
**Qualité de l'eau — Dosage des
fluorures —**

Partie 1:

Méthode de la sonde électrochimique pour
l'eau potable et faiblement polluée

ISO 10359-1:1992
Water quality — Determination of fluoride —
Part 1: Electrochemical probe method for potable and lightly polluted
water

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/343edc58-3a9f-4307-9419-536112aa019b/iso-10359-1-1992>



Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 10359-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/343edc58-3a9f-4307-9419-0510112aa015/iso-10359-1-1992>

L'ISO 10359 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Qualité de l'eau — Dosage des fluorures*:

- *Partie 1: Méthode de la sonde électrochimique pour l'eau potable et faiblement polluée*
- *Partie 2: Dosage de la quantité totale de fluorure lié inorganiquement après digestion et distillation*

L'annexe A de la présente partie de l'ISO 10359 est donnée uniquement à titre d'information.

© ISO 1992

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Introduction

Les ions fluorure apparaissent dans presque toutes les eaux souterraines et superficielles. Leur concentration dépend essentiellement des conditions hydrogéologiques et est généralement inférieure à 1 mg/l.

Certaines eaux résiduaires industrielles peuvent contenir aussi des ions fluorure à haute concentration.

La quantité de fluorures dépend aussi du type et de la concentration des autres cations présents dans l'eau, comme Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^3 ou Fe^3 , qui peuvent former des composés peu solubles avec les ions fluorure, ou des complexes présentant un faible degré de dissociation.

Outre ces composés, il existe aussi des complexes stables de fluorure de bore.

Il existe différentes méthodes, indiquées ci-après, pour doser les fluorures, le choix de la méthode dépendant du type de problème posé.

- a) Mesure directe à l'aide d'électrodes à membrane sélective indicatrice de l'ion fluorure. Cette méthode permet de doser les fluorures dans l'eau potable et les eaux superficielles.

Cette méthode est incluse dans la présente partie de l'ISO 10359.

- b) Dosage du total des fluorures à liaison inorganique, par décomposition, distillation et mesure potentiométrique.

Cette méthode est incluse dans l'ISO 10359-2.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10359-1:1992

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/343edc58-3a9f-4307-9419-05f6112aa0f5/iso-10359-1-1992>

Qualité de l'eau — Dosage des fluorures —

Partie 1:

Méthode de la sonde électrochimique pour l'eau potable et faiblement polluée

1 Domaine d'application

1.1 Applicabilité

La présente partie de l'ISO 10359 prescrit une méthode permettant de doser les fluorures dissous dans les eaux douces, les eaux potables et certaines eaux de surface, des eaux faiblement polluées, selon une technique électrochimique.

La méthode peut être directement utilisée pour mesurer des concentrations de fluorures de 0,2 mg/l à 2,0 g/l.

Après addition d'une quantité connue de fluorure, on peut détecter des concentrations aussi basses que 0,02 mg/l (voir 7.3).

Cette méthode ne convient pas aux eaux résiduaires et aux effluents industriels; le dosage correspondant fera l'objet de l'ISO 10359-2.

1.2 Interférences

L'électrode devra directement répondre aux ions hydroxyde. La formation de HF dans des conditions acides réduira la concentration mesurée en fluorures. Il convient donc de tamponner toutes les aliquotes servant à l'essai jusqu'à un pH compris entre 5 et 7 pour empêcher ces interférences. Les cations, comme les cations calcium, magnésium, fer et aluminium, forment des complexes avec les fluorures ou les précipités auxquels l'électrode n'est pas sensible. La

solution tampon contient aussi de l'acide *trans*-diamino-1,2 cyclohexane-*N,N,N',N'*-tétraacétique (CDTA) en tant qu'agent décomplexant, pour libérer les fluorures liés. L'anion tétrafluorure de bore, BF_4^- , n'est pas décomplexé par l'addition du tampon.

2 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 10359. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 10359 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 5667-3:—¹⁾, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.*

3 Principe

Quand une électrode à membrane sélective indicatrice de l'ion fluorure vient en contact avec une solution aqueuse contenant des ions fluorure, il se crée une différence de potentiel entre l'électrode de mesure et l'électrode de référence. La valeur de cette différence de potentiel est proportionnelle au logarithme de l'activité de l'ion fluorure, conformément à l'équation de Nernst.

