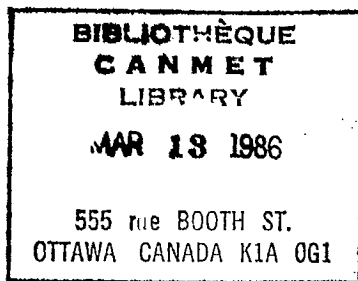


11-1-86-00

METHODES D'ANALYSES
A L'USAGE
DE L'USINE DE
CONCENTRATION DE L'URANIUM
par J.C. Ingles
Partie III METHODES
 SUPPLEMENTAIRES

SER
622(21)
C212r
866 F
Pt.III

SER
622(21)
C212r
866 F
Pt. III



NOTE:

Ce document est une traduction intégrale de la version originale anglaise.

Les revisions qui s'imposaient n'ont pu être complétées à temps.

Par conséquent, des erreurs de traduction on pu être glissées. Nous nous en excusons.

METHODES D'ANALYSES
A L'USAGE
DE L'USINE DE CONCENTRATION DE L'URANIUM

par J.C. Ingles

Laboratoire des Sciences minérales

Ministère de l'Energie, des
Mines et des Ressources
Centre canadien de la technologie
des minéraux et de l'énergie

Monographie 866 de la Direction des mines

Prix: \$10.00

BIBLIOTHÈQUE CANMET LIBRARY

PARTIE III

Méthodes supplémentaires

TABLE DES MATIÈRES

PARTIE III-IV - MÉTHODES SUPPLÉMENTAIRES

ACIDE	Numéro de la méthode
<i>Voir acide libre</i>	
Acide (substances insolubles)	
Dosage des substances "insolubles dans les acides" ou de la silice impure dans les minerais et les produits du traitement des minerais	A.I.-1
Acide libre	
Détermination de la teneur en acide libre ou de la basicité des solutions obtenues dans le traitement	F.A.-1
Aluminium	
Dosage fluorimétrique de l'aluminium par l'hydroxy-8 quinoléine	Al-1
Amines	
Dosage volumétrique des amines dans une solution amine-kérosène	NH ₂ -1
Dosage des amines aliphatiques dans les solutions obtenues après les extractions par solvant	NH ₂ -2
Dosage colorimétrique de certaines amines secondaires et tertiaires dans les raffinats de l'extraction par solvant	NH ₂ -3
Ammoniac	
Dosage colorimétrique de l'ammoniac	NH ₃ -1
Arsenic	
Dosage de l'arsenic: Distillation-bromatométrie	As-1
Dosage colorimétrique de l'arsenic et du phosphore	As-P ₂ O ₅ -2
Bicarbonate	
<i>Voir Carbonate.</i>	
Bioxyde de carbone (CO ₂)	
Dosage gravimétrique du bioxyde de carbone dans les minerais et les produits du traitement des minerais par dégagement de CO ₂	C-1
Dosage rapide du carbone total (carbonate compris) des minerais et des produits du traitement des minerais par combustion	C-2

Bismuth

Dosage gravimétrique du bismuth sous forme d'oxychlorure de bismuth Bi-1

Bore

Dosage colorimétrique du bore B-1

Calcium

Dosage du calcium par précipitation sous forme d'oxalate suivie d'un titrage Ca-1

2 - Carbonate

Dosage du bicarbonate, du carbonate et de l'hydroxyde dans les solutions de carbonate alcalin utilisées pour la lixiviation et le traitement CO₃-1

Chlorate

Voir fer

Chlorure

Dosage turbidimétrique et gravimétrique du chlorure dans les concentrés d'uranium Cl-1

Dosage volumétrique du chlorure Cl-2

Cobalt

Dosage colorimétrique du cobalt dans les minerais et les solutions Co-1

Columbium

Voir Niobium

Cuivre

Dosage gravimétrique du cuivre par électrodeposition Cu-1

Dosage colorimétrique du cuivre par la cuproïne Cu-2

Dosage du cuivre par volumétrie au iodure Cu-3

Fer

Dosage colorimétrique du fer total et du fer ferrique par le ferron Fe-1

Dosage volumétrique du fer total, recherche du pouvoir réducteur (fer ferreux) et du pouvoir oxydant (excès de

chlorate de sodium) dans les liqueurs de lixiviation de l'uranium - Méthodes de contrôle rapide à l'usine de traitement Fe-2

Dosage volumétrique du fer dans les minerais et les produits du traitement des minerais Fe-3

Dosage du fer dans les matériaux uranifères: extraction par l'acétate d'éthyle et dosage final par colorimétrie à la bathophénanthroline Fe-4

Fluorure

Dosage volumétrique du fluorure dans les minerais après distillation sous forme d'acide fluosilicique F-1

Halogène

Voir chlorure

Humidité

Dosage de l'humidité dans les produits et les pulpes de minerais à l'aide d'un four et d'un humidimètre, perte de poids (%) durant la détermination du poids M-1

Kérosène

Dosage absorptiométrique infrarouge du kérosène et d'autres solvants aliphatiques dans les raffinats Ke-1

Magnésium

Dosage gravimétrique du magnésium sous forme de pyrophosphate Mg-1

Manganèse

Dosage colorimétrique du manganèse sous forme de permanganate par oxydation par le periodate Mn-1

Mercure

Dosage du mercure: distillation et titrage Hg-1

Molybdène

Dosage colorimétrique du molybdène dans les minerais et les produits du traitement des minerais Mo-1

Neutralisation

Détermination du pouvoir neutralisant des substances d'alimentation et des agents de neutralisation N.P.-1

Nickel

Dosage gravimétrique du nickel Ni-1

Dosage colorimétrique du nickel par la diméthylglyoxime Ni-2

Niobium

Dosage colorimétrique rapide du niobium dans les minerais après une extraction par le thiocyanate et par l'éther Nb-1

Nitrate

Dosage colorimétrique du nitrate dans les solutions et les produits du traitement des minerais NO_3 -1

Dosage volumétrique du nitrate dans les éluats épuisés et les solutions d'épuisement NO_3 -2

Phosphate

Voir également arsenic

Dosage du phosphore par alcalimétrie au molybdate P-1

Plomb

Dosage iodométrique du plomb sous forme de chromate Pb-1

Polythionates

Voir également soufre

Dosage iodométrique des polythionates dans les liqueurs de lixiviation par l'hydroxyde de sodium S_nO_6 -1

Pouvoir oxydant

Voir fer

Quantité totale de solides

Voir solides SOL-1

Radium

Dosage du radium dans les eaux naturelles Ra-1

4 - Pouvoir réducteur

Voir fer

Résines

Méthode d'évaluation des résines échangeuses d'anions épuisés A.X.-1

Silice

Dosage gravimétrique de la silice dans les minerais et les produits du traitement des minerais Si-1

Dosage colorimétrique de la silice Si-2

Sodium

Photométrie de flamme du sodium soluble et du sodium total dans les minerais, les produits du traitement des minerais et les solutions Na-1

Solides

Détermination de la teneur totale en solides, en solides calcinés et en solides non dissous (boues en suspension) dans les solutions du traitement des minerais SOL-1

Soufre

Voir également polythionates

Dosage gravimétrique du soufre sous forme de sulfate de baryum S-1

Dosage du soufre dans les minerais, par combustion S-2

Tantale

Voir Niobium

Préparation d'un concentré de niobium-tantale et détermination spectrographique du rapport niobium-tantale Ta-1

Terres rares

Dosage gravimétrique d'oxydes de terres rares combinées et d'oxydes de terres rares combinées mélangés à l'oxyde de thorium dans les minerais, les solutions et les produits du traitement des minerais R.E.-1

Tetrathionate

Voir polythionate

Titane

Dosage colorimétrique du titane par l'acide ascorbique Ti-1

Vanadium

Colorimétrie au peroxyde du vanadium dans les concentrés d'uranium V-1

Dosage colorimétrique du vanadium sous forme d'acide phosphotungstovanadique après extraction par le cupferron et séparation par l'hydroxyde de sodium

V-2

Zirconium

Dosage gravimétrique du zirconium (et de l'hafnium) dans les minerais, les produits du traitement des minerais et les solutions par l'acide mandélique

Zr-1

DOSAGE DES SUBSTANCES "INSOLUBLES DANS LES ACIDES" OU
DE LA SILICE IMPURE DANS LES MINERAIS ET
LES PRODUITS DU TRAITEMENT DES MINERAIS

MÉTHODE A.I.-1

PORTÉE

Les méthodes présentées plus loin s'appliquent à tous les minerais et produits du traitement des minerais.

DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique aux produits renfermant entre 0.1 et 100 % de substances insolubles dans les acides.

PRINCIPE

Les insolubles dans les acides comprennent le résidu qui demeure après l'attaque du minerai ou des produits du traitement par les acides. On les considère souvent comme de la silice impure et d'ordinaire ils renferment principalement de la silice et des silicates non décomposés. Ils peuvent également comprendre des phosphates de zirconium, de titane, de thorium, de fer et d'étain etc., des sulfates de baryum ou de plomb, des chlorures d'argent et de plomb, et des acides comme l'acide tungstique, stannique, vanadique, niobique, antimonique etc., si les éléments précédents se retrouvent dans le minerai. Si le minerai renferme du fluor,

les résultats seront plus faibles puisqu'une certaine partie de la silice se volatiliserait sous forme de tétrafluorure de silicium. On détermine la quantité de substances insolubles dans les acides en laissant macérer le minerai ou les produits du traitement dans des acides appropriés et en évaporant la solution à siccité. Le résidu calciné est dissous dans un acide faible, la solution filtrée et le solide calciné et pesé. En l'absence de fluor et de fluorures, la quantité réelle de silice peut être déterminée en traitant par les acides fluorhydrique et sulfurique les insolubles dont la masse aura été déterminée.

RÉACTIFS

Acide nitrique concentré:

Acide chlorhydrique concentré 1:1:

Chlorure d'ammonium:

MODE OPÉRATOIRE

Pour minerais et solides

1. *Pour minerais de plomb et de sulfure*

Placer une certaine masse d'échantillon dans un béccher de 250 ml. Versez 10 ml d'eau et 10 ml d'acide nitrique concentré. Chauffer à feu doux pour que cesse la réaction vive et évaporer à siccité. Rincer les parois du béccher avec de l'eau distillée, ajouter 5 ml d'acide nitrique

concentré; porter à l'ébullition, évaporer à siccité et calciner pendant 1-2 heures à 110 °C. Refroidir, verser 30 ml d'acide chlorhydrique à 1:1, ajouter quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène et porter à l'ébullition. Refroidir légèrement, ajouter 1-2 g de chlorure d'ammonium et 10-15 ml d'eau distillée. Chauffer et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42, en employant de la pâte à filtrer si nécessaire. Laver plusieurs fois le résidu avec une solution chaude d'acide chlorhydrique 1:1, puis avec une solution chaude de chlorure d'ammonium à 5 % et finalement avec de l'eau chaude. Si la teneur du minerai en argent ou en tungstène est élevée, laver de nouveau le résidu avec une solution chaude d'hydroxyde d'ammonium dilué puis avec de l'eau chaude. Placer le papier et le résidu dans un creuset taré, ajouter 4 ou 5 gouttes d'acide sulfurique 1:1, sécher, carboniser avec soin et brûler complètement le charbon. Calciner à environ 900 °- 1 000 °C, refroidir dans un dessiccateur et peser.

