

NORME
INTERNATIONALE

ISO
10058

Première édition
1992-06-15

**Produits de magnésie et de dolomie — Analyse
chimique**

iTeh STANDARD PREVIEW
Magnesites and dolomites — Chemical analysis
(standards.iteh.ai)

ISO 10058:1992

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/338d29aa-70f5-4635-8061-44c8a2f98938/iso-10058-1992>



Numéro de référence
ISO 10058:1992(F)

Sommaire

	Page
1 Domaine d'application	1
2 Mise en solution et dosage de la silice	1
3 Dosage de l'alumine	4
4 Dosage du fer total exprimé en oxyde de fer(III)	6
5 Dosage de l'oxyde de titane(IV)	7
6 Dosage de l'oxyde de manganèse(IV)	9
7 Dosage de l'oxyde de chrome(III)	10
8 Dosage de l'oxyde de calcium	12
9 Dosage de la magnésie totale	14
10 Dosage des oxydes de potassium, de sodium et de lithium	15
11 Détermination de la perte au feu	16
12 Rapport d'essai	17

Annexe

A Dosage du bore dans les magnésies	18
---	----

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10058:1992
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/338d29aa-70f5-4635-8061-44c8a2f98938/iso-10058-1992>

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 10058 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 33, *Matériaux réfractaires*, sous-comité SC 2, *Méthodes d'essais*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/338d29aa-70f5-4635-8061->

L'annexe A fait partie intégrante de la présente Norme internationale.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10058:1992

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/338d29aa-70f5-4635-8061-44c8a2f98938/iso-10058-1992>

Produits de magnésie et de dolomie — Analyse chimique

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit des méthodes pour le dosage de la silice, de l'alumine, du titane, de l'oxyde de fer et des oxydes de manganèse, de chrome, de calcium, de magnésium, de sodium, de potassium, et de lithium, et pour la détermination de la perte au feu des magnésies, des dolomies et des réfractaires à base de ces matières premières.

L'annexe A décrit une méthode de dosage du bore, pour magnésies seulement.

NOTE 1 De plus en plus, des méthodes physiques sont utilisées pour l'analyse chimique. Il n'est pas possible de décrire un mode opératoire unifié, compte tenu du rôle déterminant de l'appareillage.

2 Mise en solution et dosage de la silice

2.1 Principe

Décomposer l'échantillon par l'acide chlorhydrique et séparer la silice par coagulation au moyen d'une solution d'oxyde de polyéthylène. Filtrer, laver le résidu, le calciner, le peser et le traiter par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique. Après ce traitement, peser à nouveau le résidu, et le faire fondre dans le carbonate de sodium et l'acide borique. Le dissoudre dans le filtrat provenant de la silice, et diluer cette solution à un volume normalisé pour obtenir la solution mère échantillon (A).

Dans une partie aliquote, la faible quantité de silice résiduelle qui n'a pas été séparée par coagulation est déterminée par une méthode spectrophotométrique basée sur la formation de bleu de molybdène en utilisant comme agent réducteur soit du sulfate de fer(II), soit du chlorure d'étain(II). Pour le complexe silico-molybdate réduit, l'extinction se produit pour une longueur d'onde de 810 nm.

2.2 Réactifs

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

2.2.1 Carbonate de sodium, anhydre.

2.2.2 Acide borique, en poudre.

2.2.3 Oxyde de polyéthylène, solution à 2,5 g/l.

À 200 ml d'eau, ajouter 0,5 g d'oxyde de polyéthylène en agitant lentement, de préférence avec un agitateur mécanique, jusqu'à dissolution. Renouveler la solution après 2 semaines.

