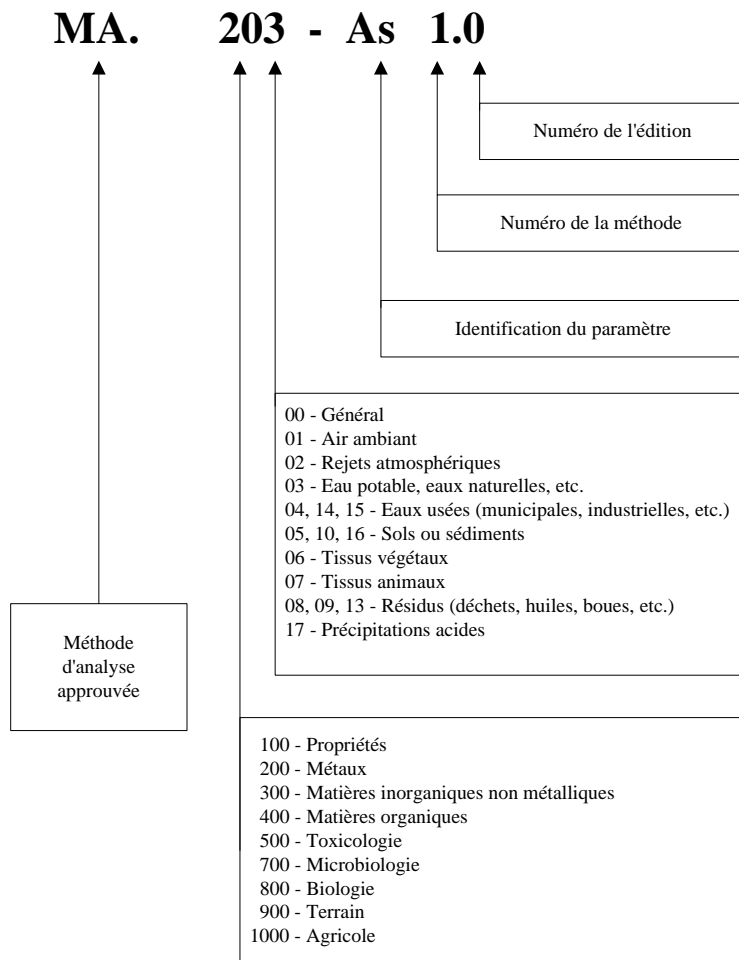


MA. 300 – F 1.1
Édition : 2006-10-26

Méthode d'analyse
Détermination des fluorures : méthode colorimétrique
après distillation

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation, MA. 300 –
F 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du
Québec, 2006, 21 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	6
3.1. Interférence	6
3.2. Limites de détection	7
3.3. Limites de quantification	7
3.4. Sensibilité	7
3.5. Fidélité	7
3.6. Justesse	8
3.7. Pourcentage de récupération	8
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	13
7.1. Préparation de l'échantillon pour les fluorures	13
7.2. Dosage des fluorures	16
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	17
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	17
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	19
10. BIBLIOGRAPHIE	19
Figure 1 – Schéma du montage automatisé pour le dosage des fluorures	21

INTRODUCTION

Les principales sources de rejet des fluorures sont associées à la production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés ainsi qu'à la métallurgie de l'aluminium. L'ingestion de fluorures par l'homme peut être à l'origine de cas d'empoisonnements aigus ou chroniques. Une exposition chronique aux fluorures affecte principalement le système digestif et osseux.

Selon le Règlement sur les matières dangereuses, la concentration maximale de fluorures dans une matière liquide ou dans le lixiviat d'une matière solide ne doit pas excéder 150 mg/l F.

Cette méthode est basée sur la méthode pour les liquides publiée par Technicon intitulée « Fluoride in Water and Wastewater, Industrial Method, No. 129-71W » et est adaptée de la méthode pour l'acide fluorhydrique de la National Institute for Occupational Safety and Health intitulée « Fluorides, aerosol and gas by ISE ».

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les fluorures dans les échantillons liquides, solides et végétaux ainsi qu'à déterminer l'acide fluorhydrique dans l'air.

