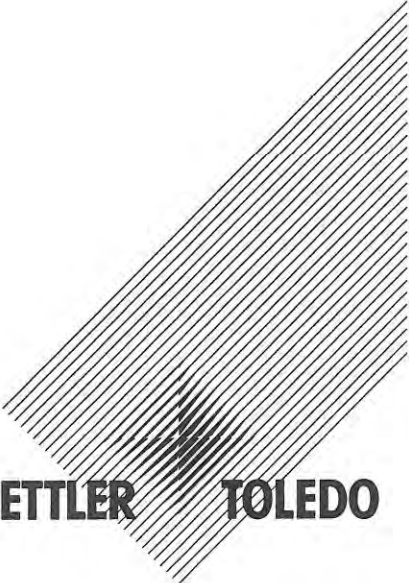


**Operating Instructions
for F- ion-selective Electrode**

**Manuel d'Instruction
pour l'Electrode sélective au fluorure
(F-)**

**Anleitung
zur ionenselektiven Elektrode F-**



METTLER TOLEDO

Operating Instructions for Type 15 215 3000
Fluoride Electrode

Contents:	
1. General information	Pages 3–8
1.1 Technical data	
1.2 Scope of Delivery	
1.3 Apparatus and accessories required	
1.4 Chemical solutions required	
2. Use of electrode	
2.1 Preparation for use	
2.2 Calibration and measurement	
2.3 Particular requirements for determining low fluoride concentrations	
2.4 Particular requirements for measuring fluoride-ion activities	
2.5 Particular requirements for determining fluoride in strongly alkaline or strongly acid solutions, as well as in solutions with high ionic strength	
3. Care and maintenance of the fluoride electrode	
3.1 Storage	
3.2 Replacing membrane module	
3.3 Replacing electrode body	
4. Troubleshooting procedures	
5. Conversion tables	
6. Literature references	
7. Ordering information	Page 20

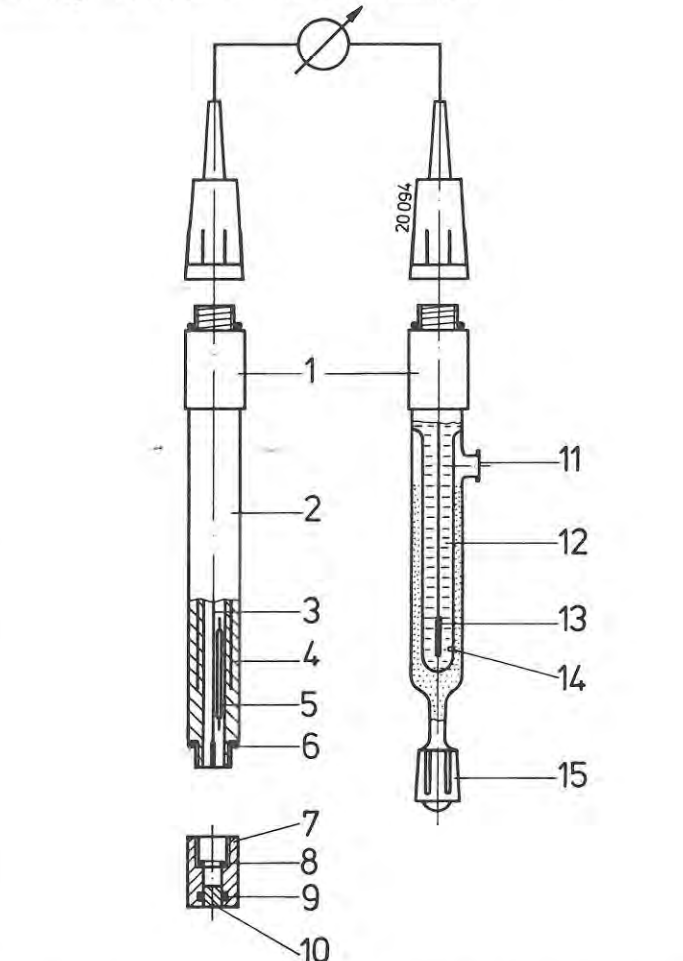
Instructions pour l'électrode à fluorure Type 15 215 3000

Sommaire	
1. Informations générales	Pages 3 et 9–14
1.1 Spécifications	
1.2 Etendue de la livraison	
1.3 Appareillage et accessoires	
1.4 Solutions nécessaires	
2. Emploi de l'électrode	
2.1 Mise en service	
2.2 Etalonnage et mesurage	
2.3 Particularités lors de la détermination de faibles teneurs en fluorure	
2.4 Particularités lors du mesurage de l'activité du ion fluorure	
2.5 Particularités lors de la détermination de la teneur en fluorure de milieux fortement alcalins, fortement acides ou à force ionique élevée.	
3. Maintenance de l'électrode à fluorure	
3.1 Conservation	
3.2 Remplacement du module à membrane	
3.3 Remplacement du corps de l'électrode	
4. Dépannage	
5. Tables de conversion	
6. Bibliographie	
7. Informations pour commande de matériel	Page 20

Anleitung zur Fluorid-Elektrode Typ 15 215 3000

Inhalt	
1. Allgemeine Informationen	Seiten 3 und 15–19
1.1 Spezifikationen	
1.2 Lieferumfang	
1.3 Geräte und Hilfsmittel	
1.4 Erforderliche Lösungen	
2. Gebrauch der Elektrode	
2.1 Inbetriebnahme	
2.2 Eichen und Messen	
2.3 Besonderheiten bei der Bestimmung niedriger Fluorid-Gehalte	
2.4 Besonderheiten bei der Messung von Fluorid-Aktivitäten	
2.5 Besonderheiten bei der Bestimmung von Fluorid in stark alkalischen und stark sauren Lösungen sowie in Lösungen hoher ionaler Stärke	
3. Wartung und Unterhalt der Fluorid-Elektrode	
3.1 Lagerung	
3.2 Wechsel des Membranmoduls	
3.3 Wechsel eines Elektrodenkörpers	
4. Fehlersuche	
5. Umrechnungstabellen	
6. Literatur	
7. Bestellinformationen	Seite 20

Figure 1: Structural arrangement of a fluoride-selective electrode assembly
Fig. 1: Construction d'une chaîne de mesure sélective au fluorure
Abbildung 1: Aufbau einer Fluorid-selektiven Messkette.



Structural arrangement of Type 15 215 3000 Fluoride Electrode	Structural arrangement of Type 373-90-WTE-ISE-S7 Reference Electrode
1 S7 screw cap	1 S7 screw cap
2 plastic electrode body (POM copolymer)	11 filling port for intermediate electrolyte
3 Ag/AgCl internal lead-out	12 internal reference electrolyte (maintenance-free)
4 electrical screening	13 Ag/AgCl reference element
5 air-filled tube	14 internal (ceramic) diaphragm
6, 8, 9 silicone sealing washers	15 ground-joint diaphragm
7 plastic module body (POM copolymer)	
10 ion-selective crystal membrane (LaF ₃)	

Construction de l'électrode à fluorure type 15 215 3000
Construction de l'électrode de référence type 373-90-WTE-ISE-S7

1 Tête enfichable S7	1 Tête enfichable S7
2 Corps en matière synthétique (copolymère POM)	11 Orifice de remplissage du pont électrolytique
3 Conducteur intérieur Ag/AgCl	12 Electrolyte de référence interne (exempt de maintenance)
4 Blindage électrique	13 Élément de référence Ag/AgCl
5 Tuyau à air	14 Diaphragme intérieur (céramique)
6, 8, 9 Joints d'étanchéité en silicone	15 Diaphragme à rodage
7 Corps modulaire en matière synthétique (copolymère POM)	
10 Membrane de cristal sélective F ⁻ (LaF ₃)	

Aufbau der Fluorid-Elektrode Typ 15 215 3000	Aufbau der Referenz-Elektrode Typ 373-90-WTE-ISE-S7
1 S7-Steckkopf	1 S7-Steckkopf
2 Kunststoffkörper (POM Copolymer)	11 Nachfüllöffnung für Brücken-Elektrolyt
3 Ag/AgCl-Innenableitung	12 Innerer Referenz-Elektrolyt (wartungsfrei)
4 Elektrische Abschirmung	13 Ag/AgCl-Referenz-Element
5 Luftschlauch	14 Inneres (Keramik-)Diaphragma
6, 8, 9 Silikon-Dichtungsringe	15 Schliff-Diaphragma
7 Kunststoff-Modulkörper (POM Copolymer)	
10 ionenselektive Kristallmembran (LaF ₃)	

1. General information

The Type 15 215 3000 Fluoride Electrode is intended for measuring fluoride ion concentrations and activities in aqueous, partially aqueous and non-aqueous solutions. Its preferred applications are to be

found in the fields of drinking-water, effluent-gas, bone, cement, fish-protein, glass, phosphate-mineral and tooth-paste analysis, as well as for the determination of aluminium and phosphate.

1.1 Technical data

Type of ion-selective membrane:	LaF ₃ single crystal
Membrane impedance:	<1 MΩ
Primary measured value:	potential in mV, proportional to log a _{F⁻} (F ⁻ is also indicated as SiF ₆ ²⁻).
Measuring range:	<10 ⁻⁶ mol/l F ⁻ up to fluoride saturation.
Operating temperature range:	0 to 80 °C
Sample media:	aqueous, partially aqueous or non-aqueous.
Sample volume:	preferably greater than 5 ml, although smaller samples may be determined in special measuring vessels.
Interfering ions:	OH ⁻ (indicated along with fluoride when OH ⁻ > 0.001 F ⁻); high concentrations of lanthanum complexing anions (such as citrate, phosphate, bicarbonate) will impair the response characteristics.
Optimum pH range:	5 to 8
Precision:	in the absence of interfering ions a precision better than ±0.25 mV, corresponding to ±1% of the measured fluoride concentration is obtainable.
Response time:	when passing from lower to higher concentrations below 10 ⁻⁴ mol/l F ⁻ , about 1 minute; above 10 ⁻⁴ mol/l F ⁻ less than 1 minute; when passing from higher to lower concentrations, several minutes.
Electrode dimensions:	length from lower edge of screw cap: 120 mm; diameter: 12 mm
Materials:	electrode body and membrane module body in chemically resistant plastic (POM copolymer); silicone sealing washers.
Working life:	the working life depends on the operating conditions, but is generally longer than 1 year.
Connections:	AS7 cable with appliance coupler as specified by the manufacturer of the pH/mV or ion-meter manufacturer (see leaflet).

