

Operating Instructions

Manual d'instruction

Model 8001
Fluoride Electrode

Modèle 8001
Electrode à Fluorure



The Company

We are an established world force in the design and manufacture of instrumentation for industrial process control, flow measurement, gas and liquid analysis and environmental applications.

As a part of ABB, a world leader in process automation technology, we offer customers application expertise, service and support worldwide.

We are committed to teamwork, high quality manufacturing, advanced technology and unrivalled service and support.

The quality, accuracy and performance of the Company's products result from over 100 years experience, combined with a continuous program of innovative design and development to incorporate the latest technology.

The NAMAS Calibration Laboratory (No. 0255) is just one of ten flow calibration plants operated by the Company, and is indicative of our dedication to quality and accuracy.

EN ISO 9001:2000



Cert. No. Q5907

EN 29001 (ISO 9001)



Lenno, Italy – Cert. No. 9/90A

Stonehouse, U.K.



Health and Safety

To ensure that our products are safe and without risk to health, the following points must be noted:

1. The relevant sections of these instructions must be read carefully before proceeding.
2. Warning labels on containers and packages must be observed.
3. Installation, operation, maintenance and servicing must only be carried out by suitably trained personnel and in accordance with the information given.
4. Normal safety precautions must be taken to avoid the possibility of an accident occurring when operating in conditions of high pressure and/or temperature.
5. Chemicals must be stored away from heat, protected from temperature extremes and powders kept dry. Normal safe handling procedures must be used.
6. When disposing of chemicals ensure that no two chemicals are mixed.

Safety advice concerning the use of the equipment described in this manual or any relevant hazard data sheets (where applicable) may be obtained from the Company address on the back cover, together with servicing and spares information.

Section	Page	Section	Page
1 INTRODUCTION	2	1 INTRODUCTION	10
2 GENERAL INFORMATION		2 INFORMATIONS GENERALES	
2.1 Requirements	3	2.1 Besoins en équipements	11
2.2 Accessory Equipment Electrode Holder Part No. 2610 300	3	2.2 Equipements auxiliaires (porte-électrodes, référence 2610 300)	11
2.3 Storage	3	2.3 Conservation	11
3 MEASUREMENT TECHNIQUES		3 MESURES TECHNIQUES	
3.1 Buffer Solution	3	3.1 Solution tampon	11
3.2 Standard Solutions	4	3.2 Solutions étalons	12
3.3 General Procedure	4	3.3 Procédure générale	12
3.4 Notes and Recommendations	5	3.4 Remarques et recommandations	13
3.5 The Known Addition Method	5	3.5 Méthode d'addition connue	13
3.6 Electrode Malfunction	6	3.6 Mauvais fonctionnement de l'électrode	14
4 ELECTRODE CHARACTERISTICS		4 CARACTERISTIQUES DE L'ELECTRODE	
4.1 Response Range	7	4.1 Plage de réponse	15
4.2 Temperature Effects	7	4.2 Effets de la température	15
4.3 pH Effects	7	4.3 Effets du pH	15
4.4 Complexation	8	4.4 Complexion	16
4.5 Interferents	8	4.5 Agents interférents	16
4.6 Response Time	8	4.6 Temps de réponse	16
5 THEORY	8	5 THEORIE	16
6 SPECIFICATION	9	6 SPECIFICATION	17
REFERENCES	9	REFERENCES	17

1 INTRODUCTION

The Model 8001 fluoride electrode senses activity and hence concentration of fluoride ion in aqueous solutions from saturated fluoride solutions to 10^{-6}M (approx. $0.02\text{mg l}^{-1} \text{ F}^{-}$). The electrode should be used with a calomel reference electrode (Part No. 1431-210 or 1370-210) and an expanded scale pH meter such as Model 7045/6. When used with a Model 7046 with the function switch set to monovalent anion, the concentration of fluoride ions in the sample may be read directly from the meter scale, thus eliminating the need for a calibration graph.

The fluoride electrode has as a sensing tip a single crystal of lanthanum fluoride which is mounted in a highly chemically resistant polyolefin body. Electrical contact is made with an internal electrolyte which is permanently sealed inside the body.

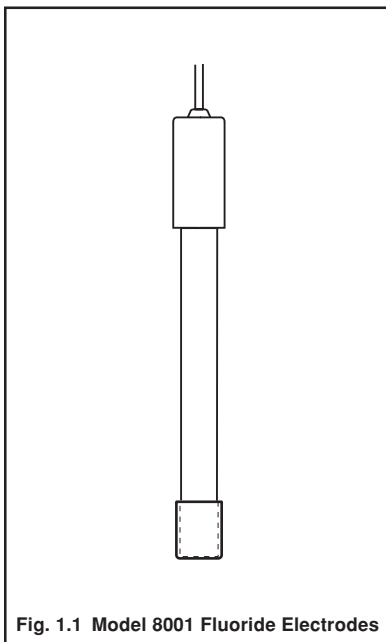


Fig. 1.1 Model 8001 Fluoride Electrodes

2 GENERAL INFORMATION

2.1 Requirements

- Model 8001 fluoride ion-selective electrode.
- An expanded scale pH meter (such as Model 7046, which has direct reading concentration scales).
- A calomel reference electrode (Part No. 1431-210 or 1370-210).
- Standard fluoride solutions (see Section 3).
- Ionic strength and pH adjustment buffer (see Section 3).
- Magnetic stirrer and stirrer bars.
- Plastic labware.

2.2 Accessory Equipment (Electrode Holder, Part No. 2610 300)

This item is not supplied with the kit. It may be used on a laboratory stand (Part No. 2610 130) to support both the fluoride and reference electrodes.

2.3 Storage

Model 8001 fluoride electrode can be immersed in a dilute fluoride solution when not in use. For long periods the electrode should be stored dry with the protective end cap replaced to prevent the crystal being scratched or damaged. Before use the electrode tip should be rinsed in distilled or de-ionised water.

3 MEASUREMENT TECHNIQUES

3.1 Buffer Solution

The pH of the sample and standard solutions should be above pH 5 to prevent complexation of fluoride with hydrogen ions and below pH 7 to avoid hydroxide interference (see Section 4.3).