Le domaine d'application se situe entre 0,01 et 1,00 mg/l F pour les liquides, 0,2 et 10 mg/kg F pour les fluorures disponibles, 30 et 1 000 mg/kg F pour les fluorures totaux dans les solides, 0,08 et 10 mg/l F pour les fluorures lixiviés, 0,005 et 0,100 mg F pour l'acide fluorhydrique et finalement 2,0 et 80 mg/kg F pour les tissus végétaux.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Fluorures totaux – échantillons liquides

Les fluorures contenus dans l'échantillon sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

Fluorures totaux – échantillons de sols et de boues

Une portion d'échantillon solide est mouillée avec une solution saturée d'oxyde de calcium avant d'être évaporée à sec. L'échantillon est calciné à 550 °C et fusionné avec de l'hydroxyde de sodium. Les cendres sont solubilisées dans l'eau.

Les fluorures contenus dans l'échantillon sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

Fluorures totaux – échantillons de végétaux

L'échantillon est séché, puis moulu pour passer au travers d'un tamis de 420 µm.

Dans la première étape, l'échantillon est oxydé par combustion dans une bombe calorimétrique contenant de l'oxygène sous pression. Les fluorures libérés par la combustion sont absorbés dans une solution d'acide sulfurique.

Dans la seconde étape, les fluorures de l'échantillon sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

Fluorures disponibles – échantillons solides

Dans la première étape, les fluorures sont extraits dans l'eau par agitation.

Dans la seconde étape, les fluorures contenus dans l'eau sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

Fluorures lixiviés – échantillons solides

Dans la première étape, le solide est mis en contact avec un tampon et agité pendant 18 heures.

Dans la seconde étape, les fluorures lixiviés sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

Acide fluorhydrique dans l'air

Dans la première étape, les fluorures gazeux contenus sur le filtre sont extraits avec de l'eau.

Dans la seconde étape, les fluorures contenus dans l'eau sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 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 des échantillons lors du dosage élimine la plupart des interférences présentes.

3.2. LIMITES DE DÉTECTION

La limite de détection pour les fluorures totaux est de 0,01 mg/l F dans les échantillons liquides, de 30 mg/kg F dans les échantillons solides et de 2,0 mg/kg F dans les échantillons végétaux.

La limite de détection pour les fluorures disponibles dans les échantillons solides est de 0,2 mg/kg F et celle pour les fluorures lixiviés est de 0,08 mg/l F.

La limite de détection pour les fluorures dans l'air (HF) est de 0,005 mg F.

3.3. LIMITES DE QUANTIFICATION

La limite de quantification pour les fluorures totaux est de 0,04 mg/l F dans les échantillons liquides, de 90 mg/kg F dans les échantillons solides et de 6,9 mg/kg F dans les échantillons végétaux.

La limite de quantification pour les fluorures disponibles dans les échantillons solides est de 0,6 mg/kg F et celle pour les fluorures lixiviés est de 0,27 mg/l F.

La limite de quantification pour les fluorures dans l'air (HF) est de 0,015 mg F.

3.4. SENSIBILITÉ

La pente obtenue lors du dosage est d'environ 180 unités.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures pour les fluorures totaux dans les échantillons liquides a été de $\pm 0,004$ mg/l F à une concentration de 0,132 mg/l F et de $\pm 0,7$ mg/kg F à une concentration de 8,5 mg/kg F dans les échantillons végétaux.

La répliquabilité d'une série de mesures pour les fluorures disponibles dans les échantillons solides a été de $\pm 0,06$ mg/kg F à une concentration de 0,96 mg/kg F.

La répliquabilité d'une série de mesures pour les fluorures lixiviés dans les échantillons solides a été de $\pm 0,03$ mg/l F à une concentration de 0,49 mg/l F.

La répliquabilité d'une série de mesures pour les fluorures dans l'air (HF) a été de $\pm 0,002$ mg à une concentration de 0,011 mg F.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures pour les fluorures totaux dans les échantillons liquides a été de $\pm 0,3$ mg/l F à une concentration de 10,2 mg/l F et de ± 2 mg/kg à une concentration de 43 mg/kg F dans les échantillons végétaux.

La répétabilité d'une série de mesures pour les fluorures disponibles dans les échantillons solides a été de $\pm 0,8$ mg/kg F à une concentration de 31,4 mg/kg F.

La répétabilité d'une série de mesures pour les fluorures lixiviés dans les échantillons solides a été de $\pm 0,2$ mg/l à une concentration de 5,0 mg/l F.

La répétabilité d'une série de mesures pour les fluorures dans l'air (HF) a été de $\pm 0,001$ mg à une concentration de 0,028 mg F.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10) à une concentration de 9,5 mg/l F, l'erreur relative a été de 7,5 % (justesse de 107,5 %) pour les fluorures totaux et de 3,6 % (justesse de 96,4 %) pour les échantillons végétaux à une concentration de 45 mg/kg.

