

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO R 682

ANALYSE CHIMIQUE DES CIMENTS

DOSAGE DU SOUFRE À L'ÉTAT DE SULFURE

1^{ère} ÉDITION
Mars 1968

REPRODUCTION INTERDITE

Le droit de reproduction des Recommandations ISO et des Normes ISO est la propriété des Comités Membres de l'ISO. En conséquence, dans chaque pays, la reproduction de ces documents ne peut être autorisée que par l'organisation nationale de normalisation de ce pays, membre de l'ISO.

Seules les normes nationales sont valables dans leurs pays respectifs.

Imprimé en Suisse

Ce document est également édité en anglais et en russe. Il peut être obtenu auprès des organisations nationales de normalisation.

HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 682, *Analyse chimique des ciments – Dosage du soufre à l'état de sulfure*, a été élaborée par le Comité Technique ISO/TC 74, *Liants hydrauliques*, dont le Secrétariat est assuré par l'Institut Belge de Normalisation (IBN).

Les travaux relatifs à cette question furent entrepris par le Comité Technique en 1958 et aboutirent, en 1963, à l'adoption d'un Projet de Recommandation ISO.

En février 1965, ce Projet de Recommandation ISO (N° 775) fut soumis à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé, sous réserve de quelques modifications d'ordre rédactionnel, par les Comités Membres suivants :

Allemagne	Irlande	Roumanie
Argentine	Israël	Royaume-Uni
Australie	Italie	Suède
Autriche	Japon	Tchécoslovaquie
Belgique	Norvège	Turquie
Corée, Rép. de	Nouvelle-Zélande	U.R.S.S.
Danemark	Pays-Bas	U.S.A.
France	Pologne	Yougoslavie
Hongrie	Portugal	
Inde	R.A.U.	

Aucun Comité Membre ne se déclara opposé à l'approbation du Projet.

Le Projet de Recommandation ISO fut alors soumis par correspondance au Conseil de l'ISO qui décida, en mars 1968, de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

ANALYSE CHIMIQUE DES CIMENTS

DOSAGE DU SOUFRE À L'ÉTAT DE SULFURE

1. OBJET

La présente Recommandation ISO décrit la méthode de dosage du soufre présent à l'état de sulfure dans les ciments.

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Les sulfures contenus dans l'échantillon sont attaqués par un acide fort en milieu réducteur. Le sulfure d'hydrogène formé est entraîné par un courant d'air dans une solution ammoniacale de zinc ou de cadmium. Le sulfure de zinc ou de cadmium précipité est dosé par iodométrie.

3. RÉACTIFS

3.1 *Empois d'amidon*

A 100 ml d'eau bouillante ajouter 5 ml d'une suspension à 20 g d'amidon dans 100 ml d'eau froide. Refroidir. Ajouter 10 ml d'une solution de soude à 10 g par 100 ml et 3 g d'iodure de potassium.

3.2 *Solution étalon de permanganate de potassium (0,03 N)*

Préparer avec les précautions d'usage une solution contenant 0,94 g de permanganate de potassium par litre. L'étalonner par rapport à l'oxalate de sodium de pureté garantie (environ 0,150 g pesés exactement). Soit *A* cette masse qui nécessite un volume *B* de la solution de permanganate de potassium.

3.3 *Solution de thiosulfate de sodium (0,03 N)*

Préparer une solution renfermant 7,4 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ par litre.

Procéder à son étalonnage de la manière suivante :

Dissoudre 1 g d'iodure de potassium dans 300 ml d'eau froide disposés dans une fiole conique de 500 ml et ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique. Introduire au moyen d'une burette 25 ml de la solution étalon de permanganate de potassium (3.2).

Agiter doucement, boucher la fiole et laisser reposer 5 min. Titrer l'iode libéré au moyen de la solution de thiosulfate de sodium. Vers la fin de réaction (teinte jaune pâle de la solution) ajouter 2 ml d'empois d'amidon (3.1) et titrer jusqu'à disparition de la teinte bleue; soit *D* le volume total de solution de thiosulfate utilisé. Revenir à teinte bleue très légère avec le permanganate. Soit *C* le volume total de permanganate de potassium finalement utilisé.

L'équivalent en soufre en grammes par millilitre de solution de thiosulfate est :

$$e = \frac{A \times C \times 0,2392}{B \times D} \quad (1)$$

3.4 Solution étalon d'iodate de potassium (0,03 N)

Préparer une solution renfermant 1,12 g d'iodate de potassium et 12 g d'iodure de potassium par litre. Procéder à son étalonnage en répétant la suite des opérations d'étalonnage du thio-sulfate (3.3) en remplaçant le permanganate de potassium par la solution d'iodate de potassium (volume F nécessitant un volume G de thiosulfate).

L'équivalent en soufre en grammes par millilitre de solution d'iodate de potassium est :

$$E = \frac{A \times C \times G \times 0,2392}{B \times D \times F} = \frac{e \times G}{F} \quad (2)$$

3.5 Solution de chlorure stanneux

Ajouter 7 ml d'acide chlorhydrique concentré à 10 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Chauffer pour faciliter la dissolution. Refroidir et ajouter 95 ml d'eau froide. Cette solution ne se conserve pas.