1.2 Scope of Delivery

The electrode is supplied with fitted membrane module and filled with internal filling solution. It is thus ready for use without any special preparation.

1.3 Apparatus and accessories required

- Type 373-90-WTE-ISE-S7 Reference Electrode with Ag/AgCl reference system and intermediate electrolyte chamber (other types of reference electrodes for special applications may be supplied to order).
 - Ion meter or pH/mV meter.
 - Magnetic stirrer with stirring bars.
 - Electrode holder.
 - Measuring vessels.
 - Various pipettes, preferably microlitre pipettes.
- The following accessories may be useful, particularly when no ion-meter is available:
- Log/linear graph paper and/or a pocket calculator with scientific and engineering functions.

1.4 Chemical solutions required

- Deionized water for preparing solutions; when determining very low fluoride concentrations (i.e. <10⁻⁴ mol/l), preferably double-distilled water.
- Intermediate electrolyte (3 mol/l KCl) for the reference electrode: (INGOLD Ordering number 20 9823 250)
- INGOLD TISAB solution for conditioning of solutions: (Ordering No. 20 9870 500)
- Standard fluoride solution 0.1 mol/l F⁻ or 1 g/l F⁻:

Prepare as follows:

Dry AR grade sodium fluoride at 120 °C for 2 hours. Weigh out 4.199 g NaF (for a 0.1 mol/l F⁻ solution), or 2.210 g NaF (for a 1.0 g/l F⁻ solution), dissolve in deionized water in a 1000 ml calibrated flask and make up to the mark.

These standard solutions may be stored for several months in plastic bottles.

2. Use of electrode

2.1 Preparation for use

First withdraw the electrode from the protective tube, taking care not to touch the ion-selective membrane. Connect the electrode with the cable to the socket of the ion-meter or mV/pH meter provided for ion-selective or pH

electrodes, i.e. the high-impedance input.

Connect the reference electrode to the socket provided for it (4 mm banana plug or US 2 mm pin).

2.2 Calibration and measurement

Please note!

- Calibration and sample solutions should always be at the **same temperature** (the measuring vessel should be thermally insulated from possible heating by the magnetic stirrer – generally a sheet of cardboard or plastic foam material will suffice).
- All measurements should be carried out under the **same stirring conditions**, i.e. identical stirring speed, identical stirring bars, identical distance between electrodes and stirring bars, etc.
- **Damage (scratches, etc.)** and deposits on the surface of the sensor crystal will impair the response characteristics (for remedies, see § 3).
- The F⁻ electrode should not be left immersed in solutions containing TISAB for long periods, since the crystal membrane will be attacked by complexing agents such as EDTA (the same applies to citrates, etc.).
- For total fluoride determinations the **ionic strength should be the same** in all calibration and sample solutions, and all **residual bound fluoride** in the sample should be liberated. The **pH value should lie between 5 and 8**. This can generally be ensured by adding TISAB (see above). (For particular requirements, see §§ 2.3 to 2.6).

Preparation of calibration solutions

- 1) Prepare solutions with different fluoride concentrations by diluting the standard stock solution with deionized water as appropriate.
- 2) To 10 parts of each of these solutions add 1 part of INGOLD TISAB¹⁾ (see § 7).

In each case, prepare two, and for high-

Preparation of sample solutions

In each case, add 1 part of INGOLD TISAB to 10 parts of the sample solution

accuracy measurements at least five different calibration solutions.

Solutions with fluoride concentrations below 10⁻⁴ mol/l or 1.9 mg/l should always be freshly prepared before each calibration. Stronger solutions can be stored for about a month in plastic bottles.

with an unknown fluoride content¹⁾.

General instructions for determining total fluoride content

a) Preparatory operations

- 1) Prepare calibration solutions with different fluoride concentrations. Ideally, each of these solutions should be placed in a different measuring vessel. If, however, only one such vessel is available, it should be thoroughly rinsed when changing solutions.
- 2) Rinse F⁻ electrode and wipe off electrode body with paper tissue; the ion-selective membrane should only be carefully 'dabbed' off.
- 3) Reference electrode:
 - Remove cap from electrolyte filling port.
 - Slightly loosen the ground-joint diaphragm (by careful turning) so that a little electrolyte flows out. Tighten up ground joint again (but not too tight). Top up with 3 mol/l KCl electrolyte as necessary.
 - Rinse reference electrode and wipe off with paper tissue.
- 4) Fix electrodes in holder and connect to measuring instrument.

b) Calibration

- Calibrate with F⁻ solutions of different concentrations one after another (preferably proceeding from dilute towards more concentrated solutions).
- Thoroughly rinse and wipe off electrodes (see above) before immersion in a new solution.
- 1) For calibration, immerse both fluoride and reference electrodes in the solution, and switch on the magnetic stirrer. Allow the measured value to settle down and note the final constant value.
- 2) Plot measured mV values on a calibration diagram (see Fig. 2) against the logarithm of the fluoride concentration of the corresponding solution (use log/linear graph paper):
F⁻ concentration → logarithmic axis
mV value → linear (mm) axis²⁾
(The kind and frequency of recalibration operations depends on measuring conditions, and particularly on the degree of accuracy desired).

c) Measurement

For measurement, proceed as for calibration and note the final constant values. Use the calibration diagram (see above) to read off the fluoride concentra-

tions of the sample solutions from the measured mV values, or evaluate results with a pocket calculator²⁾.

¹⁾ The addition of TISAB will adjust the pH value to between 5 and 8 and set the ionic strength to about 0.5 mol/l.

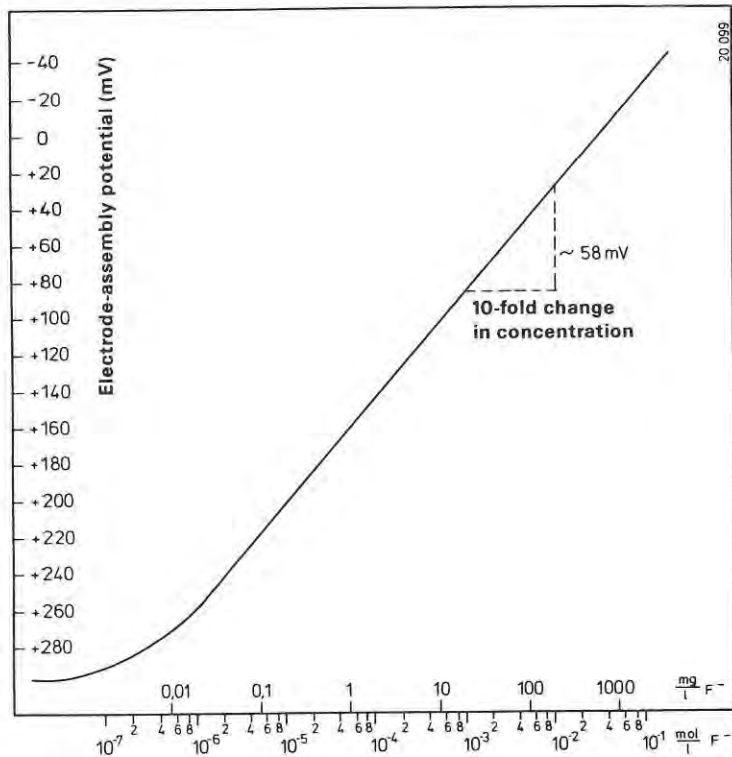
²⁾ Particularly when more than two calibration points are being used, it may be advantageous to employ a scientific/engineering pocket calculator (with least squares function) for evaluation of the calibration diagram. (See, for example, S. Ebel, E. Glaser, A. Seuring, *Z. Anal. Chem.*, 1978, 291, 108–112).

c) After measurement

- 1) Rinse fluoride electrode. Store dry or immersed in a dilute solution (not in TISAB!), preferably in the protective tube.
- 2) Rinse reference electrode. Replace cap over filling port for storage.

Figure 2:

Typical calibration curve for a fluoride-selective electrode assembly in INGOLD TISAB solution (10 parts of deionized water + 1 part TISAB) at 20 °C.



2.3 Particular requirements for determining low fluoride concentrations

The theoretical detection limit of the fluoride electrode is determined by the very low solubility of the lanthanum fluoride crystal. The practical detection limit is generally somewhat higher, and is primarily due to fluoride traces in the reagents used, as well as to the increasingly sluggish response at greater dilutions. If INGOLD TISAB is used for adjusting the pH value and ionic strength of the calibration and sample solutions, linear calibration curves down to 10⁻⁶ mol/l or 0.02 mg/l F⁻ can be obtained, the detection limit being at slightly above 10⁻⁷ mol/l or 0.002 mg/l F⁻. To avoid erroneous results due to impurities, it is advisable when carrying out fluoride determinations in the range below 10⁻⁵ mol/l or 0.2 mg/l F⁻ to apply a

standard addition method (see literature) involving several standard additions, and to use a strip chart recorder. When doing this, it is best to start with a fluoride-free (blank solution) and to renew this as required until the measured electrode potential no longer increases with a further change of solution. This solution should then be enriched by successively adding definite quantities of the (liquid or solid) sample substance, and of standard fluoride solution, reading off the electrode potential after each addition. The measured value from the (blank solution) will then enable the practical detection limit and hence the accuracy of the fluoride determination to be checked.

2.4 Particular requirements for measuring fluoride-ion activities

Fluoride-ion activities can be measured directly in the sample solution, without the need for preconditioning by adding TISAB. Under these conditions the only ions acting on the fluoride-selective membrane are free fluoride ions which are neither combined with hydrogen ions (as HF or HF₂⁻) nor with fluoride

complexing ions such as aluminium or iron. If the electrode assembly is first calibrated in dilute standard solutions of sodium fluoride with reference to the activity coefficients given in the table below, the measuring results will give the free fluoride-ion activities:

NaF concentration (mol/l)	Fluoride ion activity (mol/l)
10 ⁻¹	0.77 · 10 ⁻¹
10 ⁻²	0.91 · 10 ⁻²
10 ⁻³	0.97 · 10 ⁻³
10 ⁻⁴	1.00 · 10 ⁻⁴

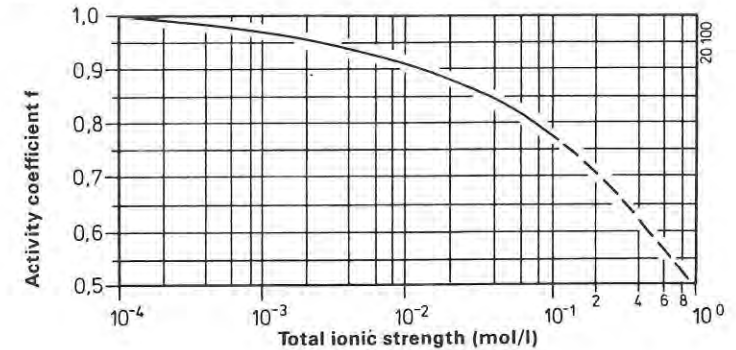
Thus, the procedure for determining fluoride-ion activity is distinguished from that for total fluoride determination by the following features:

- 1) The electrode assembly is calibrated by means of diluted standard NaF solutions (without TISAB preconditioning), with reference to the activity coefficients.