Lors d'essais (n = 9) à une concentration de 30 mg/kg F, l'erreur relative d'une série de mesures a été de 4,5 % (justesse de 104,5 %) pour les fluorures disponibles dans les échantillons solides.

Lors d'essais (n = 10) à une concentration de 5 mg/l F, l'erreur relative d'une série de mesures a été de 1,5 % (justesse de 101,5 %) pour les fluorures lixiviés.

Lors d'essais (n = 8) à une concentration de 0,030 mg F, l'erreur relative d'une série de mesures a été de 7,5 % (justesse de 92,5 %) pour les fluorures dans l'air (HF).

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le taux de récupération des fluorures totaux dans l'eau et les tissus végétaux par cette procédure ont été de 101 %.

Lors d'essais, le taux de récupération des fluorures lixiviés a été de 98 %.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Liquides

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique.

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver les échantillons à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Solides (sauf végétaux)

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique.

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver les échantillons à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

Végétaux

Prélever un échantillon représentatif dans un sac de plastique ou de papier. Le poids minimal nécessaire est d'environ 100 g d'échantillon frais. Dès la réception de l'échantillon, ouvrir le sac et sécher à l'étuve pendant 4 heures ou plus à 60 °C.

S'il n'est pas possible de procéder au séchage la journée même du prélèvement, l'échantillon doit être congelé jusqu'au moment où le séchage peut être effectué. Lorsque l'échantillon est sec, il se conserve à la température ambiante pendant au moins un an.

Filtre

Placer le filtre échantillonné dans une éprouvette de plastique exempte de contaminants.

Aucun agent de préservation n'est requis. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 90 jours. Conserver les échantillons à la température ambiante.

Le délai de conservation entre l'extraction et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Solides lixiviés

Pour l'application du Règlement sur les matières dangereuses, les renseignements sur les modes de prélèvement et de conservation des échantillons sont présentés dans le document DR-09-01, intitulé « Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses ».

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Étuve à une température de 105 °C ± 2 °C
- 5.2. Fournaise à moufle à une température de 550 °C ± 5 °C
- 5.3. Creusets de nickel
- 5.4. Moulin de marque Wiley muni d'un tamis de 420 µm
- 5.5. Étuve à une température de 60 °C ± 2 °C
- 5.6. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg

- 5.7. Bombe calorimétrique à oxygène de 300 ml de marque Parr avec support pour la bombe, boîte de mise à feu et bain d'eau pour refroidir et bonbonne d'oxygène.
- 5.8. Agitateur mécanique
- 5.9. Agitateur à vortex
- 5.10. Système automatisé pour le dosage des fluorures, incluant :
 - échantillonneur;
 - pompe péristaltique;
 - bain chauffant pour la distillation
 - système pour la réaction;
 - colorimètre muni de filtres de longueur d'onde de 620 nm et d'une cellule de 50 mm;
 - enregistreur.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont exempts de fluorures.

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

Réactifs pour la digestion

Échantillon solide

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.4. Oxyde de calcium, CaO (pour fluorures totaux dans les échantillons solides seulement) (CAS n° 1305-78-8)
- 6.5. Huile minérale pour le bain de distillation (CAS n° 8042-47-5)
- 6.6. Solution saturée d'oxyde de calcium (pour fluorures totaux dans les échantillons solides seulement)

Dissoudre 20 g de CaO (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Agiter et laisser reposer toute une nuit. N'utiliser que le surnageant.

- 6.7. Solution d'acide chlorhydrique 4 N (pour fluorures totaux dans les échantillons solides seulement)

Diluer 332 ml de HCl (cf. 6.1) dans environ 500 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.8. Solution d'acide sulfurique 1 N (pour fluorures totaux dans les échantillons végétaux)

Diluer 5,6 ml de H₂SO₄ (cf. 6.2) dans environ 180 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 200 ml avec de l'eau.

- 6.9. Solution d'acide sulfurique 0,01 N (pour fluorures totaux dans les échantillons végétaux)

Diluer 20 ml de H₂SO₄ 1 N (cf. 6.8) dans environ 1800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

Réactifs pour les solutions étalons

Dosage par colorimétrie

- 6.10. Fluorure de sodium, NaF (CAS n° 7681-49-4)

- 6.11. Solution étalon de fluorures de 1 000 mg/l F

Utiliser une solution commerciale ou dissoudre 2,210 g de NaF (cf. 6.10) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve un an dans une bouteille opaque.