The majority of fluoride measurement applications (e.g. potable water) require use of a Total Ionic Strength Adjustment Buffer (TISAB).

Addition of TISAB ensures constant ionic strength between samples and standards and adjusts the pH to 5.0 - 5.5.

TISAB will also complex iron and aluminium preferentially, breaking up fluoride complexes with these metal ions.

In a 1mg l^{-1} fluoride sample, TISAB complexes about 5mg l^{-1} aluminium or iron.

To prepare 1 litre of TISAB:

- a) Place 500ml of distilled or de-ionised water in a 1 litre beaker. Add $57(\pm 1)\text{ml}$ of glacial acetic acid, $58(\pm 0.5)\text{g}$ sodium chloride and $4(\pm 0.5)\text{g}$ CDTA (trans-1, 2-diaminocyclohexane-N,N',N'-tetra-acetic acid). Stir to dissolve. Place the beaker in a water bath and add carefully sufficient 5M NaOH (200g l^{-1}) to adjust the pH to between 5.0 and 5.5, using a pH electrode pair to monitor the pH of the mixture. Transfer to a one litre volumetric flask and dilute to the mark with distilled or de-ionised water.

TISAB is effective with a wide variety of different samples of different ionic strengths when used at a sample to buffer ratio of 1:1. However, in many instances (e.g. most potable waters in the U.K.), it will be found effective when used at a sample to buffer ratio of 10:1.

If the concentration of aluminium or iron in the sample is appreciable, i.e. greater than about 5mg l^{-1} , then an alternative buffer solution should be used. To prepare 1 litre proceed as follows:

- b) Place 500ml of distilled or de-ionised water in a 1 litre beaker. Add carefully $84 (\pm 1)\text{ml}$ of concentrated hydrochloric acid (1.18s.g.) and mix well. Dissolve in this solution $242(\pm 1)\text{g}$ tris (hydroxymethyl) methylamine and $230 (\pm 1)\text{g}$ sodium tartrate ($[\text{CHOH.COO Na}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ensure that the solution is at room temperature and then transfer to a one litre volumetric flask. Dilute to the mark with distilled or de-ionised water.

Warning. Appropriate safety precautions must be taken when handling concentrated hydrochloric acid.

When used at a sample to buffer ratio of 1:1 this buffer solution complexes up to 100mg l^{-1} aluminium and iron at a fluoride concentration of 1mg l^{-1} . For higher levels of aluminium and iron the more complicated buffering procedure in reference 1 may be useful.

3.2 Standard Solutions

Warning. Sodium and potassium fluoride solutions are poisonous, and must always be handled with great care.

The standard solutions for calibration of the electrode can conveniently be prepared by serial dilution of fresh standard fluoride solutions, e.g.

0.1M sodium fluoride:
 $4.199(\pm 0.001)\text{g}^{-1}$
analytical reagent grade NaF

or

0.1M potassium:
 $5.810 (\pm 0.001)\text{g}^{-1}$
fluoride analytical reagent grade KF

or
1000 mg l^{-1} fluoride ions:
 $2.210 (\pm 0.001)\text{g}^{-1}$
analytical reagent grade NaF
or
1000 mg l^{-1} fluoride ions
 $3.058 (\pm 0.001)\text{g l}^{-1}$
analytical reagent grade KF

These standard solutions should always be stored in plastics labware, as fluoride reacts with glass. Before measurement dilute standards should be treated with buffer as previously described.

Low concentration fluoride solutions, e.g. less than 10^{-4}M (1.9mg l^{-1}) should be prepared fresh daily.

3.3 General Procedure

- 1) Rinse the reference and fluoride electrodes thoroughly in de-ionised water. Wipe dry with a tissue.
2. Insert reference and fluoride electrode connectors into the appropriate sockets on the meter.
- 3) Place both electrodes in appropriate standardising solutions and read the potential obtained after the reading has stabilised. Rinse and carefully wipe the electrodes with a tissue between solutions to prevent carryover. Stirring of both standards and samples is recommended, preferably using a magnetic stirrer and stirrer bar.
- 4) Prepare a calibration graph by plotting potentials on the linear axis or linear/logarithmic graph paper (see Fig. 3.1).
- 5) Place both electrodes in the unknown solution and read the potential. Sample and standards should be at the same temperature. Interpolate sample activity or concentration from the calibration graph.

3.4 Notes and Recommendations

- 1) It is strongly recommended that all measurements be carried out in plastics labware. Use of glass may result in erratic or slow responses.
- 2) If using Model 7046 pH meter and measurements fall within the Nernstian range of the electrode, calibrate the concentration scale directly and dispense with the calibration curve.
- 3) For accurate results the composition of the standards should be as similar as possible to that of the samples. Thus when the composition of the samples is well defined, standards should be prepared from model samples with known amounts of fluoride ions.

- 4) In common with many other ion-selective electrodes the fluoride electrode reaches equilibrium more quickly after an increase in determinand concentration than after a decrease.

Accordingly, it is recommended that the electrode is calibrated in the standard solutions in ascending order of concentration.

3.5 The Known Addition Method

There are some advantages of using the Known Addition Method of analysis for occasional samples with fluoride concentrations greater than the lower Nernstian limit in the experimental conditions used.

