

NORME  
INTERNATIONALE

ISO  
680

Première édition  
1990-11-15

---

---

**Ciments — Méthodes d'essai — Analyse  
chimique**

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
*Cement — Test methods — Chemical analysis*  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 680:1990

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48155551-7178-4edb-a0d0-7501f0ff23fb/iso-680-1990>



Numéro de référence  
ISO 680:1990(F)

## 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 680 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 74, *Ciments et chaux*.

[ISO 680:1990](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48155551-7178-4edb-a0d0-7501f0ff23fb/iso-680-1990)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48155551-7178-4edb-a0d0-7501f0ff23fb/iso-680-1990>

© ISO 1990

Droits de reproduction réservés. 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

# Ciments — Méthodes d'essai — Analyse chimique

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale fixe les modes opératoires pour effectuer l'analyse chimique des ciments.

Elle décrit les modes opératoires de référence et, dans certains cas, une variante considérée comme donnant des résultats équivalents.

Si d'autres méthodes sont utilisées, il faut faire la preuve qu'elles donnent des résultats équivalents aux résultats des méthodes de référence. En cas de litige, seuls les modes opératoires de référence peuvent être utilisés.

La présente Norme internationale est applicable aux ciments ainsi qu'à leurs matériaux constitutifs tels que, par exemple, le clinker et le laitier.

Les normes de spécification précisent quelles méthodes doivent être utilisées.

## 2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 3534:1977, *Statistique — Vocabulaire et symboles*.

EN 196-7:1987, *Méthodes d'essais des ciments, méthodes de prélèvement et de préparation des échantillons de ciment*.

## 3 Exigences générales pour les essais

### 3.1 Nombre d'essais

Le nombre d'essais pour les différents dosages (article 7 à article 13) est fixé à deux (voir aussi 3.3).

### 3.2 Répétabilité et reproductibilité

L'écart-type de répétabilité donne l'étroitesse de l'accord entre des résultats successifs obtenus avec la même méthode sur un matériau identique soumis à l'essai dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareil, même laboratoire et court intervalle de temps).

L'écart-type de reproductibilité donne l'étroitesse de l'accord entre les résultats individuels obtenus avec la même méthode sur un matériau identique soumis à l'essai, mais dans des conditions différentes (opérateurs différents, appareils différents, laboratoires différents et/ou époques différentes).

Les définitions exactes de ces écarts-types sont données dans l'ISO 3534.

Les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité sont exprimés en pourcentages absolus.<sup>1)</sup>

1) Les valeurs d'écart-type de répétabilité et de reproductibilité indiquées doivent être considérées comme provisoires. Ces valeurs seront précisées ultérieurement en fonction de l'expérience acquise par les laboratoires.

### 3.3 Expression des masses, volumes, facteurs et résultats

Exprimer les masses en grammes, à 0,000 1 g près et les volumes à la burette en millilitres, à 0,05 ml près.

Exprimer les facteurs des solutions, donnés par la moyenne de trois déterminations, avec trois décimales.

Exprimer les résultats des essais, donnés par la moyenne de deux déterminations, en pourcentage, généralement avec deux décimales.

Si l'écart entre deux déterminations est supérieur à deux fois l'écart-type de répétabilité, répéter l'essai et prendre la moyenne des deux valeurs les plus proches.

### 3.4 Calcinations

Effectuer les calcinations de la manière suivante:

Mettre le papier-filtre et son contenu dans un creuset préalablement calciné et taré. Le sécher, puis l'incinérer lentement en atmosphère oxydante sans l'enflammer, tout en réalisant sa combustion complète. Calciner ensuite à la température prescrite. Laisser refroidir le creuset et son contenu en desiccateur jusqu'à la température du laboratoire. Peser le creuset et son contenu.

### 3.5 Détermination de la masse constante

Déterminer la masse constante en effectuant des calcinations successives de 15 min suivies chaque fois de refroidissements puis de pesées. La masse constante est atteinte lorsque la différence entre deux pesées successives est inférieure à 0,000 5 g.

### 3.6 Contrôle de l'absence d'ions $\text{Cl}^-$ (test au nitrate d'argent)

Après généralement cinq à six lavages d'un précipité, rincer le bas de la tige de l'entonnoir du filtre au moyen de quelques gouttes d'eau. Laver le filtre et son contenu avec quelques millilitres d'eau et recueillir celle-ci dans un tube à essais. Ajouter quelques gouttes de la solution de nitrate d'argent (4.33). Contrôler l'absence de turbidité ou de précipité dans la solution. Dans le cas contraire, continuer le lavage en le contrôlant périodiquement jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif.

