

Électrode à fluorures : des eaux minérales aux pâtes dentifrices

par R. GIGOS, J. TOHIER, D. JALASJA,
Laboratoire de Chimie, E.N.S.E.T., Cachan.

Nous proposons ici quelques applications d'une électrode spécifique : l'électrode à fluorures (*).

I. ELECTRODE A FLUORURES.

1. Constitution.

L'électrode à fluorures est une électrode à membrane, constituée par un monocristal de fluorure de lanthane LaF_3 , la solution interne d'activité constante étant une solution de fluorures, l'élément de référence interne du type Ag/AgCl .

2. Concentration et activité.

Quand on plonge cette électrode dans une solution d'activité a en fluorures, la d.d.p. ΔE apparaissant entre cette électrode et une électrode de référence (calomel par exemple) se met sous la forme : $\Delta E = K - RT/F \ln a$, où K est une constante.

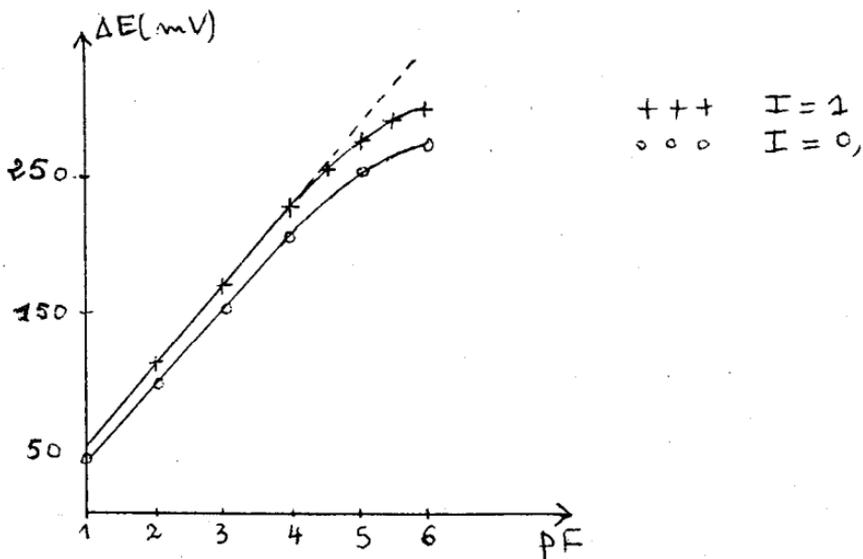
Dans les expériences proposées, on maintiendra la force ionique I pratiquement constante en utilisant des solutions préparées, selon le cas, dans NaCl molaire ($I \approx 1$) ou dans NaCl 0,2 M ($I \approx 0,2$). Dans ces conditions, si c est la concentration en fluorures, ΔE est une fonction linéaire de $pF = -\log c$.

II. ETALONNAGE DE L'ELECTRODE.

Les expériences sont faites à 23°C dans des récipients en polyéthylène afin d'éviter l'attaque du verre par les ions fluorures (on négligera celle de l'électrode de référence). L'électrode est étalonnée avec des solutions de NaF dont les concentrations varient de 10^{-1} à 10^{-6} mol. l^{-1} .

(*) Electrode PF_4 Tacussel.

1. Résultats.



2. Remarques.

— Aux faibles concentrations, la relation linéaire n'est plus applicable, la solubilité intrinsèque du cristal de LaF_3 n'étant plus négligeable devant la molarité des ions F^- introduits [1].

— On veillera à ne pas travailler en milieu basique, les ions OH^- pouvant entrer en compétition avec les ions F^- .

III. QUELQUES APPLICATIONS.

1. Concentration en fluorures dans une eau minérale (eau de Badoit).

Sur l'étiquette, on lit : fluorures : $1,3 \text{ mg.l}^{-1}$.

A 20 cm^3 d'eau minérale, on ajoute $1,17 \text{ g}$ de NaCl ($I \approx 1$).

Les mesures de ΔE , en utilisant la courbe d'étalonnage, donnent en moyenne : $\text{pF} = 4,20$, d'où la valeur moyenne trouvée : $1,2 \text{ mg.l}^{-1}$ de fluorures libres.