- 6.12. Solutions d'étalonnage de fluorures pour le dosage par colorimétrie

À partir de la solution de 1 000 mg/l (cf. 6.11), préparer des solutions étalons de 0,05, 0,20, 0,50, 0,80 et 1,00 mg/l F. Chacune des solutions étalons doit être complétée avec de l'eau. Le tableau suivant renferme les volumes des solutions intermédiaires à utiliser.

Concentration solution étalon (mg/l)	Concentration solution intermédiaire (mg/l)	Volume de la solution intermédiaire (ml)	Volume final* (ml)
100	1000	10,0	100
10,0	100	10,0	100
1,00	10	10,0	100
0,80	10	8,0	100
0,50	10	5,0	100
0,20	10	2,0	100
0,05	1	5,0	100

* Compléter les solutions avec de l'eau.

Ces solutions se conservent 6 mois dans des bouteilles de plastique.

Réactifs pour l'instrument

Dosage par colorimétrie

- 6.13. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.14. Acide acétique, CH_3COOH (CAS n° 64-19-7)
- 6.15. Hydroxyde d'ammonium, NH_4OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.16. Acétate de sodium, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 6131-90-4)
- 6.17. Nitrate de lanthane, $\text{La}(\text{NO}_3) \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10277-43-7)
- 6.18. Acétone, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (CAS n° 67-64-1)
- 6.19. Butanol tertiaire (CAS n° 75-65-0)
- 6.20. Alizarin complexone (CAS n° 3952-78-1)
- 6.21. Éthylène diamine tétracétate de sodium EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10378-23-1)
- 6.22. Brij-35® (marque déposée par Atlas Chemical Industries, Inc.)
- 6.23. Solution d'acide chlorhydrique 1,0 N
- Diluer 83 ml de HCl (cf. 6.1) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- 6.24. Solution tampon
- Dissoudre 60 g de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.16) dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 100 ml de CH_3COOH (cf. 6.14) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- 6.25. Solution d'alizarin
- Ajouter 0,96 g d'alizarin complexone (cf. 6.20) dans environ 100 ml d'eau et 2,00 ml de NH_4OH (cf. 6.15); mélanger jusqu'à dissolution complète du colorant. Ajouter 2,00 ml de CH_3COOH (cf. 6.14) et compléter à 250 ml avec de l'eau.
- Conserver dans une bouteille opaque à 4 °C.
- 6.26. Solution d'EDTA 1 % (P/V)
- Dissoudre 10 g d'EDTA (cf. 6.21) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.27. Solution de nitrate de lanthane

Dissoudre 1,08 g de $\text{La}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.17) dans environ 100 ml d'eau et compléter à 250 ml avec de l'eau.

Conserver à 4 °C.

6.28. Réactif colorimétrique

Mélanger dans l'ordre : 150 ml de la solution tampon (cf. 6.24), 75 ml d'acétone (cf. 6.18), 25 ml de butanol (cf. 6.19), 18 ml de la solution d'alizarin (cf. 6.25), 20 ml de la solution de $\text{La}(\text{NO}_3)_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.27) et 1,00 ml de Brij-35[®] (cf. 6.22). Compléter à 500 ml avec de l'eau. Agiter et dégazer le mélange sous vide pendant 15 minutes.

Cette solution ne se conserve que 5 jours.

NOTE – Si la température ambiante est inférieure à 20 °C, réchauffer le contenant de butanol sous l'eau chaude afin qu'il demeure à l'état liquide (point de fusion aux environs de 20 °C).

6.29. Réactif de distillation pour les échantillons

Ajouter lentement 50 ml de H_2SO_4 (cf. 6.13) à environ 800 ml d'eau. Ajouter 1,00 ml de la solution étalon de fluorures de 1 000 mg/l (cf. 6.11) et compléter à 1 000 ml 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 DE L'ÉCHANTILLON POUR LES FLUORURES

7.1.1. Fluorures totaux dans les échantillons liquides

Homogénéiser les échantillons en les agitant et filtrer si nécessaire avec une membrane de porosité de 0,8 µm.

NOTE – Avant d'utiliser des pipettes jetables pour diluer les échantillons, faire un essai sur le lot de pipettes jetables, car certaines peuvent contenir des fluorures.

7.1.2. Fluorures totaux dans les échantillons solides

Préparation des creusets

- Laisser tremper les creusets dans une solution d'acide chlorhydrique 4 N (cf. 6.7) pendant 45 minutes. Rincer les creusets à l'eau et les faire sécher à l'étuve à 105 °C.