## 4 Réactifs

Les exigences générales concernant les réactifs sont les suivantes.

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

S'il n'est pas précisé autrement, pourcentage signifie pourcentage en masse [% (m/m)].

Les réactifs liquides concentrés utilisés dans la présente Norme internationale ont les masses volumiques ( $\rho$ ) suivantes (en g/cm<sup>3</sup> à 20° C):

- acide chlorhydrique: 1,18 à 1,19
- acide fluorhydrique: 1,13
- acide nitrique: 1,40 à 1,42
- acide sulfurique: 1,84
- acide phosphorique: 1,71 à 1,75
- acide acétique: 1,05 à 1,06
- hydroxyde d'ammonium: 0,88 à 0,91
- triéthanolamine: 1,12

Le degré de dilution est toujours donné sous forme d'une somme volumétrique; par exemple: acide chlorhydrique 1 + 2 signifie qu'il faut mélanger 1 volume d'acide chlorhydrique concentré avec 2 volumes d'eau.

**4.1 Acide chlorhydrique** (HCl), concentré.

**4.2 Acide chlorhydrique**, dilué 1 + 1.

**4.3 Acide chlorhydrique**, dilué 1 + 2.

**4.4 Acide chlorhydrique**, dilué 1 + 3.

**4.5 Acide chlorhydrique**, dilué 1 + 9.

**4.6 Acide chlorhydrique**, dilué 1 + 11.

**4.7 Acide chlorhydrique**, dilué 1 + 19.

**4.8 Acide chlorhydrique**, dilué 1 + 99.

**4.9 Acide chlorhydrique**, dilué à pH 1,6.

Ajouter 5 à 6 gouttes d'acide chlorhydrique concentré à 2 l d'eau. Contrôler la valeur du pH au moyen d'un pH-mètre. Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

**4.10 Acide fluorhydrique** (HF), concentré.

**4.11 Acide fluorhydrique**, dilué 1 + 3.

- 4.12 Acide nitrique** ( $\text{HNO}_3$ ).
- 4.13 Acide sulfurique** ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), concentré.
- 4.14 Acide sulfurique**, dilué 1 + 1.
- 4.15 Acide phosphorique** ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ).
- 4.16 Acide borique** ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ).
- 4.17 Acide acétique** ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ).
- 4.18 Acide aminoacétique** ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ).
- 4.19 Chrome métallique** (Cr), en poudre.
- 4.20 Hydroxyde d'ammonium** ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), concentré.
- 4.21 Hydroxyde d'ammonium**, dilué 1 + 1.
- 4.22 Hydroxyde d'ammonium**, dilué 1 + 10.
- 4.23 Hydroxyde d'ammonium**, dilué 1 + 16.
- 4.24 Hydroxyde de sodium** ( $\text{NaOH}$ ).
- 4.25 Hydroxyde de sodium**, solution à 4 mol/l. [ISO 680:1990](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48155551-7178-4edb-a0d0-753a95129b/iso-680-1990)  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/48155551-7178-4edb-a0d0-753a95129b/iso-680-1990>  
Dissoudre 160 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau et compléter à 1000 ml. Conserver dans un flacon en polyéthylène.
- 4.26 Hydroxyde de sodium**, solution à 2 mol/l.  
Dissoudre 80 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau et compléter à 1000 ml. Conserver dans un flacon en polyéthylène.
- 4.27 Chlorure d'ammonium** ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).
- 4.28 Chlorure d'étain(II) dihydraté** ( $\text{SnCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ).
- 4.29 Periodate de potassium** ( $\text{KIO}_4$ ).
- 4.30 Peroxyde de sodium** ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), en poudre.
- 4.31 Mélange de carbonate de sodium et de chlorure de sodium.**  
Mélanger 7 g de carbonate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) avec 1 g de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ).
- 4.32 Chlorure de baryum**, solution.  
Dissoudre 120 g de chlorure de baryum dihydraté ( $\text{BaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau et compléter à 1000 ml.
- 4.33 Nitrate d'argent**, solution.  
Dissoudre 5 g de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) dans de l'eau, ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré ( $\text{HNO}_3$ ) et compléter à 1000 ml avec de l'eau.
- 4.34 Carbonate de sodium**, solution.  
Dissoudre 50 g de carbonate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dans de l'eau et compléter à 1000 ml.
- 4.35 Hydroxyde de potassium**, solution.  
Dissoudre 250 g d'hydroxyde de potassium ( $\text{KOH}$ ) dans de l'eau et compléter à 1000 ml. Conserver dans un flacon en polyéthylène.
- 4.36 Sulfate de zinc**, solution ammoniacale.  
Dissoudre 50 g de sulfate de zinc heptahydraté ( $\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$ ) dans 150 ml d'eau et ajouter 350 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Laisser reposer au moins 24 h et filtrer.
- 4.37 Acétate de plomb**, solution.  
Dissoudre environ 0,2 g d'acétate de plomb(II) trihydraté [ $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2, 3\text{H}_2\text{O}$ ] dans de l'eau et compléter à 100 ml.
- 4.38 Empois d'amidon**, solution.  
À 10 g d'empois d'amidon (soluble dans l'eau), ajouter 1 g d'iodure de potassium (KI), dissoudre dans de l'eau et compléter à 100 ml.
- 4.39 Oxyde de polyéthylène**, solution.  
Dissoudre 0,25 g d'oxyde de polyéthylène ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ )<sub>n</sub> de masse moléculaire moyenne de 200 000 à 600 000, dans 100 ml d'eau en agitant vigoureusement.  
Cette solution est stable durant environ deux semaines.
- 4.40 Acide borique saturé**, solution.  
Dissoudre environ 50 g d'acide borique ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) dans de l'eau et compléter à 1000 ml.
- 4.41 Acide citrique**, solution.  
Dissoudre 10 g d'acide citrique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau et compléter à 100 ml.
- 4.42 Molybdate d'ammonium**, solution.  
Dissoudre 10 g de molybdate d'ammonium [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$ ] dans de l'eau et compléter à 100 ml.

Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène. La durée de conservation est d'environ une semaine.

#### 4.43 Sulfate de cuivre(II), solution.

Dans une fiole jaugée de 50 ml, dissoudre 0,45 g de sulfate de cuivre(II) pentahydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau et compléter au volume.

#### 4.44 Acétate d'ammonium, solution.

Dissoudre 250 g d'acétate d'ammonium ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) dans de l'eau et compléter à 1000 ml.

#### 4.45 Triéthanolamine $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ , solution 1 + 4.

#### 4.46 Solution réductrice.

Dissoudre dans de l'eau successivement 0,15 g d'acide 1-amino-2-naphtol-4 sulfonique ( $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_4\text{S}$ ), 0,7 g de sulfite de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) et 9 g de métabisulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) et compléter à 100 ml.

Cette solution se conserve durant une semaine au plus.

#### 4.47 Solution tampon, pH 1,4.

Dissoudre 7,505 g d'acide aminocétique ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) et 5,85 g de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) dans de l'eau et compléter à 1000 ml. Amener 300 ml de cette solution à 1000 ml avec de l'acide chlorhydrique dilué 1 + 99.

#### 4.48 Iodate de potassium, solution étalon à environ 0,0166 mol/l.<sup>2)</sup>

Dissoudre successivement, au moyen d'eau fraîchement bouillie et refroidie, dans une fiole jaugée de 1000 ml, 3,6 g  $\pm$  0,1 g d'iodate de potassium ( $\text{KIO}_3$ ) séché à 120° C, une quantité suffisante d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) sous la forme d'un solide (environ 3 g) afin de rendre la solution alcaline, et 25 g d'iodure de potassium ( $\text{KI}$ ). Compléter au volume avec de l'eau fraîchement bouillie et refroidie.

Le facteur  $F$  de cette solution est calculé par la formule:

$$F = \frac{m_1}{3,5668} \quad \dots (1)$$

où  $m_1$  est la masse de la prise d'iodate de potassium.

2) Si la teneur en sulfure est faible (< 0,1 %), il convient d'utiliser des solutions dix fois moins concentrées. Elles sont préparées en introduisant à la pipette 100 ml des solutions 4.48 et 4.49 dans des fioles jaugées de 1000 ml et en complétant au volume avec de l'eau.

#### 4.49 Thiosulfate de sodium, solution à environ 0,1 mol/l.<sup>2)</sup>

##### 4.49.1 Préparation

Dissoudre 24,82 g de thiosulfate de sodium pentahydraté ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau et compléter à 1000 ml. Déterminer avant chaque série d'essai le facteur  $f$  de cette solution selon 4.49.2.

##### 4.49.2 Étalonnage

4.49.2.1 Cet étalonnage est effectué de préférence par rapport à la solution étalon d'iodate de potassium (4.48).

Pour réaliser cet étalonnage, introduire au moyen d'une pipette, dans une fiole conique de 500 ml, 20 ml de la solution étalon d'iodate de potassium et la diluer avec environ 150 ml d'eau. Acidifier par 25 ml d'acide chlorhydrique 1 + 1 et titrer au moyen de la solution de thiosulfate de sodium à environ 0,1 mol/l jusqu'au jaune pâle.