2. *Minerais oxydés, grillés etc.*

Placer une certaine masse d'échantillon dans un bécher de 250 ml. Ajouter 10-15 ml d'acide chlorhydrique 1:1 et 5 ml d'acide bromhydrique, faire bouillir et évaporer presque à siccité. Ajouter avec soin 1-2 ml d'acide nitrique et 5 ml d'acide chlorhydrique. Évaporer à siccité et calciner à environ 110 °C pendant 1-2 heures. Refroidir, verser 30 ml

d'acide chlorhydrique 1:1 et quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène. Porter à l'ébullition puis procéder comme dans le cas des minerais sulfurés.

En l'absence de fluor, on peut déterminer la quantité de silice dans le résidu obtenu plus haut en le traitant de nouveau par un mélange d'acides fluorhydrique et sulfurique jusqu'à masse constante. S'il faut trouver la teneur en silice du résidu, toutes les calcinations et les pesées doivent être effectuées dans un creuset en platine.

CALCULS

$$\% \text{ d'insolubles dans les acides} = \frac{\text{masse de résidu (g)} \times 100}{\text{Masse d'échantillon}}$$

Référence

1. Low, A.H., Weinig, A.J., and Schoder, W.P.: Technical Methods of Ore Analysis, 11th ed., New York, John Wiley and Sons, 1939.

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN ACIDE LIBRE OU DE LA BASICITÉ
DES SOLUTIONS OBTENUES DANS LE TRAITEMENT
MÉTHODE F.A.-1

PORTEE

La présente méthode s'applique à la détermination de la teneur en acide libre ou de la "basicité" des solutions acides (pH 4 au maximum) renfermant des ions hydrolysables comme l'uranium, le thorium, le fer et l'aluminium (1). Les complexes acides comme ceux que donnent les arsénates et les phosphates sont également brisés et titrés même si l'acide qu'ils renferment n'est peut-être pas réellement utilisable dans la lixiviation (2). On peut appliquer une correction pour en tenir compte (2), (3), mais cette technique dépasse le cadre de la présente méthode.

DOMAINE D'APPLICATION

La limite inférieure dépend de la précision de la détermination du point de virage. Avec les solutions ne renfermant que de faibles quantités de sels hydrolysables et d'autres sels, la limite est d'environ ± 0.004 N de H^+ . En présence de grandes quantités de ces sels, il peut être difficile de doser des quantités inférieures à ± 1 g de H_2SO_4/l (ou ± 0.02 N de H^+). Ces valeurs représentent également l'erreur possible.

PRINCIPE

Il n'est pas possible de titrer directement l'acide libre dans les liqueurs utilisées pour la lixiviation du minerai en raison de leur forte concentration de sels hydrolysables. Le document de référence 1 présente quelques cas où ces titrages ont été essayés. En ajoutant un réactif complexant neutre comme l'oxalate de potassium, il se forme des complexes stables d'uranium, de thorium, de fer et d'aluminium qui ne s'hydrolysent qu'avec des concentrations en ions hydrogène inférieures à celle où tout l'acide libre a réagi. Comme conséquence, on obtient un point d'inflexion qui correspond au point où les ions hydrogène libres ont tous réagi lorsqu'on titre la solution de complexe avec une solution étalon d'hydroxyde de potassium. Ce point d'inflexion subit habituellement une distortion et un déplacement de grandeur variable en raison des teneurs élevées et diverses des sels en solutions. Également, en raison du faible degré d'ionisation de l'acide oxalique, le changement de pH au point de virage est rarement supérieur à 1 ou 2 unités. Pour cette raison, il devient difficile de choisir un indicateur approprié à ce milieu. En traçant d'abord une courbe et en déterminant le point de virage par une des méthodes recommandées, on peut titrer un certain nombre de solutions semblables à l'aide d'un pHmètre ou de l'autotitrateur Beckman. Pour des travaux plus précis,

on doit tracer une courbe ou utiliser un instrument comme le titrimètre de précision Dow Recordomatic dans chaque cas. Nous décrivons les deux méthodes ici.

APPAREILLAGE

Titrimètre de
précision Dow:

Attention: Lire attentivement
les manuels d'instruction (4),
(5) avant de mettre l'appareil
en marche.

-2- 1. FIGURE 1. QUANTITÉ THÉORIQUE DE H_2SO_4 (GRAMMES PAR
LITRE

-3- Autotitrateur
Beckman ou
pHmètre Beckman:

Modèle G ou H2:

À n'utiliser qu'avec les
échantillons ordinaires
lorsque le point de virage
peut être connu avec certi-
tude. Lire attentivement les
manuels d'instruction (7,8)
avant usage.

Électrode en verre:

Électrode en calomel
saturé:

Cylindre gradué,
25 ml:

RÉACTIFS

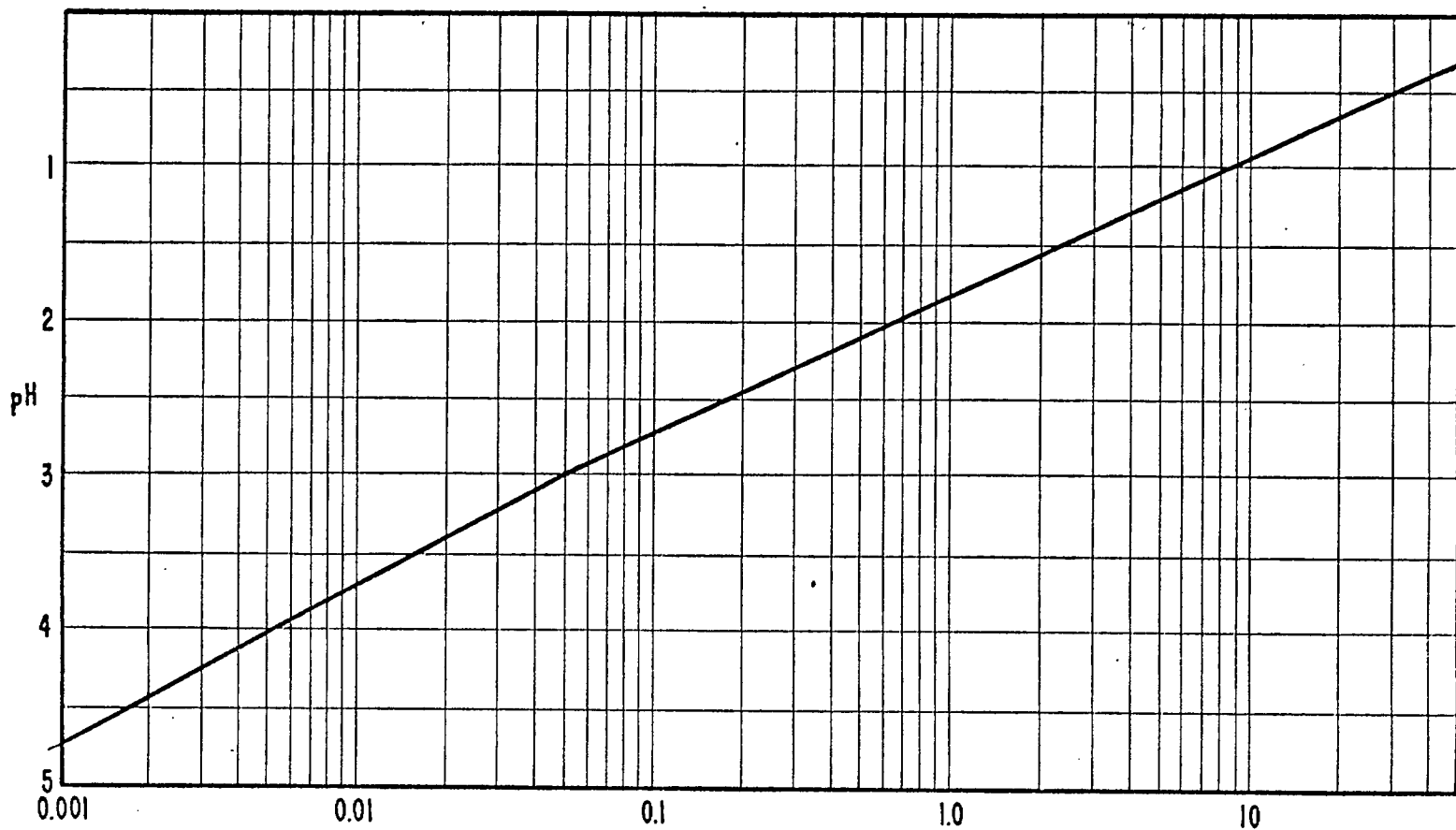
Solution d'oxalate
de potassium:

Dissoudre 280 grammes de $K_2C_2O_4$
dans un litre d'eau distillée.
Amener à pH 8.5 avec du KOH ou
de l'acide oxalique.

Solution d'hydroxyde
de potassium N/10:

Dissoudre 0.6 g d'hydroxyde de
potassium qualité réactif.
Étalonner à l'aide d'une solution
de biphthalate de potassium comme
suit: Placer des portions de

10



①

FIG.1-THEORETICAL H₂SO₄ GRAMS PER LITER

F.A.-1

2

0.5-1.0 g de phtalate acide de potassium dans les erlenmeyers de 200 ml. Noter la masse au milligramme près. À chaque portion, ajouter 100 ml d'eau et agiter jusqu'à la dissolution complète du solide. Ajouter 3 gouttes de solution de phénol-phtaléine (0.1 % dans un mélange d'eau et d'alcool éthylique 1:1 (v/v)) et titrer avec du KOH N/10 jusqu'à l'apparition d'une faible couleur rose.

$$\text{Normalité} = \frac{\text{masse d'échantillon prélevée} \times 1\,000}{204.1 \times \text{volume de titrant}}$$

Remarque: 1 gramme de biphtalate de potassium neutralise environ 49 ml de KOH N/10.

Solution d'acide
sulfurique N/10:

Déterminer la normalité en titrant avec une solution étalon d'hydroxyde de potassium.

Solutions tampons
étalons:

pH 4,7,10

Papiers Kleenex:

petit format

MODE OPÉRATOIRE

A. Utilisation du titrimètre de précision Dow Recordomatic

Vérifier le pH de la solution reçue. Déterminer approximativement la teneur en acide libre à l'aide de la courbe de la Figure 1, (les solutions dont le pH est d'au moins 2 sont basiques). À partir de cette évaluation, pipetter avec précision une partie aliquote dont le titrage nécessitera 10-15 ml de KOH, si le pH est inférieur à 1.5. Transvaser dans un bécher de 250 ml renfermant 25 ml de solution d'oxalate de potassium à 28 %. Si le pH est supérieur ou égal à 1.5, transvaser une partie aliquote de 10 ml dans un bécher de 250 ml renfermant 25 ml d'oxalate de potassium à 28 % et 25 ml d'acide sulfurique N/10.