La température et la force ionique peuvent influencer sur la différence de potentiel. En conséquence, ces para-

1) À publier. (Révision de l'ISO 5667-3:1985)

mètres doivent rester les mêmes pendant tout l'éta-lonnage et toute la mesure, et doivent rester constants tout au long du mode opératoire.

L'activité des ions fluorure dépend aussi du pH. Des pH compris entre 5 et 7 se sont révélés intéressants pour la mesure. On utilise des solutions tampons spéciales pour fixer le pH et le coefficient d'activité.

Dans ces hypothèses, cette méthode ne se rapporte plus aux activités, mais aux concentrations de l'ion fluorure.

Les électrodes à membrane sélective indicatrice de l'ion fluorure fonctionnent entre 0,2 mg/l et 2 000 mg/l et donnent une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme de la valeur numérique de l'activité de l'ion fluorure.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou une eau de pureté équivalente.

4.1 Hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$.

Dissoudre avec précaution $100 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ d'hydroxyde de sodium dans de l'eau, refroidir et diluer à 500 ml.

4.2 Tampon pour ajuster la force ionique totale (TISAB).

Ajouter à 500 ml d'eau dans un bécher de 1 litre, 58 g de chlorure de sodium (NaCl) et 57 ml d'acide acétique glacial, (CH_3COOH) = 1,05 g/ml. Agiter jusqu'à dissolution. Ajouter 150 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1) et 4 g de CDTA (acide *trans*-diamini-1,2 cyclohexane-*N,N,N',N'*-tétraacétique). Poursuivre l'agitation jusqu'à dissolution de toutes les matières solides et ajuster le pH de la solution à 5,2 avec la solution d'hydroxyde de sodium, en utilisant un pH-mètre. Transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Cette solution est stable pendant environ 6 mois, mais il ne faut pas l'utiliser si un précipité se forme.

NOTE 1 Les solutions commercialisées peuvent être utilisées.

4.3 Fluorure, solution mère, 1 000 mg/l.

Sécher une portion de fluorure de sodium (NaF) à 150 °C pendant 4 h et refroidir dans un dessiccateur.

Dissoudre $2,210 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ du matériau séché dans de l'eau contenue dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Conservé la solution dans un récipient en polyéthylène à bouchon fileté.

4.3.1 Fluorure, solution étalon de travail I, 10 mg/l.

Pipetter 10 ml de la solution mère de fluorure (4.3) dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Toutes les solutions étalons sont conservées dans des bouteilles plastiques et peuvent être utilisées pendant un mois.

4.3.2 Fluorure, solution étalon de travail II, 5 mg/l.

Pipetter 5 ml de la solution mère (4.3) dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume avec de l'eau.

4.3.3 Fluorure, solution étalon de travail III, 1 mg/l.

Pipetter 100 ml de la solution étalon de travail (4.3.1) dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume avec de l'eau.

4.3.4 Fluorure, solution étalon IV, 0,5 mg/l.

Pipetter 100 ml de la solution étalon de travail (4.3.2) dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume avec de l'eau.

4.3.5 Fluorure, solution étalon V, 0,5 mg/l.

Pipetter 20 ml de la solution étalon de travail (4.3.1) dans une fiole jaugée de 1 000 ml et compléter au volume avec de l'eau.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Appareil de mesure, millivoltmètre d'impédance non inférieure à $10^{12} \Omega$, dont le pouvoir de résolution correspond à une différence de potentiel de 0,1 mV ou moins.

5.2 Électrode à membrane sélective indicatrice de l'ion fluorure, donnant des lectures stables. La réponse f.e.m, quand on utilise des solutions étalons, ne doit pas être inférieure à 55 mV quand la concentration des fluorures est multipliée ou divisée par dix à 25 °C.

5.3 Électrode de référence, qui est une électrode au calomel remplie de chlorure de potassium saturé (solution de KCl), ou une électrode argent/chlorure d'argent.

NOTE 2 Il est préférable de faire appel à des électrodes du type manchon, à jonction simple, qui réduisent le potentiel de jonction liquide-liquide.

5.4 Cellules de mesure, en polypropylène, de capacité 100 ml, garnies d'une chemise thermostatée.

5.5 Bain-marie, pouvant fournir de l'eau à la chemise de la cellule de mesure (5.4) à une température de $25\text{ °C} \pm 0,2\text{ °C}$.

