

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 61 (1970)
Heft: 3-4

Artikel: Dosage du fluor à l'aide d'une électrode spécifique dans des substances de différente nature
Autor: Fioravanti, P. / Zuber, R. / Halmi, Magda
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983242>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.11.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Dosage du fluor à l'aide d'une électrode spécifique dans des substances de différente nature

P. Fioravanti, R. Zuber et Magda Halmi

Station fédérale de recherches de chimie agricole, Liebefeld-Berne
(Directeur: *E. Bovay*)

1. Introduction

Le fluor est l'un des polluants industriels les plus importants quant à ses effets en agriculture. Cet élément se rencontre en quantités relativement importantes dans le sol, comme aussi dans l'atmosphère des zones industrielles. Ses propriétés toxiques — même pour des quantités faibles — nécessitent un contrôle continu de sa concentration dans les substances de différente nature afin d'en déterminer le degré de pollution et d'en connaître les mécanismes d'absorption.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour la détermination du fluor. La plupart d'entre elles consistent en une calcination des tissus biologiques, suivie d'une fusion alcaline, puis d'une séparation de l'ion fluor par distillation, le dosage du fluor s'effectuant soit par une titration volumétrique, soit par une détermination spectrophotométrique.

Au cours de ces dernières années est apparue sur le marché une électrode spéciale réagissant spécifiquement à l'activité des ions fluorures. Le principe de construction de cette électrode est identique à celui de l'électrode de verre, mais, à la place de la membrane de verre habituelle, cette nouvelle électrode présente un cristal de fluorure de terre rare (lanthane avec des traces d'euporium) (3).

Les applications de cette électrode dans les différents secteurs de la chimie sont désormais nombreuses. On trouve dans la bibliographie des méthodes pour le dosage du fluor dans les végétaux (10), les os (11), les roches à base de phosphates (2) et d'autres substances phosphatées (12), l'eau (4) et l'urine (13).

Il nous a paru intéressant de rechercher si cette électrode présente un intérêt pratique pour les analyses de routine dans un laboratoire agronomique. En vue de cette application particulière, il était nécessaire de prendre des mesures appropriées, vu la diversité des échantillons à analyser. De plus, nous avons cherché à réduire à un minimum le nombre des réactifs et des manipulations nécessaires, ce, pour uniformiser le plus possible la méthode et diminuer les causes d'erreurs.

Afin de contrôler les résultats obtenus avec l'électrode spécifique, nous avons effectué une série de dosage comparatifs sur des substances de différente nature, d'une part avec la méthode titrimétrique, d'autre part par spectrophotométrie.

2. Application de l'électrode spécifique à la détermination du fluor dans divers produits

2.1 Appareillage

Electrode spécifique aux ions fluorures «ORION», mod. 94—09—00. Electrode de référence «ORION», mod. 90—01.

«Specific Ion Meter» «ORION», mod. 407, avec échelle logarithmique.

2.2 Réactifs

Hydroxyde de sodium en pastilles (Merck p. a.).

Acide chlorhydrique 1:1 (v/v), préparé à partir d'acide chlorhydrique concentré 37 % (Merck p. a.).

Solution d'acide citrique: dissoudre 315 g d'acide citrique (Merck p. a.) dans un peu d'eau et compléter à 1 litre.

Solution tampon de citrate, à pH 6,0 : dissoudre 294 g de citrate de sodium trihydraté dans environ 700 ml d'eau. Amener à pH 6,0 avec HCl 1:1 et compléter à 1 litre.

Solution étalon de fluor : dissoudre 2,210 g de NaF (Merck «Suprapur») dans 1 litre d'eau. (concentration en $F^- = 1$ mg/ml). A partir de cette solution, préparer par dilutions successives des solutions standards à 20, 10, 5 et 1 μ g F^- /ml.

2.3 Dosage

2.31 Végétaux

Peser 5 g de substance (préalablement séchée à 105 ° C pendant 3 heures) dans une capsule de nickel de 50—100 ml de capacité. Calciner au four électrique pendant environ 12 heures à 450 ° C. (Le chauffage doit être progressif afin d'éviter l'inflammation du matériel.) Après calcination, ajouter aux cendres obtenues 4 g de NaOH en pastilles. Mettre la masse en fusion sur une forte flamme. Répéter la fusion jusqu'à l'homogénéisation complète. Reprendre la masse avec environ 20 ml d'eau alors que la capsule est encore tiède. Transférer quantitativement le contenu de la capsule dans un ballon jaugé de 100 ml. Ajouter 25 ml de la solution d'acide citrique et compléter au trait. Le pH doit être situé entre 5,0 et 6,5.

