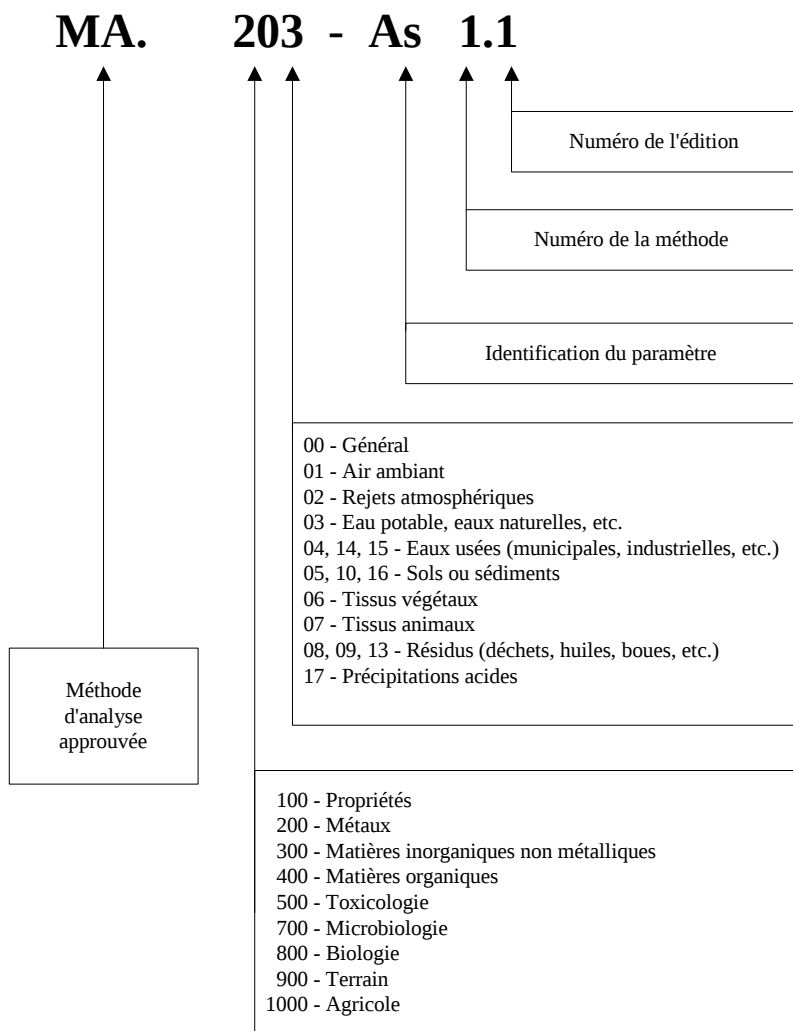


MA. 303 – F 1.0
Édition : 1999-01-25
Révision : 2003-09-19 (2)

Méthode d'analyse
Détermination des fluorures dans l'eau :
méthode colorimétrique automatisée à l'alizarine

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 10 février 1999

Historique de la méthode

Ce document remplace l'édition émise le 1^{er} novembre 1987.

Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des fluorures dans l'eau : méthode colorimétrique automatisée à l'alizarine, MA. 303 – F 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 14 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	7
3.2. Limite de détection	7
3.3. Limite de quantification	7
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	8
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1. Préparation du matériel	11
7.2. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	13
Figure 1 – Schéma du système de dosage automatisé des fluorures	14

INTRODUCTION

La concentration des fluorures dans les eaux naturelles est très variable. Elle dépend de la provenance de l'eau, du type de formation géologique et de l'importance des précipitations. Les principales sources de rejet des fluorures sont les alumineries ainsi que les industries chimiques qui produisent de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés.

Dans les eaux des rivières du Québec, la plage des concentrations mesurées varie généralement entre $< 0,04$ et $0,13$ mg/l. La concentration en fluorures dans l'eau et les lixiviats est mesurée pour différentes applications du ministère de l'Environnement du Québec dont : le Règlement sur la qualité de l'eau potable (Q-2, r. 18.1.1), la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés, le contrôle des réseaux d'égouts municipaux et le Règlement sur les matières dangereuses (Q-2, r. 15.2).

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est utilisée pour la détermination des fluorures dans les eaux souterraines, les eaux de surface, les eaux de précipitations et l'eau potable.

