

---

---

**Qualité de l'eau — Dosage des  
fluorures —**

**Partie 2:**

**Dosage des fluorures totaux liés  
inorganiquement après digestion et distillation**

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/60520/iso-10359-2-1994>  
*ISO 10359-2:1994*  
*Water quality — Determination of fluoride —*  
*Part 2: Determination of inorganically bound total fluoride after digestion*  
*and distillation*



## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 10359-2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

L'ISO 10359 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Qualité de l'eau — Dosage des fluorures*:

- *Partie 1: Méthode de la sonde électrochimique pour l'eau potable et faiblement polluée*
- *Partie 2: Dosage des fluorures totaux liés inorganiquement après digestion et distillation*

L'annexe A de la présente partie de l'ISO 10359 est donnée uniquement à titre d'information.

© ISO 1994

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation  
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

## Introduction

Les ions fluorure se présentent dans presque toutes les eaux souterraines et de surface. Leur concentration dépend principalement des conditions hydrologiques et est généralement inférieure à 1 mg/l.

Certaines eaux usées industrielles peuvent également contenir des ions fluorure à de plus fortes concentrations.

La quantité de fluorures dépend également du type et de la concentration de cations présents au même moment dans l'eau, tels que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ , susceptibles de former des composés modérément solubles avec des ions fluorure ou des complexes à faible degré de dissociation. Outre ces composés, il existe également des complexes stables de fluorure de bore. On dispose de plusieurs méthodes de dosage des fluorures, indiquées ci-après, le choix de la méthode dépendant du type de problème posé.

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

- a) Mesure directe à l'aide d'électrodes sélectives de l'ion fluorure. Cette méthode convient au dosage du fluorure dans les eaux potables et de surface. Elle est décrite dans l'ISO 10359-1;  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/883c2cb1-31cd-499f-b901-1c6107a8041c/iso-10359-2-1994>
- b) Dosage du fluorure total lié inorganiquement, par décomposition, distillation et mesure potentiométrique. Cette méthode est décrite dans la présente partie de l'ISO 10359.

Page blanche

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 10359-2:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/883c2cb1-31cd-499f-b901-2c6b307a804b/iso-10359-2-1994>

# Qualité de l'eau — Dosage des fluorures —

## Partie 2:

## Dosage des fluorures totaux liés inorganiquement après digestion et distillation

### 1 Domaine d'application

#### 1.1 Applicabilité

La présente partie de l'ISO 10359 prescrit une méthode pour le dosage des fluorures totaux liés inorganiquement. La méthode est applicable aux eaux usées inorganiques fortement contaminées, d'une concentration en fluorure supérieure à 0,2 mg/l.

#### 1.2 Interférences

Les interférences dues à certains cations (voir introduction) ou au bore, susceptibles de se produire lors du dosage des fluorures, doivent être éliminées par distillation.

### 2 Référence normative

La norme suivante contient des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 10359. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 10359 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 5667-3:1994, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.*

### 3 Principe

Évaporation à sec de l'échantillon d'eau en milieu alcalin. Reprise du résidu à l'aide d'hydroxyde de sodium. Séparation du fluorure par distillation à la vapeur en présence d'un mélange acide sulfurique/acide phosphorique. Détermination de la concentration de fluorure dans le distillat à l'aide d'une électrode sélective de l'ion fluorure (voir ISO 10359-1).

### 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de pureté équivalente.

**4.1 Acide chlorhydrique** (HCl),  $\rho = 1,12$  g/ml.

**4.2 Acide phosphorique** (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>),  $\rho = 1,71$  g/ml.

**4.3 Acide sulfurique** (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),  $\rho = 1,64$  g/ml, 72,5 % (V/V).

**4.4 Hydroxyde de sodium** (NaOH), solide.

**4.5 Hydroxyde de sodium**, solution  $c(\text{NaOH}) = 5$  mol/l.

Dissoudre avec précaution 100 g  $\pm$  0,5 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau, laisser refroidir et diluer à 500 ml.

**4.6 Solution de rouge de méthyle.**

Dissoudre 0,2 g de sel de sodium de rouge de méthyle (C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>) dans 100 ml d'éthanol.