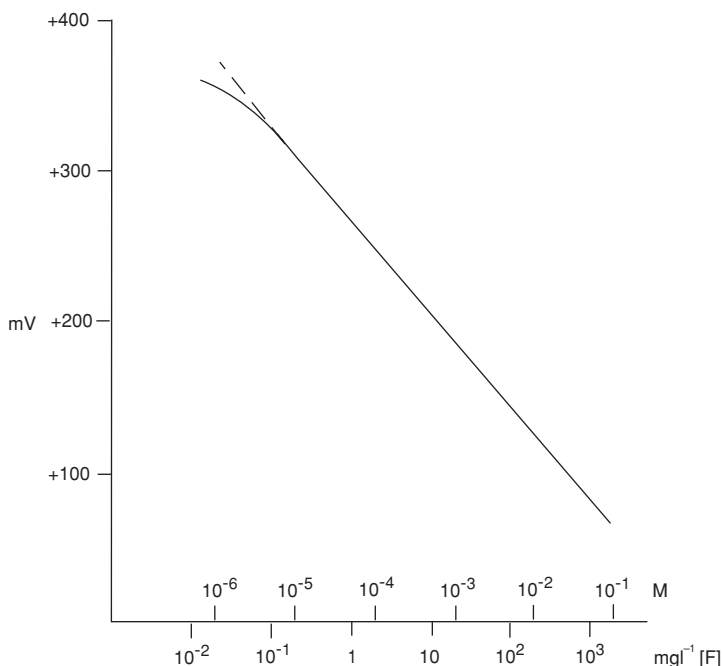


Fig. 3.1 Model 8001 Fluoride Electrode Calibration Graph

This reduces the number of standard solutions required to one. The concentration of this standard solution should be between ten and a hundred times that of the sample. The experimental slope factor (S_{mV}) of the electrode should be known.

To analyse a sample by this method, pipette an aliquot, V_s ml. of sample into a beaker and measure the potential in this solution E_1 mV. Add a known volume, V_a ml, of the standard (where $10V_a \approx V_s$) of concentration C_a mol l^{-1} and after stirring measure the new potential of the electrodes, E_2 mV. It should be arranged that the potential change is not less than 5mV.

The concentration of fluoride in the original sample, C_s mol l^{-1} , may then be calculated from the formula:

$$C_s = \frac{C_a V_a (V_a + V_s)^{-1}}{\text{antilog}_{10}[(E_2 - E_1)S^{-1}] - V_s (V_s + V_a)^{-1}}$$

3.6 Electrode Malfunction

Caution. Do not disassemble a suspected faulty electrode – send back to for examination.

- 1) Noisy or unstable response:
 - a) Check connections.
 - b) Check for air bubbles trapped on crystal surface.
 - c) Check for surface deposits on crystal.
 - d) Check for reference electrode liquid junction partially or completely blocked.
 - e) Check whether samples and standards are buffered with TISAB.
- 2) Electrode acts as open circuit (readout on instrument stays off-scale or swings erratically about):
 - a) As 1a), b), c).
- 3) Slow or no response to changes in activity/concentration:
 - a) As 1c).
 - b) Samples not adequately buffered.
 - c) Solutions contain high concentrations of carboxylate anions (see Section 4.1).
- 4) Readings drifting:
 - a) Membrane dirty – wipe with methanol or lightly polish with fine (e.g. 0.3μ particle size) alumina powder.
 - b) Changes in sample temperature – ensure stable temperature.
 - c) Faulty reference electrode. Change to a new one.
 - d) Glassware used – use plastics labware.
 - e) As 3 c).
- 5) Low slope on calibration curve:
 - a) Check that standard solutions are fresh and have not been contaminated.
 - b) As 1 c), 4 a).
 - (c) As 4 b).

4 ELECTRODE CHARACTERISTICS

4.1 Response range

Fluoride concentrations down to 10^{-6}M F^- (0.019mg l^{-1}) can be measured in neutral solutions and in the absence of complexing agents provided adequate precautions are taken to prevent contamination of dilute solutions (see Section 3.2). The upper limit of detection is a saturated fluoride solution.

4.2 Temperature Effects

Since the standard potentials of both fluoride and reference electrodes are affected by temperature, standards and samples should be at the same temperature to within $\pm 1^\circ\text{C}$. The slope of the fluoride electrode also varies with temperature according to the factor $2.3RT/F$ in the Nernst equation.

The fluoride electrode can be used at temperatures from 0 to 60°C provided that thermal equilibrium has occurred. Where substantial temperature change takes place, up to one hour should be allowed to re-establish equilibrium.

4.3 pH effects

Below pH5 a portion of the fluoride is complexed with hydrogen ions to form HF and HF_2^- , neither of which can be detected by the fluoride electrode. Above pH7 hydroxide ions interfere. TISAB buffers the solution to between 5.0 and 5.5 pH to avoid complexation of fluoride and hydroxide interference (for preparation of TISAB, see Section 3).

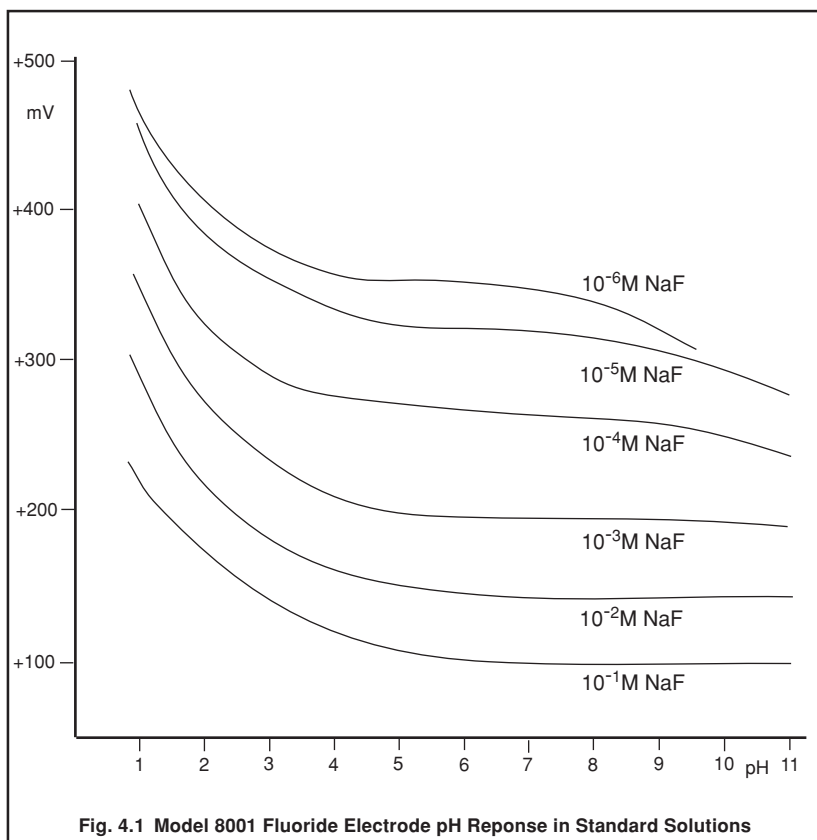


Fig. 4.1 Model 8001 Fluoride Electrode pH Response in Standard Solutions

4.4 Complexation

Aluminium, iron [Fe(III)], calcium, magnesium and other polyvalent cations, as well as hydrogen, complex with fluoride. The degree of complexation depends on various factors such as the pH and total ionic strength of solution and the concentration of complexant and fluoride.