La plage d'étalonnage se situe entre $0,04$ mg/l et $2,00$ mg/l F.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les fluorures contenus dans l'échantillon sont séparés des autres constituants non volatils par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarine et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 619 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

3.1. INTERFÉRENCE

La distillation élimine les interférences tels l'aluminium, le fer et les phosphates.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de $0,04$ mg/l F.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de $0,143$ mg/l F. Cette valeur a été augmentée à $0,2$ mg/l F pour les applications courantes.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité est de 98 unités/mg·l⁻¹ F.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,005 mg/l F à une concentration de 0,17 mg/l F.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,02 mg/l F à une concentration de 0,15 mg/l F.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10), la justesse a été 98 % à une concentration de 0,042 mg/l F (NWRI-ion-911).

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le taux de récupération par cette procédure de dosage a été de 102 % pour un ajout de 1,0 mg/l F.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif (environ 125 ml) dans un contenant de plastique ou de verre. Aucun agent de préservation conservation n'est requis. Le délai de conservation suggéré entre le prélèvement et l'analyse est de 28 jours.

5. **APPAREILLAGE**

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

5.1. Échantillonneur de marque Technicon, modèle II

5.2. Pompe péristaltique de marque Technicon, modèle II

5.3. Système pour la réaction

5.4. Colorimètre de marque Technicon, modèle II muni de filtres de longueur d'onde de 619 nm et d'une cellule de 50 mm de longueur

- 5.5. Bain d'huile chauffant muni d'un serpentín à distillation en verre de marque Technicon, n° 116-0163-06
- 5.6. Colonne de distillation de marque Technicon, n° 116-0478-01
- 5.7. Enregistreur de marque Technicon

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau déminéralisée.

- 6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (98 %) (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Acide acétique glacial, CH_3COOH (CAS n° 64-19-7)
- 6.3. Acide chlorhydrique, HCl 1,0 N (CAS n° 7647-01-0)
- 6.4. Hydroxyde d'ammonium, NH_4OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.5. Fluorure de sodium, NaF (CAS n° 7681-49-4)
Sécher 24 heures à 105 °C avant utilisation.
- 6.6. Hydroxyde de sodium, NaOH (solide) (CAS n° 1310-73-2)
- 6.7. Acétate de sodium, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 6131-90-4)
- 6.8. Nitrate de lanthane, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10277-43-7)
- 6.9. Acétone, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (CAS n° 67-64-1)
- 6.10. Alcool butylique tertiaire (CAS n° 75-65-0)
- 6.11. Alizarine complexone bihydratée (CAS n° 3952-78-1)
- 6.12. Brij-35® (Marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.) (CAS n° 9002-92-0)
- 6.13. Huile de silicone haute température
- 6.14. Extran ou l'équivalent

6.15. Solution tampon

Dissoudre 60 g d'acétate de sodium (*cf.* 6.7) dans environ 500 ml d'eau. Ajouter 100 ml d'acide acétique glacial (*cf.* 6.2) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Conserver à 4 °C pendant 1 an.

6.16. Solution colorante d'alizarine

Ajouter 0,96 g d'alizarine complexone bihydratée (*cf.* 6.11) dans environ 100 ml d'eau et 2,00 ml d'hydroxyde d'ammonium (*cf.* 6.4). Mélanger jusqu'à dissolution complète du colorant. Ajouter 2,00 ml d'acide acétique glacial (*cf.* 6.2) et compléter à 250 ml avec de l'eau. Conserver dans une bouteille opaque à 4 °C pendant 1 an.

6.17. Solution de nitrate de lanthane

Dissoudre 1,08 g de nitrate de lanthane (*cf.* 6.8) dans environ 100 ml d'eau et compléter à 250 ml avec de l'eau. Conserver à 4 °C pendant 1 an.

6.18. Réactif colorimétrique

Mélanger dans l'ordre 150 ml de la solution tampon (*cf.* 6.16), 75 ml d'acétone (*cf.* 6.9), 25 ml d'alcool butylique tertiaire (*cf.* 6.10), 18 ml de la solution colorante d'alizarine (*cf.* 6.17), 20 ml de la solution de nitrate de lanthane (*cf.* 6.18) et 1,00 ml de Brij-35[®] (*cf.* 6.12). Compléter à 500 ml avec de l'eau.

Agiter et dégazer le mélange sous vide pendant 15 minutes. Garder dans une bouteille opaque.

Refaire cette solution à chaque utilisation.

6.19. Réactif de distillation

Ajouter lentement 50 ml d'acide sulfurique concentrée (*cf.* 6.1) à environ 800 ml d'eau. Ajouter 1,00 ml de la solution étalon de fluorures de 1 000 mg/l (*cf.* 6.20) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Conserver pendant 1 an à la température ambiante.