2.2.4 Granulé d'accélérateur, sans cendre, masse de 1 g environ.

2.2.5 Acide chlorhydrique, concentré, $\rho = 1,19$ g/ml.

2.2.6 Acide chlorhydrique, dilué 1 + 19.

2.2.7 Acide sulfurique, concentré, $\rho = 1,84$ g/ml.

2.2.8 Acide fluorhydrique, à 40 % (m/m).

2.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

2.3.1 Bain de sable ou plaque chauffante.

2.3.2 Four à moufle, susceptible d'être réglé entre 1 180 °C et 1 200 °C.

2.3.3 Creuset de platine.

2.4 Mode opératoire

Dans un bécher de 250 ml, peser 5,000 g¹⁾ d'échantillon finement broyé, préalablement séché à 110 °C. Ajouter 25 ml d'eau et 40 ml d'acide chlorhydrique concentré (2.2.5) et couvrir d'un verre de montre. Placer sur un bain de sable ou une plaque chauffante (2.3.1) et porter à ébullition pendant 30 min. Laisser refroidir le bécher et son contenu, rincer à l'eau le verre de montre, ajouter un granulé d'accélérateur (2.2.4) en agitant pour répartir la pulpe. Ajouter ensuite, toujours en agitant, 5 ml de solution d'oxyde de polyéthylène (2.2.3). Laisser déposer 5 min. Filtrer la solution sur un filtre à texture fine propre à la séparation des précipités fins.

Faire tomber dans le filtre le résidu (contenant le précipité de silice) à l'aide d'acide chlorhydrique dilué chaud (2.2.6). Laver six fois le précipité avec l'acide chlorhydrique dilué chaud (2.2.6) puis à l'eau chaude jusqu'à élimination des chlorures (jusqu'à un volume de 400 ml environ). Conserver le filtrat. Mettre le papier et le précipité dans un creuset de platine (2.2.3) préalablement calciné et pesé. Porter à une température modérée jusqu'à élimination des carbonates, puis chauffer à 1 180 °C à 1 200 °C dans un four à moufle (2.3.2) jusqu'à masse constante (m_1), 15 min étant une durée normalement suffisante (masse m_1).

Mouiller le contenu dans le creuset froid avec de l'eau, ajouter 5 gouttes d'acide sulfurique concentré (2.2.7) et 10 ml d'acide fluorhydrique (2.2.8). Évaporer jusqu'à siccité complète sous une sorbonne sur un bain de sable ou une plaque chauffante.

Chauffer le creuset et son résidu, tout d'abord avec précaution sur la flamme d'un bec Bunsen puis finalement pendant 5 min entre 1 180 °C et 1 200 °C dans un four à moufle. Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser (masse m_2). Si le résidu pèse plus de 30 mg, répéter le traitement avec l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique pour s'assurer que toute la silice est éliminée. La différence entre les deux masses ($m_1 - m_2$) représente la teneur en silice déterminée par gravimétrie.

Faire fondre dans 2 g de carbonate de sodium anhydre pulvérulent (2.2.1) et 0,7 g d'acide borique (2.2.2) le résidu provenant du traitement par les acides fluorhydrique et sulfurique. Laisser refroidir le mélange, le dissoudre dans le filtrat provenant du filtrat principal. Refroidir, transférer dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au trait de jauge avec de l'eau et mélanger.

Cette solution constituera la solution mère A pour la détermination spectrophotométrique de la silice résiduelle selon 2.5.1 ou 2.5.2 et les déterminations de

l'alumine (article 3), l'oxyde de fer(III) (article 4), l'oxyde de titane(IV) (article 5), l'oxyde de manganèse(IV) (article 6), l'oxyde de chrome(III) (article 7), l'oxyde de calcium (article 8) et la magnésie (article 9).

2.5 Détermination de la teneur du filtrat en silice résiduelle selon la méthode spectrophotométrique

2.5.1 Réduction du bleu de molybdène par le sulfate de fer(II)

2.5.1.1 Réactifs

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

2.5.1.1.1 Hydroxyde d'ammonium, solution $\rho = 0,9$ g/ml.

Bien que la méthode admette la présence de silice dans la solution d'hydroxyde d'ammonium, le réactif doit contenir aussi peu de silice que possible. Il convient de noter qu'une solution d'hydroxyde d'ammonium conservée dans une bouteille de verre dissoudra la silice du verre.

2.5.1.1.2 Sulfate d'ammonium-fer(III), solution.

Dissoudre 100 g de sulfate dodécahydraté d'ammonium fer(III) $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ dans l'eau, ajouter 300 ml d'acide chlorhydrique (2.2.5) et diluer avec de l'eau jusqu'à 1 litre.

