

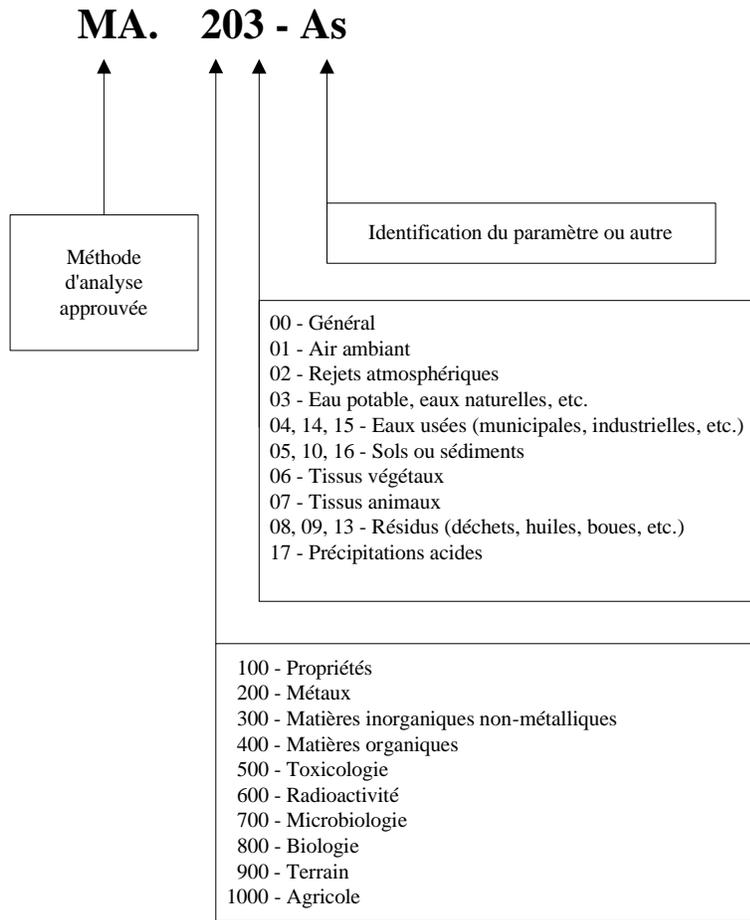
Méthode d'analyse



MA. 300 – F 1.2

Détermination des fluorures : méthode colorimétrique
après distillation

Comment fonctionne la codification?



Note – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation, MA. 300 – F 1.2,
Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les
changements climatiques du Québec, 2014, 20 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddelcc.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2014

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. INTERFÉRENCE	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	12
7.1. Préparation de l'échantillon pour les fluorures	12
7.2. Dosage des fluorures	15
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	16
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	16
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	18
10. BIBLIOGRAPHIE	19
Figure 1 – Schéma du montage automatisé pour le dosage des fluorures	20

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.

L'analyse des fluorures est exigée dans les règlements suivants : Règlement sur les attestations d'assainissement en milieu industriel, Règlement sur le captage des eaux souterraines, Règlement sur la protection et réhabilitation des terrains, Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés, Règlement sur la qualité de l'eau potable, Règlement sur le stockage et les centres de transfert de sols contaminés et Règlement sur les matières dangereuses.

Cette méthode est basée sur la méthode pour les liquides publiée par Skalar intitulée *Fluorures totaux, Méthode 341-006X* 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 disponibles dans les échantillons solides, les fluorures lixiviés dans les échantillons solides et les fluorures totaux dans les échantillons d'air, de liquides, de solides et de végétation. Cette méthode est également utilisée si le dosage des fluorures est nécessaire pour la détermination des halogènes totaux et des halogènes organiques totaux.