Les solutions standards nécessaires pour les dosages sont préparées de la façon suivante : dans un ballon jaugé de 100 ml introduire successivement 25 ml de la solution d'acide citrique, 4 g de NaOH et la quantité nécessaire de solution étalon de NaF. Compléter au trait avec de l'eau déminéralisée.

Avant d'effectuer les dosages, calibrer l'appareil avec deux solutions standards telles que la valeur de l'échantillon se situe dans leur intervalle (faire une mesure approximative de l'échantillon au préalable). La concentration en F^- se lit directement sur l'échelle logarithmique.

2.32 Os

Dans des capsules de platine, calciner les os, finement broyés, pendant 12 heures à 550 ° C. Après refroidissement, peser 0,5 g de cendres et l'introduire dans un ballon jaugé de 100 ml. Dissoudre les cendres avec 2 ml HCl 1:1. Ajouter 20 ml de la solution tampon de citrate et porter à volume avec de l'eau déminéralisée. Effectuer la mesure du fluor par comparaison avec des solutions standards préparées de la même manière que les échantillons d'os.

2.33 Sols et engrais

Dans une capsule de nickel, peser 0,5 de substance finement broyée et effectuer une fusion très lente après adjonction de 4 g de NaOH en pastilles. Transférer le culot de fusion dans un ballon jaugé de 200 ml par lavage à l'eau déminéralisée. Ajouter 25 ml de solution d'acide citrique et porter à volume avec de l'eau déminéralisée. Déterminer les teneurs en fluor des échantillons par comparaison avec des solutions standards préparées de la même façon que les échantillons.

2.34 Précipités d'os et phosphates de calcium

Même technique de préparation que pour les os. Si l'on constate que la dissolution est incomplète, il peut être nécessaire d'effectuer une fusion et de procéder de la manière prescrite pour les sols.

2.35 Urine

Introduire 30 ml d'urine dans un ballon jaugé de 50 ml. Ajouter 15 ml de la solution tampon de citrate et compléter au trait avec de l'eau déminéralisée. Effectuer les mesures par comparaison avec des solutions standards appropriées.

2.36 Eau

Dans un ballon jaugé de 50 ml introduire 40 ml d'eau à analyser et ajouter 10 ml de la solution tampon. Déterminer la teneur en fluor par comparaison avec des solutions standards appropriées.

3. Remarques

3.1 Méthodes de dosage

Nous avons examiné les différentes méthodes connues, à savoir:

- a) Etablissement d'une courbe d'étalonnage des différences de potentiel pour une série de solutions standards en ménageant des intervalles de dosage assez larges, puis détermination, à l'aide de cette courbe, des valeurs de concentration inconnue (8).

Cette méthode nécessite des contrôles fréquents de la courbe d'étalonnage, qui se déplace déjà dans l'espace de quelques heures.

- b) Addition de quantités connues de fluor aux échantillons à doser (know-addition) : régler le potentiomètre à zéro au moyen de la solution fluorée de titre inconnu, puis ajouter une quantité minime de solution concentrée de fluorure et déterminer la variation de potentiel intervenue. Une formule mathématique permet de calculer la concentration en F^- à partir de la variation de potentiel (9). Cette méthode présente deux inconvénients : la précision est médiocre et il n'est pas possible d'effectuer une deuxième mesure de contrôle, car l'échantillon est perdu.

- c) Lire directement la concentration en F^- sur l'échelle logarithmique dont sont munis certains appareils, après étalonnage préalable à l'aide des solutions standards appropriées (8). C'est cette dernière méthode qui nous a semblé la plus précise et la plus adéquate dans son application pratique.

3.2 *pH, interférences, force ionique*

L'intervalle de pH idéal pour le dosage de l'ion fluorure se situe entre les valeurs 5,0 et 6,5. Dans la zone de pH fortement acide, il y a formation de HF non dissocié. Pour des pH alcalins, il y a interférence avec les ions OH^- (8) envers lesquels l'électrode n'est pas sélective. Pour obtenir une valeur de pH située entre 5,0 et 6,5 il suffit d'ajouter les quantités indiquées de solution d'acide citrique ou de tampon de citrate, sans qu'il soit nécessaire de recourir à la neutralisation et à la mesure du pH pour chaque échantillon.