2.5.1.1.3 Molybdate d'ammonium, solution.

Dissoudre 80 g d'heptamolybdate d'hexammonium tétrahydraté $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ dans l'eau, filtrer si nécessaire, diluer jusqu'à 1 litre et mélanger. Conserver en flacon de polyéthylène. Renouveler la solution après 4 semaines ou plus tôt si l'on constate un dépôt important.

2.5.1.1.4 Acide oxalique, solution.

Dissoudre 100 g d'acide oxalique dihydraté $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ avec de l'eau jusqu'à 1 litre.

2.5.1.1.5 Sulfate de fer(II), solution.

Dissoudre 10 g de sulfate de fer(II) heptahydraté $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ dans l'eau, ajouter 4 gouttes d'acide sulfurique dilué (1 + 1) et diluer jusqu'à 100 ml avec de l'eau. Préparer une solution fraîche avant chaque essai.

1) Dans le cas de magnésie naturelle riche en fer et en silice, on peut réduire si on le désire la masse de la prise d'essai à 2,000 g. Il faut modifier en conséquence les parties aliquotes prélevées pour les déterminations.

2.5.1.1.6 Silice, solution mère à 0,5 g de SiO_2 par litre.

Augmenter la température d'un échantillon de silice à 1 000 °C et le laisser refroidir. Dans un creuset de platine, faire fondre 0,250 g de quartz de haute pureté avec 5 g de carbonate de sodium anhydre. Dans un bécher de polyéthylène, dissoudre le mélange fondu dans 300 ml d'eau en ajoutant 20 g d'hydroxyde de sodium. Refroidir la solution à 20 °C, transférer dans une fiole jaugée de 500 ml et compléter le volume avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. Remuer à fond et transvaser dans une bouteille de polyéthylène pour la conservation. Cette solution restera stable pendant 6 mois.

1 ml de cette solution contient 0,5 mg de SiO_2 .

2.5.1.1.7 Silice, solution étalon à 0,02 g de SiO_2 par litre.

Diluer 20 ml de la solution mère de silice (2.5.1.1.6) à 500 ml avec de l'eau dans une fiole jaugée. Préparer cette solution chaque jour en cas d'usage quotidien.

1 ml de cette solution contient 0,02 mg de SiO_2 .

2.5.1.1.8 Phénolphtaléine, solution.

Dissoudre 100 g de phénolphtaléine dans de l'éthanol et diluer jusqu'à 100 ml.

2.5.1.2 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et spectrophotométrie, équipé de cuves d'une taille convenable.

2.5.1.3 Mode opératoire

2.5.1.3.1 Transférer à la pipette dans deux fioles jaugées de 100 ml, deux parties aliquotées de 5 ml de la solution mère A, obtenue selon 2.4. Ajouter à chaque flacon une goutte de solution de phénolphtaléine (2.5.1.1.8) puis, goutte à goutte et en remuant continuellement, la solution d'ammoniacque (2.5.1.1.1). Dès que la réaction alcaline fait virer au rouge la solution, ajouter immédiatement 5 ml de solution de sulfate d'ammonium et fer(III) (2.5.1.1.2). À la première des deux solutions, ajouter 5 ml de solution de molybdate d'ammonium (2.5.1.1.3), puis laisser reposer 20 min.

NOTE 2 Un trouble peut apparaître, mais il ne crée aucune interférence et disparaît après l'addition d'acide oxalique.

Ajouter alors 20 ml de solution d'acide oxalique (2.5.1.1.4) et secouer la solution jusqu'à ce qu'elle s'éclaircisse.

Ajouter alors 1 ml de solution de sulfate de fer(II) et diluer avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. Prendre

la seconde partie aliquotée de 5 ml de la solution mère A (voir 2.4), qui servira de référence, ajouter 20 ml de solution d'acide oxalique et laisser reposer également pendant 20 min. Ajouter 5 ml de solution de molybdate d'ammonium, puis 1 ml de solution de sulfate de fer(II) et diluer avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. Effectuer une détermination à blanc, sur une solution contenant tous les réactifs, mais en omettant la solution mère (voir 2.4).