Dans chaque cas, diluer à environ 100 ml avec de l'eau distillée. Si l'instrument est utilisé pour la première fois, lire soigneusement les manuels d'instruction (4,5). Mettre l'instrument en marche au moins 2 heures avant usage. Placer le flacon réservoir de KOH N/10 sur l'instrument, nettoyer et remplir la burette avec cette solution. À l'aide de l'indicateur de puissance, déterminer si les batteries peuvent encore servir. Calibrer l'instrument comme indiqué dans le manuel d'instruction (page 4). Insérer les électrodes de verre et de calomel de même que l'extrémité de la burette dans le couvercle du bécher. Tourner le "sélecteur à commutation de la pompe d'alimentation" vers le côté utilisé. Sélectionner la gamme de pH désirée à l'aide du "commutateur d'échelle" (habituellement 4-14 pour ce titrage). Régler le zéro et le maximum de l'échelle, puis à l'aide de solutions tampons étalons, régler l'enregistreur pour obtenir le pH voulu sur l'échelle. (S'assurer que l'extrémité de la burette ne plonge pas dans le bécher de tampon, en utilisant par exemple un bécher de 100 ml pour plus de jeu).

-4-

Rincer et sécher les électrodes avec un papier Kleenex. Mettre le bécher de l'échantillon en place. Mettre l'agitateur en marche, régler la vitesse de l'alimentation et tourner le sélecteur du zéro vers le côté voulu, prendre la lecture du volume sur le diagramme et tourner le commutateur de l'alimentation. Ajouter environ 2 ml de plus une fois le point d'inflexion atteint, et arrêter l'alimentation. Si le point d'inflexion est net, évaluer visuellement le point d'équivalence. S'il ne l'est pas, évaluer le point d'inflexion à l'aide de la méthode des arcs concentriques (5).

Brièvement, cette méthode consiste à déterminer le centre de courbure de chacune des deux moitiés de la courbe en utilisant un gabarit pour arc concentrique et en joignant ces centres. Le point de rencontre de cette ligne et de la courbe représente le point d'équivalence.

Après avoir déterminé le volume de titrant, calculer l'acidité ou la basicité en nombre de grammes de H_2SO_4 par litre (voir "Calculs").

B. Utilisation de l'autotitrateur Beckman modèle K

S'il s'agit de la première fois que l'instrument est utilisé, lire attentivement le bulletin 239 A (7) avant de mettre l'appareil en marche.

On peut utiliser un ensemble quelconque d'électrodes en verre ordinaire et d'électrodes de référence au calomel.

Placer un bécher rempli d'eau sur la plate-forme, et placer le commutateur "Off-On" à "On". Accorder une période de mise en température de 5 minutes à l'instrument. Placer le commutateur "pH-MV" à "pH". Enlever le bécher d'eau. Rincer les électrodes avec de l'eau distillée et les essuyer avec du papier Kleenex. Placer sur la plate-forme un bécher renfermant une solution tampon de pH 7. Élever ce bécher pour immerger les extrémités inférieures des électrodes, tout en laissant, libre l'extrémité de la burette (c'est-à-dire en la laissant hors du bécher).

Placer le commutateur "Acid-Set-Base" à "Set". Régler le compensateur de température à la température de la solution tampon. Actionner le commutateur "Selector" à la position correspondant à la burette utilisée. Tourner très lentement le commutateur "pH-MV" pour que le voyant lumineux s'allume ou s'éteigne (selon le sens de rotation). Placer le zéro de l'indice réglable directement au-dessus de la lecture du pH du cadran "pH-MV" à la valeur correspondante exactement au pH du tampon (c'est-à-dire à la température d'étalonnage inscrite sur l'étiquette du flacon de solution tampon). Eloigner le bécher et jeter la solution tampon. Rincer les électrodes avec de l'eau distillée et remplacer le bécher d'eau distillée.

Tracé d'une courbe de titrage

Si on ne dispose pas du titrateur de précision Dow Recordomatic pour déterminer le point d'équivalence exact du titrage, tracer une courbe en utilisant le mode opératoire décrit à la page 8 du bulletin (7).

Titration

Mettre le bécher renfermant la solution sur la plate-forme et le soulever pour le mettre en place. Régler le compensateur de température à la température de l'échantillon (°C). Placer le cadran "pH-MV" à "pH". Tourner le cadran "pH-MV" de sorte que la valeur du pH au point d'équivalence, déterminée à partir de la courbe de titrage d'échantillons semblables, soit opposée à la ligne de l'indice ajusté. Tourner le commutateur à la position correspondant à la burette utilisée. Régler le dispositif d'anticipation, l'électrode indicatrice et l'extrémité de la burette tel que décrit à la page 9 du manuel (7). Tourner le commutateur "Acid-Set-Base" à "Acid", régler le zéro de la burette (renfermant du KOH 0.1N) et tourner le commutateur "Delivery Unit" à "Titrant".

Préparer un deuxième échantillon pendant le titrage du premier et effectuer les calculs nécessaires avec les résultats recueillis antérieurement.

Une fois le titrage terminé, prendre la lecture sur la burette, placer de nouveau à zéro, enlever le bécher et le remplacer par un autre renfermant un nouvel échantillon à titrer.

-5-

CALCULS

1. Avec 20 ml d'acide sulfurique 0.1N

$$\text{Acide libre (g de H}_2\text{SO}_4\text{/litre)} = (V-20) \times N \times \frac{49.04}{1\ 000} \times$$

$$\frac{1\ 000}{\text{volume d'échantillon prélevé}}$$

où V = volume de titrant utilisé

N = normalité de la solution de KOH.

Si la quantité d'hydroxyde de potassium utilisée est inférieure à la quantité d'acide sulfurique 0.1N ajouté, la solution doit plutôt être considérée comme basique et le résultat à enregistrer sera "- X grammes de H₂SO₄ par litre".

2. Si on n'ajoute pas d'acide sulfurique étalon:

$$\text{Acide libre (g de H}_2\text{SO}_4\text{/litre)} = V \times N \times \frac{49.04}{1\ 000} \times \frac{1\ 000}{\text{masse d'échantillon prélevé}}$$

Références

1. Ingles, J.C.: *Mines Br. Ottawa*, Radioactivity Division, Topical Report No. 42, March 18, 1950.
2. Herbst, H.C.: *Mines Br. Ottawa*, Radioactivity Division, Topical Report No. 59/50, Sept. 11, 1950.
3. King, E.L.: *J. Chem. Ed.*, 31, 183-7, 1954.
4. Instruction Manual, Recordomatic Titrator: Index TS-68890-1, Sept. 1, 1950, Precision Scientific Co. - Pages 3-6 cover operation.
5. Brown Instrument Instruction Manual - Pages 3-7 cover installing chart and filling pen.
6. Tubbs, C.F.: *Anal. Chem.* 26, 1670-71, 1954.
7. Beckman Bulletin 239-A (Model 26968 and up, November 1950).

8. Beckman Bulletin - 190-C and 230-B.

DOSAGE FLUORIMÉTRIQUE DE L'ALUMINIUM PAR
L'HYDROXY-8 QUINOLÉINE

MÉTHODE A1-1

PORTÉE

La présente méthode s'applique au dosage rapide et précis de l'aluminium dans les minerais, les solutions et les produits du traitement des minerais.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est extrêmement sensible et permet de doser aussi peu que 0.0005 % ou g d'aluminium par litre. La gamme de concentrations réelle s'étend entre 0.5 et 50 γ d'aluminium dans le volume final de 2 ml prélevé pour extraction (c.-à-d. 0.5 à 50 γ dans l'extrait de 25 ml de chloroforme) (1).

PRINCIPE

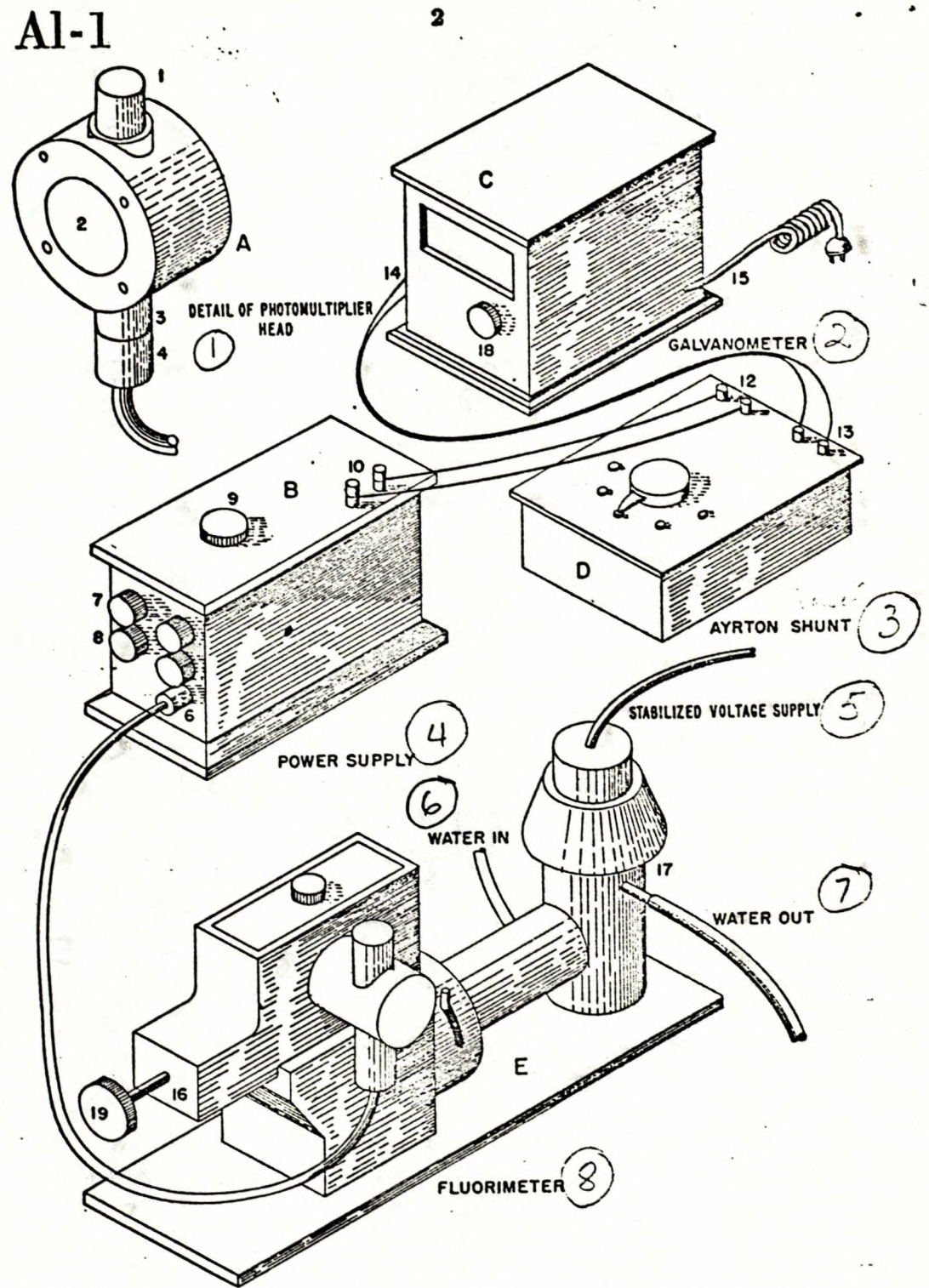
L'aluminium forme avec la hydroxy-8 quinoléine un complexe qui est extrait par le chloroforme à pH 4.6 (2,3). Sous un éclairage ultraviolet (365 m μ), la solution résultante émet une fluorescence brillante avec une coloration jaune verdâtre entre 470 et 550 m μ (4). Il existe une relation linéaire entre cette fluorescence et la concentration d'aluminium entre 0.5 et 50 γ par 25 ml de chloroforme (1).