- 2) Direct measurement in the sample solution (also without TISAB preconditioning). However, the pH value of the sample solution should be less than 9, so as to prevent hydroxyl ion interference.

Figure 3:

Fluoride-ion activity as a function of total ionic strength. The data in the region below 10⁻¹ mol/l have been calculated according to the Debye-Hückel theory using the values given by Kielland in the J. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, 1675. Data in the range from 10⁻¹ mol/l to 1 mol/l are based on actual electrode measurements.



2.5 Particular requirements for determining fluoride in strongly alkaline or strongly acid solutions, as well as in solutions with high ionic strength

In order to ensure error-free determinations of total fluoride content, the pH value of both calibration and sample solutions must lie between 5 and 8, and the ionic strength of all solutions concerned should be approximately equal. However, in strongly alkaline or strongly acid media, the TISAB additions mentioned in § 2.2 above may sometimes be inadequate to ensure that such conditions obtain in the sample solution.

In such cases it is permissible to increase the addition of TISAB to the calibration and sample solutions. However, it must be borne in mind that the ionic strengths of the solutions as well as the concentrations of complexing agents (Titriplex IV, CDTA) will be modified in accordance with the following table:

Volumetric parts of solution	+	Volumetric parts of INGOLD TISAB	Ionic strength produced by TISAB (mol/l)	Resultant CDTA concentration (mol/l) ¹⁾
10	+	1	env. 0.45	0.0045
5	+	1	env. 0.83	0.0083
2	+	1	env. 1.65	0.0165
1	+	1	env. 2.50	0.0250

¹⁾ Hereby, metallic ions will be complexed up to the same total concentration.

Note: The detection limit of the fluoride electrode may be shifted up to a higher level of F⁻ concentration with increasing addition of TISAB.

3. Care and maintenance of the fluoride electrode

Deposits on the crystal may be removed by careful wiping with a dampened paper tissue. When doing this, the greatest care should be taken to avoid mechanical damage (scratches, etc.) to the surface of the sensitive crystal. Finally, conditioning for a few minutes in a dilute

fluoride solution is recommended. Modules whose crystal surface has become dulled or scratched beyond regeneration by this method should be sent to our works or your local INGOLD Service Agent for repolishing.

3.1 Storage

The fluoride electrode may be stored dry in the air or immersed in a dilute fluoride solution. For that purpose it is best to make use of the protective tube supplied with the electrode on delivery.

Electrodes should never be stored immersed in solutions containing TISAB! (See § 2.2 above).

3.2 Replacing membrane module

Membrane modules with a damaged crystal, characterised by sluggish response and/or unstable electrode potential, which are beyond regeneration by the means described in § 3 above, must be replaced.

To fit a new membrane module, proceed as follows³⁾:

- 1) Shake the electrode vigorously with the head outwards (as with a clinical thermometer) so as to remove air bubbles from the upper part.
- 2) Place electrode with the head downwards and unscrew the old module from the electrode body.

- 3) Refill electrode body completely with internal filling solution, ensuring that there are no air bubbles.
- 4) Fill the new membrane module with internal filling solution up to the level of the sealing washer.
- 5) Screw the membrane module right home.

- 6) Rinse the entire electrode thoroughly and then immerse it for 5 to 10 minutes in a dilute fluoride solution (about 0.01 mol/l F⁻).

After rinsing, the electrode is ready for use again.

3.3 Replacing electrode body

Faulty electrode bodies often produce unstable indications and then require replacement.

To fit a new electrode body, proceed as follows³⁾:

- 1) Unscrew and remove membrane module from the old electrode body.

- 2) Fill a certain quantity of internal filling solution into the new electrode body.
- 3) Insert the air-filled tube in the new electrode body and then fill the latter completely with internal filling solution (without air bubbles), and carefully wipe off any superfluous solution.

4) Wipe dry the threaded portion of the membrane module. Refill the module with internal filling solution if necessary (see § 3.2 Item 4) above).

Proceed further as per § 3.2, Item (5) onwards.

4. Troubleshooting procedures

Fault:

Possible cause:	Remedy:
Value outside measuring range:	
Fault in instrument	Check with input short-circuited.
Faulty contact in electrode plug	Insert and withdraw repeatedly.
Reference electrode empty	Refill, and check ground-joint diaphragm.
Ground-joint diaphragm dry	Loosen the outer taper so as to allow a few drops of electrolyte to flow out.
Unstable indication:	
Fault in instrument	Check with input short-circuited.
Inadequate preconditioning of sample solution	Add TISAB.
Faulty earthing	Check earthing of instrument and magnetic stirrer.
Static charges	Treat all plastic parts of the instrument with a suitable antistatic or wetting agent.
Ground-joint diaphragm blocked	Clean ground-joint diaphragm.
Large air bubbles in electrode body (after replacing membrane module)	Shake electrode vigorously with the membrane module outwards (as with a clinical thermometer); refit completely in the case of inverted mounting (see § 3.2 above).
Faulty electrode body	Replace electrode body (see § 3.3 above).
Temperature not constant	Use a thermostatic jacket, or wait until all solutions are at room temperature.
Sample preconditioning inadequate	Add TISAB.
Adsorption on surfaces of glass vessels	Use plastic vessels.
Slope incorrect:	
Calibration solution(s) contaminated or incorrectly diluted	Prepare new calibration solution(s) (see § 2.2 above).
Sample preconditioning inadequate	Add TISAB.
Membrane module not screwed up tight enough	Tighten membrane module.
Membrane module damaged	Replace membrane module (see § 3 above).
Incorrect result despite correct calibration values:	
Defective calibration curve	Plot mV on the linear axis and check plotting direction along the logarithmic axis.
Incorrect sign	Note sign when reading off mV.
Incorrect calibration solution	Repeat dilution, and prepare new calibration solution if necessary.
Incorrect TISAB addition	Add TISAB to calibration and sample solutions in the same proportion.
Incorrect units	$10^{-3} \text{ mol/l} = 19 \text{ mg/l F}^-$ $= 41.99 \text{ mg/l NaF}$

5. Conversion tables

The following conversion factors apply:

Given value:	Multiply by:	To obtain:
mol/l F^-	$19.00 \cdot 10^3$	mg/l F^-
mol/l F^-	$41.99 \cdot 10^3$	mg/l NaF
Given value:	Divide by:	To obtain:
mg/l F^-	$19.00 \cdot 10^3$	mol/l F^-
mg/l NaF	$41.99 \cdot 10^3$	mol/l F^-

Relationships between concentration values:

mol/l F^-	mg/l F^-	mg/l NaF
10^{-1}	1900	4199
10^{-2}	190	419.9
10^{-3}	19	41.99
10^{-4}	1.9	4.199
10^{-5}	0.19	0.4199
10^{-6}	0.019	0.04199

6. Literature

K. Cammann, Working with Ion-Selective Electrodes. Springer-Verlag, 1979.
D. Midgley, K. Torrance, Potentiometric Water Analysis. John Wiley and Sons, 1978.

J. Vesely, D. Weiss, K. Stulik, Analysis with Ion-Selective Electrodes. Ellis Horwood Ltd./John Wiley and Sons, 1978.
Further literature for special applications can be supplied on request.

1. Informations générales

L'électrode à fluorure de type 15 215 3000 est adéquate pour la détermination des teneurs et des activités en fluorure en milieux aqueux, partiellement aqueux ou anhydres. Elle trouve des applications tout particulièrement à l'analyse de l'eau

potable, des gaz résiduels, des os, du ciment, des protéines de poisson, du verre, des roches phosphatées, de la pâte dentifrice de même que pour le dosage de l'aluminium et des phosphates.

1.1 Spécifications

Type de membrane sélective aux ions:	Monocristal de LaF_3
Résistance de la membrane:	$< 1 \text{ M}\Omega$
Grandeur primaire mesurée:	Tension (mV), proportionnelle au $\log a_{\text{F}^-}$ (F^- sous forme de SiF_6^{2-} est aussi mesuré)
Domaine de mesurage:	$< 10^{-6} \text{ mol/l}$ jusqu'à la saturation en fluorure
Domaine de température de mesurage:	0 à 80°C
Milieu à mesurer:	Aqueux, partiellement aqueux, anhydre
Volume de l'échantillon:	De préférence $> 5 \text{ ml}$; volumes plus restreints possibles avec récipients spéciaux
Domaine de pH optimal:	5 à 8
Interférences:	OH^- (interférence si $\text{OH}^- > 0.001 \text{ F}^-$); de fortes concentrations en anions susceptibles de complexer le lanthane (p. ex. les citrates, phosphates, bicarbonates nuisent à la réponse de l'électrode).
Précision:	En l'absence d'interférence(s), la répétabilité est meilleure que $\pm 0,25 \text{ mV}$, ce qui correspond à $\pm 1\%$ relatif de la concentration en F^- mesurée.
Temps de réponse:	Lors du passage d'une concentration faible à une concentration plus forte, mais inférieure à 10^{-4} mol/l de F^- : env. 1 minute; si cette dernière est supérieure à 10^{-4} mol/l : moins d'une minute. Lors du passage d'une concentration élevée à une concentration plus basse: plusieurs minutes.
Dimensions de l'électrode:	Longueur depuis le rebord inférieur de la tête enfichable: 120 mm Diamètre: 12 mm
Matériaux:	Electrode et corps à membrane en matière synthétique chimiquement résistante (copolymère POM). Joints d'étanchéité en silicone.
Longévité:	La longévité dépend des conditions d'utilisation; en général, supérieure à une année.
Câble de raccordement:	Câble de raccordement AS7 avec fiche correspondant aux normes de l'appareil de mesure (pH-/mV-mètre; ion-mètre; cf. prospectus).

1.2 Etendue de la livraison

L'électrode est livrée avec son module à membrane déjà monté et rempli de solution interne. Elle est donc immédia-

tement prête à l'emploi, sans nécessiter de traitement préparatoire.