2.5.1.3.2 Mesurer l'absorbance de la solution dans des cuves de taille convenable, les solutions devant être à la température de 20 °C \pm 2 °C. Utiliser la longueur d'onde optimale de 810 nm et comparer avec la solution de référence (2.5.1.3.1). Soustraire l'absorbance de la solution à blanc de celle de la solution échantillon.

2.5.1.3.3 La solution à blanc est traitée et mesurée comme l'échantillon, mais sans solution mère A. Soustraire l'absorbance de la solution à blanc de celle de la solution échantillon.

2.5.1.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

À l'aide d'une pipette, transférer dans six fioles jaugées de 100 ml, respectivement 0 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 8 ml et 10 ml de solution étalon de silice (2.5.1.1.7).

Ajouter à chaque fiole une goutte de solution de phénolphtaléine (2.5.1.1.8) et mélanger avec l'acide chlorhydrique (1 + 4) en agitant continuellement jusqu'à ce que la couleur rouge disparaisse. Ajouter ensuite la solution d'hydroxyde d'ammonium (2.5.1.1.1) goutte à goutte. Dès que la réaction alcaline fait virer la solution au rouge, ajouter immédiatement 5 ml de solution de sulfate d'ammonium et fer(III) (2.5.1.1.2) et 5 ml de solution de molybdate d'ammonium (2.5.1.1.3) et laisser reposer 20 min. Ajouter 20 ml de solution d'acide oxalique (2.5.1.1.4) et agiter jusqu'à ce que la solution s'éclaircisse. Ajouter 1 ml de solution de sulfate de fer(II) (2.5.1.1.5) et compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge.

Mesurer l'absorbance pour une longueur d'onde optimale de 810 nm, les solutions étant à 20 °C \pm 2 °C et comparant avec le terme zéro de la gamme d'étalonnage pris en tant que référence.

Les valeurs ainsi obtenues permettent de tracer la courbe d'étalonnage. Déterminer sur la base de cette courbe la masse de silice contenue dans 5 ml de solution mère A.

2.5.1.5 Expression des résultats

La teneur en silice, $w(\text{SiO}_2)$ exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule:

$$w(\text{SiO}_2) = \frac{(m_1 - m_2) + (m_3 - m_4)}{m_0} \times 100$$

où

- m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai;
- m_1 est la masse, en grammes, du creuset et de son contenu avant traitement par les acides fluorhydrique et sulfurique;
- m_2 est la masse, en grammes, du creuset avec le résidu après traitement par les acides fluorhydrique et sulfurique;
- m_3 est la masse, en grammes, de la silice contenue dans 5 ml de solution mère A en g;
- m_4 est la masse, en grammes, de la silice trouvée dans l'essai à blanc.

2.5.2 Réduction en complexe bleu de molybdène par le chlorure d'étain(II)

2.5.2.1 Réactifs (supplémentaires par rapport à 2.5.1)

2.5.2.1.1 Dinitrophénol (2,4), solution.

Dissoudre 0,1 g de dinitrophénol (2,4) dans de l'eau chaude, compléter à 100 ml, laisser refroidir et filtrer.

2.5.2.1.2 Chlorure d'étain(II), solution.

Dissoudre 1 g de chlorure d'étain(II) dans 1,5 ml d'acide chlorhydrique (2.2.5), laisser refroidir et diluer à 100 ml. Préparer une nouvelle solution avant chaque emploi.

2.5.2.2 Mode opératoire

Transférer avec une pipette, 5 ml de solution mère A (obtenue selon 2.4) dans une fiole jaugée de 100 ml (fiole A) et ajouter 15 ml d'eau. Ajouter deux gouttes de solution de dinitrophénol (2.5.2.1.1), puis diluer goutte à goutte avec la solution d'ammoniaque (1 + 1) jusqu'à ce que l'indicateur vire au jaune. Compter et noter le nombre de gouttes. Ajouter alors 5 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 + 4).

Prendre une seconde fiole jaugée (fiole B) de 100 ml, y introduire à la pipette 20 ml d'eau et ajouter la même quantité de solution d'ammoniaque (1 + 1) que celle utilisée pour neutraliser dans la fiole A. Ajouter deux gouttes de solution de dinitrophénol (2,4) (2.5.2.1.1) et ajouter l'acide chlorhydrique dilué (1 + 4) jusqu'à ce que l'indicateur soit décoloré. Ajouter alors 5 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 + 4) en excès.