CDTA which is present in TISAB reagent preferentially complexes these polyvalent cations in the sample – see Section 3.

4.5 Interferents

The major interferent in the determination of fluoride is hydroxide ion. In this case the electrode responds to hydroxide ion in solution although the response is not Nernstian. This effect can be eliminated by buffering below pH7.

4.6 Response time

Stirring of the sample is strongly recommended to accelerate response time. Typical responses vary, from several seconds in 10^{-1}M to 10^{-4}M fluoride, to about one to two minutes in 10^{-6}M solution where the electrode is near its limit of detection. Response times tend to be slightly quicker for increases in concentration than for decreases.

At low fluoride concentrations the presence of large quantities of carboxylate anions result in sluggish response times (see reference 2).

The fluoride electrode consists of a single crystal of lanthanum fluoride which is bonded in an inert polyolefin body. The crystal is an ionic conductor in which only fluoride ions are mobile. Inside the electrode an aqueous filling solution, containing fluoride and chloride ions, ensures a constant potential between the membrane and the internal Ag/AgCl reference element.

When the electrode is in contact with a fluoride solution, a potential, which is measured against an external constant reference potential, develops across the membrane. Changes in this potential are caused by changes in fluoride activity in the sample.

The Nernst equation describes the potential behaviour of the electrode in pure fluoride solutions:

$$E = E_o - \frac{2.3RT}{F} \log_{10} a_{F^-}$$

where

E = measured potential of system

E_o = conditional standard potential, which varies according to the choice of reference electrode

$2.3RT/F$ = Nernst factor (59.2mV at 25°C) R and F are constants and T is the temperature in Kelvin

a_{F^-} = fluoride activity in the sample solution

The activity of fluoride ions, a_{F^-} , is related to their concentration $[F^-]$, by the fluoride ion activity coefficient, γ_{F^-} as follows:

$$a_{F^-} = \gamma_{F^-} [F^-]$$

This activity coefficient will remain virtually constant if the ionic strength is held constant. In practice this is usually achieved by adding a constant level of background electrolyte to all standards and samples.

Thus if γ_{F^-} is a constant

$$E = E_o - \frac{2.3RT}{F} \log_{10} [F^-]$$

Interconversion of concentration units

$$\begin{aligned} 1.00 \times 10^{-3} M F^- &= 1.00 \times 10^{-3} \text{mol l}^{-1} \\ &= 19.0 \text{mg l}^{-1} \\ 1.00 \text{mg l}^{-1} F^- &= 1.00 \text{ppm} \\ &= 5.26 \times 10^{-5} \text{mol l}^{-1} \end{aligned}$$

6 SPECIFICATION

Concentration range:

Saturated solutions to $10^{-6} M F^-$
(0.019mg l⁻¹)

Lower Nernstian Concentration Limit:

$5 \times 10^{-6} M F^-$

Temperature range:

0 to 60°C (constant use)

60 to 70°C (intermittent use)

Electrode Resistance – typically 100K:

pH range (see Fig. 4.1)

pH 5 to 7 at $10^{-6} M$ (0.019mg l⁻¹ F⁻)

pH 5 to 11 at $10^{-1} M$ (1900mg l⁻¹ F⁻)

Reproducibility:

Better than $\pm 2\%$ of concentration

Minimum Sample Size

5ml in 50ml beaker

Storage

Store dry or in dilute fluoride solution (see Section 3.2). For long-term storage replace protective cover.

Dimensions

	White Cap	Red Cap
Lead length:	1m	1m
Overall length:	138mm	165mm
Stem diameter:	12mm	12mm
Length under cap:	105mm	120mm

REFERENCES

- 1) J. Vesely, d. Weiss and K. Stulik: 'Analysis with ion-selective electrodes'. Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1978, p.125.
- 2) R.C. Hawking, L.P.V. Corriveau, S.A. Kushneriuk and P.Y. Wong: 'Dynamic response of the fluoride ion-selective electrode'. Anal. Chim. Acta 102 (1978) p.61-83.

1 INTRODUCTION

Le modèle 8001 d'électrode au fluorure détecte l'activité et, de ce fait, la concentration des ions de fluorure dans les solutions aqueuses à partir de solutions de fluorure saturé de jusqu'à 10^{-6} M (environ $0,02 \text{ mg l}^{-1} \text{ F}^{-}$).

L'électrode devra être utilisée avec une électrode de référence au calomel (Référence 1431-210 ou 1370-210) et un indicateur de pH à échelle élargie tel que le modèle 7045/6. Lorsque l'électrode est utilisée avec un modèle 7046 et le commutateur de fonction positionné sur anions monovalents, la concentration des ions de fluorure dans l'échantillon peut être lue directement à partir du champ de mesure de l'indicateur, éliminant ainsi la nécessité de recourir à un graphique d'étalonnage.

L'électrode au fluorure a, à titre d'extrémité de détection, un cristal unique de fluorure de lanthanum qui est monté sur un corps de polyoléfine très résistante aux produits chimiques. Un contact électrique est réalisé avec un électrolyte interne qui est scellé en permanence à l'intérieur du corps.

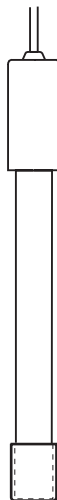


Fig. 1.1 Electrode au fluorure de modèle 8001-100

2 INFORMATIONS GÉNÉRALES

2.1 Besoins en équipements

- Electrode au fluorure de sélection d'ions de modèle 8001.
- Un indicateur de pH à échelle élargie (tel que le modèle 7046, qui dispose d'échelles de concentration à lecture directe).
- Une électrode de référence au calomel (Référence No. 1431-210 ou 1370-210).
- Solutions étalons de fluorure (voir section 3).
- Solution tampon d'ajustement de la force ionique et du pH (voir Section 3).
- Mélangeur-agitateur magnétique et bras de mélangeur.
- Instruments de laboratoire en plastique.

