

This article was downloaded by:

On: 19 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Dosage Spectrophotométrique du Fluor dans les Végétaux Après Séparation par Microdiffusion

M. Hanocq^a

^a Laboratoire de Chimie Analytique et de Toxicologie, Institut de Pharmacie, Université libre de Bruxelles, Campus Plaine, Bruxelles, Belgique

To cite this Article Hanocq, M.(1978) 'Dosage Spectrophotométrique du Fluor dans les Végétaux Après Séparation par Microdiffusion', *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 5: 3, 195 – 202

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067317808071145

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067317808071145>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Dosage Spectrophotométrique du Fluor dans les Végétaux Après Séparation par Microdiffusion

M. HANOCQ

Laboratoire de Chimie Analytique et de Toxicologie, Institut de Pharmacie, Université libre de Bruxelles, Campus Plaine C.P. 205/1, Bd du Triomphe B-1050 Bruxelles, Belgique.

(Received October 24, 1977)

Une méthode de dosage spectrophotométrique (complexe cérium III-alizarine-complexon-fluorure développé en présence de 25 % v/v de diméthylsulfoxyde) des ions fluorure dans les végétaux est décrite.

Les anions sont séparés quantitativement par microdiffusion dans de simples boîtes de Pétri, sans minéralisation préalable des divers échantillons. Les résultats obtenus suivant cette technique sont comparés à ceux obtenus après calcination de la matière organique et entraînement à la vapeur d'eau.

A spectrophotometric method (cerium III-alizarine complexan-fluoride in presence of 25 % v/v dimethylsulfoxide) is described for the determination of fluoride in plant materials.

Surface contamination is first removed by placing the fresh material in a polyethylene flask, and immersing it in bidistilled water. The anion is then determined in the dry-matter (after reduction to a suitably fine powder) after separation by diffusion as hydrofluoric acid using Petri boxes without any mineralization. These methods applied to the analysis of several varieties of plants, gave recoveries of fluoride ion greater than 97%; it is selective, accurate and rapid. These results have been compared with the one obtained after destruction of organic matter (ashing with sodium hydroxyde at 600°C) and steam distillation of fluosilic acid.

KEY WORDS: Fluor, spectrophotometry, plant material, microdiffusion.

INTRODUCTION

En raison notamment de la présence de certains ions gênants lors de l'application des méthodes de dosage préconisées, il est souvent nécessaire de séparer les ions fluorure de milieux complexes tels que les végétaux. Pour ce faire, une des méthodes les plus répandues consiste à entraîner à la vapeur d'eau l'acide hexafluosilicique obtenu par l'action d'un acide minéral fort (HClO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4), sur l'ion fluorure, en présence de

silice; l'ion isolé est ensuite dosé dans le distillat. Parmi les autres méthodes de séparation du fluor, celle basée sur la diffusion sous forme de fluorure d'hydrogène est certainement la plus simple. Hall¹ préconise à cette fin l'usage d'une fiole en polyéthylène dont le bouchon est solidaire d'un tube de verre dans lequel se trouve un morceau de papier filtre roulé en cylindre et imbibé de la solution absorbante: une goutte d'une solution 0,5 M d'hydroxyde de sodium contenant 50 % v/v d'une solution de propylène glycol. Signalons qu'un tel dispositif ne nous a pas donné satisfaction: le volume trop important, séparant les surfaces émettrice et absorbante, entraîne un temps de diffusion exagérément long et nuit à la précision et à la reproductibilité des résultats. D'autre part, l'extraction du fluorure de sodium du papier filtre entraîne inévitablement de fines particules de cellulose dans la solution prête à être soumise à l'analyse spectrophotométrique.

Depuis quelques années diverses méthodes ont été proposées en vue de doser potentiométriquement le fluor végétal à l'aide d'une électrode sélective à membrane de fluorure de lanthane; si celles-ci ne nécessitent aucune séparation, elles font cependant toujours appel à une minéralisation préalable des échantillons à analyser.