Ajouter à chaque fiole (A et B), 6 ml de solution de molybdate d'ammonium (2.5.1.1.3) et laisser reposer pendant 5 min à 10 min à 20 °C à 30 °C. Ajouter ensuite 45 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 + 1) et laisser reposer encore 10 min. Après avoir ajouté 10 ml de solution de chlorure d'étain(II) (2.5.2.1.2), compléter à 100 ml et agiter énergiquement.

Dans des cuves de taille convenable, mesurer l'absorbance de la solution de la fiole A par rapport à celle de la fiole B pour une longueur d'onde optimale de 810 nm et avec un appareillage adéquat. La couleur de la solution demeure stable pendant 5 min à 30 min, après addition de chlorure d'étain(II).

2.5.2.3 Tracé de la courbe d'étalonnage

À l'aide d'une pipette, transférer dans six fioles jaugées de 100 ml:

0	2	4	6	8	10	ml de solution étalon de silice (2.5.1.1.7)
10	8	6	4	2	0	ml d'eau distillée

Ajouter à chaque flacon, en agitant, 5 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 + 4) et 6 ml de solution de molybdate d'ammonium (2.5.1.1.3). Laisser reposer pendant 5 min à 10 min à 20 °C à 30 °C. Ajouter ensuite 45 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 + 1) en agitant et laisser reposer encore 10 min. Après avoir ajouté 10 ml de solution de chlorure d'étain(II), compléter à 100 ml et agiter énergiquement.

Mesurer l'absorbance de chacune des solutions par rapport au terme zéro. Utiliser la longueur d'onde optimale à 810 nm et l'équipement adéquat. La couleur demeure stable pendant 5 min à 30 min après addition de chlorure d'étain(II).

2.5.2.4 Calcul

Calculer la teneur en silice déterminée par gravimétrie au moyen de la différence entre les masses m_1 et m_2 obtenues selon 2.4. Calculer la teneur totale en silice en ajoutant la silice demeurant dans la solution mère A à la silice obtenue par gravimétrie.

3 Dosage de l'alumine

3.1 Principe

Prendre une partie aliquote de la solution mère A obtenue en 2.4 et la diluer. Prélever alors une partie aliquote de cette solution mère diluée, y ajouter une solution d'hydroxy-8-quinoléine et tamponner avec une solution d'acétate d'ammonium. Extraire au

moyen de chloroforme l'oxinate d'aluminium ainsi formé et mesurer l'absorbance de la solution jaune extraite. L'absorbance maximale pour l'oxinate d'aluminium dans le chloroforme se situe à la longueur d'onde de 390 nm environ.

Dans ces conditions, la loi de Beer-Lambert s'applique jusqu'à une concentration maximale de 0,2 mg de Al_2O_3 dans la solution faisant l'objet de la mesure (extrait).

Le fer forme un oxinate noir et également soluble dans le chloroforme. Le transformer en complexe de fer(II) de phénantroline qui ne réagit pas avec l'oxine.

La méthode convient pour la détermination des teneurs en alumine allant jusqu'à 30 %. Les autres éléments contenus dans les magnésies et les dolomies ne créent pas d'interférences s'ils ne dépassent pas les concentrations habituelles. Toutefois, dans le cas où l'on se trouverait en présence de plus de 0,2 % d'oxyde de titane(IV), une teneur trop forte en alumine serait due à l'extraction de l'oxyde de titane(IV), mais celui-ci est éliminé en le complexant par addition de peroxyde d'hydrogène.

3.2 Réactifs

3.2.1 Hydroxy-8-quinoléine, solution.

Dissoudre 5 g d'hydroxy-8-quinoléine «oxine» dans 50 ml d'acide chlorhydrique [1 volume (2.2.5) pour 1 volume d'eau] en chauffant. Après refroidissement, diluer dans l'eau jusqu'à 1 litre.

3.2.2 Acide thioglycolique.

Mélanger des volumes égaux d'acide thioglycolique (80 %) et d'eau, conserver dans un flacon stilligoutte.