3.6 Solution de sulfate de zinc ammoniacal

Dissoudre 50 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans 150 ml d'eau et 350 ml d'ammoniaque. Laisser reposer au moins 24 heures et filtrer.

3.7 Solution de chlorure de cadmium ammoniacal

Dissoudre 15 g de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 150 ml d'eau et 350 ml d'ammoniaque. Laisser reposer 24 heures au moins et filtrer.

NOTES

1. Les solutions de permanganate et d'iodate de potassium doivent être souvent vérifiées. La solution de thiosulfate étant plus stable, on peut souvent comparer uniquement l'iodate de potassium au thiosulfate.
2. Le facteur 0,2392 des formules 1 et 2 provient du rapport des équivalences en soufre et oxalate de sodium de la solution de permanganate de potassium.

4. APPAREILLAGE

Garnir l'ouverture d'un ballon de 500 ml d'un bouchon percé de deux trous permettant le passage du tube d'une ampoule à décanter et d'une petite ampoule de connexion. Ajuster l'ampoule à décanter de manière que son extrémité inférieure soit près du fond du ballon et relier son ouverture supérieure à une source d'air comprimé. L'ampoule de connexion est reliée à un tube en forme de L et à un tube de verre droit de 20 cm. Ce dernier tube plonge dans un bécher de 400 ml. Un flacon laveur manométrique (flacon de Woolf à trois tubulures dont la tubulure centrale est garnie d'un long tube de verre plongeant dans l'eau de lavage) permet un réglage plus facile du débit de l'air comprimé. Si cet air est susceptible de renfermer du sulfure d'hydrogène ou du dioxyde de soufre, une solution d'acétate de plomb sera utilisée comme eau de lavage. Le bouchon et les tubes de jonction seront en matière souple ne renfermant pas de soufre (chlorure de polyvinyle ou silicone).

NOTE. — Les assemblages coniques rodés interchangeables en verre conformes à la Recommandation ISO/R 383, *Assemblages coniques rodés interchangeables en verre*, peuvent aussi être utilisés pour réaliser ce montage.

5. MODE OPÉRATOIRE

Introduire 15 ml de la solution de sulfate de zinc ammoniacal (3.6) ou 15 ml de la solution de chlorure de cadmium ammoniacal (3.7) et 285 ml d'eau dans le bécher. Disposer 5 g de l'échantillon dans le ballon et les disperser dans 10 ml d'eau. Monter l'appareil. Le tube de verre de sortie doit rester constamment plongé dans la solution de zinc ou de cadmium. Ajouter par l'ampoule à décanter d'abord 25 ml de la solution de chlorure stanneux (3.5), puis 100 ml d'acide chlorhydrique (1 + 3) en agitant soigneusement après chaque addition.

Le robinet de l'ampoule à décanter doit être soigneusement fermé entre les additions de réactifs. Brancher l'air comprimé, ouvrir le robinet de l'ampoule à décanter et régler un léger débit d'air. Chauffer et maintenir une douce ébullition pendant 5 à 6 min. Arrêter le chauffage et attendre 5 à 6 min avant de couper le courant d'air. Détacher le tube à dégagement qui servira d'agitateur. Refroidir aux environs de 20 °C, ajouter au moyen d'une burette 45 ml de la solution étalon d'iodate de potassium (3.4). Homogénéiser et ajouter 25 ml environ d'acide chlorhydrique concentré. Titrer l'excès d'iode avec la solution de thiosulfate de sodium (3.3). Vers la fin de la réaction (faible coloration jaune de la solution) ajouter 2 ml d'empois d'amidon (3.1) et titrer jusqu'à disparition de la coloration bleue, soit un volume V . Revenir à teinte bleue très légère avec la solution d'iodate (3.4) et lire le volume V_0 de la solution étalon d'iodate de potassium finalement utilisé.

Effectuer un essai à blanc suivant le même mode opératoire et avec les mêmes quantités de réactifs de manière à pouvoir effectuer une correction éventuelle du résultat de l'analyse directe.

NOTES

1. Après avoir détaché le tube à dégagement, il convient de faire passer de nouveau un léger courant d'air en présentant un papier à l'acétate de plomb pour vérifier que tout le sulfure d'hydrogène a été dégagé.
2. Si la teneur en soufre est supérieure à 0,25 %, utiliser un échantillon de moins de 5 g.
3. Le refroidissement de la solution d'attaque est très important; le repérage du point final du titrage est difficile à chaud.
4. Les sulfites, thiosulfates et autres composés intermédiaires entre les sulfures et les sulfates perturbent le dosage s'ils sont présents.

6. EXPRESSION DES RÉSULTATS

La teneur en soufre exprimée en pour cent est calculée par la formule suivante :

$$S \% = (V_0 \times E - V \times e) \times 20$$

où

- E est l'équivalent en soufre de la solution d'iodate de potassium, exprimé en grammes par millilitre,
- V_0 est le volume de solution d'iodate de potassium, utilisé pour le dosage, exprimé en millilitre,
- V est le volume de solution de thiosulfate utilisé pour titrer l'excès d'iode, exprimé en millilitre,
- e est l'équivalent en soufre de la solution de thiosulfate, exprimé en grammes par millilitre,
- 20 est 100 divisé par la masse de l'échantillon (5 g).