Le tableau I résume très succinctement les différentes techniques préconisées jusqu'à présent ainsi que les conditions expérimentales correspondantes. Suivant plusieurs auteurs^{5,11} la difficulté principale de la recherche quantitative des ions fluorure dans les plantes, réside dans l'étape de la destruction de la matière organique; nous démontrons que la méthode de séparation que nous proposons, microdiffusion dans de simples boîtes de Pétri en polystyrène, ne nécessite aucune minéralisation des prises d'essai. Contrairement à ce que l'on pourrait croire, il a été démontré que le fait que la cellule ne soit pas fermée hermétiquement ne nuit en rien à la précision.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Appareillage et réactifs

Appareillage

- Spectrophotomètre Beckman acta V avec cellule de quartz de 1 cm
- Boîtes de Pétri en polystyrène, de 50 mm de diamètre et de 12 mm de hauteur, munies de leur couvercle (cellules de microdiffusion)
- Appareil d'entraînement à la vapeur d'eau du fluorure d'hydrogène¹²
- Broyeur d'analyse IKA type A.10

TABLEAU I
Méthodes de dosage du fluor dans les végétaux

Traitements préalables minéralisation	Séparation	Méthodes de dosage	Références
Calcination en présence de MgO (600°C)	distillation	volumétrie	2, 3
Calcination en présence de NaOH (500°C)	distillation	spectrophotométrie	4
—	diffusion	spectrophotométrie	1
Calcination en présence de CO_3Na_2 et ZnO	—	électrode spécifique	5
Calcination en présence de NaOH et KOH (600°C)	distillation	spectrophotométrie	6
Calcination en présence de CaO et NaOH (600°C)	distillation	volumétrie spectrophotométrie	7
Calcination à basse température (50°C)	—	électrode spécifique	8
Fiole de Schöniger	—	spectrophotométrie	9
Calcination en présence de NaOH (800°C)	—	électrode spécifique	10
Fiole de Schöniger calcination en présence de NaOH (650°C)	—	électrode spécifique	11

Réactifs

- Solution tampon acide acétique-acétate de sodium de pH 3,5
- Solution d'alizarinecomplexon 10^{-3} M
- Solution de nitrate de cérium (III) 10^{-3} M
- Solution aqueuse à 50 % v/v de diméthylsulfoxyde
- Solutions étalonnées d'ions fluorure
- Solution étalonique d'hydroxyde de sodium 0,5 N
- Acide perchlorique à 70 % renfermant du sulfate d'argent (0,01 M)

Ces différents réactifs ont déjà été décrits précédemment¹²⁻¹⁴.

Modes opératoires

Préparation des échantillons végétaux La contamination de surface est déterminée en plaçant pendant une heure un poids connu de matériel frais découpé en morceaux grossiers, dans un volume déterminé d'eau bidistillée contenue dans un récipient en polyéthylène. Après filtration, les eaux de lavages sont centrifugées à 20.000 tours/min pendant 15 minutes. Le dosage du fluor est alors effectué sur 10 ml du centrifugé. Une fois lavés, les divers échantillons sont recueillis et séchés pendant 12 heures à l'étuve à 50°C.

Après pulvérisation à l'aide d'un broyeur analytique, la poudre végétale obtenue, avant toute détermination analytique, est à nouveau desséchée à 90°C pendant 4 heures (l'usage d'un "mixer classique" ne nous a pas donné satisfaction, la poudre obtenue présentant un aspect par trop hétérogène; la présence, dans cette dernière, de trop grosses particules, perturbe le bon déroulement du processus de diffusion).

Séparation des ions fluorure par microdiffusion L'ensemble de la partie intérieure du couvercle de la boîte de Pétri est préalablement recouverte d'une quantité connue d'hydroxyde de sodium. Pour ce faire, on y place 0,1 ml de la solution éthanolique d'hydroxyde de sodium 0,5 N. Ce liquide est alors réparti uniformément sur toute la surface interne du couvercle par un léger mouvement giratoire. L'alcool évaporé sous vide dans un exsiccateur pourvu de chlorure de calcium desséché, laisse un dépôt régulier, parfaitement adhérent.

D'autre part, une prise d'essai de poudre végétale, voisine de 250 mg, est exactement et directement pesée dans le fond des boîtes de Pétri. Après avoir introduit 5 ml de la solution d'acide perchlorique, le tout est recouvert rapidement avec les couvercles munis de leur dépôt d'hydroxyde de sodium. La boîte ainsi fermée est portée à l'étuve à 60°C pendant 24 heures. On conçoit que dans ces conditions, le fluorure d'hydrogène, déplacé par l'acide fort, se dégage et soit retenu par le dépôt d'hydroxyde de sodium. La diffusion terminée, les cellules sont retirées de l'étuve et immédiatement ouvertes. L'intérieur des couvercles est alors repris successivement par cinq fois 1 ml d'eau bidistillée, chaque portion étant transférée quantitativement dans un ballon jaugé de 50 ml. On poursuit alors le dosage par spectrophotométrie en suivant le mode opératoire décrit plus loin.