La limite de détection rapportée et le domaine d'application pour chaque type d'échantillon sont indiqués dans les tableaux suivants :

Fluorures disponibles :

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
Solide	0,25 mg/kg	0,25 à 10 mg/kg

Fluorures lixiviés :

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
Solide	0,2 mg/l	0,2 à 10 mg/l

Fluorures totaux :

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
Air	3 mg	3 à 100 mg
Liquide	0,01 mg/l	0,01 à 1,00 mg/l
Solide (boues et sols)	30 mg/kg	30 à 1000 mg/kg
Végétation	5,0 mg/kg	5,0 à 80 mg/kg

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 solides

Une portion d'échantillon solide est mouillée avec une solution d'oxyde de calcium avant d'être évaporée à sec. L'échantillon est calciné à 600 °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 dans l'air – échantillons prélevés dans le cadre du Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère

Tel qu'il est indiqué dans le Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère, les fluorures totaux sont la somme des fluorures gazeux et des fluorures particuliers provenant des émissions mesurées aux événements de toit et des émissions des épurateurs de chacune des cuves utilisées. Les cassettes sont habituellement utilisées pour les émissions provenant des événements de toit tandis qu'un train d'échantillonnage est utilisé pour les épurateurs.

Pour les cassettes, le filtre contenant les fluorures particuliers est mouillé avec une solution d'oxyde de calcium avant d'être évaporée à sec. L'échantillon est par la suite calciné et fusionné à 600 °C avec de l'hydroxyde de sodium. Les cendres sont solubilisées dans l'eau. Pour ce qui est du filtre contenant les fluorures gazeux, il est extrait dans de l'eau.

Pour le train d'échantillonnage, le filtre est mouillé avec une solution d'oxyde de calcium avant d'être évaporée à sec. L'échantillon est par la suite calciné et fusionné à 600 °C avec de l'hydroxyde de sodium. Les cendres sont solubilisées dans l'eau. Pour ce qui est du barboteur, aucun traitement n'est nécessaire.

Par la suite, les fluorures contenus dans les portions liquides 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. Les fluorures sont extraits de l'échantillon par une série d'extractions successives en milieu acide et en milieu basique.

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 disponibles – échantillons solides

Les fluorures sont extraits dans l'eau par agitation.

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

Le solide est mis en contact avec un tampon et agité pendant 18 ± 2 heures.

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.

3. INTERFÉRENCE

La distillation des échantillons lors du dosage élimine la plupart des interférences présentes. Cependant, la présence d'une grande quantité de chlorures peut donner un pic négatif.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Liquides

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique **exempt de contaminants**.

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver les échantillons **en les réfrigérant entre 0 °C et 6 °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 **exempt de contaminants**.

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver les échantillons **en les réfrigérant entre 0 °C et 6 °C**. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder **28 jours**.

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 **environ 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.

Le délai de conservation entre l'extraction des fluorures de la végétation et l'analyse ne doit pas excéder **7** jours.

Cassettes pour les fluorures totaux dans les événements de toit

La préparation des cassettes doit être effectuée selon la méthode 14A de USEPA ou l'équivalent. Après l'échantillonnage, les cassettes sont conservées à la température ambiante. Aucun agent de préservation n'est requis. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 90 jours.

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

Train d'échantillonnage pour les fluorures totaux dans les épurateurs de cuve

La préparation du train d'échantillonnage doit être effectuée selon la méthode 13A de USEPA ou l'équivalent. Après l'échantillonnage, le filtre est conservé à la température ambiante tandis que le barboteur est conservé **en le réfrigérant entre 0 °C et 6 °C**. Aucun agent de préservation n'est requis. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 90 jours pour le filtre et 28 jours pour le barboteur.

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

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Cassettes pour échantillonnage des événements de toit incluant des filtres
- 5.2. Train d'échantillonnage pour l'air provenant des épurateurs de cuves comprenant filtre en acrylique
- 5.3. Étuve à une température de $104\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$
- 5.4. Fournaise à moufle à une température de $600\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$ (pour les fusions)
- 5.5. Creusets de nickel (pour les fusions)
- 5.6. Moulin de marque Wiley muni d'un tamis de $420\text{ }\mu\text{m}$ (pour la végétation)
- 5.7. Étuve à une température de $60\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ (pour la végétation)
- 5.8. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg

- 5.9. Agitateur mécanique (environ 200 et 280 oscillations par minute)
- 5.10. Centrifugeuse (pour la végétation)
- 5.11. Agitateur à vortex
- 5.12. Système automatisé Skalar pour le dosage des fluorures.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS. L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation d'un précipité.