Ajouter ensuite 2 ml de la solution d'empois d'amidon (4.38) et continuer le titrage jusqu'au virage du bleu à l'incolore.

Le facteur  $f$  de la solution est calculé par la formule:

$$f = \frac{20 \times 0,01667 \times 214,01 \times F'}{3,5668 \times V_1} = 20 \frac{F'}{V_1} \quad \dots (2)$$

$F'$  est le facteur de la solution étalon d'iodate de potassium (4.48), exprimée en moles par litre;

$V_1$  est le volume de la solution de thiosulfate de sodium (4.49), utilisée pour le titrage;

3,5668 est la masse d'iodate de potassium correspondant à une solution d'exactly 0,01667 mol/l de  $\text{KIO}_3$ ;

214,01 est la masse moléculaire d'iodate de potassium.

4.49.2.2 L'étalonnage peut aussi être effectué par rapport à une quantité connue d'iodate de potassium.

Pour réaliser cet étalonnage, introduire dans une fiole conique de 500 ml, 0,07 g  $\pm$  0,005 g d'iodate de potassium et le dissoudre dans environ 150 ml d'eau.

Ajouter 1 g environ d'iodure de potassium, acidifier par 25 ml d'acide chlorhydrique 1 + 1 et titrer au moyen de la solution de thiosulfate de sodium à

environ 0,1 mol/l jusqu'au jaune pâle. Ajouter ensuite 2 ml de la solution d'empois d'amidon (4.38) et titrer jusqu'au virage du bleu à l'incolore.

Le facteur  $f$  de la solution est calculé par la formule:

$$f = \frac{1000 \times m_2}{3,5668 \times V_2} = 280,3634 \frac{m_2}{V_2} \quad \dots (3)$$

où

$m_2$  est la masse de la prise d'iodate de potassium;

$V_2$  est le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisée pour le titrage;

3,5668 est la masse d'iodate de potassium correspondant à une solution d'exactlyment 0,01667 mol/l de  $KIO_3$ .

#### 4.50 Ions manganèse(II), solution étalon.

##### 4.50.1 Sulfate de manganèse anhydre.

Sécher du sulfate de manganèse hydraté ( $MnSO_4 \cdot xH_2O$ ) jusqu'à masse constante à une température de  $250 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$ . La composition du produit obtenu correspond à la formule de  $MnSO_4$ .

##### 4.50.2 Préparation

Dans une fiole jaugée de 1000 ml, peser 2,75 g environ de sulfate de manganèse anhydre, dissoudre dans de l'eau et compléter au volume. La teneur  $G$  en ions manganèse(II) de cette solution, exprimée en milligrammes de  $Mn^{2+}$  par millilitre, est calculée par la formule:

$$G = \frac{m_3}{2,7485} \quad \dots (4)$$

où  $m_3$  est la masse de la prise de sulfate de manganèse anhydre.

##### 4.50.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

Dans deux fioles jaugées, respectivement de 500 ml (n° 1) et de 1000 ml (n° 2), introduire à la pipette 20 ml de la solution d'ions manganèse. Compléter au volume avec de l'eau. Dans chacune des trois fioles jaugées, respectivement de 200 ml (n° 3), de 500 ml (n° 4) et de 1000 ml (n° 5), introduire à la pipette 100 ml de la solution de la fiole jaugée n° 2 et compléter au volume avec de l'eau.

Prélever 100 ml de chaque solution des fioles jaugées n° 1 à n° 5 et introduire à la pipette chaque prélèvement dans un bécher de 400 ml. Ajouter 20 ml d'acide nitrique concentré, 1,5 g de periodate de potassium (4.29) et 10 ml d'acide phosphorique (4.15), chauffer jusqu'à ébullition et maintenir une ébullition modérée pendant 30 min. Refroidir à

$20 \text{ °C}$  et transférer le contenu de chaque bécher dans une fiole jaugée de 200 ml. Refroidir les fioles et leur contenu jusqu'à  $20 \text{ °C}$  et compléter au volume avec de l'eau. Mesurer la densité optique des solutions au photomètre (5.9) à la longueur d'onde d'environ 525 nm, en comparant à l'eau distillée [utiliser une ou des cuves de dimensions appropriées (5.10)]. Noter les valeurs de densité optique avec trois décimales.