2.2 Équipements Auxiliaires (Porte-électrode, Référence 2610 300)

Cet article n'est pas fourni avec le kit. Il peut être utilisé sur un portoir de laboratoire (Référence 2610 130) pour soutenir les électrodes de référence et au fluorure.

2.3 Conservation

L'électrode au fluorure de modèle 8001 peut être immergée dans une solution de fluorure diluée lorsqu'elle n'est pas utilisée. Pour une conservation de longue durée, l'électrode devra être maintenue à sec avec le capuchon d'extrémité de protection en place pour éviter que le cristal ne soit rayé ou endommagé. Avant son utilisation, l'extrémité de l'électrode devra être rincée dans de l'eau distillée ou désionisée.

3 TECHNIQUES DE MESURE

3.1 Solution tampon

Le pH des solutions étalons et de l'échantillon devra être supérieur à 5 pour éviter une complexion du fluorure avec les ions d'hydrogène et inférieur à 7 pour éviter une interférence avec l'hydroxyde (voir Section 4.3).

La majorité des applications de mesure du fluorure (par ex. l'eau potable) nécessitent l'usage d'une solution tampon d'ajustement de la force ionique totale (TISAB).

L'addition d'une TISAB garantit une force ionique constante entre les échantillons et les étalons et ajuste le pH à 5,0 - 5,5.

Une TISAB complexe également préférentiellement le fer et l'aluminium, décomposant les complexes de fluorure avec ces ions de métal.

Dans un échantillon de fluorure de 1 mg l^{-1} , une TISAB complexe environ 5 mg l^{-1} d'aluminium ou de fer.

Pour préparer 1 litre de TISAB:

- a) Placer 500 ml d'eau distillée ou désionisée dans un bécher d'un litre. Ajouter $57 (\pm 1) \text{ ml}$ d'acide acétique glacial, $58 (\pm 0,5) \text{ g}$ de chlorure de sodium et $4 (\pm 0,5 \text{ g})$ de CDTA (acide tétraacétique trans-1, 2-diaminocyclohexane-N,N',N')₂). Mélanger pour dissoudre. Placer le bécher dans un bain d'eau et ajouter délicatement suffisamment de NaOH (200 g l^{-1}) pour ajuster le pH à une valeur comprise entre 5,0 et 5,5 en utilisant une paire d'électrodes pour surveiller le pH du mélange. Transférer dans un flacon volumétrique d'un litre et diluer jusqu'à la marque avec de l'eau distillée ou désionisée.

Une TISAB est efficace sur une vaste diversité d'échantillons différents de forces ioniques différentes lorsqu'elle est utilisée à un rapport échantillon/solution tampon de 1:1. Toutefois, dans de nombreux cas (par ex. pour la plupart des eaux potables du R.U.), elle s'avérera efficace si elle est utilisée à un rapport échantillon/solution tampon de 10:1.

Si la concentration d'aluminium ou de fer de l'échantillon est appréciable, à savoir supérieure à environ 5 mg l^{-1} , une solution tampon alternative devra alors être utilisée. Pour préparer 1 litre, procéder de la façon suivante:

- b) Placer 500 ml d'eau distillée ou désionisée dans un bécher d'un litre. Ajouter délicatement 85 (± 1) ml d'acide chlorhydrique concentré (gravité spécifique de 1,18) et bien mélanger. Dissoudre dans cette solution 242 (± 1) g de tris (méthoxy) méthylamine et 230 (± 1) g de tartrate de sodium ($[\text{CHOH.COONa}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). S'assurer que la solution se trouve à température ambiante et la transférer ensuite dans un flacon volumétrique d'une contenance d'un litre. Diluer jusqu'à la marque avec de l'eau distillée ou désionisée.

Avertissement. Des précautions de sécurité appropriées doivent être prises lors de la manipulation de l'acide chlorhydrique concentré.

Lorsque cette solution tampon est utilisée à un rapport échantillon/solution tampon de 1:1, cette solution tampon forme un complexe jusqu'à un taux de 100 mg l^{-1} d'aluminium et de fer à une concentration de fluorure de 1 mg l^{-1} . La procédure de tamponnage plus compliquée de la référence 1 pourrait s'avérer utile pour des taux plus élevés d'aluminium et de fer.

3.2 Solutions étalons

Avertissement. Les solutions de sodium et de fluorure de potassium sont toxiques et doivent toujours être manipulées avec beaucoup de précautions.

Les solutions étalons d'étalonnage de l'électrode peuvent être aisément préparées par dilution en série de solutions étalons de fluorure, par ex.

Fluorure de sodium 0,1 M :
 $4,199 (\pm 0,001) \text{ g}^{-1}$
réactif analytique de qualité NaF

ou

potassium 0,1 M :
 $5,810 (\pm 0,001) \text{ g}^{-1}$
réactif analytique de fluorure de qualité KF

ou

1000 mg l^{-1} d'ions de fluorure :
 $2,210 (\pm 0,001) \text{ g}^{-1}$
réactif analytique de qualité NaF

ou

1000 mg l^{-1} d'ions de fluorure :
 $3,058 (\pm 0,001) \text{ g l}^{-1}$
réactif analytique de qualité KF

Ces solutions étalons devront toujours être conservées dans des récipients en plastique car le fluorure réagit avec le verre. Avant de procéder aux mesures, les étalons dilués devront être traités avec la solution tampon, comme on l'a indiqué précédemment.

De faibles concentrations de solutions de fluorure, par ex. moins de 10^{-4} M ($1,9 \text{ mg l}^{-1}$) devront être préparées fraîchement tous les jours.

3.3 Procédure Générale

- 1) Rincer les électrodes de référence et au fluorure à fond dans de l'eau désionisée. Sécher avec un kleenex.
2. Introduire les connecteurs de l'électrode de référence et au fluorure dans les douilles appropriées de l'indicateur.
- 3) Placer les deux électrodes dans des solutions étalonnées appropriées et lire le potentiel obtenu une fois que la lecture s'est stabilisée. Rincer et essuyer délicatement les électrodes avec un kleenex entre les solutions pour éviter un report. Il est recommandé de mélanger à la fois les étalons et les échantillons, de préférence avec un mélangeur magnétique et des bras de mélangeur.