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Acide acétique, CH₃COOH (CAS n° 64-19-7)
- 6.4. Fluorure de sodium, NaF (CAS n° 7681-49-4)
- 6.5. Hydroxyde d'ammonium, NH₄OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.6. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.7. Sulfate de mercure (CAS n° 1310-73-2)
- 6.8. Acétate de sodium, CH₃COONa•3 H₂O (CAS n° 6131-90-4)
- 6.9. Formate de sodium, HCOONa (CAS n° 141-53-7)
- 6.10. Nitrate de lanthane, La(NO₃)•6 H₂O (CAS n° 10277-43-7)
- 6.11. Oxyde de calcium, CaO (pour fluorures totaux dans les échantillons solides seulement) (CAS n° 1305-78-8)
- 6.12. Acétone, (CH₃)₂CO (CAS n° 67-64-1)
- 6.13. Propanol-2 (CAS n° 67-63-0)
- 6.14. Éthanol, C₂H₅OH (CAS n° 64-17-5)
- 6.15. Alizarin complexone (CAS n° 3952-78-1)
- 6.16. Brij-35® (marque déposée par Atlas Chemical Industries, Inc.)

- 6.17. 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.

- 6.18. Solution d'acide sulfurique 50 %

Diluer 50 ml de H₂SO₄ (*cf. 6.2*) dans environ 40 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 100 ml avec de l'eau.

- 6.19. Solution d'acide sulfurique 1 N

Diluer 28 ml de H₂SO₄ (*cf. 6.2*) dans environ 180 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.20. Solution d'acide sulfurique 0,05 N (pour fluorures totaux dans les échantillons végétaux)

Diluer 100 ml de H₂SO₄ 1 N (*cf. 6.19*) dans environ 1800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

- 6.21. Solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N (pour fluorures totaux dans les échantillons végétaux)

Peser précisément environ 4,0 g de NaOH (*cf. 6.6*) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.22. Solution tampon

Dissoudre 60,0 g de CH₃COONa•3 H₂O (*cf. 6.8*) dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 100 ml de CH₃COOH (*cf. 6.3*) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.23. Solution d'alizarin

Ajouter 0,96 g d'alizarin complexone (*cf. 6.15*) dans environ 100 ml d'eau et 2,00 ml de NH₄OH (*cf. 6.5*); mélanger jusqu'à dissolution complète du colorant. Ajouter 2,00 ml de CH₃COOH (*cf. 6.3*) et compléter à 250 ml avec de l'eau.

Conserver dans une bouteille opaque à environ 4 °C.

- 6.24. Solution de nitrate de lanthane

Dissoudre 1,08 g de La(NO₃)•6 H₂O (*cf. 6.10*) dans environ 100 ml d'eau et compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve à environ 4 °C.

- 6.25. Réactif colorimétrique

Mélanger dans l'ordre : 150 ml de la solution tampon (cf. 6.22), 75 ml d'acétone (cf. 6.12), 25 ml de propanol-2 (cf. 6.13), 18 ml de la solution d'alizarin (cf. 6.23), 20 ml de la solution de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.24) et 1,00 ml de Brij-35[®] (cf. 6.16). Compléter à 500 ml avec de l'eau. Agiter et dégazer le mélange sous vide pendant 15 minutes.

Cette solution doit être préparée 12 heures avant de l'utiliser. Par la suite, elle se conserve 1 semaine dans une bouteille opaque.

6.26. Réactif de distillation pour les échantillons de végétation

Ajouter lentement 50 ml de H_2SO_4 (cf. 6.2) à environ 800 ml d'eau. Refroidir à température ambiante et ajouter 0,25 ml de la solution mère de fluorures de 1 000 mg/l (cf. 6.28) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.27. Réactif de distillation pour les autres échantillons

Ajouter lentement 200 ml de H_2SO_4 (cf. 6.2) à environ 800 ml d'eau. Refroidir à température ambiante et ajouter 0,25 ml de la solution mère de fluorures de 1 000 mg/l (cf. 6.28) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.28. Solution mère de fluorures de 1 000 mg/l F

Utiliser une solution commerciale ou dissoudre 2,210 g de NaF (cf. 6.4), préalablement séché au dessiccateur pendant une nuit, dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans à température ambiante dans une bouteille opaque.

6.29. Solution intermédiaire de fluorures de 100 mg/l F

Diluer 100 ml de la solution mère de fluorures de 1 000 mg/l (cf. 6.28) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve un mois à température ambiante dans une bouteille opaque.