1.3 Appareillage et accessoires

- Electrode de référence type 373-90-WTE-ISE-S7 avec système de référence à Ag/AgCl et chambre à pont électrolytique (d'autres types d'électrodes de référence sont livrables sur demande pour des applications particulières).
- Ionmètre, pH-/mV-mètre
- Agitateur (moteur) et barreaux magnétiques

- Support à électrodes
- Récipient de mesurage
- Diverses pipettes, de préférence dans le domaine des μl .

Autres accessoires utiles (nécessaires si l'on ne dispose d'aucun ion-mètre):
– Papier semi-logarithmique et/ou calculatrice de poche à fonctions scientifiques.

1.4 Solutions nécessaires

- Eau déionisée pour la préparation des solutions. Pour le dosage de très faibles teneurs en fluorure (env. $< 10^{-4} \text{ mol/l}$), utiliser de préférence de l'eau bidistillée.
- Solution pour pont électrolytique (KCl 3 mol/l) pour l'électrode de référence (no. de commande: 20 9823 250).
- Solution TISAB d'Ingold pour le conditionnement correct des solutions (no. de commande: 20 9870 500).
- Solution standard de fluorure 0,1 mol/l en F^- ou 1,0 g/l de F^- .

Prescription pour la préparation
Dissoudre 4,199 g de NaF (pour une solution 0,1 mol/l de F^-) ou 2,210 g de NaF (pour une solution 1,0 g/l de F^-) dans un ballon jaugé de 1000 ml au moyen d'eau déionisée, compléter au trait de jauge.
Ces solutions peuvent être conservées plusieurs mois en bouteilles de plastique.

3) The proper functioning of the electrode, even in an inverted position, is ensured if the internal filling solution is filled without air bubbles. Pressure fluctuations are absorbed by the air-filled tube inside the electrode body.

2. Emploi de l'électrode

2.1 Mise en service

- Pour sa mise en service, on retire l'électrode de son capuchon protecteur. On ne doit jamais toucher la membrane sélective aux ions.
- Raccorder l'électrode à la prise du ion/pH/mV-mètre au moyen du câble adé-

quat en utilisant l'entrée à haute impédance prévue pour les électrodes sélectives aux ions ou de pH.

Raccorder l'électrode de référence à l'entrée prévue à cet effet (c. à d. pour fiche banane 4 mm ou US-Pin 2 mm).

2.2 Etalonnage et mesurage

Prendre garde aux points suivants:

- Les solutions d'étalonnage et de mesurage doivent toujours avoir la même température (isoler thermiquement le récipient de mesurage contre l'échauffement dû à l'agitateur magnétique! En règle générale, un disque de carton ou de mousse synthétique suffit).
- Toutes les mesures doivent être effectuées dans les mêmes conditions d'agitation, c. à d.: même vitesse d'agitation, même barreau agitateur, même distance de l'électrode au barreau agitateur etc.
- Des dommages (rayures, égratignures etc.) ainsi que des dépôts sur la surface du cristal sensible perturbent la réponse de l'électrode (cf. moyen d'y remédier, § 3).
- L'électrode à fluorure ne doit pas être plongée plus longtemps que nécessaire dans les solutions contenant du TISAB parce que, sinon, la membrane de cristal est attaquée par les complexants tels que l'EDTA (de même que le citrate etc.).
- Pour un dosage du fluorure total, la force ionique doit être la même dans toutes les solutions (d'étalonnage et échantillons) et tout le fluorure encore à l'état lié doit être libéré. La valeur du pH doit être comprise entre 5 et 8. Ceci est, en règle générale, garanti par l'adjonction de TISAB (cf. ci-dessous et particularités sous 2.3-2.6).

Préparation des solutions étalons

1. Préparer des solutions à diverses concentrations en fluorure par dilutions de la solution standard de fluorure au moyen d'eau déionisée.
 2. Ajouter à 10 parties de chaque solution 1 partie de TISAB¹⁾ d'Ingold (cf. 7).
- Préparer ainsi dans tous les cas 2 solutions étalons, et au moins 5 solutions

étalons pour des mesurages de précision. Les solutions étalons dont la concentration est inférieure à 10^{-4} mol/l, respectivement à 1.9 mg/l doivent être fraîchement préparées avant chaque étalonnage. Dans les autres cas, les solutions peuvent être conservées un mois dans des bouteilles de plastique.

Préparation des solutions échantillons

A 10 parties de solution échantillon, de teneur inconnue en fluorure, ajouter 1 partie de solution TISAB¹⁾ d'Ingold.

Directives générales pour la détermination de la teneur en fluorure total

a) Préparation

- 1) Préparer les solutions étalons à diverses concentrations en fluorure. Utiliser différents récipients de mesurage pour les différentes solutions. En cas d'utilisation d'un seul et même récipient de mesurage, le rincer très soigneusement à chaque changement de solution.
- 2) Rincer l'électrode à fluorure, essuyer le corps de l'électrode avec une serviette en papier, tamponner soigneusement la membrane sélective aux ions (sans la frotter!).

b) Etalonnage

- Etalonner successivement avec les différentes concentrations de fluorure (de préférence dans l'ordre croissant des concentrations):
- Avant de plonger les électrodes dans la solution suivante, ces dernières doivent être soigneusement rincées et essuyées (cf. ci-dessus).
- 1) Pour l'étalonnage, plonger chaque fois les électrodes à fluorure et de référence dans la solution étalon, mettre en marche l'agitateur magnétique, attendre que la valeur indiquée se stabilise et noter la valeur finale.
- 2) Reporter (en ordonnée) les valeurs

3) Electrode de référence

- Retirer le bouchon qui ferme l'orifice de remplissage de l'électrolyte.
- Ouvrir un peu le rodage (le faire tourner avec prudence) et laisser couler un peu d'électrolyte. Faire tourner à nouveau le rodage sans le serrer trop fort. Compléter le niveau avec de l'électrolyte (KCl 3 mol/l).
- Rincer l'électrode de référence et l'essuyer avec une serviette en papier.
- 4) Fixer l'électrode au support et la relier à l'appareil de mesure.

ainsi mesurées (en mV) contre le logarithme de la concentration en fluorure de chacune des solutions étalons correspondantes (en abscisse) dans un diagramme d'étalonnage (cf. fig. 2) établi sur papier semi-logarithmique tel que:

Concentration en F^- → échelle logarithmique
Valeur en mV → échelle linéaire (mm)²⁾

(Le mode et la fréquence des étalonnages doivent être choisis en fonction des conditions de la détermination, notamment de la précision souhaitée.)

c) Mesurage

- 1) Pour le mesurage, procéder comme pour l'étalonnage (cf. ci-avant) et noter la valeur finale stabilisée. Déterminer à l'aide du diagramme d'étalonna-

ge (cf. fig. 2) les concentrations en fluorure recherchées à partir des valeurs lues (en mV) ou les calculer au moyen d'une calculatrice de poche²⁾.

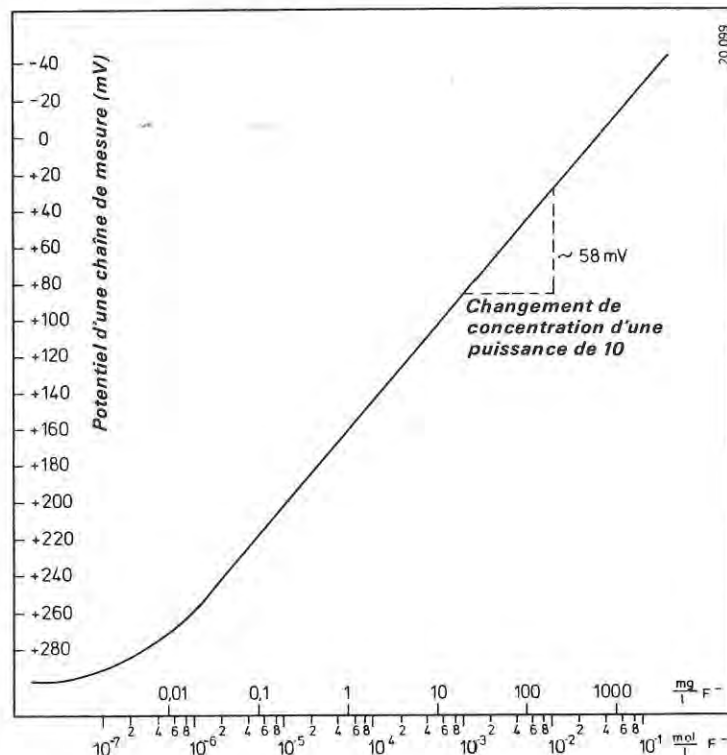
d) Après le mesurage

- 1) Rincer l'électrode à fluorure. Conserver l'électrode à l'état sec ou en solution diluée (mais pas dans le TISAB!) de préférence dans son étui protecteur.

- 2) Rincer l'électrode de référence. Pour la conservation, refermer encore l'orifice de remplissage de l'électrolyte au moyen du bouchon de caoutchouc.

Fig. 2

Courbe d'étalonnage typique d'une chaîne de mesure sélective au fluorure dans une solution TISAB d'Ingold (10 parties d'eau déionisée et 1 partie de TISAB) à 20 °C.



2.3 Particularités lors de la détermination de faibles teneurs en fluorure

La limite de détection théorique de l'électrode à fluorure est déterminée par la très faible solubilité du cristal de fluorure de lanthane. En pratique, cette limite de détection se situe, en règle générale, un peu plus haut que la valeur théorique. Elle est surtout limitée par les traces de fluorure que contiennent les réactifs utilisés, de même que par le temps de réponse de l'électrode qui croît avec la dilution.

Si l'on utilise du TISAB d'Ingold pour ajuster le pH et la force ionique des solutions tant d'étalonnage que de mesurage, on obtient des courbes d'étalonnage pratiquement linéaires jusqu'à des concentrations aussi basses que 10^{-6} mol/l (resp. 0,02 mg/l) en fluorure, la limite de détection se situant alors légèrement au-dessus de 10^{-7} mol/l, respectivement de 0,002 mg/l de fluorure. Pour éviter des erreurs dues à des contaminations, il est recommandé, lors de dosages de fluorure en-dessous de 10^{-5}

mol/l (respectivement de 0,2 mg/l) de procéder par la méthode d'addition (dite aussi des ajouts; cf. aussi la bibliographie) en effectuant plusieurs ajouts de solution standard et d'utiliser un enregistreur linéaire. A cette occasion, on devrait d'abord commencer les mesures avec une (solution zéro) exempte de fluorure et, si nécessaire renouveler cette dernière un aussi grand nombre de fois qu'il est nécessaire pour ne plus observer d'accroissement du potentiel mesuré lors du renouvellement de cette solution. A cette solution, on devrait ajouter successivement des quantités données d'échantillon (liquide ou solide), respectivement d'une solution standard de fluorure. Après chaque ajout, il faut lire le potentiel correspondant de la chaîne de mesure. La valeur mesurée avec la (solution zéro) permet alors de contrôler la limite de détection pratique et, par conséquent aussi, l'exactitude de la détermination du fluorure effectuée.