Minéralisation et séparation des ions fluorure par microdistillation Une prise d'essai de poudre végétale voisine de 2 g est exactement pesée dans un creuset de platine et est additionnée de 20 ml d'une solution 4 N d'hydroxyde de sodium. Le mélange alcalin ainsi obtenu est desséché à

100°C puis incinéré pendant deux heures environ vers 600°C. Après refroidissement, les cendres sont transvasées quantitativement dans le ballon adéquat de l'appareillage¹². On y ajoute ensuite 500 mg de sulfate d'argent et 25 ml de la solution d'acide perchlorique à 70%. Après avoir fixé la température, on règle le courant de vapeur d'eau de façon à distiller en une heure un volume d'environ 180 ml recueilli dans un ballon jaugé de 200 ml contenant 10 ml d'une solution 0,02 N d'hydroxyde de sodium. On lave le réfrigérant avec quelques ml d'eau bidistillée et on complète au trait de jauge à l'aide d'eau bidistillée; le dosage est alors effectué sur 10 ml de cette solution par la technique décrite ci-dessous.

Dosage spectrophotométrique Dans un ballon jaugé de 50 ml, on introduit une quantité de solution contenant de 5 à 25 μg d'ions fluorure. On ajoute alors successivement et en agitant après addition de chaque réactif, 2 ml de la solution tampon à pH 3,5, 5 ml de la solution de nitrate de cérium III 10^{-3} M, 25 ml de la solution aqueuse à 50% v/v de diméthylsulfoxyde, 5 ml de la solution d'alizarine-complexon 10^{-3} M et enfin, on complète au moyen d'eau bidistillée. Après 10 minutes, on mesure l'extinction à 625 nm dans une cuvette de 1 cm, par comparaison avec une solution contenant les mêmes réactifs, mais exempte de fluorure.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Au cours d'un travail antérieur¹⁵, consacré à l'étude de la séparation des ions fluorures par microdiffusion, une relation liant le temps de diffusion aux différents facteurs gouvernant la vitesse du phénomène a été établie. A partir de celle-ci, il nous a été possible, compte tenu de l'ordre de grandeur de la prise, de prévoir la durée nécessaire pour que la diffusion, à 60°C, soit complète: elle a été estimée à 24 heures. Les différents résultats obtenus lors de l'analyse de résidus secs de divers échantillons végétaux, les uns provenant d'une région polluée, les autres d'une région "saine" sont rassemblés au tableau II. Ce dernier mentionne également la teneur en ions fluorure, ramenée au poids de résidu sec, des eaux de lavage du matériel à expertiser.

Cette façon de procéder en deux temps, analyse des eaux de lavage d'une part, celle des résidus secs d'autre part, permet aisément d'avoir une idée du type de pollution (aérienne ou géologique) responsable des teneurs trop élevées constatées. Afin de démontrer qu'après un temps de 24 heures, la diffusion est complète et qu'elle ne semble pas être affectée par la complexité du milieu végétal, nous avons procédé à diverses surcharges en ions fluorure d'une des échantillons. Les résultats obtenus (Tableau III), proches de 100%, et la valeur de la déviation standard, montrent que

TABLEAU II
 Dosage des ions fluorure dans des échantillons végétaux après séparation par microdiffusion

Echantillon n°	Nature de l'échantillon	Dosage dans les eaux de la- vage (résultats ramenés au poids du résidu sec)			Dosage dans le résidu sec			
		\bar{F}^- (ppm)	n^a	s^b	\bar{F}^- (ppm)	n^a	s^b	\bar{F}^- (total ppm)
1	herbe	1,1	5	0,1	0,5	4	0,1	1,6
2	poireaux	0,7	3	0,1	0,3	3	0,1	1,0
3	céleri vert	—	4	—	—	4	—	—
4	herbe	5,4	4	0,1	5,7	4	0,2	11,1
5	choux rouge	0,6	4	0,2	1,5	3	0,1	2,1
6	choux vert	50,5	4	1,1	40,7	4	1,6	91,2
7	herbe	25,1	4	0,4	21,2	4	0,3	46,3
8	cerfeuil	6,1	4	0,2	15,2	3	0,2	21,3
9	choux rouge	120,3	3	1,8	90,4	4	2,2	210,7
10	choux vert	25,4	4	0,6	13,7	4	0,2	39,1
11	céleri vert	52,4	5	0,6	43,7	4	0,6	96,1
12	poireaux	40,3	4	0,5	25,0	4	0,5	65,3