6.30. Solutions étalons de fluorures pour le dosage par colorimétrie

À partir de la solution intermédiaire de fluorures de 100 mg/l (cf. 6.29), 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)
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 à la température ambiante dans des bouteilles de plastique.

6.31. Solution de traceur de 2 mg/l de fluorure pour le système automatisé

Diluer 2 ml de la solution intermédiaire de fluorures de 100 mg/l (cf. 6.29) dans environ 80 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 100 ml avec de l'eau. Cette solution se conserve six mois à la température ambiante dans une bouteille opaque.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour 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

Pour extraire les fluorures de l'échantillon, suivre les indications des sections mentionnées dans le tableau suivant.

Nature de l'échantillon	Sections utilisées pour l'extraction des fluorures
Cassettes pour échantillonnage de l'air dans les événements de toit	Section 7.1.2 pour les fluorures particulaires (filtre) et section 7.1.5 pour les fluorures gazeux (filtre)
Train d'échantillonnage d'air	Section 7.1.2 pour les fluorures particulaires (filtre) et section 7.1.1 pour les fluorures gazeux (barboteur)
Liquides	Section 7.1.1
Sols	Section 7.1.2 pour les fluorures totaux, section 7.1.4 pour les fluorures disponibles et section 7.1.6 pour les fluorures lixiviés
Végétation	Section 7.1.3

Par la suite, le dosage des fluorures est fait selon la section 7.2.

7.1.1. Fluorures totaux dans les échantillons liquides (eau, barboteur et extrait des bombes pour la détermination des halogènes)

Homogénéiser les échantillons en les agitant. Laisser décanter ou 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.

NOTE – Pour les barboteurs, mesurer le volume de liquide dans la bouteille et l'indiquer sur le certificat.

7.1.2. Fluorures totaux par fusion dans les échantillons solides, de filtres ou de lavage de sonde

Préparation des creusets de nickel

- Laisser tremper les creusets dans une solution d'acide chlorhydrique 4 N (cf. 6.17) pendant 45 minutes. Rincer les creusets à l'eau et les faire sécher à l'étuve à 104 °C.

Digestion des échantillons

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

- Pour les solides, 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.
- Pour les filtres, plier le filtre et le transférer dans le creuset. Pour les échantillons de cassettes utilisés pour l'échantillonnage des événements de toit, insérer également le tampon servant de support au filtre.
- **Pour les échantillons de lavage de sonde, faire évaporer la totalité du liquide dans un creuset de nickel. Rincer le contenant avec de l'eau.**
- Ajouter 100 mg ± 1 mg d'oxyde de calcium (cf. 6.11). Ajouter 10 ml d'eau.
- Évaporer à sec dans une étuve à 104 °C (durant une nuit).

Note – Il est conseillé de porter un protecteur facial et des gants pour réaliser les étapes suivantes.

- Transférer le creuset de nickel dans la fournaise à moufle à la température ambiante. Augmenter la température du four à 600 °C, puis calciner pendant 1 heure.
- À la fin de la calcination, sortir le creuset de nickel.

- Laisser refroidir le creuset **de nickel** et ajouter, avec précaution, $4,0 \pm 0,1$ g de NaOH (cf. 6.6) en pastille
- Remettre au four à 600 °C pendant 15 minutes pour faire fondre le NaOH. S'assurer que le NaOH est fondu avant de poursuivre les opérations.
- Retirer le creuset **de nickel** 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 15 ml d'eau et attendre environ 30 minutes.
- Transférer le liquide dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Laver le creuset **de nickel** deux fois avec environ 10 ml d'acide sulfurique 50 % (cf. 6.18) 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. Fluorures totaux dans les échantillons de végétaux

7.1.3.1 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 μ m) 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.

7.1.3.2 Extraction

- Peser précisément environ 0,40 g d'échantillon dans une bouteille de 125 ml en plastique.
- Introduire 10 ml de H₂SO₄ 0,05 N (cf. 6.20) à l'aide d'une pipette volumétrique dans la bouteille.
- Agiter à l'agitateur mécanique (200 oscillations par minute) pendant 1 heure.
- Introduire 10 ml de NaOH 0,1 N (cf. 6.21) à l'aide d'une pipette volumétrique dans la bouteille.