Pour chaque longueur optique de cuve, porter séparément sur un diagramme les densités optiques de ces solutions étalons E 1 à E 5 en fonction des concentrations de manganèse correspondantes en milligrammes de Mn par 200 ml. Les concentrations de manganèse correspondantes sont données au tableau 1. Elles peuvent être utilisées telles quelles si la teneur  $G$  obtenue selon 4.50.2 prend la valeur 1. Autrement, multiplier les concentrations de manganèse du tableau 1 par  $G$ .

Tableau 1 — Concentrations des solutions étalons de manganèse

Solution étalon	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5
Concentration de manganèse, mg de Mn par 200 ml	4	2	1	0,4	0,2

#### 4.51 Silice, solution étalon.

4.51.1 Silice ( $SiO_2$ ), de pureté supérieure à 99,9 % après calcination.

4.51.2 Carbonate de sodium, anhydre ( $Na_2CO_3$ ).

4.51.3 Solution de base.

Peser 0,2 g de silice fraîchement calcinée à  $1175 \text{ °C} \pm 25 \text{ °C}$  dans un creuset en platine contenant déjà 2 g de carbonate de sodium.

Chauffer le mélange et le faire fondre au rouge clair pendant au moins 15 min. Après refroidissement à température ambiante, placer le résultat de la fusion dans un bécher en polyéthylène et le dissoudre au moyen d'eau puis transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 200 ml et compléter au volume avec de l'eau.

Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

1 ml de solution contient 1 mg de  $SiO_2$ .

4.51.4 Solution étalon.

Introduire à la pipette 5 ml de la solution de base dans une fiole jaugée de 250 ml et compléter au volume avec de l'eau. Conserver la solution dans

un flacon en polyéthylène. 1 ml de solution contient 0,02 mg de silice. Cette solution se conserve durant une semaine au plus.

#### 4.51.5 Solutions de compensation.

Préparer les solutions de compensation, en conformité avec le mode opératoire adopté pour le dosage de la silice (13.3 à 13.5), en dissolvant les quantités de réactifs donnés au tableau 2 dans de l'eau et en complétant à 500 ml.

#### 4.51.6 Établissement de la courbe d'étalonnage

Dans des béchers en polyéthylène de 100 ml contenant chacun un barreau magnétique, introduire au moyen d'une burette les volumes de solution d'éta-

lonnage de silice indiqués au tableau 3. Ajouter au moyen d'une pipette 20 ml de solution de compensation et amener à 40 ml avec de l'eau contenue dans une burette. Les volumes nécessaires à cet effet sont également donnés au tableau 3. En agitant avec un agitateur magnétique, ajouter 15 gouttes d'acide fluorhydrique 1 + 3. Agiter pendant au moins 1 min. Introduire ensuite au moyen d'une pipette 15 ml de solution d'acide borique (4.40) dans la solution.

Ajuster le pH de la solution à  $1,15 \pm 0,05$  en ajoutant goutte à goutte soit la solution d'hydroxyde de sodium (4.25), soit de l'acide chlorhydrique 1 + 2. Réaliser cette opération à l'aide d'un pH-mètre étalonné avec une solution tampon (4.47) de pH de valeur voisine (par exemple 1,4).

Tableau 2 — Composition des solutions de compensation pour un volume de 500 ml

Réactif	Précipitation par l'oxyde de polyéthylène (13.3)	Précipitation par double évaporation (13.4)	Décomposition par HCl et NH <sub>4</sub> Cl (13.5)
HCl concentré, ml	70	75	15
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1 + 1, ml	1	1	—
HNO <sub>3</sub> concentré, ml	—	—	1
Solution d'oxyde de polyéthylène, ml	5	—	—
NH <sub>4</sub> Cl, g	—	—	1
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , g	1,75	1,75	1,75
NaCl, g	0,25	0,25	0,25
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , g	3	3	—

Tableau 3 — Composition des solutions étalons de silice et leur teneur en silice

Numéro d'ordre	Blanc	1	2	3	4	5	6	7	8
Solution étalon de SiO <sub>2</sub> , ml	0	2	4	5	6	8	10	15	20
Eau, ml	20	18	16	15	14	12	10	5	0
Teneur en silice, mg SiO <sub>2</sub> / 100 ml	0	0,04	0,08	0,1	0,12	0,16	0,2	0,3	0,4



Introduire au moyen d'une pipette 5 ml de la solution de molybdate d'ammonium (4.42) dans la solution (temps 0). Ajuster le pH de la solution à 1,6 en ajoutant goutte à goutte soit la solution d'hydroxyde de sodium (4.25), soit de l'acide chlorhydrique 1 + 2. Transvaser la solution dans un ballon jaugé de 100 ml en rinçant au moyen d'acide chlorhydrique dilué à pH 1,6 (4.9).