Digestion des échantillons

NOTE – Toutes les étapes de la digestion, incluant la filtration finale, doivent être faites au cours de la même journée.

- Peser précisément environ 1,00 g d'échantillon homogénéisé préalablement séché. Préparer des duplicata pour chaque échantillon.
- Étendre uniformément l'échantillon dans un creuset de nickel.
- Ajouter 10 ml de la solution saturée d'oxyde de calcium (cf. 6.6) de façon à bien mouiller la couche de solides.
- Évaporer à sec dans une étuve à 105 °C (durant une nuit).
- Transférer le creuset dans la fournaise à moufle à la température ambiante. Augmenter la température du four à 550 °C, puis calciner pendant 2 heures.
- À la fin de la calcination, sortir le creuset de nickel et ajouter, avec précaution, $3,0 \pm 0,2$ g de NaOH (cf. 6.3) en pastille (**il est conseillé de porter un protecteur facial et des gants pour réaliser cette étape**).
- Remettre au four à 550 °C pendant 15 minutes pour faire fondre le NaOH. S'assurer que le NaOH est fondu avant de poursuivre les opérations.
- Retirer le creuset et, à l'aide d'une pince, agiter légèrement le creuset de façon que le NaOH liquéfié entre en contact avec toute trace d'échantillon qui adhère aux parois du creuset.
- Laisser refroidir quelques minutes.
- Dissoudre le NaOH solidifié en ajoutant environ 25 ml d'eau et attendre environ 30 minutes.
- Filtrer l'échantillon et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Laver le creuset deux fois avec environ 10 ml d'eau pour dissoudre ce qui a adhéré aux parois. Compléter au trait de jauge avec de l'eau et transférer le filtrat dans une bouteille de plastique.

7.1.3. Échantillons végétaux

Broyage

- Si nécessaire, couper l'échantillon avec des ciseaux en longueurs de 5 cm ou moins et le mélanger dans un sac de papier.
- Pulvériser l'échantillon au moulin Wiley (420 µm) et le transférer dans un contenant en plastique.
- Après chaque échantillon, nettoyer le moulin et toutes les surfaces de travail avec l'aspirateur pour déloger toutes les poussières de végétaux qui pourraient contaminer l'échantillon suivant.

Combustion

NOTE – Pour chaque série d'échantillons, utiliser la même procédure pour le dosage d'un témoin constitué de 1 g d'huile minérale (cf. 6.5) uniquement.

- Installer la tête de la bombe sur son support et placer un fil d'allumage d'environ 10 cm entre les deux électrodes de la bombe.
- Verser 40 ml de H₂SO₄ 0,01 N (cf. 6.9) à l'aide d'une pipette volumétrique dans la base de la bombe.
- Dans la capsule de la bombe, peser précisément environ 0,5 g d'échantillon homogène et 1 g d'huile minérale (cf. 6.5). Agiter légèrement la capsule.
- Déposer la capsule sur l'électrode à anneau et placer le fil d'allumage de façon qu'une longueur d'au moins 2 mm trempe dans l'échantillon. Insérer immédiatement la tête de la bombe sur la base et fermer à l'aide de l'anneau en vissant à la main fermement, mais sans forcer. Manipuler la bombe avec soin pour éviter que l'échantillon ne déborde de la capsule.
- Installer la bombe dans son étau et admettre 20 à 30 atm. d'oxygène.
- Verser de l'eau dans le seau du calorimètre.
- À l'aide des pinces spéciales, introduire la bombe dans le seau du calorimètre. L'eau doit couvrir le dessus de la bombe en excès d'au moins 1 cm. Après 30 secondes, vérifier l'étanchéité de la bombe en s'assurant qu'aucune bulle d'air ne s'échappe de la bombe.
- Fixer les fils de la boîte de mise à feu sur la tête de la bombe.
- Appuyer sur le bouton de mise à feu. Ne pas placer sa tête ou ses bras au-dessus de la bombe, c'est le moment où une bombe affaiblie pourrait céder.
- Attendre 5 minutes.

- Retirer la bombe du seau du calorimètre et la porter sous la hotte. Dévisser la valve de sortie d'air de façon que les gaz s'évacuent en plus d'une minute. Refermer la valve de sortie d'air et agiter la bombe pendant environ 30 secondes. Dévisser le couvercle de la bombe et transférer le liquide dans une bouteille de plastique.
- Nettoyer la bombe avec du savon entre deux échantillons. Nettoyer les creusets après chaque utilisation.
- La bombe doit être inspectée visuellement à chaque utilisation afin de vérifier l'usure des pièces.