#### 4.7 Tampon de réglage de la force ionique totale (Total ionic strength adjustment buffer — TISAB).

Dans un bécher de 1 litre, ajouter 58 g de chlorure de sodium (NaCl) à 500 ml d'eau, 57 ml d'acide acétique cristallisable [ $\rho(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,05 \text{ g/ml}$ ]. Agiter jusqu'à dissolution. Ajouter 150 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.5) et 4 g de CDTA (acide-diamino-*trans*-1,2-cyclohexane-*N,N,N',N'*-tétraacétique). Poursuivre l'agitation jusqu'à dissolution complète et ajuster la solution à un pH de 5,2 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (4.5) et d'un pH-mètre. Transférer dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml, compléter avec de l'eau et mélanger.

La solution reste stable environ 6 mois, mais ne doit pas être utilisée si un précipité se forme.

NOTE 1 Cette solution est disponible dans le commerce.

#### 4.8 Fluorure, solution étalon mère, $\rho = 1\ 000 \text{ mg/l}$ .

Sécher une portion du fluorure de sodium (NaF) à 150 °C pendant 4 h et laisser refroidir dans un dessiccateur.

Dissoudre 2,210 g  $\pm$  0,001 g du résidu sec dans l'eau dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau et mélanger.

Conserver la solution dans un récipient en polyéthylène avec un bouchon vissé.

##### 4.8.1 Fluorure, solution étalon I, $\rho = 10 \text{ mg/l}$ .

À l'aide d'une pipette, transférer 10 ml de la solution étalon-mère de fluorure (4.8) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau et mélanger.

##### 4.8.2 Fluorure, solution étalon II, $\rho = 5 \text{ mg/l}$ .

À l'aide d'une pipette, transférer 5 ml de la solution étalon-mère de fluorure (4.8) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau.

##### 4.8.3 Fluorure, solution étalon III, $\rho = 1 \text{ mg/l}$ .

À l'aide d'une pipette, transférer 100 ml de la solution étalon I de fluorure (4.8.1) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau.

##### 4.8.4 Fluorure, solution étalon IV, $\rho = 0,5 \text{ mg/l}$ .

À l'aide d'une pipette, transférer 100 ml de la solution étalon II de fluorure (4.8.2) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau.

#### 4.8.5 Fluorure, solution étalon V, $\rho = 0,2 \text{ mg/l}$ .

À l'aide d'une pipette, transférer 20 ml de la solution étalon I de fluorure (4.8.1) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml. Compléter avec de l'eau.

Les solutions étalons doivent être conservées dans des bouteilles en plastique et sont utilisables un mois.

## 5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Appareil de mesure**, millivoltmètre d'impédance égale ou inférieure à  $10^{12} \Omega$  et permettant de mesurer une différence de potentiel à 0,1 mV près minimum.

**5.2 Électrode sélective de l'ion fluorure**, donnant des lectures stables. La réponse de la force électromotrice avec des solutions étalons ne doit pas être inférieure à 55 mV par changement de dizaine pour la concentration de fluorure à 25 °C.

**5.3 Électrode de référence**, soit une électrode au calomel, remplie de solution saturée de chlorure de potassium (solution de KCl), soit une électrode d'argent/chlorure d'argent.

NOTE 2 Les électrodes à jonction simple, de type manchon, réduisent le potentiel de jonction liquide-liquide et sont donc préférables.

**5.4 Cellules de mesure**, en polypropylène, d'une capacité de 100 ml et dotées d'une enveloppe thermostatique.

**5.5 Bain d'eau**, permettant de fournir de l'eau à l'enveloppe de la cellule de mesure (5.4) à une température de  $25 \text{ °C} \pm 0,2 \text{ °C}$ .