Après 20 min, introduire au moyen d'une pipette 5 ml de solution d'acide citrique (4.41) dans la fiole jaugée, agiter et laisser reposer pendant 5 min.

Introduire ensuite au moyen d'une pipette 2 ml de la solution réductrice (4.46) dans la fiole jaugée. Compléter au volume avec de l'acide chlorhydrique dilué pH 1,6 (4.9) et homogénéiser. Exactement 30 min après l'introduction du molybdate d'ammonium (temps 0 + 30), mesurer la densité optique au photomètre (5.9) en utilisant des cuves de 1 cm de longueur optique par rapport au blanc préparé de la même façon en utilisant la longueur d'onde d'extinction maximale voisine de 815 nm. Porter sur un diagramme les densités optiques mesurées, en fonction des teneurs en silice correspondantes données au tableau 3.

Comme blanc on peut utiliser le blanc ayant servi à l'établissement de la courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage permet de déterminer la teneur en silice en mg SiO<sub>2</sub>/100 ml.

**4.52 Ions calcium,** solution étalon à environ 0,01 mol/l.

**4.52.1 Carbonate de calcium** (CaCO<sub>3</sub>), de pureté supérieure à 99,9 %, séché à 200 °C.

**4.52.2 Solution étalon.**

Peser environ 1 g de carbonate de calcium et le disposer dans un bécher de 400 ml avec 100 ml environ d'eau. Couvrir le bécher d'un verre de montre et introduire avec précaution 10 ml environ d'acide chlorhydrique 1 + 2. Après attaque complète, porter à ébullition de manière à chasser l'anhydride carbonique dissous. Refroidir et amener à 1000 ml dans une fiole jaugée.

**4.53 Sel disodique dihydraté de l'acide (éthylène dinitrilo) tétraacétique** (EDTA, sel disodique), solution à environ 0,03 mol/l.

**4.53.1 Préparation**

Dissoudre 11,17 g d'EDTA, sel disodique dans de l'eau et compléter à 1000 ml. Conserver dans un flacon en polyéthylène.

**4.53.2 Étalonnage**

Introduire au moyen d'une pipette 50 ml de la solution étalon d'ions calcium (4.52), dans un bécher adapté à l'appareil de mesure (5.11). Amener ensuite avec de l'eau à un volume permettant l'utilisation correcte de l'appareil.

En se servant d'un pH-mètre, ajuster le pH de cette solution à 12,5 avec la ou les solutions d'hydroxyde de sodium (4.25 et 4.26).

Repérer le point équivalent par l'une des deux méthodes suivantes.

a) Repérage photométrique du point équivalent (méthode de référence)

Ajouter environ 0,1 g d'indicateur murexide (4.57) ou d'indicateur mixte (4.63). Disposer le bécher sur la platine de l'appareil (5.11) réglé à 620 nm avec l'indicateur murexide ou à 520 nm avec l'indicateur mixte et, tout en agitant, titrer au moyen de la solution d'EDTA, sel disodique. Au voisinage du changement de couleur de l'indicateur, porter sur un diagramme les valeurs des densités optiques en fonction du volume d'EDTA, sel disodique ajouté. Le volume  $V_3$  utilisé est déterminé par l'intersection de la ligne de plus grande pente au voisinage du virage avec la ligne de densité optique pratiquement constante après le virage.

Le facteur  $f_D$  de cette solution est calculé par la formule:

$$f_D = \frac{50 \times m_4}{100,09 \times 0,03 \times V_3} = 16,65 \frac{m_4}{V_3} \quad \dots (5)$$

où

$m_4$  est la masse de la prise de carbonate de calcium pour préparer la solution étalon d'ions calcium (4.52);

$V_3$  est le volume de la solution d'EDTA, sel disodique utilisé pour le titrage.

b) Repérage visuel du point équivalent (variante)

Ajouter environ 0,1 g de l'indicateur calcon (4.59). Agiter et titrer avec la solution d'EDTA, sel disodique jusqu'à virage du rose au bleu, de telle sorte qu'une goutte en excès n'augmente plus l'intensité de la coloration bleue. Le volume  $V_3$  utilisé sert à calculer le facteur  $f_D$  par la formule (5).

**4.54 Complexonate de cuivre,** solution.

Ajouter à la pipette 25 ml de solution de sulfate de cuivre (4.43) dans un bécher de 400 ml et ajouter à la burette une quantité équivalente de solution

d'EDTA, sel disodique (4.53). Le volume nécessaire de solution d'EDTA, sel disodique est calculé comme suit.