5.6 Agitateur magnétique, muni d'une barre d'agitation revêtue de polytétrafluoréthylène (PTFE).

5.7 Bécher en polyéthylène, de capacité 100 ml.

5.8 Dispositif de membrane filtrante, avec des filtres à membrane de porosité $0,45\text{ }\mu\text{m}$.

6 Échantillonnage et conservation des échantillons

Les échantillons doivent être placés dans des bouteilles en polyéthylène qui ont été convenablement lavées et rincées avec de l'eau sans fluorure. Normalement, aucun agent conservateur n'est nécessaire, mais l'analyse doit être effectuée le plus vite possible, de préférence dans les 3 jours. (Voir aussi ISO 5667-3.)

7 Mode opératoire

7.1 Préparation pour la mesure

Comme les caractéristiques d'une électrode à membrane sélective indicatrice de l'ion fluorure varient généralement avec le temps, contrôler la courbe d'étalonnage le jour de l'utilisation.

Pour accélérer l'établissement du potentiel d'équilibre, conditionner l'équilibre avant la mesure de la manière suivante.

Avant la mesure, immerger l'électrode pendant 1 h dans la cellule (5.4) qui contient la solution de référence 5 (voir tableau 1).

Après rinçage avec la première solution à mesurer, l'électrode est prête à être utilisée.

7.2 Mesure

Filtrer la solution à travers un filtre à membrane (5.8).

NOTE 3 La mesure peut aussi être effectuée sans filtration, mais ce fait doit être mentionné avec le résultat.

Pipetter dans une cellule de mesure (5.4), 25 ml de la solution tampon (4.2), puis 25 ml de l'échantillon d'eau.

Vérifier que le pH est de $5,2 \pm 0,2$; si nécessaire, ajuster le pH en utilisant une quantité aussi faible que possible d'acide chlorhydrique ou d'une solution d'hydroxyde de sodium.

NOTES

4 Si un précipité se forme, effectuer l'analyse avec un échantillon dilué.

5 Une éventuelle dilution de l'échantillon doit être prise en compte lors du calcul des résultats.

Quand les déterminations se font en série, commencer la mesure avec la concentration la plus faible et terminer avec la concentration la plus élevée qui suit la concentration prévue des échantillons.

Après mesure des concentrations élevées, conditionner de nouveau l'électrode avant d'effectuer la mesure aux basses concentrations (voir 7.1).

Effectuer la mesure sur toutes les solutions selon le mode opératoire suivant.

Attendre qu'une température constante s'établisse (par exemple, $25\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$) et effectuer toutes les mesures à cette température.

Placer une barre d'agitation dans la cellule de mesure (5.4) et l'installer sur l'agitateur magnétique (5.6).

Insérer les électrodes (5.2) dans la solution et les fixer en place.

Ajuster la vitesse d'agitation à environ 180 min^{-1} à 200 min^{-1} .

Quand le potentiel de cellule ne varie pas de plus de $0,5\text{ mV}$ en 5 min, arrêter l'agitateur. Au bout d'au moins 15 s, noter la valeur obtenue.

Rincer la barre d'agitateur et les électrodes avec la solution suivante à mesurer, avant de commencer la mesure suivante.

7.3 Mesure après augmentation de la concentration

Si un échantillon d'eau contient moins de $0,2\text{ mg/l F}^-$, procéder comme suit:

— à l'aide d'une pipette à piston, ajouter à 25ml de l'échantillon, $500\text{ }\mu\text{l}$ de la solution étalon de fluorure I (4.3.1) et, avec une pipette volumétrique, 25 ml de la solution tampon (4.2);

— poursuivre comme décrit en 7.2;

— lors du calcul, soustraire du résultat total, la quantité des ions ajoutés.

7.4 Étalonnage

Établir une fonction d'étalonnage en utilisant les cinq solutions de référence dans les intervalles de concentration correspondants.

Pour l'intervalle $0,2\text{ mg/l}$ à 10 mg/l , procéder comme suit:

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10359-1:1992
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/31461-399/iso-10359-1-1992>

- pipetter 25,0 ml de la solution tampon (4.2) dans chacune des cinq cellules de mesure (5.4);
- pipetter dans les fioles de mesure les différents volumes des solutions étalons de travail indiquées sur le tableau 1.