**5.6 Agitateur magnétique**, muni d'un barreau d'agitation revêtu de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

**5.7 Bécher en polyéthylène**, de capacité 100 ml.

**5.8 Récipients en nickel**, de taille convenable, de capacité allant jusqu'à 700 ml.

**5.9 Creusets**, en porcelaine vitrifiée ou en nickel, d'une capacité nominale de 60 ml.

**5.10 Appareillage de distillation**, (par exemple, comme indiqué figure 1), en verre borosilicaté, approprié pour la distillation à la vapeur, comprenant un dispositif générateur de vapeur, ballon à distiller de volume nominal 250 ml, pourvu d'une poche thermo-

mètre avec joint normalisé 14/23, muni d'une tête de distillation avec tête d'injection, ampoule à introduire et réfrigérant à serpentin (d'une longueur totale d'au moins 30 cm). Le thermomètre présente un joint normalisé 14/23 et doit être approprié pour une gamme de températures pouvant atteindre 200 °C.

**5.11 Dispositif de chauffage**, pour le ballon à distiller, de préférence une enveloppe de chauffage convenablement dimensionnée.

**5.12 Ballon à fond rond**, de capacités 500 ml et 1 000 ml.

**5.13 Fioles jaugées**, de capacités 100 ml, 250 ml et 500 ml.

**5.14 Pipettes jaugées à un trait**, de capacités 10 ml, 20 ml, 25 ml et 50 ml.

**5.15 Pipettes.**

**5.16 Flacons de réactifs**, à goulot étroit, en verre fumé, d'une capacité de 500 ml.

## 6 Échantillonnage et échantillons

Les échantillons doivent être conservés dans des bouteilles en polyéthylène préalablement minutieusement lavées et rincées avec de l'eau exempte de fluorure. Aucun conservateur n'est normalement nécessaire, mais effectuer l'analyse aussi vite que possible après le prélèvement, de préférence dans un délai de 3 jours. Pour davantage d'informations sur la conservation des échantillons, voir l'ISO 5667-3.

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Évaporation et décomposition

Transférer dans un récipient en nickel (5.8), 500 ml de l'échantillon d'eau préalablement homogénéisée par agitation. La concentration en fluorure doit être comprise entre 0,2 mg/l et 2 000 mg/l. Pour de plus fortes concentrations en fluorure, prendre un volume plus faible.