Dans un bécher de 600 ml, ajouter à la pipette 10 ml de la solution de sulfate de cuivre (4.43). Amener à 200 ml environ avec de l'eau et ajouter 10 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré et environ 0,1 g d'indicateur murexide (4.57). Titrer avec la solution d'EDTA, sel disodique (4.53) jusqu'à virage du rose au violet.

Soit  $V_4$ , le volume utilisé. Le volume  $V_5$  de la solution d'EDTA, sel disodique à ajouter aux 25 ml de la solution de sulfate de cuivre pour obtenir le complexonate de cuivre est:

$$V_5 = 2,5V_4 \quad \dots (6)$$

**4.55 Acide éthylèneglycol-bis-amino-2-éthyl N, N, N', N'-tétraacétique (EGTA)**, solution à environ 0,03 mol/l.

#### 4.55.1 Préparation

Dans un bécher de 600 ml, peser environ 11,4 g d'EGTA et ajouter environ 400 ml d'eau et 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.26). Chauffer le mélange jusqu'à dissolution complète de l'EGTA. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Ajuster la valeur pH de la solution à 7, en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dilué 1 + 2 (utiliser un pH-mètre). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1000 ml et compléter au volume avec de l'eau. Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

#### 4.55.2 Étalonnage

Introduire au moyen d'une pipette, 50 ml de la solution étalon d'ions calcium (4.52), dans un bécher adapté à l'appareil de mesure (5.11). Amener ensuite avec de l'eau à un volume permettant une utilisation correcte de l'appareil. Ajouter 25 ml de la solution de triéthanolamine 1 + 4 (4.45).

En se servant d'un pH-mètre, ajuster le pH de cette solution à 12,5 avec la ou les solutions d'hydroxyde de sodium (4.25 et 4.26).

Ajouter environ 0,1 g d'indicateur murexide (4.57) ou d'indicateur calcéine (4.58). Disposer le bécher sur la platine de l'appareil (5.11) réglé à 620 nm avec l'indicateur murexide ou à 520 nm avec l'indicateur calcéine et, tout en agitant, titrer avec la solution d'EGTA. Au voisinage du changement de couleur de l'indicateur, porter sur un diagramme les valeurs des densités optiques en fonction du volume d'EGTA ajouté. Le volume  $V_6$  utilisé est déterminé par l'intersection de la ligne de plus grande pente

au voisinage du virage avec la ligne de densité optique pratiquement constante après le virage.

Le facteur  $f_G$  est calculé par la formule:

$$f_G = \frac{50 \times m_5}{100,09 \times 0,03 \times V_6} = 16,65 \frac{m_5}{V_6} \quad \dots (7)$$

où

$m_5$  est la masse de la prise de carbonate de calcium pour préparer la solution étalon d'ions calcium (4.52);

$V_6$  est le volume de la solution d'EGTA utilisé pour titrer 50 ml de la solution étalon d'ions calcium (4.52).

### 4.56 Acide trans-diamino-1,2-cyclohexane

**N, N, N', N'-tétraacétique monohydraté (DCTA)**, solution à environ 0,01 mol/l.

#### 4.56.1 Préparation

Peser dans un bécher de 600 ml, 3,64 g de DCTA et ajouter environ 400 ml d'eau et 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.26). Chauffer le mélange jusqu'à dissolution complète de DCTA. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Ajuster la valeur pH de la solution à 7 en ajoutant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique dilué 1 + 2 (utiliser un pH-mètre). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1000 ml et compléter au volume avec de l'eau. Conserver cette solution dans un flacon en polyéthylène.

#### 4.56.2 Étalonnage

Introduire au moyen d'une pipette, 50 ml de la solution étalon d'ions calcium (4.52), dans un bécher adapté à l'appareil de mesure (5.11). Amener ensuite avec de l'eau à un volume permettant une utilisation correcte de l'appareil.

En se servant d'un pH-mètre, ajuster le pH de cette solution à 10,5 avec de l'hydroxyde d'ammonium concentré.

Ajouter environ 0,1 g d'indicateur murexide (4.57) ou d'indicateur calcéine (4.58). Disposer le bécher sur la platine de l'appareil (5.11) réglé à 620 nm avec l'indicateur murexide ou à 520 nm avec l'indicateur calcéine et, tout en agitant, titrer au moyen de la solution de DCTA. Au voisinage du changement de couleur de l'indicateur, porter sur un diagramme les valeurs des densités optiques en fonction du volume de DCTA ajouté. Le volume  $V_7$  utilisé est déterminé par l'intersection de la ligne de plus grande pente au voisinage du virage avec la ligne de densité optique pratiquement constante après le virage.