- Agiter à l'agitateur mécanique (200 oscillations par minute) pendant 1 heure.
- Introduire 10 ml de H₂SO₄ 0,05 N (cf. 6.20) à l'aide d'une pipette volumétrique dans la bouteille afin de neutraliser la solution.
- Dans des tubes à essai, peser environ 1 g de sulfate de mercure (cf. 6.7) et y introduire 10 ml de la solution d'extraction. Agiter manuellement les tubes. Les chlorures présents dans la solution devraient former un précipité jaune.
- Centrifuger les tubes pendant 12 minutes à 1200 tr/min.
- Filtrer le surnageant sur une membrane de 0,8 µm.

7.1.4. Fluorures disponibles dans les échantillons solides

- Placer 10,0 g de d'échantillon préalablement séché à 104 °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 (280 oscillations par minute) pendant 30 minutes à vitesse élevée.
- Filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 µm.

7.1.5. Fluorures gazeux

- Transférer le filtre et le tampon dans une éprouvette.
- Rincer le vase de pétri contenant le filtre avec deux portions de 5 ml d'eau et transvider dans l'éprouvette contenant le filtre.
- Agiter à l'aide d'un agitateur (200 oscillations par minute) pendant 60 minutes.
- Laisser décanter les fibres de papier.

7.1.6. Fluorures lixiviés dans les échantillons solides

Préparer l'échantillon et effectuer la lixiviation selon la procédure appropriée (voir méthode MA. 100 – Lix.com. 1.1 intitulée *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*).

7.2. DOSAGE DES FLUORURES

L'étalonnage de l'instrument est fait quotidiennement. Le dosage des fluorures est fait en utilisant un analyseur colorimétrique automatisé qui contient un système de distillation. La couleur

produite lorsque l'échantillon est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane est mesurée à 620 nm. La figure 1 représente le schéma de l'analyseur.

Diluer l'échantillon par un facteur de 10 avant le dosage si la solution provient d'une lixiviation, d'une fusion ou d'une bombe (halogènes totaux et halogènes organiques totaux).

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 d'étalonnage (courbe linéaire) est tracée à partir des mesures de hauteur des pics et des concentrations des solutions étalons.

Fluorures totaux dans les échantillons liquides (section 7.1.1)

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 (section 7.1.2)

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 (section 7.1.3)

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 (section 7.1.4)

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

$$C = \frac{A \times 100 \times F}{10}$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- 100 : volume d'eau ajouté pour l'extraction;
- 10 : poids de solide utilisé pour l'extraction;
- F : facteur de dilution.

Fluorures totaux dans l'air

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

$$C_T = C_P + C_G$$

où

- C_T : concentration des fluorures totaux (mg);
- C_P : concentration des fluorures particulaires (mg);
- C_G : concentration des fluorures gazeux (mg).

Les résultats des fluorures particulaires (section 7.1.2) sont calculés à partir de l'équation suivante:

$$C_P = \frac{(A - D) \times V \times F}{1000}$$

où

- C_P : concentration des fluorures particulaires dans l'échantillon (mg);

- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- D : concentration des fluorures dans la solution témoin (mg/l);
- V : volume final d'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution;
- 1000 : facteur de conversion entre ml et litre.

Les résultats des fluorures gazeux (section 7.1.5) sont calculés à partir de l'équation suivante:

$$C_G = \frac{A \times V}{1000} \times F$$

où

- C_G : concentration des fluorures dans l'air (mg);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- V : volume d'eau utilisé pour l'extraction du filtre;
- 1000 : facteur de conversion entre ml et litre;
- F : facteur de dilution.

Fluorures lixiviés (section 7.1.6)

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.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- Pour la végétation, le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,1 mg/l. Pour les échantillons solides, le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,1 mg/l dans la solution diluée lors du dosage.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- **Pour les liquides**, les résultats obtenus pour l'analyse des duplicatas et des répliqués pour les liquides ne doivent pas varier de plus de 10 % lorsqu'ils sont supérieurs à au moins

dix fois la limite de quantification. **Pour les solides les** résultats obtenus par l'analyse des duplicatas et des réplicats pour les solides ne doivent pas varier de plus de 20 % lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix 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 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/dr09_01.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*, MA. 100 – Lix.com.1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

SKALAR. *Analyse des fluorures totaux*, No. 341-006X, 2008.