L'électrode ne répondant qu'aux ions fluorures libres et non pas au fluor lié, il faut éviter la formation de précipités ou de complexes. Les éléments qui, en présence du fluor, peuvent former des complexes ou des précipités (Al, Fe, Ca, Mg etc.) doivent être «masqués» à l'aide d'une solution de citrate avant le dosage du fluor total.

En outre, l'électrode réagit à l'activité des ions fluorures et non à leur concentration (8). La présence, dans toutes les solutions — standards et solutions d'échantillons — de la même quantité de citrate de sodium en proportion élevée produit un effet de nivellement sur la force ionique, rendant ainsi possible la mesure directe de la concentration.

Il est vrai que la quantité élevée de citrate peut abrégier la durée de vie de l'électrode, car les ions citrates forment avec le lanthane un complexe stable et soluble dans l'eau (6). On pourrait envisager la possibilité d'une solubilisation progressive du cristal de LaF_3 de l'électrode. Toutefois, nous avons travaillé pendant une année entière et de façon continue avec une électrode spécifique «ORION», modèle 94—09—00, en utilisant des solutions de citrate dans les concentrations indiquées plus haut, et nous avons observé que le fonctionnement de l'électrode était encore satisfaisant. Nous avons néanmoins pu constater une certaine diminution de la sensibilité de l'électrode, mais des concentrations de $0,1 \mu g F^-/ml$ peuvent encore être détectées sans difficulté.

3.3 *Fusion alcaline*

Pour la calcination et la fusion, la façon de procéder est, en principe, identique à celle des méthodes classiques. La fusion doit toutefois être effectuée avec encore plus de soin que pour les méthodes par distillation, afin de libérer totalement le fluor des fluoborates (engrais, sol) et des fluosilicates. Par exemple, certains engrais boriés, -attaqués uniquement avec de l'acide chlorhydrique, ont donné des valeurs inférieures de 50 % aux résultats obtenus par la fusion alcaline. La fusion peut s'avérer également nécessaire pour le dosage du fluor total dans certains phosphates commerciaux. Nous avons trouvé, par exemple, que des échan-

tillons contenant des impuretés sableuses (5—6 %) donnent des valeurs plus basses de 60 % par dissolution acide que par fusion alcaline.

4. Conclusions

Nous avons effectué une série de déterminations comparatives de fluor dans divers échantillons avec les 3 méthodes suivantes:

- a) Distillation d'après *Willard et Winter* (14), suivie de la titration à l'aide de nitrate de thorium et d'alizarinesulfonate de sodium (5).

Tableau 1

Teneurs en fluor (ppm dans mat. sèche)

Echantillons	Méthode A	Méthode B	Méthode C
Fourrage	28	31	27
Fourrage	91	90	91
Fourrage	7,8	8	7,8
Feuilles de cerisier	207	184	200
Feuilles de vigne*	148	107	148
Endive	15,5	16	16,0
Endive	13	13	12
Aliment pour bétail	52	47	52
Os	4 837	4 915	—
Os	2 620	2 626	—
Os	1 795	1 816	—
Sol	1 000	950	—
Sol	640	—	623
Sol	504	—	484
Engrais complet	7 325	7 405	—
Engrais boriqué	{ 5 300**	11 150	—
	{ 10 800		
Précipité d'os	867	846	—
Précipité d'os	{ 780**	2 540	—
	{ 2 300		
Teneurs en fluor en mg/l			
Eau	0,056	0,060	—
Eau	0,075	0,080	—
Urine	3,10	3,10	—
Urine	1,30	1,15	—
Urine	2,95	2,75	—

Méthode A = électrode spécifique; Méthode B = volumétrie; Méthode C = colorimétrie.

* = présence de SO_4^{--} ; ** = sans fusion alcaline.

- b) Distillation d'après *Buck* (1), avec un appareil de Büchi (Flawil, Suisse), suivie d'une colorimétrie en présence de cyanure d'ériochrome et d'oxychlorure de zirconium (7).
- c) Dosage avec l'électrode spécifique.

Les résultats comparatifs (voir tableau 1) montrent que l'électrode procure une bonne exactitude, les valeurs obtenues concordant bien avec celles des deux autres méthodes, en particulier avec la méthode colorimétrique. La précision qu'on peut atteindre est remarquable — la déviation standard de la méthode n'excédant pas 5 % pour une limite de 3 ppm dans les végétaux — précision supérieure à celle de la titration et comparable à celle de la colorimétrie. La méthode proposée permet de doser jusqu'à 2 $\mu\text{g F}^-/\text{g}$ de substance. Cette limite est difficilement atteinte avec les autres méthodes pour la même exactitude et la même précision.