Le facteur  $f_c$  est calculé par la formule:

$$f_c = \frac{50 \times m_6}{100,09 \times 0,01 \times V_7} = 49,955 \frac{m_6}{V_7} \quad \dots (8)$$

où

$m_6$  est la masse de la prise de carbonate de calcium pour préparer la solution étalon d'ions calcium (4.52);

$V_7$  est le volume de la solution de DCTA utilisé pour le titrage.

#### 4.57 Indicateur murexide.

Broyer 1 g de murexide (purpurate d'ammonium) avec 100 g de chlorure de sodium (NaCl).

#### 4.58 Indicateur calcéine (2', 7'-bis[bis (carboxyméthyl)amino]méthylfluorescéine).

Broyer 1 g de calcéine avec 99 g de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ).

#### 4.59 Indicateur calcon, [acide 1-(2-hydroxy-naphtyl-1-azo-)-2-naphtol-4-sulfonique, sel sodique].

Broyer 1 g de calcon avec 100 g de sulfate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

#### 4.60 Indicateur acide sulfosalicylique (acide sulfo-5-salicylique dihydrate).

#### 4.61 Indicateur PAN [1-(pyridyl-2-azo)naphtol 2].

Dissoudre 0,1 g de PAN dans 100 ml d'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\rho = 0,79 \text{ g/cm}^3$ ).

#### 4.62 Indicateur bleu de méthylthymol (3',3''-bis[[bis(carboxyméthyl)amino]méthyl]-thymolsulfonephthaléine).

Broyer 1 g de bleu de méthylthymol avec 100 g de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ).

#### 4.63 Indicateur mixte calcéine et bleu de méthylthymol.

Broyer 0,2 g de calcéine et 0,1 g de bleu de méthylthymol avec 100 g de nitrate de potassium ( $\text{KNO}_3$ ).

## 5 Appareillage

**5.1 Balance(s)**, permettant de peser à 0,0001 g près.

**5.2 Creuset(s)**, en porcelaine et/ou en platine, de capacité de 20 ml à 25 ml muni(s) d'un couvercle.

**5.3 Support(s)**, en matière céramique réfractaire pour éviter une surchauffe du creuset. Ils doivent être en équilibre de température avec le four au moment de l'introduction du creuset.

**5.4 Capsule**, en porcelaine, d'environ 200 ml de capacité.

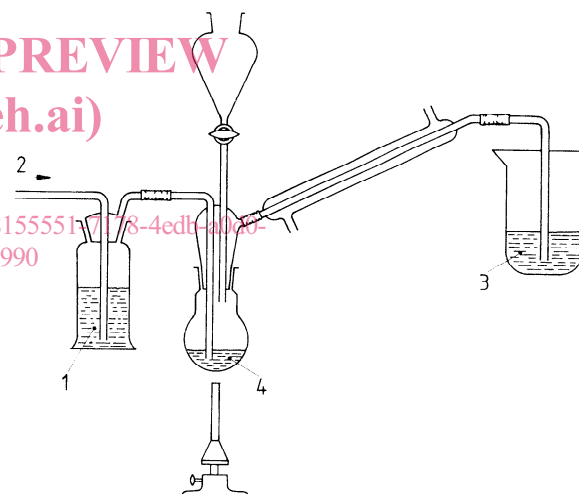
**5.5 Four(s) électrique(s)**, à ventilation naturelle, réglable(s) aux températures suivantes: 500 °C, 925 °C, 975 °C et 1 175 °C.

**5.6 Dessiccateur(s)**, garni(s) de perchlorate de magnésium anhydre  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ .

**5.7 Réfrigérant à boules.**

**5.8 Appareil pour le dosage des sulfures.**

Un exemple d'appareil est représenté à la figure 1.



- 1 Solution d'acétate de plomb (4.37)
- 2 Air, azote ou argon
- 3 Solution ammoniacale de sulfate de zinc (4.36)
- 4 Réacteur

Figure 1 — Exemple d'appareil pour le dosage des sulfures

Pour régler le débit de courant gazeux, un flacon de Woolf peut être ajouté.

Les tubes de jonction doivent être d'une matière ne renfermant pas de soufre (chlorure de polyvinyle, polyéthylène, etc.).

**5.9 Photomètre(s)**, permettant de mesurer la densité optique d'une solution aux environs de 525 nm et 815 nm.