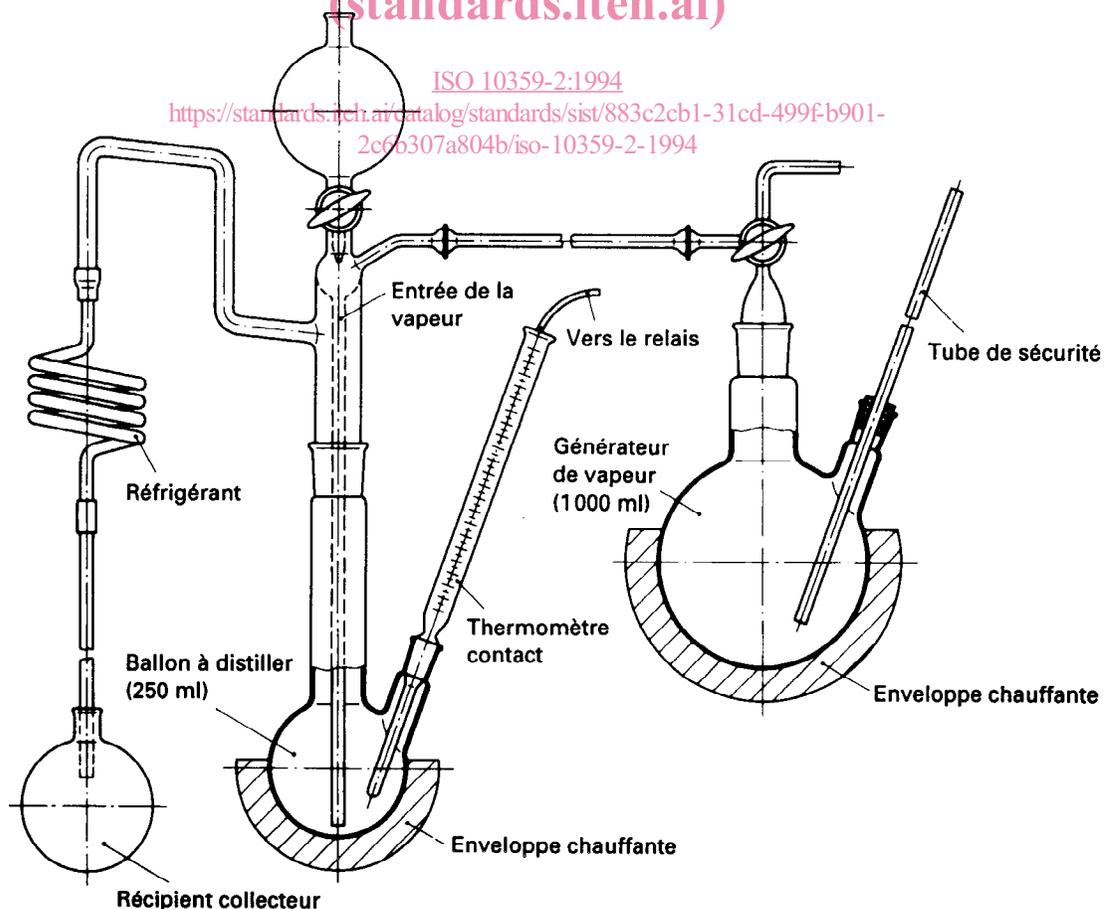


Figure 1 — Exemple d'appareillage de distillation

Ajuster le pH de l'échantillon d'eau entre 11 et 12, en ajoutant de la solution d'hydroxyde de sodium (4.5) et concentrer, par évaporation, à un volume d'environ 30 ml. Transférer dans un creuset (5.9) et évaporer soigneusement à sec en évitant toute surchauffe ou éclaboussure.

Reprendre le résidu par 2 g d'hydroxyde de sodium (4.4).

Chauffer le creuset à 400 °C — 500 °C (couleur rouge pâle) et attendre 10 min.

Refroidir et dissoudre le mélange fondu dans un petit volume d'eau.

## 7.2 Distillation

Transférer le mélange fondu (voir 7.1) dans un ballon à distiller (voir 5.10), en veillant à ce que le volume total n'excède pas 50 ml.

Connecter le ballon à l'appareillage de distillation (5.10).

À l'aide de l'ampoule à introduire, verser doucement 60 ml d'acide sulfurique (4.3), puis 10 ml d'acide phosphorique (4.2).

Placer une fiole jaugée de 500 ml contenant 20 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.5) sous l'orifice de sortie du réfrigérant. Immerger le tube de sortie du réfrigérant dans la solution.

Mettre en marche le générateur de vapeur et l'enveloppe chauffante (5.11) du ballon à distiller.

Lorsque le contenu du ballon commence à bouillir, introduire la vapeur.

Poursuivre le chauffage jusqu'à ce que le contenu du ballon à distiller atteigne la température de 155 °C.

Réguler le chauffage afin de maintenir cette température approximativement constante.

Régler la production de vapeur pour obtenir un débit de distillation d'environ 10 ml/min.

NOTE 3 Pour de plus grandes séries d'analyses, il est préférable de remplacer le thermomètre par un thermomètre à contact et de contrôler le chauffage par un relais.

Arrêter la distillation lorsque le distillat est d'environ 450 ml.

Rincer le tube de sortie du réfrigérant à l'intérieur et à l'extérieur avec un peu d'eau.

Neutraliser le contenu de la fiole graduée en présence de rouge de méthyle (4.6) et compléter jusqu'au trait avec de l'eau.

NOTE 4 Toute interférence causée par l'appareillage de distillation, pouvant provoquer des concentrations en fluorure excessives après distillation, peut être éliminée par une distillation à blanc avant de procéder au dosage suivant.

## 7.3 Préparation des mesures

Du fait que les caractéristiques de l'électrode sélective de l'ion fluorure (5.2) varient avec le temps, vérifier la courbe d'étalonnage le jour de l'utilisation (voir 7.4).

Pour améliorer la réponse de l'électrode, la préparer de la façon suivante.

Immerger l'électrode 1 h dans la cellule (5.4) contenant la solution de référence 5 (voir tableau 1).

Après rinçage avec la première solution à analyser, l'électrode est prête à l'emploi.

## 7.4 Étalonnage

Établir une fonction d'étalonnage avec les cinq solutions de référence pour la gamme de concentrations correspondante.