- 4) Préparer un graphique d'étalonnage en traçant des potentiels sur l'axe linéaire ou sur du papier quadrillé logarithmique/linéaire (voir Fig. 3.1).
- 5) Placer les deux électrodes dans la solution inconnue et lire le potentiel. L'échantillon et les étalons doivent être à la même température. Interpoler l'activité ou la concentration de l'échantillon à partir du graphique d'étalonnage.
- 3) Pour l'obtention de résultats précis, la composition des étalons devra être aussi similaire que possible que celle des échantillons. Ainsi, si la composition des échantillons est bien définie, les étalons devront être préparés à partir d'échantillons modèles avec des quantités connues d'ions de fluorure.
- 4) En commun avec de nombreuses autres électrodes de sélection d'ions, l'électrode au fluorure atteint l'équilibre bien plus rapidement après une augmentation de la concentration du déterminant qu'après sa diminution.

3.4 Remarques et recommandations

- 1) Il est fortement recommandé que toutes les mesures soient effectuées dans des récipients en plastique. L'utilisation de verre peut résulter en des réponses lentes ou erratiques.
 - 2) Si l'on utilise un indicateur de pH de modèle 7046 et que les mesures se situent dans le champ de mesure nernstien de l'électrode, étalonner l'échelle de concentration directement et ignorer la courbe d'étalonnage.
- Il est par conséquent recommandé d'étalonner l'électrode dans les solutions étalons en ordre ascendant de concentration.

3.5 Méthode d'addition connue

Il existe quelques avantages à l'utilisation d'une méthode d'analyse mettant en oeuvre une addition connue pour d'occasionnels échantillons à des concentrations de fluorure supérieures à la limite nernstienne inférieure dans les conditions expérimentales utilisées.

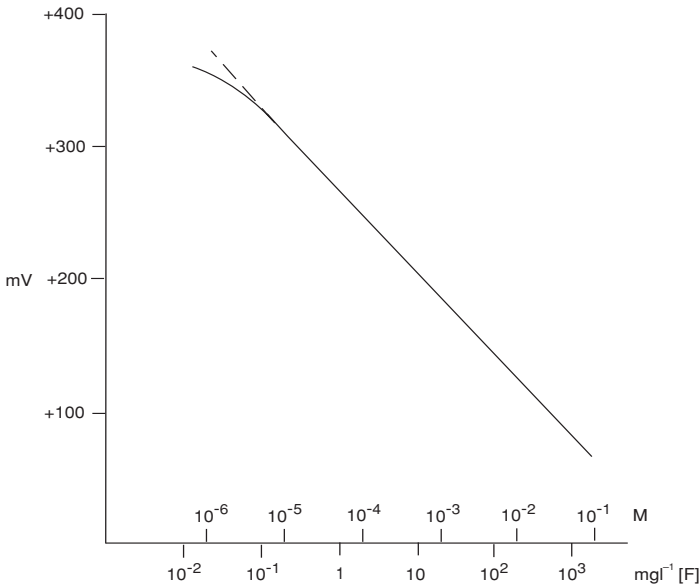


Fig. 3.1 Graphique d'étalonnage de l'électrode au fluorure de modèle 8001

Ceci diminue le nombre de solutions étalons requises à une solution. La concentration de cette solution étalon devra être entre dix et cent fois celle de l'échantillon. Le facteur de pente expérimental (S_mV) de l'électrode devra être connu.

Pour analyser un échantillon par cette méthode, pipeter une partie aliquote, V_3 ml, de l'échantillon dans un bécher et mesurer le potentiel dans cette solution E_1 mV. Ajouter un volume connu, V_a ml, de l'étalon (où $10 V_a = V_s$) à une concentration de C_a mol l^{-1} et après avoir mélangé, mesurer le nouveau potentiel des électrodes, E_2 mV. On devra faire en sorte que le changement de potentiel ne soit pas inférieur à 5 mV.

La concentration de fluorure de l'échantillon d'origine, C_s mol l^{-1} , peut alors être calculée à partir de la formule suivante:

$$C = \frac{C_a V_a (V_a + V_s)^{-1}}{\text{antilog}_{10} [E_2 - E_1] S^{-1} - V_s (V_s + V_a)^{-1}}$$

3.6 Mauvais fonctionnement de l'électrode

Attention. Ne pas démonter une électrode suspectée défectueuse - la renvoyer à pour la faire vérifier.

- 1) Réponse bruyante ou instable :
 - a) Vérifier les connexions.
 - b) S'assurer de l'absence de bulles d'air sur la surface de cristal.
 - c) S'assurer de l'absence de dépôts de surface sur le cristal.
 - d) Vérifier la jonction liquide de l'électrode de référence pour voir si elle est partiellement ou complètement bloquée.
 - e) Vérifier pour voir si les échantillons ou les étalons sont tamponnés avec la TISAB.
- 2) L'électrode se comporte comme un circuit ouvert (la lecture de l'instrument demeure hors du champ de mesure ou oscille de façon erratique):
 - a) Comme pour 1a), b), c).
- 3) Réponse lente ou aucune réponse aux changements d'activité/concentration :
 - a) Comme pour 1c).
 - b) Les échantillons ne sont pas adéquatement tamponnés.
 - c) Les solutions contiennent des concentrations élevées d'anions de carboxylate (voir Section 4.1).
- 4) Dérive des lectures :
 - a) La membrane est sale - l'essuyer avec du méthanol ou la polir légèrement avec une fine poudre d'oxyde d'aluminium (par ex. une taille de particule de 0,3 μ m).
 - b) Changements de la température de l'échantillon - s'assurer que la température est stable.
 - c) Electrode de référence défectueuse. La remplacer par une nouvelle électrode.
 - d) Récipients en verre utilisés - utiliser des récipients en plastique.
 - e) Comme pour c).
- 5) Légère pente sur la courbe d'étalonnage :
 - a) Vérifier que les solutions étalons sont fraîches et qu'elles n'ont pas été contaminées.
 - b) Comme pour a c), 4 a).
 - c) Comme pour 4 b).