2.4 Particularités lors du mesurage de l'activité du ion fluorure

Les activités en fluorure sont mesurées directement dans les solutions échantillons sans que ces dernières ne soient préalablement (conditionnées) par l'adjonction de TISAB. Seuls agissent alors sur la membrane de l'électrode sélective au fluorure les ions fluorures libres, c. à d. qui ne sont liés ni à des ions hydrogène (comme HF et HF_2^-), ni à d'autres ions

susceptibles de complexer le fluorure tels que l'aluminium ou le fer. Si la chaîne de mesure a été préalablement étalonnée dans des solutions standard diluées d'ion fluorure en considérant les coefficients d'activité tabulés ci-dessous, on obtient comme résultats du mesurage, les activités de l'ion fluorure libre.

¹⁾ Par addition de TISAB, on ajuste le pH de la solution entre 5 et 8 et engendre ainsi une force ionique d'env. 0,5 mol/l.

²⁾ Une calculatrice de poche de type scientifique-technique (→ régression linéaire) est précieuse pour utiliser le diagramme d'étalonnage, surtout si l'on dispose de plus de 2 points d'étalonnage (cf. p. ex. S. Ebel, E. Glaser et A. Seuring: Fres. Z. Anal. Chem. 1978, 291, 108-122).

Concentration en NaF (mol/l)	Activité en ion fluorure (mol/l)
10^{-1}	$0.77 \cdot 10^{-1}$
10^{-2}	$0.91 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	$0.97 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	$1.00 \cdot 10^{-4}$

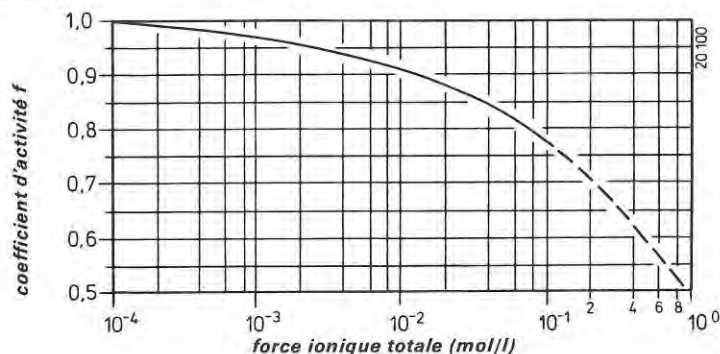
Par rapport au procédé utilisé pour le dosage du fluorure total, on peut donc noter les différences suivantes lors de la détermination de l'activité de l'ion fluorure:

- 1) Etalonnage de la chaîne de mesure dans des solutions standard diluées de NaF (non conditionnées avec du TISAB), en prenant en considération les coefficients d'activité.

- 2) Mesurage directement dans les solutions échantillons (également non conditionnées au TISAB). La valeur de pH des solutions étalons doit être inférieure à 9 pour éviter une interférence des ions hydroxydes.

Fig. 3:

Coefficient d'activité de l'ion fluorure en fonction de la force ionique totale. Les valeurs inférieures à 10^{-1} ont été calculées à l'aide de la théorie de Debye-Hückel à partir des valeurs déterminées par Kielland: J. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, p 1675. Les valeurs situées entre 10^{-1} et 1 mol/l ont été mesurées avec l'électrode à fluorure.



2.5 Particularités lors de la détermination de la teneur en fluorure de milieux fortement alcalins, fortement acides ou à force ionique élevée.

Pour garantir des déterminations de la teneur totale en fluorure sans erreur, la valeur de pH des solutions tant étalons qu'échantillons doit être comprise entre 5 et 8 et la force ionique doit être sensiblement la même dans toutes les solutions. Avec les solutions susmentionnées, l'adjonction de TISAB décrite sous 2.2 ne suffit pas toujours pour garantir de

telles conditions dans les solutions à mesurer. Dans ces cas, on peut augmenter en conséquence l'ajout de TISAB aux solutions d'étalonnage et échantillons, ce qui a pour conséquence de changer la force ionique des solutions ainsi que la concentration du complexant (Titrplex IV, CDTA) selon le tableau suivant:

Nbr. de parties de solution		Nbr. de parties de TISAB d'Ingold	Accroissement de la force ionique par le TISAB (mol/l)	Concentration résultante en CDTA (mol/l) ¹⁾
10	+	1	env. 0.45	0.0045
5	+	1	env. 0.83	0.0083
2	+	1	env. 1.65	0.0165
1	+	1	env. 2.50	0.0250

¹⁾ Le pouvoir complexant à l'égard des ions métalliques est accru dans les mêmes proportions.

Remarque: La limite de détection de l'électrode à fluorure peut être quelque peu déplacée vers les concentrations plus élevées.

3. Maintenance de l'électrode à fluorure

Les dépôts formés sur le cristal peuvent être éliminés en l'essuyant avec précaution avec une serviette de papier humide. Il faut alors veiller à tout prix à ne pas abîmer la surface du cristal sensible (rayure, éraflure). Il est avantageux de conditionner ensuite l'électrode pendant quel-

ques minutes dans une solution diluée de fluorure. Les modules à surface cristalline mate qui ne peuvent être régénérés de la sorte peuvent être renvoyés à la maison Ingold pour y être repolis.

3.1 Conservation

L'électrode à fluorure peut être conservée à l'air, à l'état sec, ou plongée dans une solution de fluorure diluée. A cette fin, l'électrode sera avantagieusement

placée dans le capuchon protecteur qui est livré simultanément. Ne jamais conserver l'électrode dans la solution de TISAB! (cf. 2.2).

3.2 Remplacement du module à membrane

Les modules à membrane dont le cristal sensible est abîmé, qui présentent des temps de réponse trop longs et des potentiels instables et qui ne peuvent être régénérés (cf. procédé décrit ci-avant), doivent être remplacés. Lors du remplacement du module à membrane, par un module neuf on procédera comme suit³⁾:

- 1) Projeter une fois l'électrode vigoureusement, en direction de sa tête en lui imprimant du bras un mouvement centrifuge (comme pour faire redescendre la colonne d'un thermomètre médical) afin d'expulser les bulles d'air hors de la partie supérieure de l'électrode.

- 2) Retourner l'électrode sur la tête et dévisser l'ancien module à membrane du corps de l'électrode.
- 3) Remplir à nouveau le corps de l'électrode au moyen de la solution interne sans aucune bulle et jusqu'à ras bord
- 4) Remplir également le nouveau module à membrane, au moyen de la solution interne jusqu'au joint d'étanchéité.

- 5) Visser à fond le nouveau module à membrane.
- 6) Rincer soigneusement toute l'électrode et la laisser ensuite tremper pendant 5 à 10 minutes dans une solution de fluorure diluée (env. 0.01 mol/l F⁻). Après ce rinçage l'électrode est à nouveau prête à l'emploi.

3.3 Remplacement du corps de l'électrode

Les corps des électrodes défectueuses présentent souvent des affichages instables et doivent être remplacés.

Lors du remplacement du corps de l'électrode par un corps neuf, on procédera comme suit³⁾:

- 1) Dévisser le module à membrane de l'ancien corps de l'électrode.
- 2) Remplir partiellement le nouveau corps de l'électrode avec de la solution interne.

- 3) Introduire le tuyau à air dans le corps de l'électrode puis le remplir complètement, jusqu'à ras bord et sans bulle, de solution interne. Si nécessaire, ôter l'excédent de cette dernière en l'essuyant.
- 4) Essuyer également le pas de vis du module à membrane. Si nécessaire remplir à nouveau le module de solution de interne (cf. § 3.2, point 4). Continuer selon § 3.2 dès point 5.

4. Dépannage

Panne:

Origine possible:	Mesure à prendre:
-------------------	-------------------

Valeur à l'extérieur du domaine de mesurage

Appareil de mesure défectueux
Mauvais contact à la fiche de l'électrode
Electrode de référence vide
Diaphragme à rodage desséché

Contrôle avec entrée court-circuitée.
Enficher et retirer la fiche plusieurs fois de suite.
La remplir et contrôler le rodage.
Laisser s'écouler quelques gouttes d'électrolyte en soulevant le cône extérieur.

Affichage instable

Appareil de mesure défectueux
Préparation de l'échantillon omise
Mise à terre défectueuse

Contrôle avec entrée court-circuitée.
Ajouter du TISAB.
Mettre à terre l'appareil de mesure et l'agitateur magnétique.
Traiter avec produit antistatique ou mouillant toutes les parties plastiques de l'appareil de mesure.
Le nettoyer.
Balancer vigoureusement du bras l'électrode vers son module à membrane (comme un thermomètre médical); la monter à nouveau (cf. 3.2) lors d'un montage prévu tête en bas.
Remplacer le corps de l'électrode (3.3).

Charges électrostatiques

Diaphragme à rodage bouché
Bulles d'air trop importantes dans l'électrode (après remplacement du module à membrane)

Thermostatiser ou attendre que toutes les solutions soient à température ambiante.

Corps de l'électrode défectueux

L'affichage dérive

La température n'est pas constante

Ajouter du TISAB.

Préparation de l'échantillon omise
Membrane contaminée ou abîmée

Utiliser un récipient en plastique.

Adsorption sur le verre

Pente incorrecte

Solution(s) étalon(s) contaminée(s) ou diluée(s) de manière incorrecte
Préparation de l'échantillon omise

Préparer à nouveau une (ou des) solution(s) d'étalonnage (2.2).

Module à membrane insuffisamment vissé

Ajouter du TISAB.

Module à membrane endommagé

Visser à fond le module à membrane.

Remplacer le module à membrane (3.2).

Résultats erronés malgré des valeurs d'étalonnage correctes

Courbe d'étalonnage erronée

Reporter les mV sur l'échelle linéaire; contrôler l'orientation des valeurs de concentration sur l'échelle logarithmique.

Signe algébrique erroné

Contrôler le signe en lisant la valeur (mV).

Solutions d'étalonnage incorrectes

Répéter les dilutions, év. refaire de nouvelles solutions d'étalonnage.