2. Détermination du pK_A de HF .

Les ions fluorures attaquant la membrane de l'électrode de verre, on utilise une électrode à fluorure.

A 20 cm^3 d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, on ajoute $0,234 \text{ g}$ de NaCl ($I \approx 0,2$).

La mesure de ΔE (attendre que la valeur affichée par le volt-mètre se stabilise) permet de connaître :

$$[F^-] = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

En admettant que tout le fluor soit sous forme HF ou F⁻, on en déduit :

$$[HF] = 7,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.$$

a) Calcul des coefficients d'activité.

Le coefficient d'activité γ_i d'un ion i de rayon ionique moyen en solution r_i (exprimé en nm) est donné par la relation de Debye-Hückel [2] :

$$\log \gamma_i = - \frac{0,509 \sqrt{I}}{1 + 3,28 r_i \sqrt{I}} \text{ pour } 0,02 < I < 0,2.$$

Les valeurs de r_i pour H⁺ et F⁻ sont respectivement 0,90 et 0,35 [3]. Pour $I \simeq 0,2$, on obtient ainsi $\gamma_{H^+} = 0,80$ et $\gamma_{F^-} = 0,71$.

b) Calcul de K_A .

La solution étant acide, la neutralité électrique donne :

$$[H_3O^+] \simeq [F^-] = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$$

$$K_A = \gamma_{F^-} \cdot \gamma_{H^+} \frac{[F^-]^2}{[HF]} = 5,92 \cdot 10^{-4}$$

d'où $pK_A = 3,2$.

Cette valeur est égale à la valeur donnée dans la littérature (force ionique I non précisée) [2].

3. Dosage du fluor contenu dans une pâte dentifrice (Fluocaril).

a) Principe.

Dans la pâte dentifrice utilisée, le fluor existe sous deux formes :

- fluorure de sodium (NaF),
- monofluorophosphate de sodium (Na₂PO₃F).

En solution aqueuse, les ions Na⁺, F⁻ et PO₃F²⁻ sont libérés.

Pour doser la totalité du fluor, avec une électrode qui n'est sensible qu'aux ions F⁻, il est nécessaire d'hydrolyser au préalable la liaison P-F.

b) Mode opératoire.

Introduire 0,5 g de pâte dentifrice dans 100 cm³ H₂O. Agiter. Centrifuger puis filtrer la partie liquide; soit S la solution obtenue.

* DOSAGE DES FLUORURES AVANT HYDROLYSE.

Prélever 25 cm³ de S, y ajouter 1,46 g de NaCl (I ≈ 1). Mesurer ΔE. Soit C₁ la concentration correspondante en F⁻ libres.

* DOSAGE DES FLUORURES APRÈS HYDROLYSE.

Introduire 50 cm³ de S dans une fiole en polyéthylène. Ajouter 1 cm³ de HClO₄ 6 M [4].

Boucher la fiole et la porter à 80 °C pendant deux heures.

Après refroidissement, ajouter 1 cm³ de NaOH 6 M. Ajuster la solution à pH ≈ 5,6 à l'aide de quelques cm³ de tampon (acide acétique 0,05 M, acétate de sodium 0,5 M). Ajouter 2,20 g de NaCl. Soit v le volume de la solution.

Mesurer ΔE. En déduire C'₂ puis la concentration totale C₂ en fluorures rapportée à la solution initiale :

$$C_2 = C'_2 \frac{v}{50}.$$

c) Résultats.

Les résultats moyens calculés à partir des mesures (A) ou des indications notées sur le tube (B) sont les suivants :

	A	B
C ₁ (mol.l ⁻¹)	3,9.10 ⁻⁴	4,0 10 ⁻⁴
C ₂ (mol.l ⁻¹)	6,4.10 ⁻⁴	6,6 10 ⁻⁴

REFERENCES

- [1] *L'actualité chimique*, juin-juillet 1979.
- [2] *L'analyse qualitative et les réactions en solution*, G. CHARLOT Masson.
- [3] *Practical physical chemistry* : JAMES et PRICHARD (Longman).
- [4] *Thèse de doctorat en pharmacie : le fluor et les dents*. Patricia MASSAT.