7.1.4. Fluorures disponibles dans les échantillons solides

- Placer 10 g de d'échantillon préalablement séché à 105 °C dans une bouteille de polyéthylène.

NOTE – Utiliser uniquement la portion de sol inférieure à 2 mm en broyant et en tamisant si nécessaire.

- Ajouter 100 ml d'eau. Agiter avec l'agitateur mécanique pendant 30 minutes à vitesse élevée.
- Filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 µm.

7.1.5. Fluorures lixiviés dans les échantillons solides

- Préparer l'échantillon et effectuer la lixiviation selon la procédure appropriée (voir méthode MA. 100 – Lix.com. 1.0 intitulée « Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques »).

7.1.6. Fluorures dans l'air (HF)

- Ajouter 10 ml d'eau dans l'éprouvette contenant le filtre.
- Agiter à l'aide d'un agitateur à vortex environ 10 secondes.
- Laisser décanter les fibres de papier.

7.2. DOSAGE DES FLUORURES

Le dosage est fait en utilisant un analyseur de fluorures qui contient un système de distillation (cf. figure 1). S'il y a présence de solides dans l'échantillon à doser, laisser décanter ou filtrer sur 0,8 µm. Utiliser uniquement la portion liquide pour le dosage.

NOTE – Si l'échantillon provient d'une lixiviation ou d'une fusion, diluer la solution par un facteur de 10 avant de la doser.

- Allumer le bain de distillation, démarrer la pompe et faire circuler de l'eau dans le système. Attendre que le bain de distillation atteigne une température de 160 °C.
- Par la suite, faire aspirer les réactifs pendant environ 15 minutes afin d'équilibrer le système.
- La ligne de base est ajustée et l'amplitude maximale est ajustée avec la solution étalon de 1 mg/l F.
- Lorsque le signal obtenu est stable, introduire les solutions étalons et les échantillons.
- Lorsque les analyses sont terminées, faire aspirer de l'eau dans les tubes pendant quelques minutes.
- Fermer le système et détendre les tubes.

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des fluorures.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Colorimétrie

La courbe est linéaire pour des concentrations entre 0,01 et 1,00 mg/l F. Pour la lecture des résultats, une courbe est tracée en mesurant la hauteur des pics obtenus.

Fluorures totaux dans les échantillons liquides

Les résultats des échantillons sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

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

Fluorures totaux dans les échantillons solides

Les résultats de l'échantillon sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = \frac{(A - D) \times V \times F}{B}$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- D : concentration des fluorures dans la solution témoin (mg/l);
- B : poids d'échantillon utilisé (g);
- V : volume final d'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution.

Fluorures totaux dans les tissus végétaux

Les résultats de l'échantillon sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = \frac{(A - D) \times V \times F}{B}$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- D : concentration des fluorures dans la solution témoin (mg/l);
- B : poids d'échantillon utilisé (g);
- V : volume final d'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution.

Fluorures disponibles dans les échantillons solides

Les résultats des échantillons sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = A \times 10 \times F$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution.

Les résultats des échantillons sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = \frac{A}{100} \times F$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'air (mg);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et des répliqués pour les liquides ne doivent pas varier de plus de 0,06 mg/l si la concentration de fluorures est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Pour les solides (lors des fusions), les résultats des duplicata et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 200 mg/kg si la concentration de fluorures est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 20 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Pour les solides (fluorures disponibles), les résultats des duplicata et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 2 mg/kg si la concentration de fluorures est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 20 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Pour les végétaux, les résultats des duplicata et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 12 mg/kg si la concentration de fluorure est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode et de 20 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 70 % et 130 % pour les liquides et entre 50 % et 150 % pour les solides.

Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

Le blanc de méthode analytique des fluorures dans les végétaux ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,1 mg/l. Le blanc de méthode analytique des fluorures totaux dans les échantillons solides ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,05 mg/l dans la solution diluée lors du dosage.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21st Edition, 2005.

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, Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 – Lix.com.1.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs 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.

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.

ONTARIO MINISTRY OF THE ENVIRONMENT, Fluoride, Alkali Fusion-Automated Alizarin Blue Colorimetric Method C, Handbook of Analytical Methods for Environmental Samples, Vol. I, 1983, pp. FA 14-20.

ONTARIO MINISTRY OF THE ENVIRONMENT, Handbook of Analytical Methods for Environmental Samples, Vol. 1 and 2, 1983.

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

Figure 1 – Schéma du montage automatisé pour le dosage des fluorures

