **Contrôle du fonctionnement de l'électrode (pente)**.
5. Si l'électrode réussit la procédure mais que les problèmes de mesurage persistent, il se peut que l'échantillon contienne des interférences ou des agents complexants ou bien encore que la technique soit erronée.
6. Avant de remplacer une électrode défectueuse, passez en revue les points mentionnés dans ce guide d'utilisation et assurez-vous de bien nettoyer l'électrode; préparez correctement l'électrode; utiliser la solution de remplissage, le tampon TISAB et les étalons appropriés; mesurez correctement les échantillons et passez en revue les points de la section **Liste de contrôle de dépannage**.

Echantillon/application

La qualité des résultats dépend en grande partie de la qualité des étalons. En cas de problème, préparez systématiquement des étalons frais. Vous éviterez peut-être ainsi des heures frustrantes de dépannage. Les erreurs peuvent provenir de la contamination des étalons préparés, de la précision de dilution, de la qualité de l'eau distillée ou d'une erreur mathématique dans le calcul des concentrations.

La meilleure méthode de préparation des étalons est la dilution en série. Reportez-vous à la section **Dilution en série**.

L'électrode et l'appareil de mesure peuvent fonctionner avec les étalons mais pas avec l'échantillon. Dans ce cas, contrôlez la composition de l'échantillon et voyez s'il y a des interférences, des incompatibilités ou des effets dus à la température.

Reportez-vous aux sections **Exigences des échantillons**, **Effets de la température**, **Interférences** et **Effets du pH**.

Technique

Si le problème persiste, revoyez les procédures d'utilisation. Consultez les sections calibrage et mesurage pour vous assurer que vous avez bien suivi la technique appropriée. Vérifiez que la concentration prévue de l'ion d'intérêt figure bien dans les limites de détection de l'électrode.

Vérifiez que la méthode d'analyse est compatible avec votre échantillon. Il peut arriver que le calibrage direct ne soit pas la méthode de choix. En présence d'une grande quantité d'agents complexants, l'**Addition connue** peut s'avérer être la meilleure méthode. Si l'échantillon est visqueux, l'addition d'analyte peut résoudre le problème. Si vous travaillez avec des échantillons bas niveau, suivez la procédure de la section **Calibrage bas niveau**.

Liste de contrôle de dépannage

- Aucune solution de remplissage de référence ajoutée – remplissez l'électrode jusqu'à l'orifice de remplissage avec la solution de remplissage. Reportez-vous à la section **Préparation de l'électrode** pour plus de détails.
- Solution de remplissage de référence utilisée incorrecte – reportez-vous à la section **Préparation de l'électrode** pour vérifier quelle solution de remplissage de l'électrode est correcte.
- La jonction de l'électrode est sèche – appuyez sur le capuchon pour laisser s'échapper quelques gouttes de solution de remplissage de l'électrode.
- L'électrode est colmatée ou sale – reportez-vous à la section **Main-tenance de l'électrode** pour consulter les instructions de nettoyage.
- Etalons contaminés ou incorrects – préparez des étalons frais. Reportez-vous aux sections **Conseils de mesurage** et **Techniques analytiques**.
- TISAB inutilisé ou utilisé incorrectement – le tampon TISAB doit être ajouté à tous les étalons et échantillons. Reportez-vous à la section **Équipement requis** pour obtenir des informations sur les solutions TISAB.
- Échantillons et étalons à température différente – laissez le temps aux solutions d'être à température égale.
- Présence de bulles d'air dans la membrane de détection – éliminez les bulles d'air en immergeant à nouveau l'électrode dans la solution.
- L'électrode n'est pas raccordée correctement à l'appareil de mesure/au titreur – débranchez et reconnectez l'électrode à l'appareil de mesure/au titreur.
- La mise à la masse de l'appareil de mesure/du titreur ou de la plaque d'agitation n'est pas correcte – Contrôlez l'appareil de mesure/le titreur et la plaque d'agitation et rectifiez la mise à la masse.
- Présence d'électricité statique – essuyez les pièces en plastique de l'appareil de mesure ou du titreur avec une solution détergente.
- Appareil de mesure/titreur défectueux – contrôlez le fonctionnement de l'appareil de mesure ou du titreur. Voir le guide d'utilisation de l'appareil de mesure/du titreur.

7. Références de commande

Pièces	N° de commande
Electrode combinée Fluorure avec connecteur BNC perfectION™ comb F:	51344715
Electrode combinée Fluorure avec connecteur Lemo perfectION™ comb F:	51344815
Ion Electrolyte A:	51344750
Solution étalon de fluorure 1000 mg/L:	51344775
TISAB II avec CDTA:	51344765
Concentré TISAB III avec CDTA:	51344766
Cône démontable:	00022986

8. Spécifications de l'électrode

Type de membrane

état solide

Plage de concentration

10^{-6} mol/L à saturé

0,02 mg/L à saturé

Plage pH

pH 5 à 7 à 10^{-6} mol/L (0,02 mg/L F^{-})

Plage de température

0 à 80°C utilisation continue,

80 à 100 °C utilisation intermittente

Résistance de l'électrode

150 à 200 k Ω

Reproductibilité

$\pm 2\%$

Taille minimum d'échantillon

5 mL dans un bécher de 50 mL

Taille

Diamètre du corps: 13 mm

Diamètre du capuchon: 16 mm

Longueur du câble: 1,2 m

* Spécifications sous réserve de modifications sans préavis

www.mt.com

For more information

Mettler-Toledo AG

Analytical

Sonnenbergstrasse 74

CH-8603 Schwerzenbach

Switzerland

Phone ++41 (0)44 806 77 11

Fax ++41 (0)44 806 73 50

Internet: www.mt.com

Subject to technical changes

©04/2011 Mettler-Toledo AG

Printed in Switzerland 1001/2.12

ME-51710846