Ajouts de TISAB incorrects

Ajouter du TISAB aux solutions étalons et échantillons en même proportion.

Utilisation de la fausse unité

10^{-3} mol/l = 19,00 mg/l en F⁻
= 41,99 mg/l en NaF.

³⁾ Un fonctionnement correct de l'électrode, également dans un montage tête en bas, est garanti lorsque le remplissage de l'électrode est exempt de bulle. Les variations de pression sont absorbées par le tuyau à air situé dans l'électrode.

5. Tables de conversion

Pour la conversion en d'autres unités, on peut utiliser les facteurs suivants:

Donnée:	Facteur de multiplication:	On obtient:
mol/l F^-	$19.00 \cdot 10^3$	mg/l F^-
mol/l F^-	$41.99 \cdot 10^3$	mg/l NaF
Donnée:	Facteur de division:	On obtient:
mg/l F^-	$19.00 \cdot 10^3$	mol/l F^-
mg/l NaF	$41.99 \cdot 10^3$	mol/l F^-

Relations entre unités de concentration

mol/l F^-	mg/l F^-	mg/l NaF
10^{-1}	1900	4199
10^{-2}	190	419.9
10^{-3}	19	41.99
10^{-4}	1.9	4.199
10^{-5}	0.19	0.4199
10^{-6}	0.019	0.04199

6. Bibliographie

K. Cammann, *(Working with Ion-Selective Electrodes)*, Springer-Verlag, 1979.
D. Midgley, K. Torrance, *(Potentiometric Water Analysis)* John Wiley and Sons, 1979.

J. Vesely, D. Weiss, K. Stulik, *(Analysis with Ion-Selective Electrodes)* Ellis Horwood Ltd/John Wiley and Sons, 1978.
Sur demande, d'autres références peuvent être obtenues pour des applications particulières.

1. Allgemeine Informationen

Die Fluorid-Elektrode, Typ 15 215 3000 eignet sich zur Messung von Fluorid-Gehalten und Fluorid-Aktivitäten in wässrigen, teil- und nicht-wässrigen Systemen. Sie findet bevorzugt Anwendung z. B. in

der Analytik von Trinkwasser, Abgasen, Knochen, Zement, Fisch-Protein, Glas, Phosphatgestein, Zahnpasta sowie zur Bestimmung von Aluminium und Phosphat.

1.1 Spezifikationen

Art der Ionen-selektiven Membran:	LaF ₃ -Einkristall
Widerstand der Membran:	< 1 MΩ
Primäre Messgrösse:	mV-Spannung, proportional zu $\log a_{\text{F}^-}$ (F ⁻ als SiF ₆ ²⁻ wird mitangezeigt)
Messbereich:	< 10 ⁻⁶ mol/l F ⁻ bis Fluorid-Sättigung
Mess-Temperaturbereich:	0 bis 80 °C
Messmedium:	wässrig, teil- oder nicht-wässrig
Probevolumen:	vorteilhaft mehr als 5 ml, kleinere Mengen mit speziellen Messgefässen möglich
Optimaler pH-Bereich:	5 bis 8
Interferenzen:	OH ⁻ (Mitanzeige bei OH ⁻ > 0.001 F ⁻); hohe Konzentrationen Lanthan bindender Anionen (z. B. Zitrat, Phosphat, Bikarbonat) verschlechtern das Ansprechverhalten.
Präzision:	Ohne interferierende Substanzen ist eine Präzision von besser als ±0,25 mV entsprechend ±1% der gemessenen F ⁻ -Konzentration erreichbar.
Ansprechzeiten:	Beim Wechsel von niedrigeren zu höheren Konzentrationen unterhalb 10 ⁻⁴ mol/l F ⁻ etwa eine Minute, oberhalb 10 ⁻⁴ mol/l weniger als eine Minute; beim Wechsel von höheren zu tieferen Konzentrationen mehrere Minuten.
Elektroden-Abmessungen:	Länge ab Unterkante Steckkopf: 120 mm. Durchmesser: 12 mm.
Materialien:	Elektroden- und Membrankörper aus chemisch resistentem Kunststoff (POM Copolymer), Dichtringe aus Silikon.
Lebensdauer:	Die Lebensdauer ist abhängig von den Einsatzbedingungen, in der Regel aber länger als ein Jahr.
Kabel-Anschluss:	AS7-Verbindungskabel mit Geräte-Stecker entsprechend den Angaben des pH/mV- bzw. Ionenmeter-Herstellers (siehe Prospekt).

1.2 Lieferumfang

Die Elektrode wird mit montiertem Membranmodul und gefüllt mit Innenlösung geliefert. Sie ist ohne Vorbehandlung sofort betriebsbereit.

1.3 Geräte und Hilfsmittel

- Referenz-Elektrode
 - Typ 373-90-WTE-ISE-S7 mit Ag/AgCl-Referenzsystem und Brückenelektrolyt-Kammer (andere Referenz-Elektroden-Typen für besondere Anwendungen auf Anfrage.)
 - Ionenmeter oder pH/mV-Meter
 - Magnetrührwerk und Magnetrührstäbchen
 - Elektrodenhalter
 - Messgefässe
 - diverse Pipetten, vorteilhaft Mikroliter-Pipetten
- Weitere nützliche Hilfsmittel (erforderlich, wenn kein Ionen-Meter verwendet wird):
- halb-logarithmisches Papier und/oder Taschenrechner mit wiss. techn. Funktionen

1.4 Erforderliche Lösungen

- Ionenfreies Wasser zur Herstellung der Lösungen, bei der Bestimmung sehr niedriger Fluorid-Konzentrationen (etwa < 10⁻⁴ mol/l) vorzugsweise bidestilliertes Wasser
- Brücken-Elektrolyt (KCl 3 mol/l) für die Referenz-Elektrode (Best.-Nr. 20 9823 250)
- INGOLD-TISAB-Lösung zur korrekten Konditionierung der Lösungen (Bestell-Nr. 20 9870 500)
- Fluorid-Standardlösung 0.1 mol/l F⁻ oder 1 g/l F⁻.

Herstellungsvorschrift:

Natriumfluorid p. a. 2 Stunden bei 120 °C trocknen. 4.199 g NaF (für eine 0.1 mol/l F⁻-Lösung) bzw. 2.210 g NaF (für eine 1.0 g/l F⁻-Lösung) in einem 1000 ml-Messkolben in Ionenfreiem Wasser lösen. Bis zur Marke auffüllen. In Kunststoff-Flaschen aufbewahrt sind diese Lösungen mehrere Monate haltbar.

2. Gebrauch der Fluorid-Elektrode

2.1 Inbetriebnahme

Zur Inbetriebnahme wird die Elektrode aus dem Schutzrohr genommen. Die ionenselektive Membran soll nicht berührt werden. Die Elektrode wird mit dem Verbindungskabel an die Anschlussbuchse des Ionen- oder pH/mV-Meters angeschlossen.

sen, die für ionenselektive oder pH-Elektroden vorgesehen ist (hochohmiger Eingang!). Die Referenz-Elektrode ist an den Referenz-Elektroden-Eingang anzuschließen (Bananenstecker 4 mm bzw. US-Pin 2 mm).

2.2 Eichen und Messen

Bitte beachten!

- Eich- und Messlösungen sollen **immer die gleiche Temperatur** aufweisen (Messgefäße gegen Erwärmung durch Magnetrührwerke isolieren! In der Regel genügt eine Scheibe Karton oder Schaumstoff).
- Alle Messungen sollen bei **gleichen Rührbedingungen** durchgeführt werden, d. h.: gleiche Rührgeschwindigkeit, gleichartiges Magnet-Rührstäbchen, gleicher Abstand der Elektroden zum Rührstäbchen usw.
- **Beschädigungen** (Kratzer usw.) und Ablagerungen auf der Oberfläche des Sensor-Kristalls beeinträchtigen das Ansprechverhalten. (Abhilfe siehe 3.)
- Die F⁻-Elektrode soll nicht längere Zeit in TISAB-haltigen Lösungen eingetaucht sein, da die Kristallmembran durch Komplexbildner wie EDTA angegriffen wird (ebenso durch Zitrat usw.).
- Zur Gesamt-Fluorid-Bestimmung soll in allen Eich- und Mess-Lösungen die **ionale Stärke gleich** und alles in der Probe noch **gebundene Fluorid freigesetzt** sein. Der pH-Wert soll **zwischen 5 und 8** liegen. Dies wird in der Regel durch die TISAB-Zugabe (s. o.) garantiert. (Besonderheiten siehe 2.3 bis 2.6).

Herstellen von Eichlösungen

- 1) Lösungen mit verschiedenen Fluorid-Konzentrationen durch Verdünnen von Fluorid-Standardlösung mit ionenfreiem Wasser herstellen.
 - 2) Jeweils 10 Teile dieser Lösungen mit 1 Teil INGOLD-TISAB (siehe 7.) versetzen¹⁾.
- In jedem Falle zwei, für genaue Messungen

gen mindestens fünf Eichlösungen herstellen. Lösungen mit Fluorid-Konzentrationen unterhalb 10^{-4} mol/l bzw. 1.9 mg/l sollten jeweils frisch vor jeder Eichung hergestellt werden. Andere Lösungen sind in Kunststoff-Flaschen etwa einen Monat lang haltbar.

Herstellen von Probe-Messlösungen

Jeweils 10 Teile der Probelösung mit unbekanntem Fluorid-Gehalt mit 1 Teil

INGOLD-TISAB versetzen¹⁾.

Allgemeine Anleitung zur Bestimmung von Gesamt-Fluorid-Gehalten

a. Vorbereitungen

- 1) Eichlösungen mit verschiedenen Fluorid-Konzentrationen bereitstellen. Mehrere Messgefäße mit den verschiedenen Lösungen beschriften. Bei Verwendung nur eines Messgefäßes dieses beim Wechsel der Lösungen gründlich spülen.
- 2) F⁻-Elektrode abspülen, Elektrodenkörper mit einem sauberen Papiertuch abwischen, ionenselektive Membran nur vorsichtig abtupfen!
- 3) Referenz-Elektrode:
 - Verschlusskappe von der Elektrolyt-nachfüllöffnung entfernen.
- Schliff etwas öffnen (vorsichtig drehen) und etwas Elektrolyt ausfließen lassen. Schliff wieder zudrehen (nicht zu fest). Elektrolyt (KCl 3 mol/l) nachfüllen.
- Referenz-Elektrode abspülen und mit Papiertuch abwischen.
- 4) Elektroden im Halter befestigen und mit dem Messgerät verbinden.

b. Eichen

- Nacheinander mit F⁻-Lösungen verschiedener Konzentration eichen (vorteilhaft in Richtung zunehmender Konzentration).
- Vor dem Eintauchen der Elektroden in die nächste Lösung die Elektroden jeweils gründlich spülen und abwischen (s. o.).
- 1) Zum Eichen jeweils Fluorid- und Referenz-Elektrode in die Eichlösung eintauchen, (Magnetrührer in Betrieb setzen), Messwerteinstellung abwarten und konstanten Endwert notieren.
- 2) Millivolt-Messwerte in einem Eich-

Diagramm (s. Abb. 2.) gegen den Logarithmus der jeweiligen Fluorid-Konzentration der zugehörigen Eichlösung auftragen (halb-logarithmisches Papier verwenden):

F⁻-Konzentration → logarithmische Achse,
mV-Werte → lineare (mm) Achse²⁾.