La détermination du fluor au moyen de l'électrode spécifique peut être réalisée dans un intervalle de concentration assez large, sans qu'il soit nécessaire de recourir à la dilution pour les échantillons très riches en fluor.

L'électrode s'avère effectivement sélective pour l'ion fluorure même en présence d'autres ions en quantités élevées. Dans les cas les plus défavorables, par exemple en présence d'agents complexants, l'adjonction de citrate permet une détermination correcte.

Cette méthode permet d'éliminer une série de manipulations indispensables dans les autres méthodes, d'où une diminution importante des causes d'erreur. De plus, le temps gagné par rapport aux autres méthodes, qui nécessitent toutes une distillation, permet de doubler le nombre d'analyses effectuées par jour.

Nous remercions Mlle *A. Niklaus* et Mme *E. Raz* pour le grand nombre d'analyses effectuées par la méthode titrimétrique lors de la mise au point de la méthode.

Résumé

Une méthode de dosage du fluor à l'aide d'une électrode spécifique est décrite pour les végétaux, les sols, les engrais, les os, l'urine et les eaux. Des dosages comparatifs ont été effectués avec les procédés classiques; la méthode proposée s'est révélée exacte, précise, sensible et rapide. L'adjonction d'une solution de citrate évite les interférences et simplifie les manipulations.

Riassunto

È descritto il metodo per il dosaggio del fluoro per mezzo di un elettrodo specifico in campioni di vegetali, suolo, concimi, ossa, urina e acqua. Le analisi comparative eseguite su un gran numero di campioni con l'elettrodo e con altri procedimenti classici hanno mostrato che il metodo proposto possiede una buona precisione, accuratezza e sensibilità, e permette un notevole risparmio di tempo. L'aggiunta di citrato evita le interferenze e semplifica le manipolazioni.

Zusammenfassung

Beschrieben wird eine Bestimmungsmethode für Fluor in Pflanzen, Böden, Dünger, Knochen, Wasser und Harn mittels einer ionenspezifischen Elektrode. Vergleichsbestimmungen wurden mit den klassischen Methoden durchgeführt; die vorgeschlagene Methode hat sich als genau, reproduzierbar, empfindlich und rasch erwiesen. Mit der Zugabe einer Zitratlösung werden Störungen verhindert und der Arbeitsablauf vereinfacht.

Références bibliographiques

1. Buck M. (1963): Ber. der Landesanstalt für Bodennutzungsschutz des Landes NRW **4**, 7—13.
2. Edmond C. R. (1969): Anal. Chem. **41** (10), 1327—28.
3. Frant M. S. et Ross J. W. (1966): Science **154**, 1153.
4. Frant M. S. et Ross J. W. (1968): Anal. Chem. **40** (7), 1169—70.
5. Gericke S. et Kurmies B. (1951): Z. Anal. Chem. **132**, 335—45.
6. Nat. Bur. Stand. (USA) (1969): Spec. Publ. 314, Washington, D. C., 84.
7. Oelschläger W. (1962): Z. Anal. Chem. **191** (6), 408—15.
8. Orion Research Inc. (1967): Orion Ionanalyser Instruction Manuel Fluoride Electrode 2^o Edition.
9. Orion Research Inc. (feb. 1970): Newsletter-Specific Ion Electrode Technology.
10. Reusmann G. et Westphalen I. (1969): Staub-Reinhalt. Luft **29** (10), 413—15.
11. Singer L. et Armstrong W. D. (1968): Anal. Chem. **40** (3), 613—14.
12. Tuse J. (1970): J. Ass. Off. Agr. Chemist **53** (2), 267—69.
13. Tuse J. (1970): Clin. Chem. Acta **27**, 216.
14. Willard H. H. et Winter O. B. (1933): Ind. Engng. Chem. **5**, 7—10.

Les émulsifs non ioniques dans les denrées alimentaires

PREMIERE PARTIE

Etablissement par chromatographie en couche mince, et spectrophotométrie d'absorption IR, de la constitution de quelques émulsifs couramment utilisés

S. Srebrnik-Friszman et C. Charon

Institut d'hygiène et d'épidémiologie* Bruxelles

Introduction

Les émulsifs ont pris, ces dernières années, une place sans cesse grandissante dans la technologie moderne où ils sont utilisés pour améliorer et stabiliser l'aspect et la texture de nombreux produits fournis aux consommateurs.

* 14, Rue Juliette Wytsmann, Bruxelles 5, Belgique