Les fluorures et les phosphates créent des interférences en formant des complexes avec l'aluminium, entravant ainsi son extraction. On peut éviter l'interférence due au phosphate en utilisant un excès d'hydroxy-8 quinoléine. Il faut par contre extraire les fluorures en faisant fumer au préalable en présence d'acides perchlorique et sulfurique (5).

Dans les conditions utilisées, l'hydroxy-8 quinoléine extrait l'uranium, le fer, le manganèse, le vanadium, le titane, le zirconium, le chrome, l'antimoine, le cobalt, le cuivre et le nickel. Parmi ces éléments, le fer, le manganèse (1), le vanadium et le titane (6) inhibent la fluorescence tandis que le chrome (1), le zirconium (7) et l'uranium augmentent son intensité. Dans les conditions utilisées, l'uranium ne provoque qu'une faible augmentation (0.5 mg \div 0.4 μ g de Al). Durant l'évaporation préalable (8), le chrome est extrait sous forme de chlorure de chromyle. Les grandes quantités sont extraites dans le précipité d'hydroxyde de sodium après réduction par le sulfate ferreux. L'uranium, le fer, le manganèse, le zirconium et le titane (après addition de fer si nécessaire) (9) sont extraits durant la précipitation par l'hydroxyde de sodium. Toutefois, avec les échantillons à forte teneur en magnésium ou en nickel, l'aluminium est entraîné et perdu dans le précipité. Le magnésium ne crée

- 1) Vue détaillée d'une tête de photomultiplicateur
- 2) Galvanomètre
- 3) Shunt universel
- 4) Bloc d'alimentation
- 5) Alimentation en tension stabilisée
- 6) Arrivée d'eau
- 7) Sortie d'eau
- 8) Fluorimètre
- 9) Figure 1. Montage fluorimètre-photomultiplicateur

Al-1



9 Fig. 1 FLUORIMETER-PHOTOMULTIPLIER ASSEMBLY.

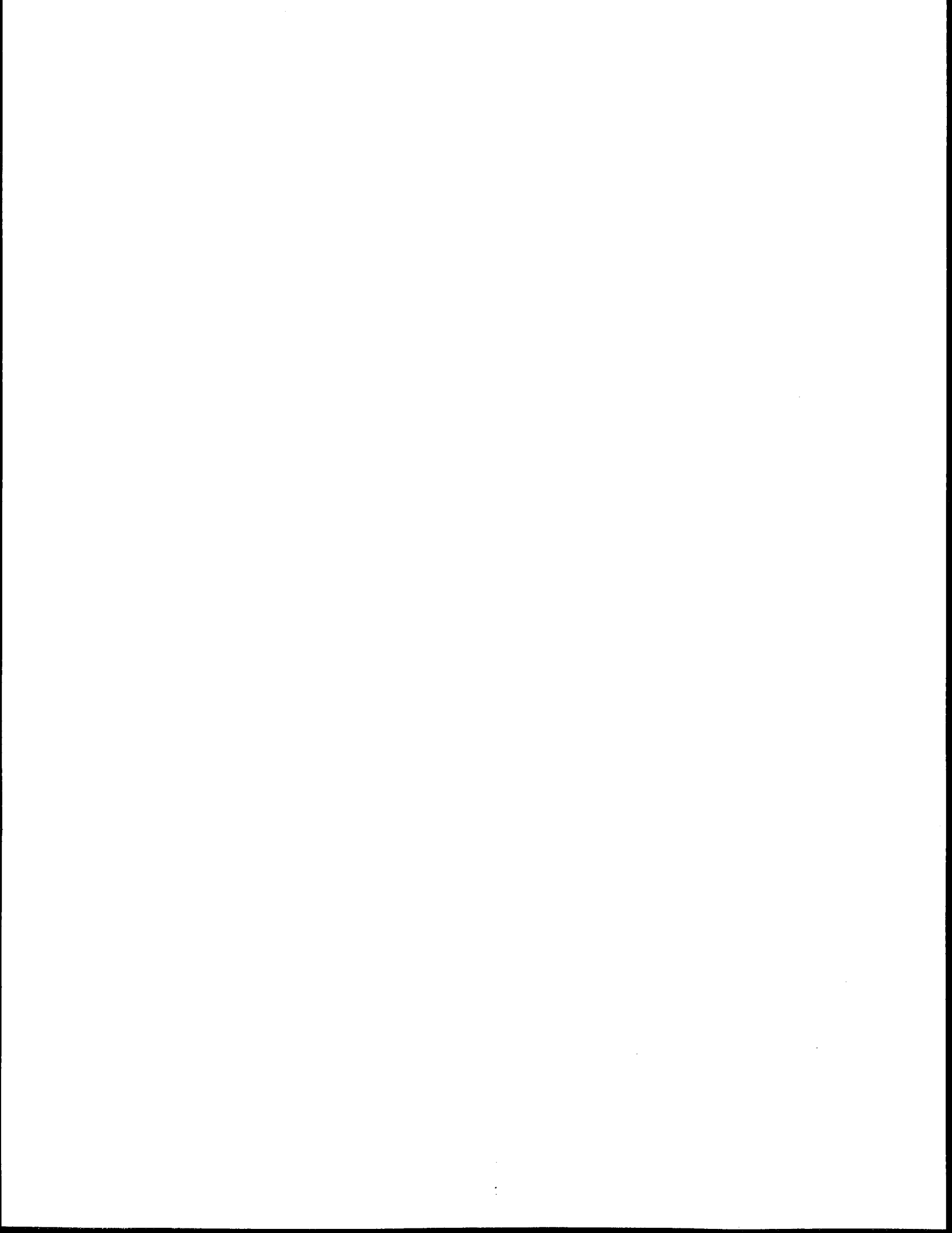
- 3 -

pas d'interférence si sa concentration ne dépasse pas celle de l'aluminium, mais 10 mg de magnésium entraîneront la moitié d'une fraction de 1 mg d'aluminium. En présence de grandes quantités de magnésium, il peut être nécessaire (14) d'effectuer une extraction préalable de l'aluminium par l'hydroxyde d'ammonium en présence de chlorure d'ammonium en utilisant le fer ferrique comme support. Le cupferron permet également d'extraire le titane et le vanadium de la solution acide diluée (10), mais jusqu'à présent, cette extraction n'a pas été nécessaire, aussi, n'est-elle pas décrite dans la présente méthode.

Les propriétés du gallium dont l'oxinate émet également une fluorescence rappellent celles de l'aluminium; il sera inclus dans cette analyse. On peut extraire l'oxinate au préalable à pH 2.6 (11) ou encore l'emploi d'un filtre approprié pour l'émission fluorescente permet de réduire l'interférence qu'il crée (4). Toutefois, on le rencontre si peu souvent que ces précautions sont inutiles.

APPAREILLAGE

pHmètre: Beckman, Modèle H-2 (voir manuel d'instructions)



Ampoules à décanter: Squibb, 60 ml, forme poire

Burettes: 2 de 100 ml

Fioles jaugées: 100 et 500 ml

Pipettes: 2, 5, 10, 25 et 50 ml

Erlenmeyers: 100 ml

Ensemble fluorimètre-
photomultiplicateur
(Figure 1): Une lampe General Electric
modèle H-100 A4 (stabilisée
par un transformateur de puis-
sance constante de 100 watts,
n° 301883 du catalogue Sola)
placée dans un logement
refroidi à l'eau (17) éclaire
les solutions contenues dans
des cuves placées dans un
dispositif pour fluorescence
Beckman (Beckman n° de catalogue
2980) à travers un filtre qui
isole la raie de 3650 Å du
mercure. La lumière fluores-
cente qui traverse un filtre
jaune pour éliminer la lumière
ultraviolette diffuse, pénètre
dans un photomètre multiplicateur

électronique Farrand (n° de catalogue 83643/1) qui comprend une unité de détection (n° de catalogue 83104) (A), comportant un tube photomultiplicateur 1 P 21 (n° de catalogue 76231), un bloc d'alimentation à batteries et une unité de commande (n° de catalogue 86109) (B), un câble de connection (n° de catalogue 86108), un shunt universel Leeds and Northrup, de 10 000 ohms avec des coefficients de 1, 0.1, 0.01, 0.001, 0.0001, 0 et infini (L. and N. n° de catalogue 2166) (D), et un galvanomètre à spot lumineux (n° du catalogue Farrand 85653) (C). Les recueils du fabricant (12,13) donnent de plus amples informations sur le photomultiplicateur.

Batteries:

Remplacer régulièrement les batteries utilisées pour l'alimentation. Les types et le nombre de batteries requises sont:

Burgess U20 ou Eveready 413E
 (30 volts):27 Burgess U20 ou
 Eveready 430E (30 volts):3
 Burgess 2FBP ou Eveready
 (lampe de poche) ($1\frac{1}{2}$ volt):1.

Cuves pour fluorimètre,

Corex, 1cm:

Avec bases transparentes,
 ensemble assorti de quatre,
 par exemple Fisher 14-383-135.

Remarque: Si ce dosage n'est effectué que rarement,
 il sera économiquement plus avantageux d'employer un
 instrument branché sur le courant de ligne, comme le Klett
 Modèle 2070, même s'il est moins précis que l'appareil
 décrit précédemment.

RÉACTIFS

Solution d'hydroxy-8-

quinoléine:

Dissoudre 15 g d'hydroxy-8-
 quinoléine dans 1 litre d'acide
 acétique 2M.

Solution étalon

d'aluminium:

Dissoudre 0.0478 g d'alun au
 potassium $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ dans 1 litre
 d'eau distillée exempte d'alu-
 minium, 1 ml = 5 γ de Al.

Tampon:

Mélanger des volumes égaux
d'acide acétique 2M (12 g de
 CH_3COOH par 100 ml de solution)
et d'acétate d'ammonium 2M
(15.4 g de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ par 100
ml de solution).

Eau distillée:	Si le résultat obtenu avec le blanc est élevé, l'eau doit être bidistillée ou déminéralisée dans un matériel exempt d'aluminium.
Sulfate ferreux à 15 %:	15 g de $\text{Fe SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml d'eau.
Chloroforme:	Qualité réactif, bidistillé si nécessaire.
Sulphate de calcium:	CaSO_4 , qualité réactif.
Hydroxyde de sodium:	Hydroxyde de sodium à 30 %, chimiquement pur.
Acide sulfurique:	à 10 % (v/v), pour réglage du pH.
Hydroxyde d'ammonium:	10 % (v/v), pour réglage du pH.
Acide sulfurique:	1:1, (v/v).
Acide chlorhydrique concentré:	Qualité réactif.
Acide nitrique concentré:	Qualité réactif.

MODE OPÉRATOIRE

A. Traitement préalable

1. *Échantillons solides*

Remarque: Faire un essai à blanc. Une autre façon de déterminer le facteur de correction du blanc est d'analyser des étalons de 5 γ et de 10 γ . La valeur correspondant au blanc est alors donnée par $2 \left(\text{lecture obtenue avec l'étalon de } 5\gamma \right) - \left(\text{lecture obtenue avec l'étalon de } 10\gamma \right)$.