(Art und Häufigkeit von Nacheichungen richten sich nach den Messbedingungen und insbesondere nach der gewünschten Genauigkeit).

c. Messen

Zum Messen wie bei der Eichung verfahren und konstante Endwerte notieren. Mit Hilfe des Eich-Diagramms (s. o.) aus den mV-Messwerten die gesuchten

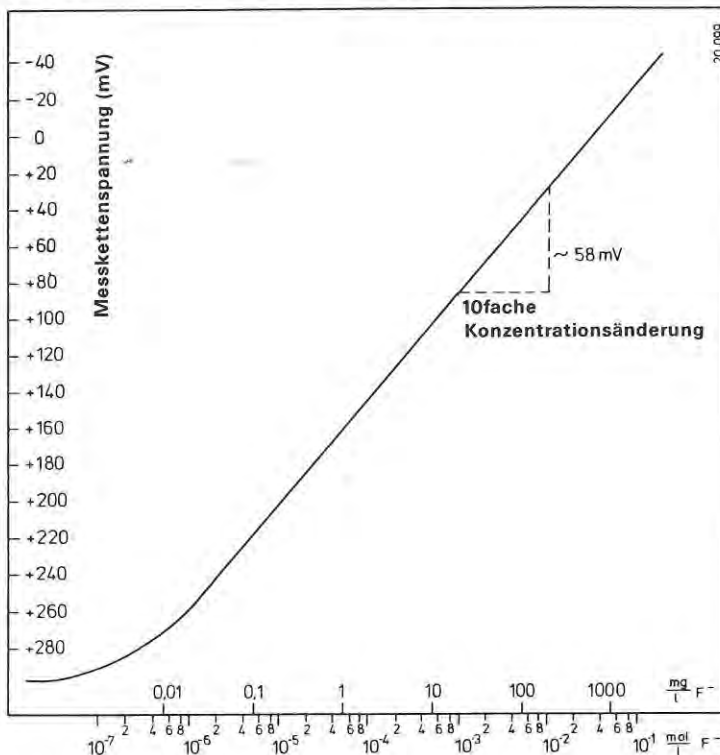
Fluorid-Konzentrationen der Probelösungen ermitteln bzw. mit Hilfe eines Taschenrechners berechnen²⁾.

d. Nach Abschluss der Messungen

- 1) Fluorid-Elektrode abspülen. Trocken oder in verdünnter Lösung aufbewahren (nicht in TISAB!), am besten im Schutzrohr.
- 2) Referenz-Elektrode abspülen. Zur Aufbewahrung Einfüllöffnung mit der Gummikappe verschließen.

Abbildung 2.

Typische Eichkurve einer Fluorid-selektiven Messkette in INGOLD-TISAB-Lösung (10 Teile ionenfreies Wasser + 1 Teil TISAB) bei 20 °C.



2.3 Besonderheiten bei der Bestimmung niedriger Fluorid-Gehalte

Die theoretische Nachweisgrenze der Fluorid-Elektrode wird durch die sehr geringe Löslichkeit des Lanthanfluoridkristalls bestimmt. Die praktische Nachweisgrenze liegt in der Regel etwas höher und wird vor allem begrenzt durch Fluoridspuren in den verwendeten Reagenzien sowie durch die mit der Verdünnung zunehmende Ansprechzeit. Wird für Eich- und Mess-Lösungen INGOLD-TISAB zur Einstellung des pH-Wertes und der ionalen Stärke verwendet, werden lineare Eichkurven bis hinab zu 10^{-6} mol/l bzw. 0.02 mg/l F⁻ erhalten, die Nachweisgrenze liegt bei etwas über 10^{-7} mol/l bzw. 0.002 mg/l F⁻. Um Fehler durch Verunreinigungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, bei Fluorid-Messungen im Bereich unterhalb 10^{-5} mol/l bzw. 0.2 mg/l ein Standard-Addi-

tions-Verfahren (siehe Lit.) mit mehrfacher Standard-Zugabe anzuwenden und einen Linienschreiber einzusetzen. Dabei sollte zunächst mit einer Fluorid-freien (Null-Lösung) begonnen und diese ggf. so oft erneuert werden, bis die gemessene Elektroden-Spannung bei einem neuerlichen Lösungswechsel nicht weiter ansteigt. Dieser Lösung sollten dann nacheinander definierte Mengen der (flüssigen oder festen) Probe bzw. an Fluorid-Standardlösung zugegeben werden, wobei nach jeder Zugabe die resultierende Messketten-Spannung abgelesen wird. Der Messwert in der (Null-Lösung) ermöglicht dann, die praktische Nachweisgrenze und damit auch die Genauigkeit der durchgeführten Fluorid-Bestimmung zu kontrollieren.

2.4 Besonderheiten bei der Messung von Fluorid-Aktivitäten

Fluorid-Aktivitäten werden direkt in den Probelösungen gemessen, ohne diese vorher durch Zusatz von TISAB zu (konditionieren). Dadurch wirken auf die fluoridselektive Elektrodenmembran lediglich (freie) Fluorid-Ionen, die also nicht an Wasserstoff-Ionen (als HF und HF₂⁻) oder an andere Fluorid komplexierende Ionen wie z. B. Aluminium oder Eisen gebunden sind.

Ist die Messkette vorher in verdünnten Natriumfluorid-Standardlösungen geeicht worden unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten entsprechend untenstehender Tabelle, so werden als Messergebnis freie Fluorid-Ionenaktivitäten erhalten.

NaF-Konzentration (mol/l)	Fluoridionenaktivität (mol/l)
10^{-1}	$0.77 \cdot 10^{-1}$
10^{-2}	$0.91 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	$0.97 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	$1.00 \cdot 10^{-4}$

¹⁾ Durch die Zugabe an TISAB wird ein pH-Wert zwischen 5 und 8 eingestellt und eine ionale Stärke von etwa 0.5 mol/l erzeugt.

²⁾ Insbesondere bei mehr als zwei Eichpunkten kann für die Auswertung der Eich-Diagramme vorteilhaft ein wissenschaftlich-technischer Taschenrechner (= lineare Regression) eingesetzt werden. (siehe z. B.: S. Ebel, E. Glaser, A. Seuring, Fres. Z. Anal. Chem. 1978, 291, 108-112).

Gegenüber dem Vorgehen zur Gesamt-Fluorid-Bestimmung ergeben sich damit für Fluoridaktivitäts-Bestimmungen folgende Abänderungen:

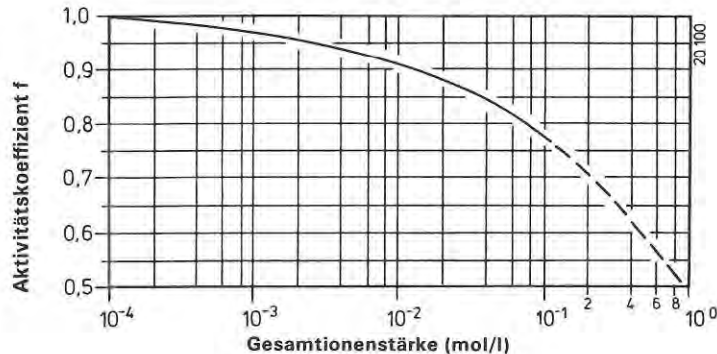
- 1) Eichung der Messkette in (nicht mit TISAB konditionierten) verdünnten NaF-Standardlösungen unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten.

2) Messungen direkt in den Probelösungen (ebenfalls nicht konditioniert).

Der pH-Wert der Probelösungen soll dabei unter pH 9 liegen, damit keine Hydroxylionen-Interferenz auftritt.

Abbildung 3

Fluoridionen-Aktivitätskoeffizient in Abhängigkeit von der Gesamt-Ionenstärke. Die Angaben unter 10^{-1} mol/l wurden mit Hilfe der Debye-Hückel-Theorie unter Verwendung der Werte von Kielland, J. Amer. Chem. Soc. 1937, 59, S. 1675, berechnet. Die Angaben zwischen 10^{-1} mol/l und 1 mol/l wurden mit der Elektrode gemessen.



2.5 Besonderheiten bei der Bestimmung von Fluorid in stark alkalischen und stark sauren sowie in Lösungen hoher ionaler Stärke

Um eine fehlerfreie Bestimmung des Gesamt-Fluorid-Gehaltes zu gewährleisten, muss der pH-Wert der Eich- und Mess-Lösungen zwischen 5 und 8 liegen und die ionale Stärke in allen Lösungen annähernd gleich sein. Bei den oben genannten Lösungen reicht die in 2.2 beschriebene Zugabe an TISAB gelegentlich nicht aus, um diese Bedingungen in den

Mess-Lösungen zu garantieren. In diesen Fällen kann die TISAB-Zugabe zu den Eich- und Mess-Lösungen entsprechend erhöht werden. Dabei ändern sich die ionale Stärke der Lösungen sowie die Konzentration an Komplexbildner (Titriplex IV, CDTA) entsprechend der folgenden Tabelle:

Volumenteile Lösung	+	Volumenteile INGOLD-TISAB	Durch TISAB erzeugte ionale Stärke (mol/l)	Resultierende CDTA-Konzentration (mol/l) ¹⁾
10	+	1	ca. 0.45	0.0045
5	+	1	ca. 0.83	0.0083
2	+	1	ca. 1.65	0.0165
1	+	1	ca. 2.50	0.0250

¹⁾ Damit werden Metall-Ionen bis zu einer gleich hohen Gesamt-Konzentration komplexiert.

Anmerkung: Die Nachweisgrenze der Fluorid-Elektrode kann sich mit steigenden TISAB-Zugaben zu etwas höheren Fluorid-Konzentrationen verschieben.