6.20. Solution étalon mère de fluorures de 1 000 mg/l F

Dissoudre 2,210 g de fluorure de sodium (*cf.* 6.5) dans environ 800 ml d'eau déminéralisée. Ajouter 4 g d'hydroxyde de sodium (*cf.* 6.6). Mélanger jusqu'à dissolution complète. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau déminéralisée.

6.21. Solution étalon intermédiaire de fluorure de 5 mg/l F

Dans une fiole jaugée de 250 ml, introduire à l'aide d'une pipette 1,25 ml de la solution étalon mère de fluorures de 1 000 mg/l F (*cf.* 6.20) et compléter à 250 ml avec de l'eau.

- 6.22. Solutions étalons de travail de fluorures de 0,10, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5 et 2,0 mg/l F

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 40 ml de la solution étalon intermédiaire de fluorures de 5 mg/l F (cf. 6.21) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Aucune préparation spéciale n'est requise pour cette analyse. Le matériel utilisé pour les solutions étalons est nettoyé selon la procédure générale de lavage « DR-09-01-SCS-03 » et le matériel utilisé pour le dosage des échantillons est jeté après chaque usage.

7.2. DOSAGE

- Assembler le système à réaction comme illustré à la figure 1. Allumer le colorimètre et le bain d'huile. Ouvrir l'alimentation d'eau de refroidissement de la colonne à distillation.
- Démarrer la pompe et faire circuler de l'eau dans le système jusqu'à ce que le bain d'huile soit à une température d'environ $160\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.
- Dans un premier temps, faire aspirer le réactif de distillation (cf. 6.19) et lorsque le bain est suffisamment chaud, ajouter le réactif colorimétrique (cf. 6.18). Faire aspirer tous les réactifs pendant 15 minutes afin d'équilibrer le système.
- Démarrer l'enregistreur et ajuster la ligne de base.
- Introduire la solution étalon de 1,00 mg/l F (cf. 6.22) et ajuster l'amplitude du signal à 50 % de l'échelle.
- Déposer les solutions étalons, les contrôles d'étalonnage (ex. : contrôles A, B et C), les échantillons de contrôle de la qualité et les échantillons sur le plateau de l'échantillonneur.
- Lorsque les analyses sont terminées, fermer l'enregistreur, le colorimètre et le bain d'huile, puis faire aspirer de l'eau dans tous les tubes pendant plusieurs minutes. Le tube du réactif colorimétrique est retiré après 2 minutes de rinçage pour être plongé dans du

HCl 1,0 N ou dans de l'Extran (cf. 6.14) non dilué pendant 3 minutes, puis replongé dans de l'eau pour le reste du temps de lavage.

- Fermer l'alimentation d'eau de refroidissement de la colonne à distillation.

Note : Pour le suivi de la méthode d'analyse, procéder à l'entretien préventif selon les instructions du document de référence interne DR-07-CIS-15, intitulé : « Entretien préventif – autoanalyseurs sulfates et fluorures.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont exprimés en mg/l de fluorures d'après l'équation suivante :

$$C = A \times D$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- D : facteur de dilution, si nécessaire.

La lecture des résultats est effectuée directement à partir du graphique obtenu de l'enregistreur. Si nécessaire, multiplier le résultat par le facteur de dilution.

Toutefois, il est nécessaire de vérifier la linéarité de la courbe d'étalonnage. La validité et la linéarité de la courbe d'étalonnage sont démontrées en la traçant avec le logiciel de calcul Microsoft Excel®. Pour accepter la linéarité, le coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,995, tel que mentionné dans le document « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie » (DR-12-VMC) du ministère de l'Environnement du Québec. Si le coefficient de corrélation est égal ou inférieur à 0,995, se référer au document de référence interne « Critères de validation de la linéarité des courbes d'étalonnage » (DR-07-CIS-12).

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

En ce qui concerne les matériaux de référence et matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis par le responsable désigné.

La valeur du blanc de méthode ne doit pas dépasser la limite de détection.

L'étalonnage est accepté si la concentration des échantillons de contrôle de l'étalonnage se situe entre les valeurs de référence définies par le responsable désigné et inscrites sur les feuilles de travail ou tout autre document de référence pertinent.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas différer de plus de 10 % de la valeur moyenne, ou de plus de deux fois la limite de détection, selon la concentration analysée.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêt dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée, selon les critères d'acceptabilité définis par le responsable désigné.