Peser avec précision un échantillon de 0.1 à 2.0 g, selon la concentration d'aluminium (Tableau 1) et placer dans un bécher de 150 ml. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique et 5 ml d'acide nitrique. Couvrir et laisser macérer sur une plaque chauffante pour dissoudre. Enlever le couvercle, ajouter 5 ml d'acide perchlorique et faire fumer à siccité en évitant de calciner. Verser 5 ml d'acide sulfurique 1:1, triturer avec une tige de verre et faire

fumer de nouveau. Ajouter 20-30 ml d'eau distillée et tiédir pour dissoudre.*

2. *Échantillons de solutions*

Prélever une partie aliquote déterminée selon la teneur approximative en aluminium (Tableau 1). Evaporer à siccité et faire fumer deux fois avec des portions de 5 ml d'acide sulfurique 1:1 comme indiqué précédemment. Ajouter 20-30 ml d'eau distillée et tiédir pour dissoudre.*

B. Séparations et développement de la fluorescence

Faire bouillir la solution obtenue pendant 10 minutes. Ajouter 10 ml d'hydroxyde de sodium à 30 %, bouillir pendant 5 minutes et refroidir. Transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml et diluer au trait de jauge (le pH devrait être maintenant > 12). Laisser le précipité se déposer. Prélever une partie aliquote et filtrer en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée de capacité appropriée (Tableau 1). Diluer au trait de jauge, bien agiter et verser 25 ml de la solution obtenue après la deuxième dilution dans un bécher de 50 ml. Amener le pH à environ 3.5 avec de l'acide sulfurique à 1 % en utilisant un pHmètre et prélever exactement la quantité d'acide à l'aide d'une burette puisqu'il s'agit là d'une troisième dilution.

Après le réglage du pH, pipetter 2 ml dans une ampoule à décanter de 60 ml renfermant déjà 1 ml d'hydroxy-8-quinoléine. Ajouter 3 ml de solution tampon, 15 ml d'eau distillée et 25 ml de chloroforme. L'ordre de ces additions est important et doit être strictement observé. Tous les volumes seront mesurés soigneusement, et le volume total dans l'ampoule à décanter doit être de 46 ml exactement.

Dans une deuxième ampoule à décanter, pipetter 2 ml d'une solution étalon d'aluminium (10% de Al) et les mêmes volumes de réactifs que précédemment.

Agiter les échantillons et l'étalon pendant 10 secondes chacun et laisser les phases se séparer. Faire couler la couche de chloroforme dans un erlenmeyer de 100 ml renfermant environ 1 g de sulfate de calcium (CaSO_4) pour enlever

*En présence de grandes quantités de chrome ou de titane, ajouter en ce point 10 ml de sulfate ferreux à 15 %.

l'eau entraînée avec le chloroforme. Décanter le chloroforme dans une cuve de 1 cm et comparer la fluorescence qu'il émet à celle de l'étalon de 10γ .

Opération du fluorimètre

Introduire de l'eau dans le logement de la lampe (17 sur la Figure 1) du fluorimètre (E). S'assurer que l'obturateur du photomultiplicateur (1) est fermé. Allumer la lampe ultraviolette, vérifier qu'elle marche bien et la garder allumée pendant 15 minutes pour garantir un fonctionnement régulier. Placer le shunt universel (D) à la "position 1". Brancher le galvanomètre (15) et régler le zéro (C) à l'aide du bouton (18) placé en avant de son boîtier.

Réglage du courant d'obscurité

Tourner complètement dans le sens des aiguilles d'une montre les réglages fin et grossier (8) de la sensibilité placés sur le bloc d'alimentation du photomultiplicateur (B). Appuyer sur le bouton du zéro (9) et tourner les réglages fin et grossier du courant d'obscurité (7) placé sur le bloc d'alimentation (B) jusqu'à ce que le spot du galvanomètre reste à la même position, qu'on appuie sur le bouton du zéro (9) ou non.

Pour terminer, tourner les boutons de la sensibilité complètement dans le sens inverse des aiguilles d'une montre et régler de nouveau le zéro du spot à l'aide du bouton (18) placé sur le galvanomètre. Vérifier de temps à autre le réglage si nécessaire, mais autrement éviter de le modifier.

Réglage de l'échelle et lecture

Placer le blanc, l'étalon (formé de 10γ de Al dans les 25 ml d'extrait au chloroforme) et les échantillons dans des cuves individuelles Corex de 1 cm, les insérer dans le porte-cuve, puis les introduire dans le fluorimètre Beckman (E) et remettre le couvercle. A l'aide du bouton (19) placé en avant du fluorimètre (E), introduire le blanc dans le trajet optique. Ouvrir l'obturateur (1) du photomultiplicateur. Avec le shunt universel (D) à 0.1, tourner le bouton de sensibilité (8) placé sur le bloc d'alimentation du photomultiplicateur (B) pour amener la lecture du galvanomètre (C) entre 15 et 30.

REMARQUE: L'échelle du galvanomètre a 10 cm de long et est graduée en millimètres; le résultat réel est déterminé en divisant la lecture du galvanomètre en cm (à 0.05 cm près) par le facteur de multiplication du shunt.

Placer l'étalon dans le trajet optique, régler le shunt universel pour que le spot apparaisse sur l'échelle du galvanomètre (avec le shunt à 0.01, on obtient une lecture entre 600 et 800) et noter de nouveau la lecture. Vérifier de nouveau la valeur obtenue avec le blanc après avoir pris une lecture avec l'échantillon.

Reprendre cette étape avec les deux échantillons. S'il faut analyser plus de deux échantillons, fermer l'obturateur du photomultiplicateur, enlever le porte-cuve et vider les cuves renfermant les deux échantillons. Rincer avec du chloroforme, puis plusieurs fois avec les autres solutions à analyser, et remplir de nouveau les cuves avec ces solutions. Insérer une nouvelle fois le porte-cuve et les cuves dans le fluorimètre.

Remettre le couvercle, ouvrir l'obturateur du photomultiplicateur et répéter les opérations décrites précédemment.

Déterminer comme suit le nombre de microgrammes d'aluminium dans les 2 ml prélevés: soustraire la lecture donnée par le blanc de la valeur obtenue avec l'échantillon, diviser par la lecture correspondant à l'étalon de 10 γ de Al, c'est-à-dire:

$$\frac{\text{Lecture de l'échantillon} - \text{lecture du blanc}}{\text{Lecture de l'étalon (10}\gamma \text{ de Al)} - \text{Lecture du blanc}} \times 10 =$$

γ nombre de microgrammes d'aluminium dans le volume initial de 2 ml.

- 1) Tableau 1
- 2) Quantités à prélever et dilutions recommandées pour les échantillons de solutions
- 3) Gamme de concentrations approximatives (g/l)
- 4) 1^{re} dilution (ml)
- 5) 2^e dilution (ml)
- 6) 3^e dilution (ml)
- 7) dilution finale (ml)
- 8) *t = volume d'acide sulfurique à 1 % pour neutraliser la partie aliquote prélevée après la 2^e dilution.

- 1) Tableau 2
- 2) Masse d'échantillon, parties aliquotes et dilutions recommandées pour les échantillons solides
- 3) Gamme de concentrations approximatives (%)
- 4) Masse d'échantillon (g)
- 5) 1^{re} dilution (ml)
- 6) 2^e dilution (ml)
- 7) 3^e dilution (ml)
- 8) Dilution finale (ml)
- 9) *t = volume d'acide sulfurique à 1 % pour neutraliser la partie aliquote prélevée après la 2^e dilution.

① Table 1.

② Recommended Aliquots and Dilutions for Solution Samples

③ Estimated Range gm/l	④ 1st Dilution ml	⑤ 2nd Dilution ml	⑥ 3rd Dilution ml	⑦ Final Dilution ml
0.05	25/500	—	25/(25 + t)*	2
0.1	25/500	50/100	25/(25 + t)*	2
0.2	10/500	50/100	25/(25 + t)*	2
0.5	5/500	50/100	25/(25 + t)*	2
1.	5/500	25/100	25/(25 + t)*	2
2.	5/500	10/100	25/(25 + t)*	2
5.	5/1000	10/100	25/(25 + t)*	2

⑧ *t = volume of 1% sulphuric acid required to neutralize the aliquot from the second dilution.

① Table 2

② Recommended Sample Weights, Aliquots and Dilutions for Solid Samples

③ Estimated Range %	④ Sample Weight gm	⑤ 1st Dilution ml	⑥ 2nd Dilution ml	⑦ 3rd Dilution ml	⑧ Final Dilution ml
0.05	2.5	500	—	25/(25 + t)*	2
0.1	2.5	500	50/100	25/(25 + t)*	2
0.2	1.0	500	50/100	25/(25 + t)*	2
0.5	0.5	500	50/100	25/(25 + t)*	2
1	0.5	500	25/100	25/(25 + t)*	2
2	0.5	500	10/100	25/(25 + t)*	2
5	0.5	1000	10/100	25/(25 + t)*	2

⑨ *t = volume of 1% sulphuric acid required to neutralize the aliquot from the second dilution.

CALCULATIONS

Solid Samples

% Aluminum =

$$\frac{\gamma \text{ Aluminum in 2-ml aliq.}}{1,000,000} \times \frac{\text{1st dil. vol.}}{\text{sample wt.}} \times \frac{\text{2nd dil. vol.}}{\text{aliq. of 1st dil.}} \times \frac{\text{3rd dil. vol.}}{\text{aliquot of 2nd dilution}} \times 100$$

If the sample gives approximately the same reading as the blank, the amount of aluminum shall be reported as less than the minimum detectable (an actual figure based on the sample weight and volumes used) rather than using the term "not detected". The minimum amount detectable may be considered as 0.5 micrograms aluminum in the 2-ml aliquot taken for extraction and the value to report may be calculated on this basis i.e.

$$\% \text{ Al} = \text{less than } \frac{0.5}{1,000,000} \times \frac{\text{1st dilution volume}}{\text{sample weight}} \times \frac{\text{2nd dilution volume}}{\text{aliquot from 1st dilution}} \times \frac{\text{3rd dilution volume}}{\text{aliquot from 2nd dilution}} \times 100$$

and similarly for solutions.