4 CARACTERISTIQUES DE L'ELECTRODE

4.1 Plage de réponse

Des concentrations de fluorure aussi basses que de 10^{-6} M F ($0,019 \text{ mg l}^{-1}$) peuvent être mesurées dans des solutions neutres et en l'absence d'agents complexes pour autant que des précautions adéquates sont prises pour éviter la contamination des solutions diluées (voir Section 3.2). La limite supérieure de détection est une solution de fluorure saturée.

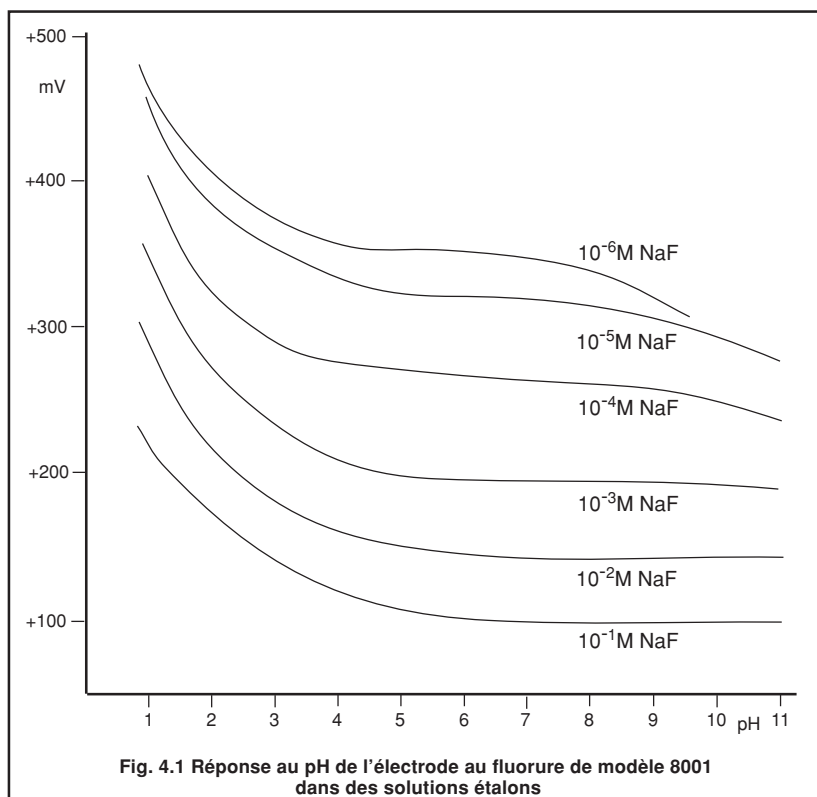
4.2 Effets de la température

Comme les potentiels en étalons d'à la fois les électrodes au fluorure et de référence sont affectés par la température, les étalons et les échantillons devront se situer à la même température à $\pm 1^\circ \text{C}$ près. La pente de l'électrode au fluorure varie également avec la température selon le

facteur $2,3 \text{ RT/F}$ de l'équation de Nernst. L'électrode au fluorure peut être utilisée à des températures allant de 0 à 60° pour autant qu'un équilibre thermique été atteint. Si un changement considérable de température est noté, on devra attendre une heure qu'un équilibre se rétablisse.

4.3 Effets du pH

En-dessous d'un pH de 5, une portion du fluorure est complexée avec des ions d'hydrogène pour former des HF et des HF_2^- , ni l'un ni l'autre ne pouvant être détecté par l'électrode au fluorure. Au-delà d'un pH de 7, il se produit une interférence des ions d'hydroxyde. La TISAB tamponne la solution à un pH compris entre 5,0 et 5,5 pour éviter la complexion du fluorure et l'interférence de l'hydroxyde (pour la préparation de la TISAB, consulter la Section 3).



4.4 Complexion

L'aluminium, le fer [Fe(III)], le calcium, le magnésium et autres cations polyvalents, ainsi que l'hydrogène, font l'objet d'une complexation avec le fluorure. Le degré de complexion dépend de divers facteurs, tels que le pH et la force ionique totale de la solution et la concentration du complexant et du fluorure.

Le CDTA qui est présent dans le réactif de la TISAB complexe préférentiellement ces cations polyvalents dans l'échantillon - voir Section 3.

4.5 Agents interférents

Le principal agent interférent dans la détermination du fluorure est l'ion d'hydroxyde. Dans ce cas, l'électrode répond à l'ion d'hydroxyde en solution, bien que la réponse ne soit pas nernstienne. Cet effet peut être éliminé par un tamponnage à un pH inférieur à 7.

4.6 Temps de réponse

Il est fortement recommandé de mélanger l'échantillon pour accélérer le temps de réponse. Les réponses typiques varient de plusieurs secondes dans du fluorure 10^{-1} M à 10^4 M à environ une ou deux minutes dans une solution 10^{-6} M dans le cadre de laquelle l'électrode est proche de sa limite de détection. Les temps de réponse ont tendance à être légèrement plus rapides dans les augmentations de la concentration que dans les diminutions.

A de faibles concentrations de fluorure, la présence de quantités importantes d'anions de carboxylate se traduit par des temps de réponse plus lents (voir référence 2).

L'électrode au fluorure consiste en un seul cristal de fluorure de lanthanum qui est lié dans un corps inerte de polyoléfine. Le cristal est un conducteur ionique au sein duquel seuls des ions de fluorure sont mobiles. Au sein de l'électrode, une solution aqueuse de remplissage contenant des ions de fluorure et de chlorure assure un potentiel constant entre la membrane et l'élément de référence interne Ag/AgCl.

Lorsque l'électrode est en contact avec une solution de fluorure, un potentiel, qui est mesuré par rapport à un potentiel externe de référence constant, se développe sur la membrane. Les changements de ce potentiel sont causés par des changements de l'activité du fluorure dans l'échantillon.