3. Wartung und Unterhalt der Fluorid-Elektrode

Ablagerungen auf dem Kristall können vorsichtig durch Abwischen mit einem feuchten Zellstofftuch entfernt werden. Dabei sind Beschädigungen (Kratzer usw.) der Oberfläche des sensitiven Kristalls in jedem Fall zu vermeiden. Anschließend ist eine Konditionierung in

verdünnter Fluorid-Lösung während einiger Minuten vorteilhaft. Auf diese Weise nicht regenerierbare Module mit matter Kristalloberfläche können zum Nachpolieren eingesandt werden.

3.1 Lagerung

Die Fluorid-Elektrode kann an der Luft oder in eine verdünnte Fluorid-Lösung eingetaucht aufbewahrt werden. Dazu wird die Elektrode vorteilhaft in dem mit-

gelieferten Schutzrohr untergebracht. Elektrode nicht in TISAB-haltiger Lösung aufbewahren! (siehe 2.2)

3.2 Wechsel des Membranmoduls

Membranmodule mit beschädigtem sensitivem Kristall, welche zu lange Ansprechzeiten und ggf. instabile Potentiale verursachen und nicht mehr regenerierbar sind (s. o.), müssen ersetzt werden.

Beim Austausch gegen ein neues Membran-Modul wird folgendermassen verfahren³⁾:

- 1) Elektrode einmal kräftig zum Elektrodenkopf hin schleudern (wie ein Fieberthermometer), um Luftblasen aus dem Elektrodenoberteil zu entfernen.
- 2) Elektrode auf den Kopf stellen und altes Membran-Modul vom Elektrodenkörper abschrauben.

- 3) Elektrodenkörper mit Innenlösung blasenfrei randvoll wieder auffüllen.
- 4) Das neue Membran-Modul ebenfalls mit Innenlösung bis zum Dichtungsring auffüllen.
- 5) Das Membran-Modul gut festschrauben.
- 6) Die gesamte Elektrode gründlich spülen und anschließend während etwa 5-10 min. in einer verdünnten Fluorid-Lösung (etwa 0.01 mol/l F⁻) stehen lassen.

Nach Abspülen ist die Elektrode wieder messbereit.

3.3 Wechsel eines Elektrodenkörpers

Defekte Elektrodenkörper verursachen oft eine instabile Anzeige und müssen ersetzt werden.

Beim Austausch gegen einen neuen Elektrodenkörper wird folgendermassen verfahren³⁾:

- 1) Membran-Modul vom alten Elektrodenkörper abschrauben.
- 2) Etwas Innenlösung in den neuen Elektrodenkörper füllen.
- 3) Luftschlauch in den Elektrodenkörper

einschieben und diesen anschließend randvoll mit Innenlösung füllen (blasenfrei) bzw. überschüssige Innenlösung abwischen.

- 4) Gewindeteil des Membran-Moduls auswechseln. Das Modul ggf. neu mit Innenlösung füllen (siehe 3.2, Punkt 4).

Weiter vorgehen wie ab Punkt 5) in Abschnitt 3.2.

4. Fehlersuche

Fehler

Mögliche Ursache:	Massnahme:
Wert ausserhalb des Messbereichs: Messgerät defekt	Kontrolle mit kurzgeschlossenem Eingang
schlechter Kontakt am Elektrodenstecker	mehrmals Ein- und Ausstecken
Referenzelektrode leer	auffüllen, Schliff kontrollieren
Schliffdiaphragma ausgetrocknet	durch Anheben des äusseren Konus einige Tropfen Elektrolyt austreten lassen
Instabile Anzeige: Messgerät defekt	Kontrolle mit kurzgeschlossenem Eingang
fehlende Probenvorbereitung	TISAB zugeben
mangelhafte Erdung	Messgerät und Rührwerk erden
statische Aufladung	Kunststoffteile am Messgerät mit Antistatik- oder Netzmittel behandeln
Schliffdiaphragma verstopft	reinigen
grössere Luftblase in der Elektrode (nach Membranmodul-Wechsel)	Elektrode zum Membranmodul hinschleudern (Fieberthermometer!), bei vorgesehenem über-Kopf-Einbau neu montieren (3.2)
Elektrodenkörper defekt	Elektrodenkörper ersetzen (3.3)
Anzeige driftet: keine konstante Temperatur	thermostatisieren oder warten, bis alle Lösungen auf Raumtemperatur sind
fehlende Probenvorbereitung	TISAB zugeben
Membrane verschmutzt	reinigen bzw. Membranmodul ersetzen (3.2)
Adsorption an Glasgefässen	Kunststoffgefässe benutzen
Unkorrekte Steilheit: Eichlösung(en) verschmutzt oder falsch verdünnt	neue Eichlösung(en) herstellen (2.2)
fehlende Probenvorbereitung	TISAB zugeben
Membranmodul nicht fest genug aufgeschraubt	Membranmodul festschrauben
Membranmodul beschädigt	Membranmodul ersetzen (3.)
Falsches Resultat trotz korrekter Eichwerte: Eichkurve fehlerhaft	mV auf der linearen Achse auftragen, Auftragsrichtung auf der logarithmischen Achse kontrollieren
falsches Vorzeichen	bei der mV-Ablesung Vorzeichen beachten
Eichlösungen falsch	Verdünnungen wiederholen, event. neue Eichlösungen herstellen
fehlerhafte TISAB-Zugabe	TISAB zu Proben und Eichlösungen im selben Verhältnis zugeben
Gebrauch der falschen Einheit	10^{-3} mol/l = 19.00 mg/l als F ⁻ = 41.99 mg/l als NaF

5. Umrechnungstabellen

Für Umrechnungen gelten folgende Beziehungen:

gegeben:	multiplizieren mit:	ergibt:
mol/l F ⁻	$19.00 \cdot 10^3$	mg/l F ⁻
mol/l F ⁻	$41.99 \cdot 10^3$	mg/l NaF
gegeben:	dividieren durch:	ergibt:
mg/l F ⁻	$19.00 \cdot 10^3$	mol/l F ⁻
mg/l NaF	$41.99 \cdot 10^3$	mol/l F ⁻

Beziehungen zwischen Konzentrationseinheiten:

mol/l F ⁻	mg/l F ⁻	mg/l NaF
10^{-1}	1900	4199
10^{-2}	190	419.9
10^{-3}	19	41.99
10^{-4}	1.9	4.199
10^{-5}	0.19	0.4199
10^{-6}	0.019	0.04199

6. Literatur

K. Cammann, Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, Springer-Verlag, 1977.
D. Midgley, K. Torrance, Potentiometric Water Analysis, John Wiley and Sons, 1978.

J. Vesely, D. Weiss, K. Stulik, Analysis with Ion-Selective Electrodes, Ellis Horwood Ltd./John Wiley and Sons, 1978.
Weitere Literatur zu besonderen Anwendungen auf Anfrage.

³⁾ Die ordnungsgemässe Funktion der Elektrode auch bei über-Kopf-Einbau wird gewährleistet durch die praktisch blasenfreie Füllung der Elektrode. Druckschwankungen werden durch einen luftgefüllten Schlauch im Elektrodenkörper aufgefangen.

7. Ordering information

The following components of the fluoride electrode can be supplied separately.

- Membrane kit (replacement F⁻ membrane module + 12 ml internal filling solution): Ordering No. **15 215 2000**
 - 500 ml INGOLD TISAB solution: Ordering No. **20 9870 500**
 - Type 373-90-WTE-ISE-S7 Reference Electrode: Ordering No. **10 373 3145**
 - 250 ml intermediate electrolyte solution (3 mol/l KCl): Ordering No. **20 9823 250**
 - Replacement electrode body: Ordering No. **15 200 1000**
- AS7 connecting cables for both fluoride and reference electrodes can be supplied on request to suit the measuring instrument in use.

7. Informations pour la commande de matériel

Les parties suivantes de l'électrode à fluorure peuvent être commandées séparément:

- «Membrane-Kit» (module à membrane F⁻ y compris 12 ml de solution interne) No. de cde. **15 215 2000**
- 500 ml de solution TISAB No. de cde. **20 9870 500**
- Electrode de référence Type 373-90-WTE-ISE-S7 No. de cde. **10 373 3145**
- 250 ml d'électrolyte pour pont (KCl 3 mol/l) No. de cde. **20 9823 250**
- Corps de l'électrode de remplacement No. de cde. **15 200 1000**

Les câbles de raccordement AS7 pour électrode à fluorure et pour électrode de référence à tête enfichable S7 correspondant à votre appareil de mesure sont livrables sur demande.

7. Bestellinformationen.

Folgende Teile zur Fluorid-Elektrode können separat bestellt werden:

- Membran-Kit (Austausch-Membranmodul F⁻ sowie 12 ml Innenlösung) Bestell-Nr. **15 215 2000**
- 500 ml INGOLD-TISAB-Lösung Bestell-Nr. **20 9870 500**
- Referenz-Elektrode Typ 373-90-WTE-ISE-S7 Bestell-Nr. **10 373 3145**
- 250 ml Brücken-Elektrolyt (KCl 3 mol/l) Bestell-Nr. **20 9823 250**
- Austausch-Elektrodenkörper Bestell-Nr. **15 200 1000**

AS7-Verbindungskabel für die Fluorid- und für die Referenz-Elektrode passend zum Messgerät auf Anfrage.

- A** Mettler-Toledo Ges.m.b.H.
Tel. (01) 604 1980, Fax (01) 604 2880
- BR** Mettler-Toledo Ind. e Com. Ltda.
Tel. (011) 421 5737, Fax (011) 725 1692
- CH** Mettler-Toledo (Schweiz) AG
Tel. (01) 944 45 45, Fax (01) 944 45 10
- D** Mettler-Toledo Prozeßanalytik GmbH
Tel. (06171) 7001-0, Fax (06171) 700199
- F** Mettler-Toledo Analyse Industrielle Sàrl
Tel. (1) 47 37 06 00, Fax (1) 47 37 46 26
- J** Mettler-Toledo K.K., Japan Branch Office
Tel. (0797) 77 2741, Fax (0797) 77 2791
- UK** Mettler-Toledo Ltd., Analytical
Tel. (0116) 2357070, Fax (0116) 2366399
- USA** Mettler-Toledo Process Analytical Inc.
Tel. (508) 658 7615, Fax (508) 658 6973

20 606 1091

Mettler-Toledo AG, Process, Industrie Nord, CH-8902 Urdorf
Tel. (01) 736 22 11, Fax (01) 736 26 36
Subject to technical changes. 12/95.
© Mettler-Toledo AG. Printed in Switzerland