3.2.3 Phénantroline-1,10, solution.

Dissoudre dans l'eau 1 g de chlorure de 1,10-phénantroline, compléter à 250 ml.

NOTE 3 La solution se conserve une semaine environ.

3.2.4 Acétate d'ammonium, solution.

Dissoudre 200 g d'acétate d'ammonium, compléter à 1 litre.

3.2.5 Chloroforme.

3.2.6 Mono-*n*-butyléther d'éthylène-glycol.

3.2.7 Hydroxyde de sodium, solution.

Dissoudre 100 g d'hydroxyde de sodium et compléter à 1 litre.

3.2.8 Alumine, solution mère (1 mg Al_2O_3 /ml).

Dans un bécher de polyéthylène couvert, dissoudre 0,529 g d'aluminium pur dans 50 ml de solution d'hydroxyde de sodium. Chauffer doucement si nécessaire. Ajouter alors 100 ml d'acide chlorhydrique (2.2.5) et chauffer jusqu'à ce que la solution devienne complètement claire. Refroidir à 20 °C et compléter, avec de l'eau, à 1 000 ml dans une fiole jaugée.

3.2.9 Alumine, solution étalon (0,01 mg Al_2O_3 /ml).

Dans une fiole jaugée, diluer dans l'eau 10 ml de la solution mère (3.2.8) avec 25 ml d'acide chlorhydrique (2.2.5) et compléter, avec de l'eau, à 1 000 ml. Préparer une solution fraîche chaque jour si nécessaire.

3.3 Mode opératoire

Transférer à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution mère A (obtenue selon 2.4) dans une fiole jaugée de 250 ml. Diluer dans de l'eau et compléter à 250 ml. Pipetter une partie aliquote de cette solution dans une ampoule à décantation (volume 100 ml), le volume du prélèvement dépendant de la concentration en alumine.

Pour une teneur en alumine allant jusqu'à et y compris

1 %: prélever 20 ml de la solution mère diluée préparée à partir de la solution mère A.

2 %: prélever 10 ml de la solution mère diluée préparée à partir de la solution mère A.

5 %: prélever 5 ml de la solution mère diluée préparée à partir de la solution mère A.

Si la teneur en alumine excède 5 %, diluer la solution mère de façon à ce que la concentration dans la partie aliquote prélevée (5 ml ou 10 ml) ne dépasse pas 0,2 mg Al_2O_3 .

Si nécessaire, diluer l'aliquote à 20 ml dans l'ampoule à décantation, ajouter 5 gouttes d'acide thioglycolique (3.2.2) et 10 ml de solution de 1,10-phénantroline (3.2.3). Ajouter ensuite dans l'ordre énoncé: 10 ml de solution d'hydroxy-8-quinoléine (3.2.1), 1 ml de mono-*n*-butyléther d'éthylène glycol (3.2.6) et 10 ml de solution d'acétate d'ammonium (3.2.4). Agiter vigoureusement pendant 2 min, après addition de 25 ml environ de chloroforme (à partir d'une burette ou d'une pipette à mise à zéro automatique).

Lorsque les phases sont séparées, soutirer un peu de phase organique pour rincer le robinet et la tige. Fermer ensuite le robinet, placer à l'intérieur de la tige, mais non de façon compacte, un tampon qui retiendra les gouttes d'eau, et rincer encore avec

un peu d'extrait. Sans interruption, soutirer l'extrait chloroformé dans une cuve sèche de 1 cm et couvrir immédiatement. Mesurer l'absorbance dans un spectrophomètre à une longueur d'onde de 390 nm en utilisant l'eau comme solution de référence.

Faire une mesure sur une solution à blanc en utilisant les réactifs sans la solution mère, et soustraire cette absorbance de celle de l'échantillon.

3.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

À l'aide d'une pipette, transférer dans cinq fioles jaugées de 100 ml, des volumes de 0 ml, 5 ml, 10 ml, 15 ml, 20 ml de la solution étalon d'alumine (3.2.9) et traiter conformément à 3.3.

Utiliser ces résultats pour tracer une courbe d'étalonnage, en faisant les corrections nécessaires pour tenir compte des solutions à blanc (voir 3.3).