CALCULS

Échantillons solides

% d'aluminium =

$$\frac{\gamma \text{ d'aluminium dans la partie aliquote de 2 ml}}{1\ 000\ 000} \quad X$$

$$\frac{\text{vol. de la 1}^{\text{re}} \text{ dil.}}{\text{masse d'échantillon}} \quad X \quad \frac{\text{vol. de la 2}^{\text{e}} \text{ dil.}}{\text{partie aliq. prélevée après la 1}^{\text{re}} \text{ dil.}} \quad X$$

$$\frac{\text{Vol. de la 3}^{\text{e}} \text{ dil.}}{\text{partie aliq. prélevée après la 2}^{\text{e}} \text{ dil.}} \quad X \quad 100$$

Si le blanc et l'échantillon donnent approximativement la même lecture, considérer la quantité d'aluminium comme inférieure au minimum décelable (valeur réelle calculée à partir de la masse d'échantillon et des volumes utilisés) plutôt que d'employer l'expression "non décelé". On peut prendre 0.5 microgramme d'aluminium comme minimum décelable dans le volume de 2 ml utilisé pour l'extraction, et la valeur à enregistrer peut être calculée en conséquence, c'-à-d.:

$$\% \text{ de Al } = \text{ inférieur à } 0.5 \quad \frac{\text{vol. de la 1}^{\text{re}} \text{ dil.}}{\text{masse d'échantillon}} \quad X$$

$$\frac{\text{vol. de la 2}^{\text{e}} \text{ dil.}}{\text{partie aliq. prélevée après la 1}^{\text{re}} \text{ dil.}} \quad X \quad \frac{\text{Vol. de la 3}^{\text{e}} \text{ dil.}}{\text{partie aliq. prélevée après la 2}^{\text{e}} \text{ dil.}} \quad X \quad 100$$

On procède de la même façon pour les solutions.

Références

1. Zimmerman, J.B.: *Mines Br., Ottawa*, Tech. Paper N° 4, 1953.
2. Feigl, F., and Heisig, G.B.: *J. Chem. Educ.* 29, 192-4, 1952.
3. Gentry, C.H.R., and Sherrington, G.G.: *Analyst*, 71, 432-8, 1946.
4. Collat, J.W., and Rogers, L.B.: *Anal. Chem.*, 27, 961, 1955.
5. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A., and Hoffman, J.I.: *Applied Inorganic Analysis*, 2nd ed., 741-2, New York, John Wiley and Sons, 1953.
6. Goon, E., Petty, J.E., McMullen, W.H., and Wiberly, S.E.: *Anal. Chem.*, 25, 608-10, 1953.
7. Grimaldi, F.S., and Levine, H.: *U.S.G. Survey*, TEI Report 60, 1953.
8. Hoffman, J.I., and Lundell, G.E.F.: *J. Research NBS*, 22, 465, 1939.
9. Ref. 5, p. 90.
10. Ref. 5, p. 119.
11. Sandell, E.B.: *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 2nd ed., p. 324, New York, Interscience Publishers Inc, 1950.
12. Operating Instructions for the Farrand Electron Multiplier Photometer, Farrand Optical Co., Inc., (not dated).
13. Farrand Electron Multiplier Photometer, Bulletin 804, Farrand Optical Co. Inc, Feb. 1948.
14. Ref. 5, p. 496.

Dosage volumétrique des amines dans
une solution amine-kérosène

Méthode NH₂-1

PORTEE

La présente méthode s'applique au dosage des amines utilisées pour l'extraction par solvant de l'uranium et du thorium. Associée aux déterminations de volume de la couche organique et au dosage du kérosène (méthode Ke-1), elle peut servir à la détermination des pertes en solvant.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de déceler jusqu'à 0.05 g/l d'amine dans le kérosène.

PRINCIPE

Les amines organiques agissent comme des bases fortes dans une solution d'acide acétique glacial et peuvent être titrées par des solutions étalons d'acides forts dans le même solvant. Le point d'équivalence est net et peut être décelé en employant le violet de méthyle comme indicateur ou par électrométrie avec une électrode de verre et une demi-cellule de référence au calomel (1)

La présence d'eau est à éviter absolument. Elle peut être extraite en ajoutant environ 90 % de la quantité théorique d'anhydride acétique. On n'emploie pas la quantité totale pour éviter qu'il n'y ait un excès d'anhydride acétique qui peut réagir avec les amines primaires et secondaires faussant ainsi les résultats et rendant le point de virage difficile à déceler. De grandes quantités de solvant inerte, comme le kérosène, entravent la détermination du point de virage, mais les quantités utilisées habituellement n'exercent pas d'effet appréciable. L'amine doit être sous forme de base libre (2). Dans le cas des solvants employés pour l'extraction de l'uranium, par conséquent, l'échantillon doit être prélevé du liquide d'épuration final si on utilise une épuration par le carbonate ou par la soude caustique. Autrement, la solution de kérosène doit être transformée en base libre par épuration et agitation en présence d'une solution de carbonate avant le titrage.

Puisque les amines utilisées sont des produits commerciaux renfermant des mélanges d'amines très rapprochées, la masse moléculaire moyenne varie d'un lot à l'autre. En déterminant la perte en amine, il est par conséquent nécessaire d'étalonner l'acide à l'aide de l'amine provenant du lot utilisé. A cette fin, il est pratique de mettre de côté une partie de la solution initiale d'amine.

APPAREILLAGE

Ampoules à décanter,

Squibb, forme poire: 125 ml

Béchers, Griffin,

forme basse 250 et 100 ml

Support pour ampoule:

Millivoltmètre: un pHmètre gradué en millivolts
convient parfaitement

Electrodes de verre
et au calomel:

REACTIFS

Solution d'acide
perchlorique étalon 0.1N:

Dissoudre 8.5 ml d'acide
perchlorique (70 %) dans 900
ml d'acide acétique glacial.
Ajouter 20 ml d'anhydride acétique
et laisser reposer jusqu'au
lendemain avant usage. Etalonner
tel que décrit ci-après.

Acide perchlorique
0.01N et 0.005N:

Préparer en diluant des quantités
appropriées de la solution
précédente par de l'acide acétique
glacial.

Indicateur violet
de méthyle:

0.2 g de violet de méthyle dans
100 ml de o-chlorobenzène.

Etalonnage de l'acide

Placer 0.5 g de phtalate acide de potassium (étalon
primaire) dans 60 ml d'acide acétique glacial. Traiter le
mélange au reflux pour dissoudre le sel. Refroidir, ajouter
2 gouttes de violet de méthyle et titrer avec de l'acide
perchlorique pour faire disparaître la teinte violette.

MODE OPÉRATOIRE

Préparer une solution étalon de l'amine à doser dans
le kérosène (ou prélever une portion de la solution amine-
kérosène réservée à cette fin). Analyser des parties aliquotes
de cette solution couvrant la gamme de concentrations nécessaires,
afin de permettre l'étalonnage de l'acide perchlorique étalon
par rapport à l'amine en question.

Prélever une quantité d'échantillon pour 2 ou 3 titrages
(par exemple 25 ml) et transvaser dans une ampoule à décanter
de 125 ml.

Effectuer deux extractions de l'amine pendant environ
2 minutes chaque fois avec un volume équivalent de solution
de nitrate d'ammonium 2M et jeter les couches aqueuses.

Effectuer alors deux extractions pendant deux minutes chaque fois avec une volume égal d'hydroxyde de sodium. Pour terminer, laver plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres; jeter ces eaux de lavage. Filtrer l'amine sur un papier sec en recueillant le filtrat dans un bécher sec de 100 ml.

Pipetter une partie aliquote de 2-4 milliéquivalents (1 ml d'amine pure ou 10 ml d'une solution de kérosène = 2 à 2.5 milliéquivalents) dans un bécher de 250 ml. Verser 100 ml d'acide acétique glacial. Ajouter 2 gouttes de violet de méthyle et titrer avec une solution d'acide perchlorique 0.1N à l'aide d'une burette de 50 ml pour que la couleur de la solution passe du rouge au vert clair. Une autre façon de procéder serait d'utiliser des électrodes de verre et au calomel et un millivoltmètre et de titrer à -0.55 mv.

Avec des solutions d'amine de plus faible concentration, utiliser une solution plus diluée d'acide perchlorique étalon.

CALCULS

$$\text{g d'amine/l} = \frac{V_a \times N_a \times M}{\text{échantillon prélevé, (ml)}}$$

ou V_a = ml de solution d'acide perchlorique étalon utilisé

N_a = normalité de l'acide perchlorique

M = masse moléculaire de l'amine (déterminée par titrage d'une quantité connue)

REFERENCES

1. Fritz, J.S.: "Acid-Base Titrations in Non-aqueous Solvents", Columbus, The G. Frederick Smith Chemical Co, 1952
2. Lutwick, G. D.: *Radioactivity Div., Mines Br., Ottawa*, unpublished word, 1954

Dosage des amines aliphatiques dans les solutions obtenues
après les extractions par solvant

Méthode NH₂-2

PORTÉE¹

La présente méthode s'applique à l'évaluation des pertes en solvant au cours des extractions par des amines. Elle s'applique à toutes les amines utilisées dans ces traitements.

DOMAINE D'APPLICATION

Il est possible de doser des concentrations d'amine aussi faibles que 0.005 g/l (en NH₃) en utilisant des cuves de 1 cm. Cette concentration correspond à 0.009 ml de tri-isooctylamine par litre. On peut déterminer des concentrations aussi faibles que 0.0015 ml par litre avec des cuves de 5 cm.

PRINCIPE

La digestion Kjeldahl transforme l'azote de l'amine en ammoniac qui est séparé puis dosé par colorimétrie comme indiqué ci-après (1). Si le milieu renferme de l'ammoniac ou des polyamides flocculants (par exemple le Separan), ils peuvent être éliminés par un traitement au reflux en présence d'un excès de soude caustique. La soude caustique hydrolyse l'amide et transforme les sels d'ammonium en ammoniac qui se volatilise par la suite. L'utilisation du reflux sert à retenir les amines qui autrement se volatilisent avec la vapeur. Après ce traitement, la solution est neutralisée par de l'acide sulfurique. (En l'absence de ces composés, cette étape doit être omise).

Dans tous les cas, le raffinat est alors traité par digestion Kjeldahl (2). Cette étape comprend un chauffage prolongé de l'échantillon avec de l'acide sulfurique concentré en présence de sélénium comme catalyseur (3). Le sélénium se dissout dans l'acide sulfurique concentré pour donner du Se.SO₃, et la coordination avec le sélénium active, croit-on, l'anhydride sulfurique, ce qui favorise les réactions subséquentes (4). Il en résulte une oxydation du carbone et de l'hydrogène de l'amine en bioxyde de carbone et en eau, une partie de l'anhydride sulfurique étant réduite en anhydride sulfureux. Le groupement amine n'est pas oxydé toutefois, mais il est transformé en sulfate d'ammonium (7). L'ammoniac est éliminé comme précédemment par un traitement par la soude caustique et une distillation à la vapeur. Le distillat est dilué au trait de jauge et une partie aliquote prélevée pour le dosage colorimétrique de l'ammoniac, ce qui met en oeuvre la coloration bleue formée lorsqu'on ajoute du phénate de sodium à une solution d'ammoniaque traitée par l'acide hypochloreux (5).

Cette méthode permet de doser (et non de distinguer) les amines primaires, secondaires et tertiaires. Elle peut également être adaptée au dosage des amides et des nitrates (6).

Échantillonnage

Une difficulté sérieuse rencontrée dans le dosage des solvants organiques des raffinats provient de la tendance du liquide organique à adhérer de façon préférentielle au verre, ce qui occasionne des pertes dans le flacon d'échantillon et dans la verrerie utilisée pour le prélèvement. Pour cela, il est recommandé de prélever l'échantillon dans un flacon Kjeldahl taré, de déterminer la masse de l'échantillon et de calculer le volume prélevé à partir de la masse volumique de la solution. On utilise donc ce flacon pour le véritable dosage.