Les résultats des échantillons de contrôle insérés dans les routines d'analyse sont acceptés par le système de gestion des analyses lorsqu'ils se situent à l'intérieur de l'écart attendu.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'étude de l'ensemble des données du contrôle de la qualité même s'il y a dépassement des critères.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 4500-F E. Complexone Method, 20th Edition, 1998.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

SANTÉ ET BIEN-ÊTRE SOCIAL CANADA, Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada, Sixième édition, 1996.

TECHNICON, Fluoride in Water and Wastewater, Industrial method, No. 129-71W, December 1972.

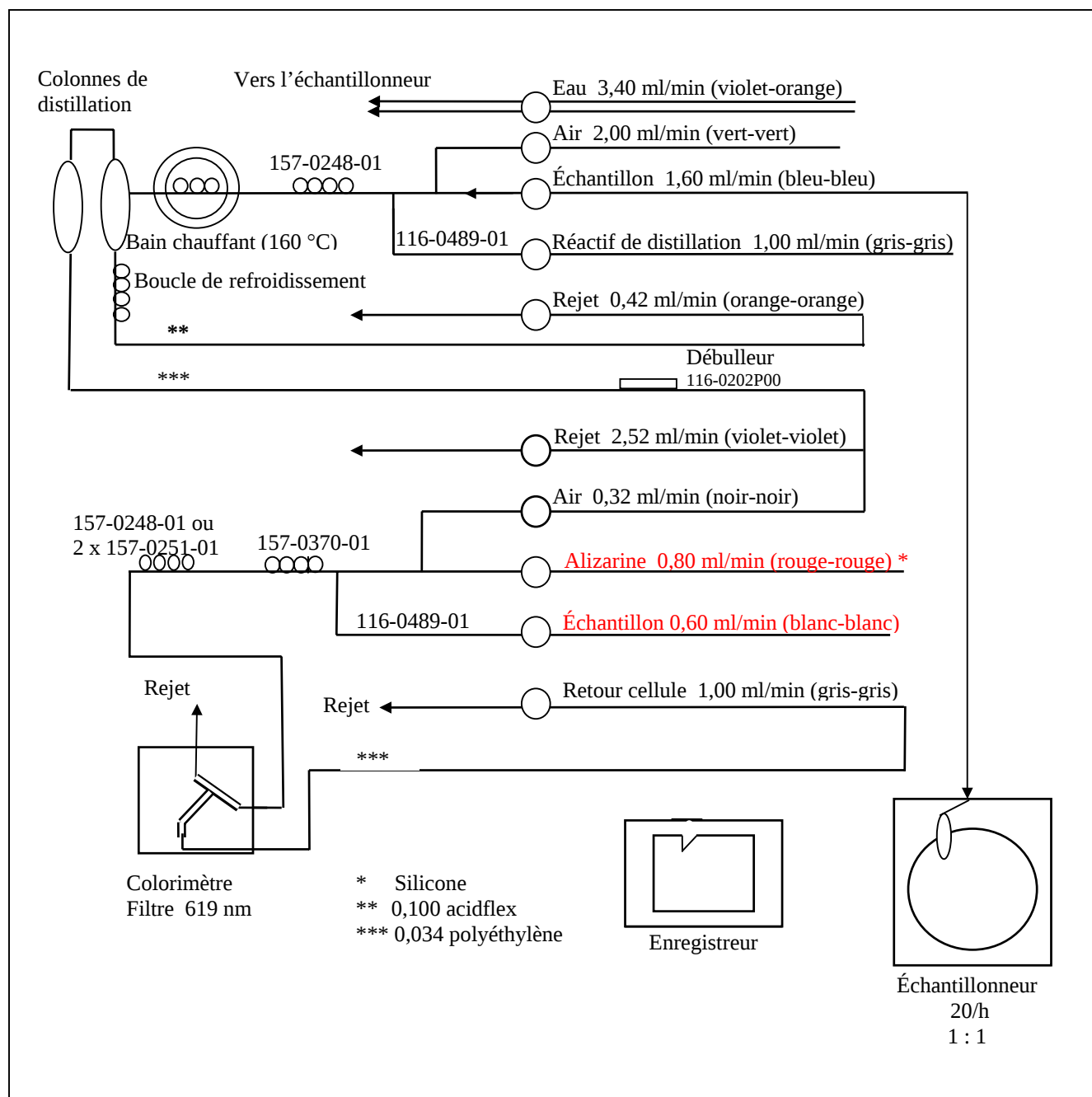


Figure 1 – Schéma du système de dosage automatisé des fluorures