3.5 Calcul

À partir de la courbe d'étalonnage, calculer la teneur en alumine, $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$, exprimée en pourcentage en masse, de la manière suivante:

$$w(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 V}{m_2 V_1} \times 100$$

où

- m_1 est la quantité d'alumine dans la solution échantillon, en milligrammes, trouvée à partir de la courbe d'étalonnage et après soustraction de l'absorbance de la solution à blanc;
- V est le volume, en millilitres, de la solution mère diluée obtenue selon 3.3;
- m_2 est la masse, en milligrammes, de l'échantillon contenue dans la partie aliquote prélevée dans la solution A pour préparer la solution mère diluée;
- V_1 est la partie aliquote, en millilitres, prélevée dans la solution mère diluée.

4 Dosage du fer total exprimé en oxyde de fer(III)

4.1 Principe

À partir de la solution A obtenue selon 2.4, préparer une solution diluée (B), qui servira également au dosage du calcium et du magnésium. Réduire le fer à l'état divalent en ajoutant du chlorure d'hydroxylammonium à une partie aliquote de la solution B. En ajoutant de la 1,10-phénantroline et en tamponnant à l'aide d'acétate d'ammonium, former un complexe orange de phénantroline et de fer dont

l'intensité est déterminée par une méthode photométrique. L'extinction maximum se produit pour une longueur d'onde de 150 nm environ. Par une dilution appropriée de la solution, on peut déterminer des quantités de fer(III) jusqu'à 15 %.

4.2 Réactifs

4.2.1 Acétate d'ammonium, solution.

Voir 3.2.4.

4.2.2 Chlorure d'hydroxylammonium, solution.

Dissoudre 5 g de chlorure d'hydroxylammonium et compléter à 250 ml.

4.2.3 Phénantroline-1,10, solution.

Voir 3.2.3.

4.2.4 Oxyde de fer(III), solution mère (1,2 mg de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$).

Peser dans un bécher $1,2 \pm 0,001$ g d'oxyde de fer(III) préalablement séché à $110^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à masse constante. Le dissoudre, en chauffant doucement, dans 25 ml d'acide chlorhydrique (2.2.5). Après avoir refroidi à 20°C , compléter à 1 000 ml, avec de l'eau, dans une fiole jaugée.

4.2.5 Oxyde de fer(III), solution étalon (0,06 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ml}$).

Diluer 25 ml de la solution mère (4.2.4) et compléter à 500 ml, avec de l'eau, dans une fiole jaugée.

4.3 Mode opératoire

Diluer et compléter à 250 ml, dans une fiole jaugée, 50 ml de solution A (2.4). Pipetter 5 ml de cette solution diluée (B) dans une fiole jaugée de 100 ml et ajouter, dans l'ordre énoncé, 10 ml de solution de chlorure d'hydroxylammonium (4.2.2), 5 ml de solution de phénantroline (4.2.3) et 10 ml de solution d'acétate d'ammonium (4.2.1). Laisser reposer 15 min.

Compléter au trait repère avec de l'eau et agiter. Mesurer l'absorbance de la solution à $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pour une longueur d'onde de 510 nm en utilisant l'eau comme solution de référence.

Faire une mesure sur une solution à blanc, en utilisant les réactifs sans solution mère, et soustraire cette absorbance de celle de l'échantillon.

4.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

Pipetter dans six fioles jaugées de 100 ml, respectivement: 0 ml, 1 ml, 2 ml, 4 ml, 6 ml, 10 ml de solution étalon d'oxyde de fer(III) (4.2.5), et traiter

conformément à 4.3. Tracer la courbe d'étalonnage à l'aide des valeurs ainsi obtenues, en faisant les corrections nécessaires pour tenir compte des solutions à blanc (4.3).