Pour la gamme 0,2 mg/l à 10 mg/l, procéder comme suit:

- à l'aide d'une pipette, transférer 25,0 ml de la solution tampon (4.7) dans chacune des cinq cellules de mesure;
- à l'aide d'une pipette, transférer dans les fioles de mesure, les divers volumes des solutions étalons de fluorure, comme indiqué au tableau 1.

Pour l'établissement de la fonction d'étalonnage, utiliser une procédure progressive en partant de la solution la plus diluée jusqu'à la solution la plus concentrée. Il est nécessaire de rincer après chaque mesure avec la solution de la solution suivante par ordre croissant de concentration.

Après avoir effectué les mesures ci-dessus, reconditionner l'électrode pendant 5 min à 10 min, à l'aide de la solution de référence 5 (voir tableau 1), afin d'éliminer les effets de mémoire.

Suivre l'ordre suivant de mesure (les numéros renvoient aux solutions de référence au tableau 1):

5 — rincer — 4 — rincer — 3 — rincer — 2 — rincer — 1 — rincer avec 5 — reconditionner — répéter la séquence des mesures.

Si les valeurs changent d'une série de mesures à l'autre et varient de plus de  $\pm 0,5$  mV, répéter la séquence des mesures.

Il est essentiel de vérifier régulièrement la courbe d'étalonnage. Vérifier que la pente n'excède pas 55 mV. Faute de quoi, vérifier le matériel et dresser une nouvelle courbe d'étalonnage.

## 7.5 Étalonnage après distillation

Pour la vérification régulière de la courbe d'étalonnage (par exemple, toutes les 20 séquences de mesure), effectuer également une opération d'étalonnage comprenant la digestion et la distillation.

## 7.6 Mesure

À l'aide d'une pipette, transférer 25 ml de la solution tampon (4.7) dans une cellule de mesure sèche (5.4). Ajouter 25 ml du distillat (voir 7.2).

Vérifier que le pH est de  $5,2 \pm 0,2$ . Si nécessaire, ajuster le pH avec de l'acide chlorhydrique ou une solution d'hydroxyde de sodium en utilisant des volumes aussi faibles que possible.

Pour des séries de dosage, commencer les mesures par la concentration la plus faible et terminer par la plus élevée (suivant la concentration voulue).

Après mesure des concentrations élevées, reconditionner l'électrode avant mesure des faibles concentrations (voir 7.3).

Mesurer toutes les solutions conformément au mode opératoire suivant.

Attendre l'obtention d'une température constante (par exemple,  $25 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$ ) et procéder à toutes les analyses à cette température.

Placer un barreau d'agitation dans la cellule de mesure et placer la cellule sur l'agitateur magnétique (5.6).

Immerger les électrodes (5.2) dans la solution et les fixer.

Régler la cadence d'agitation à environ  $180 \text{ min}^{-1}$  à  $200 \text{ min}^{-1}$ .

Lorsque la différence de potentiel de la cellule ne varie pas de plus de 0,5 mV en 5 min, arrêter l'agitateur et après au moins 15 s, noter la valeur obtenue.

Rincer l'agitateur et les électrodes avec la prochaine solution à analyser avant de procéder à la mesure suivante.

NOTE 5 Toute dilution du distillat doit être prise en compte dans le calcul des résultats.

## 7.7 Détermination du blanc

Pour chaque lot d'échantillons, effectuer un dosage à blanc en suivant le mode opératoire complet, comme indiqué en 7.1 à 7.5, en remplaçant l'échantillon par de l'eau.

Tableau 1 — Préparation des solutions de référence (voir 7.4)

Solution de référence N°	Solution tampon ml	Solution étalon		Concentration en fluorure <sup>1)</sup> mg/l
		N° 2)	ml	
1	25	I	25	10
2	25	II	25	5
3	25	III	25	1
4	25	IV	25	0,5
5	25	V	25	0,2

1) Le terme «concentration» désigne essentiellement la concentration des solutions étalons et des solutions d'échantillon, et non la concentration des solutions de mesure après addition du tampon.

2) Voir 4.8.1 à 4.8.5.