USEPA. *Determination of total fluoride emissions from stationary sources Method 13A*, US Environmental Protection Agency. [<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-13a.pdf>]

USEPA. *Determination of total fluoride emissions from selected sources at primary aluminium production facilities Method 14A*, US Environmental Protection Agency. [<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-14a.pdf>]

SCHEMA DU MODULE

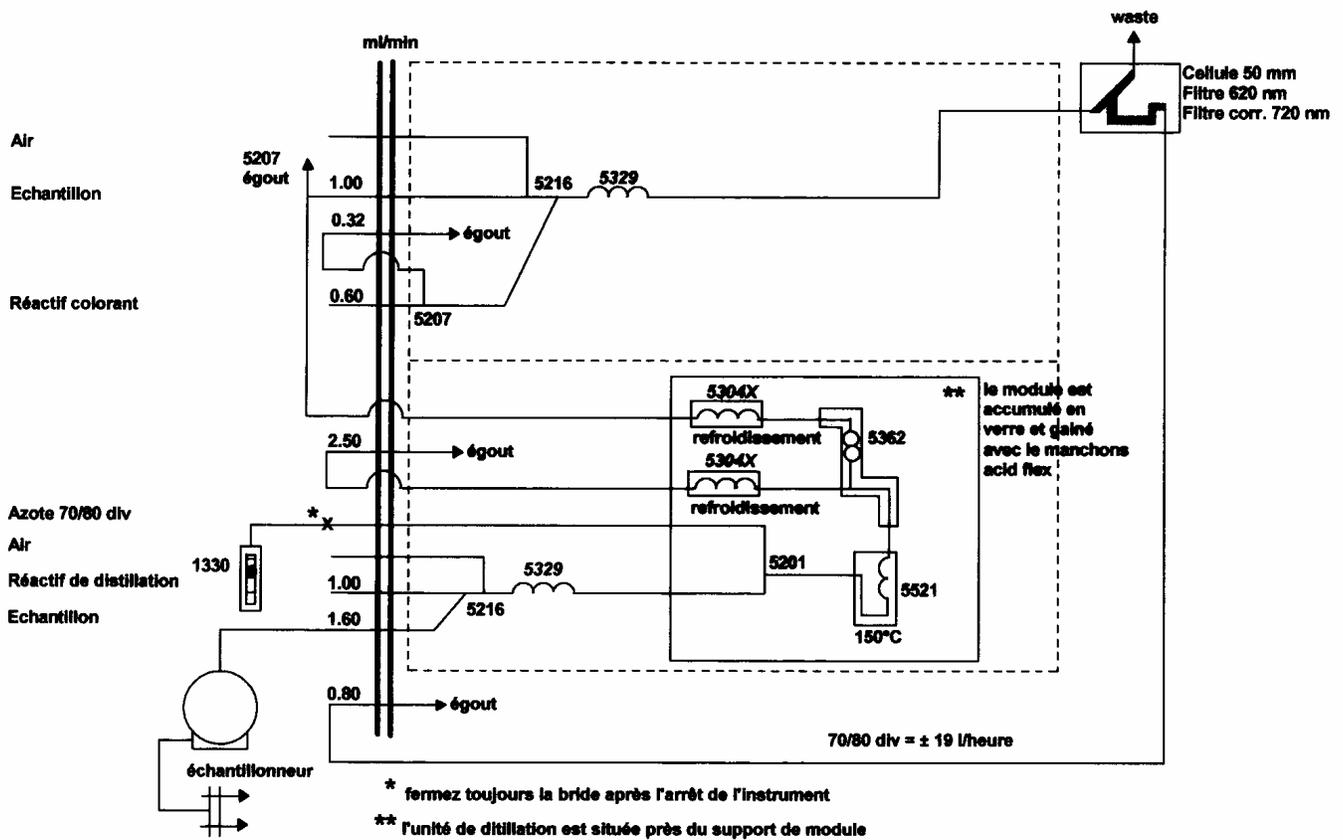


Figure 1: Schéma du montage automatisé pour le dosage des fluorures