^a nombre d'essais

^b déviation standard

TABLEAU III

Dosage dans le résidu sec de l'échantillon 4 d'ions fluorure préalablement ajoutés. (Séparation par microdiffusion.)

ppm F^- ajouté	ppm F^- trouvé	% F^- retrouvé	n^a	s^b
—	5,7	—	4	0,2
20	25,0	97,3	3	0,4
40	46,3	101,3	4	0,3
100	107,2	101,4	4	0,9
150	154,0	98,90	5	1,9
200	205,0	99,7	4	3,7
400	409,1	100,8	4	5,4

^anombre d'essais

^bdéviatoin standard

TABLEAU IV

Dosage des ions fluorure dans les résidus secs après séparation par microdiffusion et par distillation. Comparaison des résultats.

Echantillon n^o	Microdiffusion				Distillation			
	F^- (ppm)	n	s	s (%)	F^- (ppm)	n	s	s (%)
1	0,5	4	0,1	20,0	0,6	3	0,2	33,3
4	5,7	4	0,2	3,5	5,9	3	0,3	5,1
6	40,7	4	1,6	3,9	38,9	3	2,1	5,4
9	90,4	4	2,2	2,4	88,1	3	3,2	3,63
12	25,0	4	0,5	2,0	26,3	3	1,3	4,9

la méthode de séparation et la technique de dosage proposées s'appliquent parfaitement au cas envisagé.

Il nous a paru intéressant de comparer cette technique de diffusion à celle basée sur l'entraînement à la vapeur d'eau de l'acide hexafluorosilicique à l'aide d'un appareil, et dans les conditions que nous avons précédemment mises au point¹². Préalablement à cette distillation, nous avons procédé à une minéralisation des échantillons en présence d'hydroxyde de sodium dont l'usage est souvent recommandé (voir Tableau I). Les résultats obtenus dans ces conditions figurent au Tableau IV où ils sont par ailleurs comparés à ceux obtenus par microdiffusion: ceux-ci s'avèrent statistiquement identiques, aussi est-il possible d'affirmer que la totalité du fluor végétal est séparable quantitativement par dif-

fusion, à 60°C, à l'aide d'acide perchlorique et ce, sans calcination préalable.

En outre, on peut constater que si les deux techniques se révèlent équivalentes du point de vue sensibilité et reproductibilité, la macrodiffusion conduit cependant à des résultats plus précis: la déviation standard exprimée en pourcentage, est nettement moins élevée si l'on sépare les ions à doser par cette méthode. Cette dernière, peu onéreuse, simple et rapide, est notamment applicable aux mesures en série.

Bibliographie

1. R. J. Hall, *Analyst* **93**, 461 (1968).
2. M. Fabre, R. Truhaut et A. A. Rouquette, *C.R. Acad. Sci. Paris* **240**, 226 (1955).
3. R. Truhaut, Proc. 9th ORCA Congress, p. 5, Pergamon Press, 1963.
4. M. Buck, *Z. Anal. Chem.* **193**, 101 (1963).
5. C. W. Louw et J. F. Richards, *Analyst* **97**, 334 (1972).
6. J. S. Jacobson et D. C. McCune, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* **55**, 991 (1972).
7. T. S. Ma et J. J. Gwirtsman, *Interm. J. Environ. Anal. Chem.* **2**, 133 (1972).
8. M. A. Van Den Heede, A. M. Heyndrickx, C. H. Van Peteghem et W. A. Van Zele, *J. Ass. Offic. Anal. Chem.* **58**, 1135 (1975).
9. W. Likussar, H. Raber, H. Huber et D. Grill, *Anal. Chim. Acta* **87**, 247 (1976).
10. B. Vickery et M. L. Vickery, *Analyst* **101**, 445 (1976).
11. M. Vandeputte, L. Dryon, E. L. Raekelboom, J. B. Ista et D. L. Massart, *Z. Anal. Chem.* **282**, 215 (1976).
12. M. O. Schmitz-Masse, M. Hanocq et M. Herpol-Borremans, *J. Soc. Cosmet. Chem.* **27**, 593 (1976).
13. M. Hanocq et L. Molle, *Anal. Chim. Acta* **40**, 13 (1968).
14. M. Hanocq et L. Molle, *Anal. Chim. Acta* **42**, 349 (1968).
15. M. Hanocq, *Mikrochim. Acta*, 729 (1973).