Tableau 1 — Préparation des solutions de référence

Solution de référence N°	Solution tampon ml	Solution étalon de travail		Concentration en fluorures ¹⁾ mg/l
		N°2)	ml	
1	25	I	25	10
2	25	II	25	5
3	25	III	25	1
4	25	IV	25	0,5
5	25	V	25	0,2

1) Le terme «concentration» désigne essentiellement la concentration des solutions étalons de travail et des solutions échantillons, et non la concentration des solutions de mesure après addition du tampon.
2) Voir 4.3.1 à 4.3.5.

Pour établir la fonction d'étalonnage, utiliser une procédure pas à pas, en partant de la solution la plus diluée pour arriver à la solution la plus concentrée, en rinçant après chaque mesure avec la solution ayant la concentration immédiatement suivante.

Une fois les mesures ci-dessus achevées, conditionner de nouveau l'électrode pendant 5 min à 10 min en utilisant la solution de référence 5 (voir tableau 1) pour éliminer les effets d'hystérésis.

Utiliser la séquence de mesures suivante (les numéros désignent les solutions de référence au tableau 1):

5 — rincer — 4 — rincer — 3 — rincer — 2 — rincer — 1 — rincer avec 5 — conditionner — répéter la séquence de mesures.

Si les valeurs individuelles des séries parallèles varient (par rapport à la première série) de plus de $\pm 0,5$ mV, répéter la série de mesures.

Un contrôle régulier de la courbe d'étalonnage est essentiel. Contrôler que la pente n'est pas inférieure à 55 mV. Sinon, contrôler l'équipement et tracer une nouvelle courbe d'étalonnage.

8 Calcul et expression des résultats

Porter les valeurs d'étalonnage sur un papier semi-logarithmique; porter en abscisses la concentration en fluorures, en milligrammes par litre, et, en ordonnées, le potentiel de cellule, en millivolts. Tracer la droite de régression.

Lire la valeur correspondant aux échantillons en utilisant la droite de régression, et exprimer la concentration en masse des fluorures en milligrammes par litre.

NOTE 6 On peut aussi effectuer l'évaluation à l'aide de l'équation de Nernst (voir par exemple [1]).

9 Fidélité

Un essai interlaboratoire, effectué en Allemagne en 1982, a donné les résultats indiqués au tableau 2.

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- a) une référence à la présente partie de l'ISO 10359;
- b) la date et le lieu de l'essai;
- c) l'identification précise de l'échantillon;
- d) les résultats et la méthode utilisée pour les exprimer;
- e) une description de la paire d'électrodes utilisée;
- f) tout écart par rapport au mode opératoire spécifié, ou toutes autres circonstances susceptibles d'avoir affecté les résultats.

Tableau 2 — Fidélité des mesures

N°	Échantillon	<i>l</i>	<i>n</i>	ρ mg/l	\bar{x} mg/l	WFR %	σ_r mg/l	VC _r %	σ_R mg/l	VC _R %
1	Eau potable	12	48	0,275	0,283	—	0,021	7,4	0,0068	2,4
2	Eau potable + F ⁻	13	52	2,4 + 0,275	2,596	—	0,103	4,0	0,0395	1,5
3	Eau potable + F ⁻ + 15 mg Al 100 mg Mg 500 mg Ca	13	52	5,0 + 0,275	4,340	—	0,110	2,5	0,0559	1,3
4 ¹⁾	Eau distillée + F ⁻ + 100 mg Fe 15 mg Al 100 mg Mg 500 mg Ca	11	43	0,6	0,531	88,5	0,024	4,5	0,0116	2,2
5 ¹⁾	Eau distillée + F ⁻ + 100 mg Fe 15 mg Al 100 mg Mg 500 mg Ca	12	48	8,6	6,864	79,8	0,195	2,8	0,0701	1,0
6 ¹⁾	Comme 5 + F ⁻	12	48	60,6	46,351	76,5	1,560	3,4	0,6433	1,4
<i>l</i>	Nombre de laboratoires						σ_r	Écart-type de la répétabilité		
<i>n</i>	Nombre de valeurs							VC _r	Coefficient de variation de la répétabilité	
ρ	Concentration en masse							σ_R	Écart-type de la reproductibilité	
\bar{x}	Valeur moyenne							VC _R	Coefficient de variation de la reproductibilité	
WFR	Taux de récupération									
1) Dans les échantillons 4, 5 et 6, la teneur en fluorure est basée uniquement sur les différences des concentrations massiques obtenues après addition.										