4.5 Calcul

À partir de la courbe d'étalonnage, calculer la teneur en oxyde de fer(III), $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, exprimée en pourcentage en masse, de la manière suivante:

$$w(\text{Fe}_2\text{O}_3) = \frac{m_1 V}{m_2 V_1} \times 100$$

où

m_1 est la masse d'oxyde de fer(III) dans la solution échantillon (en milligrammes) trouvée à partir de la courbe d'étalonnage et corrigée de la valeur à blanc;

V est le volume, en millilitres, de la solution mère diluée obtenue selon 4.3;

m_2 est la masse, en milligrammes, de l'échantillon contenue dans la partie aliquote prélevée dans la solution A utilisée pour préparer la solution mère diluée;

V_1 est la partie aliquote, en millilitres, prélevée dans la solution mère diluée.

5 Dosage de l'oxyde de titane(IV)

5.1 Par formation d'un complexe avec le peroxyde d'hydrogène

5.1.1 Principe

Prendre une partie aliquote de la solution A obtenue selon 2.4 et la mélanger avec de l'acide sulfurique et une solution de peroxyde d'hydrogène. Mesurer la couleur jaune par une méthode photométrique.

On peut déterminer des teneurs en oxyde de titane(IV) allant jusqu'à 0,5 %. Cependant, le vanadium produit une interférence, car il provoque la formation d'un complexe jaune similaire. En présence de plus de 0,1 % de pentoxyde de vanadium, on utilisera la méthode exposée en 5.2.

De petites quantités de zirconium peuvent également produire des interférences par suite de la formation d'un précipité de phosphate de zirconium. On peut y remédier par filtration ou centrifugation.

5.1.2 Réactifs

5.1.2.1 Peroxyde d'hydrogène, solution à 6 % (20 volumes).

5.1.2.2 Acide phosphorique, solution (2 + 3).

Ajouter 600 ml d'eau à 400 ml d'acide phosphorique (1,7 g/ml), mélanger et laisser refroidir.

5.1.2.3 Acide sulfurique, solution (1 + 4).

Ajouter avec précaution et en agitant, 100 ml d'acide sulfurique (2.2.7) à 400 ml d'eau. Laisser refroidir.

5.1.2.4 Oxyde de titane(IV), solution mère (1 mg TiO_2 /ml).

Faire fondre 1 g d'oxyde de titane(IV) pur séché à masse constante par calcification avec 10 g de bisulfate de potassium. Laisser refroidir et, pour éviter l'hydrolyse, dissoudre à une température inférieure à 50 °C, le mélange fondu dans 200 ml d'eau à laquelle ont été ajoutés 20 ml d'acide sulfurique (2.2.7). Après refroidissement, compléter à 1 000 ml avec de l'eau dans une fiole jaugée.

5.1.2.5 Oxyde de titane(IV), solution étalon (0,04 mg TiO_2 /ml).

Diluer dans l'eau 20 ml de solution mère (5.1.2.4) et compléter à 500 ml dans une fiole jaugée. Préparer une solution fraîche avant chaque essai si nécessaire.

5.1.3 Mode opératoire

Pipetter 40 ml de solution A obtenue selon 2.4 dans chacune des deux fioles jaugées de 100 ml et mélanger avec 5 ml d'acide sulfurique (5.1.2.3) et 10 ml d'acide phosphorique (5.1.2.2). Ajouter 10 ml de peroxyde d'hydrogène à l'une des fioles et laisser reposer 10 min. Compléter les deux fioles à 100 ml avec de l'eau et agiter énergiquement.

Mesurer l'absorbance par rapport à la solution, sans peroxyde d'hydrogène, dans des cuves de dimensions convenables à une longueur d'onde de 400 nm, les solutions étant à 20 °C ± 2 °C.

NOTE 4 Il convient de filtrer ou de centrifuger la solution pour éliminer le phosphate de zirconium.

5.1.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

Dans deux séries de cinq fioles jaugées de 100 ml, pipetter respectivement: 0 ml, 10 ml, 20 ml, 40 ml et 50 ml de solution étalon d'oxyde de titane(IV) (5.1.2.5).

Ajouter à toutes les fioles 5 ml d'acide sulfurique (5.1.2.3) et 10 ml d'acide phosphorique (5.1.2.2). Puis, à l'une des fioles de chaque couple, ajouter 10 ml de peroxyde d'hydrogène (5.1.2.1). Laisser reposer pendant 10 min. Compléter à 100 ml avec de l'eau et agiter énergiquement. Procéder aux mesures d'absorbance par rapport aux solutions sans