APPAREILLAGE

Dispositif de distillation à la vapeur:	Voir Figure 1, Méthode NH_3 -1
Flacon pour ébullition, fond plat:	1 litre
Ballon Kjeldahl, Fisher-Rieman,	
Long col, avec rodage # 34/45:	500 ml, semblable au n° 10-113 du catalogue Fisher
Piège à vapeur, Kjeldahl, Type "Iowa State":	
Réfrigérant de West, ordinaire:	300 mm
Allonge de distillation:	
Fiolle de récupération, erlenmeyer, à bouchon en verre:	300 ml
Brûleurs à gaz, type Bunsen:	
Allonges, réducteur, pour fiolle Rieman-Kjeldahl:	# mâle 34/45 # femelle 24/40

Réfrigérant de West,
\$, joint à gorge 24/40: 300 mm de long.

Pipettes: 1 à 10 ml

Fioles jaugées: 25 et 250 ml.

RÉACTIFS

Acide sulfurique concentré
chimiquement pur:

Sulfate de sodium:

Acide sélénieux:

Hydroxyde de sodium:

Eau exempte d'ammoniaque: Eau exempte d'ammoniaque: eau
deminéralisée préparée en faisant
passer l'eau du robinet à travers
une résine mixte échangeuse d'ions
juste avant d'être utilisée. L'eau
distillée renferme habituellement
de l'ammoniaque.

Solution d'hydroxyde
de sodium à 40 %:

Dissoudre 40 g d'hydroxyde de sodium
dans 100 ml d'eau exempte d'ammoniaque.
Conserver dans des flacons en polyé-
thylène.

Solution étalon de
sulfate d'ammonium:

Dissoudre 1.940 g de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ dans
de l'eau et diluer à 500 ml.
1 ml = 0.001 g de NH_3 . Diluer 10
fois pour préparer un étalon.

Acide hypochloreux:

Faire barboter du chlore dans de l'eau
glacée jusqu'à qu'il se forme un excès
d'hydrate de chlore solide.

Réfrigérer.

Durée approximative 2-3 semaines.

Phénate de sodium:

Mélanger une solution froide d'hydroxyde
de sodium (7.2 g de NaOH dans 300 ml d'eau)
à 16.7 g de phénol commercial et agiter pour
dissoudre ce dernier. Réfrigérer. Durée
approximative 2-3 semaines.

Solution de chlorure
manganeux, 0.003M;

0.06 g de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ dans 100 ml d'eau.

Préparation de la courbe d'étalonnage

Pipetter 10 ml d'une solution étalon d'ammoniaque diluée (0.001 g de NH_3) dans une fiole Kjeldahl renfermant 100 ml d'eau exempte d'ammoniaque. Faire le montage de distillation (Figure 1, Méthode NH_3 -1) et procéder à la distillation à la vapeur ("mode opératoire", Section D) en ajoutant 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 40 % (p/v). Diluer le distillat à 250 ml pour atteindre une concentration de $4 \mu g$ de NH_3 par ml. Prélever des parties aliquotes de distillat renfermant entre 4 et 20 μg de NH_3 et laisser la couleur se développer ("mode opératoire" Section E). Préparer en plaçant la densité optique en ordonnées, et le nombre de microgrammes d'ammoniac par 25 ml en abscisse.

MODE OPÉRATOIRE

A. *Prélèvement de l'échantillon*

Recueillir 100 ml d'échantillon dans une partie tarée d'une fiole Kjeldahl - Rieman de 500 ml. Peser pour déterminer la quantité d'échantillon prélevée et diviser par la densité pour obtenir le volume en ml. Si l'échantillon renferme de l'ammoniac ou des flocculants de types polyamides, passer à la Section B ci-après. En l'absence de ces composés, passer directement à la section C "digestion Kjeldahl".

B. *Élimination des interférences dues à l'ammoniac et aux polyamides*

Placer le ballon renfermant l'échantillon sur un support pour cornue, verser 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 40 % (p/v) et insérer une allonge réductrice (§ mâle 34/35, femelle 24/40). Relier au réfrigérant de West avec rodage § 24/40, laisser couler l'eau dans le réfrigérant puis commencer à chauffer le ballon sur la flamme d'un brûleur. Régler le débit d'eau dans le réfrigérant pour qu'il se produise un reflux de l'échantillon à la mi-hauteur de la colonne. Maintenir le reflux jusqu'à ce qu'il ne se produise aucun virage au bleu d'une bande de papier de tournesol rouge, humide, placée près de l'extrémité ouverte du réfrigérant (test de l'ammoniac). Enlever le réfrigérant et l'allonge, refroidir et neutraliser avec soin avec quelques millilitres d'acide sulfurique concentré.

C. *Digestion Kjeldahl*

Verser dans le ballon, 20 ml d'acide sulfurique concentré, 10 g de sulfate de sodium et 0.5 g d'acide sélénieux. Insérer le col § du ballon puis placer ce ballon sur un support de cornue, à un angle de 30° par rapport à la verticale sous un hotte bien ventilée. Insérer le bas du ballon dans un trou percé dans une feuille d'amiante; la dimension du trou doit être telle que le ballon puisse y entrer jusqu'au niveau du liquide qu'il renferme (pour ne pas être chauffé au-dessus du niveau du liquide). Chauffer à feu doux à l'aide d'un brûleur à gaz pour évaporer environ la

moitié du volume initial (50 ml). Placer un entonnoir à tige courte au sommet du col du ballon. Toujours à feu doux, carboniser et maintenir ce chauffage pour que la matière carbonisée formée commence à se dissiper. Augmenter alors graduellement la température jusqu'à ce que l'acide bout faiblement et que le liquide devienne incolore ou presque incolore. Maintenir le chauffage pendant 10 ou 15 minutes.

D. Distillation à la vapeur

Refroidir et rincer l'entonnoir et le col du ballon. Ajouter avec soin 75 ml d'eau exempte d'ammoniaque, agiter pour dissoudre les sels solidifiés et refroidir le ballon sous l'eau courante. Monter le dispositif de distillation, en reliant le générateur de vapeur au ballon et en y fixant un piège à vapeur, un réfrigérant et une fiole de récupération renfermant environ 20 ml d'eau exempte d'ammoniaque (Figure 1, Méthode NH_3 -1).

Immerger l'extrémité de l'allonge du condenseur sous la surface de l'eau contenue dans la fiole de récupération. Placer environ 500 ml d'acide sulfurique dilué (20 ml d'acide sulfurique 1:1, (v/v) dans 500 ml d'eau) dans un générateur de vapeur et porter à l'ébullition.

Une fois toutes les préparations terminées, enlever le bouchon du ballon Kjeldahl, verser rapidement 90 ml d'une solution froide d'hydroxyde de sodium à 40 % (p/v) et replacer le bouchon. Ces opérations doivent s'effectuer rapidement pour éviter une perte d'ammoniac. Vérifier l'étanchéité de tous les raccords et laisser couler un courant régulier d'eau froide dans le réfrigérant. Agiter le contenu du ballon Kjeldahl, puis allumer le brûleur. Régler la flamme des deux brûleurs pour que le liquide ne s'accumule pas dans le ballon Kjeldahl et que la vitesse de distillation soit d'environ 4 ml par minute. Poursuivre la distillation pour recueillir 200 ml de distillat. Abaisser la fiole de récupération pour que l'extrémité de l'allonge soit à l'extérieur du distillat et éloigner la flamme du ballon. Détacher le réfrigérant du piège à vapeur et rincer l'intérieur du réfrigérant et de l'allonge avec de l'eau distillée exempte d'ammoniaque en recueillant ces eaux dans la fiole de récupération. Transvaser le distillat dans une fiole de 250 ml et diluer au trait de jauge avec de l'eau exempte d'ammoniaque.

E. Développement de la couleur

Transvaser une partie aliquote du distillat renfermant 20 μg de NH_3 au maximum dans une fiole jaugée de 25 ml et diluer à environ 15 ml avec de l'eau exempte d'ammoniaque. Ajouter 2 ml d'acide hypochloreux, mélanger et laisser reposer pendant 5 minutes. Ajouter 2 gouttes de solution de chlorure magnésium, puis 2 ml de phénate. Mélanger, diluer au trait de jauge avec de l'eau exempte d'ammoniaque et mélanger de nouveau. Laisser reposer pendant 15 minutes et mesurer l'intensité de la couleur à 620 m μ dans des cuves de 1 cm en utilisant un spectrophotomètre Beckman Modèle B.

CALCULS

g d'amine/l (en NH_3)

$$= \frac{\gamma \text{ de } \text{NH}_3 \text{ (tiré du graphique)} \times 250 \times 1000}{1\ 000\ 000 \text{ de la couleur} \times \text{volume d'échantillon} \times \text{partie aliquote prélevée pour le développement}}$$

g de tri-iso-octylamine

$$= \frac{\gamma \text{ de } \text{NH}_3 \text{ (tiré du graphique)} \times 250 \times 1000 \times 353}{1\ 000\ 000 \times \text{partie aliquote prélevée} \times \text{volume d'échantillon} \times 17 \times 0.8189}$$

Si l'échantillon ne renferme pas de quantité d'ammoniac décelable, considérer le résultat comme "inférieur" au minimum décelable avec l'échantillon et les degrés de dilution utilisés.

Références

1. Method NH_3 -1
2. Kjeldahl, J.: *Z. Anal. Chem.* 22, 366, 1883
3. Lauro, M.F.: *Ind. Eng. Chem.*, ed. 3, 401, 1931
4. Feigl, F.: *The Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions*, p. 120, New York, Academic Press, 1949
5. Sheurer, P.G., Smith, F.: *Anal. Chem.* 27, 1616-18, 1955.
6. Pappenhagen, J.M.: *Anal. Chem.* 30, 282-4, 1958.
7. Bradstreet, R.A.: *Chem. Revs.*, 27, 331 1940.

Dosage colorimétrique de certaines amines secondaires et tertiaires dans les raffinats de l'extraction par solvant

Méthode NH₂-3

PORTÉE

Dans une unité d'extraction d'un métal par solvant, il est extrêmement important de pouvoir déterminer avec précision les pertes en solvant dues à la solubilité de l'ingrédient actif ou à un trop faible temps de sédimentation (c'est-à-dire entraînement). Pour l'extraction de l'uranium par un solvant, on utilise des solutions d'amines aliphatiques secondaires et tertiaires, à chaîne longue dans un hydrocarbure (varsol ou kérosène); cette méthode permet d'évaluer la perte totale en amine dans le raffinat. Associée au dosage du kérosène (méthode Ke-1), elle permet de déterminer complètement les pertes en solvant.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique au dosage de quantités aussi faibles que 0.005 ml de tri-iso-octylamine par litre de raffinat, en employant des cuves pour spectrophotomètre de 5.cm. La sensibilité est environ deux fois moindre que celle qu'on obtient avec les amines secondaires de masse moléculaire comparable (Rohm and Haas LA-1 par exemple). Les amines primaires (Primene JMT par exemple) et l'amine secondaire di (tridécyl P) amine ne donnent pas de couleur avec les réactifs.