L'équation de Nernst décrit le comportement potentiel de l'électrode dans des solutions de fluorure pur :

$$E = E_o - \frac{2,3 RT}{F} \log_{10} a_{F^-}$$

où

E = Potentiel mesuré du système

E_o = Potentiel conditionnel de l'étalon qui varie en fonction du choix de l'électrode de référence.

$2.3 RT/F$ = Le facteur de Nernst (59,2 mV à 25°C) et F sont des constantes et T est la température en Kelvin.

a_{F^-} = Activité du fluorure dans la solution échantillon.

L'activité des ions de fluorure, a_{F^-} , est associée à leur concentration $[F^-]$, par le coefficient d'activité de l'ion de fluorure, γ_{F^-} comme suit :

$$a_{F^-} = \gamma_{F^-} \cdot [F^-]$$

Ce coefficient d'activité demeurera quasiment constant si la force ionique est maintenue constante. En pratique, ceci est habituellement réalisé par l'adjonction d'un taux constant d'un électrolyte de fond à tous les étalons et échantillons.

Ainsi, si y_{F^-} est une constante

$$E = E_0 - \frac{2,3 RT}{F} \log_{10} [F^-]$$

Interconversion des unités de concentration

$$\begin{aligned} 1,00 \times 10^{-3} \text{ M } F^- &= 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1} \\ &= 19,0 \text{ mg l}^{-1} \\ 1,00 \text{ mg l}^{-1} F^- &= 1,00 \text{ ppm} \\ &= 5,26 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

6 SPECIFICATION

Plage de concentration :

Solutions saturées à 10^{-6} MF (0,019 mg l⁻¹)

Limite de concentration nernstienne inférieure :

5×10^{-6} M F⁻

Plage de température :

0 à 60°C (usage constant)
60 à 70°C (usage intermittent)

Résistance de l'électrode

(typiquement 100 K)

plage de pH (voir Fig. 4.1)

pH 5 à 7 à 10^{-6} M (0,019 mg l⁻¹ F⁻)

pH 5 à 11 à 10^{-1} M (1900 mg l⁻¹ F⁻)

Reproductibilité :

Supérieure à ± 2 % de la concentration

Taille minimale des échantillons

5 ml dans un bécher de 50 ml

Conservation

Conserver à sec ou dans une solution de fluorure dilué (voir section 3.2). Pour une conservation à long terme, remettre le couvercle de protection en place.

Dimensions

	Capuchon	
	<u>blanc</u>	<u>rouge</u>
Longueur du cordon:	1 m	1 m
Longueur globale:	138 mm	1 6 5 mm
Diamètre de la tige:	12 mm	12 mm
Longueur sous le capuchon:	105 mm	1 2 0 mm

REFERENCES

- 1) J Vesely, d. Weiss et K. Stulik : 'Analysis with ion-selective electrodes' [Analyse avec des électrodes de sélection d'ions]. Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1978, p.125.
- 2) R.C. Hawkins, L.P.V. Corriveau, S.A. Kushneriuk et P.Y Wong : 'Dynamic response of the fluoride ion-selective electrode' [Réponse dynamique de l'électrode de sélection d'ions à fluorure]. Anal. Chim. Acta 102 (1978) p.61-83).

PRODUCTS & CUSTOMER SUPPORT

Products

Automation Systems

- *for the following industries:*
 - Chemical & Pharmaceutical
 - Food & Beverage
 - Manufacturing
 - Metals and Minerals
 - Oil, Gas & Petrochemical
 - Pulp and Paper

Drives and Motors

- *AC and DC Drives, AC and DC Machines, AC motors to 1kV*
- *Drive systems*
- *Force Measurement*
- *Servo Drives*

Controllers & Recorders

- *Single and Multi-loop Controllers*
- *Circular Chart and Strip Chart Recorders*
- *Paperless Recorders*
- *Process Indicators*

Flexible Automation

- *Industrial Robots and Robot Systems*

Flow Measurement

- *Electromagnetic Flowmeters*
- *Mass Flow Meters*
- *Turbine Flowmeters*
- *Flow Elements*

Marine Systems & Turbochargers

- *Electrical Systems*
- *Marine Equipment*
- *Offshore Retrofit and Refurbishment*

Process Analytics

- *Process Gas Analysis*
- *Systems Integration*

Transmitters

- *Pressure*
- *Temperature*
- *Level*
- *Interface Modules*

Valves, Actuators and Positioners

- *Control Valves*
- *Actuators*
- *Positioners*

Water, Gas & Industrial Analytics Instrumentation

- *pH, conductivity, and dissolved oxygen transmitters and sensors*
- *ammonia, nitrate, phosphate, silica, sodium, chloride, fluoride, dissolved oxygen and hydrazine analyzers.*
- *Zirconia oxygen analyzers, katharometers, hydrogen purity and purge-gas monitors, thermal conductivity.*

Customer Support

We provide a comprehensive after sales service via our Worldwide Service Organization. Contact one of the following offices for details on your nearest Service and Repair Centre.

United Kingdom

ABB Limited
Tel: +44 (0)1453 826661
Fax: +44 (0)1453 829671

United States of America

ABB Inc.
Tel: +1 775 850 4800
Fax: +1 775 850 4808

Client Warranty

Prior to installation, the equipment referred to in this manual must be stored in a clean, dry environment, in accordance with the Company's published specification. Periodic checks must be made on the equipment's condition.

In the event of a failure under warranty, the following documentation must be provided as substantiation:

1. A listing evidencing process operation and alarm logs at time of failure.
2. Copies of all storage, installation, operating and maintenance records relating to the alleged faulty unit.

ABB has Sales & Customer Support
expertise in over 100 countries worldwide

www.abb.com

The Company's policy is one of continuous product
improvement and the right is reserved to modify the
information contained herein without notice.

Printed in UK (11.04)

© ABB 2004



ABB Limited

Oldends Lane Stonehouse
Gloucestershire
GL10 3TA
UK

Tel: +44 (0)1453 826661
Fax: +44 (0)1453 829671

ABB Inc.

Analytical Instruments
9716 S. Virginia St., Ste. E
Reno, Nevada 89521
USA

Tel: +1 775 850 4800
Fax: +1 775 850 4808