PRINCIPE

La méthode repose sur la formation d'un complexe amine-thiocyanate-cobalt formé au cours de la réaction du cobalt bivalent et d'un thiocyanate alcalin avec l'amine dans une solution de sulfate faiblement acide (2). Mise au point principalement pour le dosage du cobalt, elle a été modifiée par Ashbrook de la Eldorado Mining and Refining Ltd., (laboratoires de recherche et de développement), et représente une méthode de dosage des amines extrêmement pratique (1). Le complexe coloré peut être extrait de la solution aqueuse par un certain nombre de solvants organiques non miscibles comme le tétrachlorure de carbone, l'acétate de butyle, l'acétate d'amyle et l'alcool isoamylique. La couleur, bleu pur dans les solvants oxygénés et turquoise dans le tétrachlorure de carbone, présente une absorption maximale à une longueur d'onde de 620 mμ. Il est préférable d'employer le tétrachlorure de carbone, car plus lourd que l'eau, il forme la couche inférieure et par conséquent n'entre pas en contact avec le précipité de phosphate ferrique qui flotte sur la phase aqueuse, ce qui diminue les risques d'interférence due au fer. Cela simplifie également la séparation de la phase organique puisqu'il n'est pas nécessaire de rincer

la tige de l'ampoule avant de la faire couler. Les principaux éléments interférents sont Ni(II), Fe(III), Bi, V(IV), U(VI), et Cu(II). Cr(VI) et Mn(II) créent de légères interférences tandis que Mo(VI) et W(VI) n'exercent aucun effet (2,4,5).

- 2 -
La présence de Ni(II) et de Cu(II) dans les liqueurs d'uranium est si rare qu'il n'est pas nécessaire d'en discuter dans cette méthode. Toutefois, si ces liqueurs renfermaient du Ni(II), il serait possible d'éliminer les interférences qu'il crée en utilisant du cyanate de potassium au lieu du thiocyanate de potassium, avec une faible perte de sensibilité (3). Le cuivre (II) peut être réduit par du sulfite ou du thiosulfate (2,5).

On parvient à mieux masquer les ions uranyle et ferrique, principaux ions interfèrent des raffinats, à l'aide d'un fluorure ou d'un phosphate (1,2). En pratique, on observe que le fluorure ferrique gélatineux entrave la séparation des phases au cours de l'extraction de sorte que dans la plupart des cas, il est préférable d'employer du phosphate de sodium comme agent complexant. Avec les solutions fortement acides, il est difficile d'atteindre une concentration d'ions phosphate suffisamment élevée en raison de la formation d'ion phosphate acide et d'acide phosphorique. Par conséquent, il est préférable d'utiliser le fluorure le plus fortement ionisé avec les solutions dont la concentration en ion hydrogène est supérieure à 1 N (1).

La principale difficulté de cette méthode réside dans l'obtention d'un même type d'échantillon, ce qui constitue un problème dès le prélèvement de l'échantillon de raffinat du circuit jusqu'au pipettage pour analyse. La solution organique entraînée ne se répartit pas uniformément dans la phase aqueuse; au repos, elle tend à flotter sur le dessus et à adhérer au verre de façon préférentielle. Il est par conséquent recommandé de prélever l'échantillon en un point du circuit où il peut être agité et d'utiliser le plus grand flacon d'échantillon possible pour avoir un rapport volume/surface élevé. Dans la méthode présentée, on rince la pipette cinq fois avec la solution avant d'en pipetter une partie aliquote pour conditionner la surface intérieure et éviter une perte considérable de solution organique. Une autre façon de procéder est d'utiliser une pipette sèche sans rinçage préalable et de rincer les pipettes à la fin avec quelques millilitres de méthanol.

APPAREILLAGE

Agitateur mécanique:	Eberbach ou l'équivalent
Pipettes jaugées:	0.5, 5 et 25 ml
Cylindres gradués:	10 et 25 ml

Ampoules à décantier, Squibb:	125 ml
Support pour ampoules à décantier:	Double plateau
Entonnoirs à filtration, Bunsen, tige longue:	65 mm de diamètre, lisse
Flacons, tarés, forme haute, à bouchons en verre:	30 ml
Spectrophotomètre (avec cellule photo-électrique sensible dans le rouge):	
Cuves pour spectrophotomètre:	1 cm et 5 cm
burettes:	5 ml
Fiole jaugée:	500 ml

REACTIFS

Phosphate de sodium monobasique:	
Solution de cobalt- thiocyanate:	Dissoudre 15 g de nitrate de cobalt et 10 g de thiocyanate de sodium dans 100 ml d'eau.
Tétrachlorure de carbone:	
Méthanol:	
Amine étalon:	L'amine concentrée qui doit être dosée ou mieux la solution amine-kérosène extraite du circuit dont la teneur en amine a été déterminée en utilisant la méthode NH ₂ -1.
Solution étalon d'amine:	Pipetter 0.5 ml d'amine et un volume correspondant de solution amine- kérosène (10 ml pour une solution à 5 %)

dans une fiole jaugée de 500 ml et diluer au trait de gauge: 1 ml = 0.001 ml d'amine

Acide sulfurique à 3 %: v/v

Tracé de la courbe d'étalonnage spectrophotométrique

Verser entre 0.1 et 2.0 ml de la solution étalon d'amine dans des ampoules à décanter de 125 ml. Ajouter 25 ml d'acide sulfurique à 3 % et 25 ml d'eau. Mélanger, ajouter 5 g de phosphate de sodium et agiter pendant 1 minute. Verser 20 ml de solution de cobalt-thiocyanate, mélanger et laisser reposer pendant 2 minutes. Pour terminer, verser 10.0 ml de tétrachlorure de carbone et agiter vigoureusement pendant 2 minutes. Laisser reposer, faire couler le tétrachlorure de carbone à travers un papier-filtre sec Whatman n° 31 en recueillant le filtrat dans un flacon taré propre, sec, de forme haute et boucher immédiatement.

Mesurer la densité optique à 620 m μ en utilisant les cuves de 1 cm et de 5 cm et la cellule photo-électrique sensible au rouge, et un blanc renfermant du tétrachlorure de carbone. Tracer une courbe des densités optiques en fonction du nombre de ml d'amine en utilisant les deux types de cuve.

MODE OPÉRATOIRE

Remuer vigoureusement le flacon d'échantillon (qui doit avoir une capacité d'au moins 1 litre si possible) pendant 10 minutes à l'aide d'un agitateur. Rincer une pipette sèche de 25 ml cinq fois avec l'échantillon. Pipetter une fraction de 25 ml d'échantillon puis 25 ml d'eau dans une ampoule à décanter. Ajouter 5 g de phosphate de sodium monobasique et agiter pendant 1 minute. Verser 20 ml de solution de cobalt-thiocyanate, mélanger soigneusement et laisser reposer pendant 2 minutes. Pour terminer, ajouter 10.0 ml de tétrachlorure de carbone et agiter vigoureusement pendant 2 minutes. Laisser les phases se séparer. Faire couler et filtrer la couche de tétrachlorure de carbone à travers un papier-filtre sec Whatman n° 31 en recueillant le filtrat dans un flacon taré propre, sec, de 30 ml, forme haute, et boucher immédiatement. Mesurer la densité optique de la solution à 620 m μ en utilisant des cuves de 1 cm ou de 5 cm et une cellule photo-électrique sensible au rouge, en employant un blanc de tétrachlorure de carbone. Enregistrer la lecture. Déterminer le volume d'amine (ml) contenu dans la partie aliquote en utilisant la courbe d'étalonnage obtenue avec l'amine en question et enregistrer cette valeur également.

CALCUL

$$\text{ml d'amine/litre} = \frac{\text{ml d'amine (tiré du graphique)} \times 1000}{25}$$

Si la lecture est très faible, considérer la teneur en amine comme "inférieure" à la limite de détection, valeur fixée en tenant compte de la sensibilité de la méthode dans le cas de l'amine en question. Etablir cette valeur en considérant une densité optique inférieure à 0.05 comme non significative.

Références

1. Ashbrook, A.W.: Eldorado Mining and Refining Ltd., Research and Development Division. Report A58-1, 1958.
2. Ziegler, M., and Glemser, O.: *Z. anal. Chem.*, 152, 241-5, 1956.
3. Ziegler, M., and Glemser, O.: *ibid.*, 254, 1956.
4. Ziegler, M., Glemser, O., and Preisler, E.: *Mikrochim. Acta*, 1526-30, 1956.
5. Ziegler, M., Glemser, O., and Preisler, E.: *Agnew. Chem.*, 68, 436, 1956.

Dosage colorimétrique de l'ammoniac

Méthode NH₃-1

PORTÉE

La présente méthode s'applique aux échantillons dont l'ammoniac peut être extrait en solution aqueuse par une distillation à la vapeur.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de doser des quantités d'ammoniac supérieures à 0.0025 %.

PRINCIPE

Cette méthode de dosage de quantités submicro d'ammoniac (1) met en oeuvre la coloration bleue qui apparaît lorsqu'on ajoute du phénate de sodium à une solution d'ammoniaque traitée par l'acide hypochloreux. La solution aqueuse d'ammoniaque où se forme la couleur est obtenue par distillation à la vapeur, car on a noté ici (2) que l'extraction s'effectue plus rapidement et plus complètement par ce moyen que par une distillation directe.

La concentration de l'acide hypochloreux diminue avec le temps et entraîne un affaiblissement de l'intensité de la couleur développée en présence d'ammoniaque. Pour cela, il faut analyser des étalons en même temps que chaque lot d'échantillons.

La couleur formée est stable pendant 24 heures. Il existe une relation linéaire entre la densité optique à 620 m μ et la concentration d'ammoniac, dans la gamme allant de 0 à 1.4 de NH₃; la méthode permet de déceler 0.07 γ de NH₃.

Malgré la très grande sensibilité de cette méthode et les fortes quantités d'ammoniac présentes habituellement dans l'atmosphère du laboratoire, la correction apportée par le blanc est faible.

Les échantillons renfermant des quantités d'ammoniac supérieures à 2 % peuvent être dosés par une distillation à la vapeur dans un volume connu d'acide étalon et par un titrage avec de l'hydroxyde de sodium (2).

APPAREILLAGE

Montage de distillation
à la vapeur:

Ballon pour ébullition: 1000 ml

Ballon Kjeldahl: 300 ml

Piège Kjeldahl, type
"Iowa State":

Réfrigérant:

Allonge:

Erlenmeyer: 300 ml

Brûleurs à gaz, Bunsen:
Voir Figure 1 pour montage.

Pipettes: 1 à 5 ml

Fioles jaugées: 25 ml

Spectrophotomètre:

Cuves pour spectrophoto-
mètre: 1 cm

1. Ballon pour ébullition (1 litre)
2. Eau
3. Ballon Kjeldahl (300 ml)
4. Échantillon dissous
5. Piège à vapeur Kjeldahl
6. Réfrigérant
7. Allonge
8. Erlenmeyer de 300 ml
9. Fig. 1 - MONTAGE POUR DISTILLATION À LA VAPEUR DE L'AMMONIAC

REACTIFS

Solution étalon d'ammonium:

Dissoudre 0.7759 g de sulfate d'ammonium (NH₄)₂SO₄ dans 50 ml d'eau distillée renfermant 10 ml d'acide sulfurique 1:1 et diluer à un litre avec de l'eau distillée. 1 ml de cette solution renferme 0.0002 g d'ammoniac (NH₃).

Acide sulfurique dilué: 1:1 (v/v)

Chlore (gaz): cylindre métallique pour gaz comprimé.

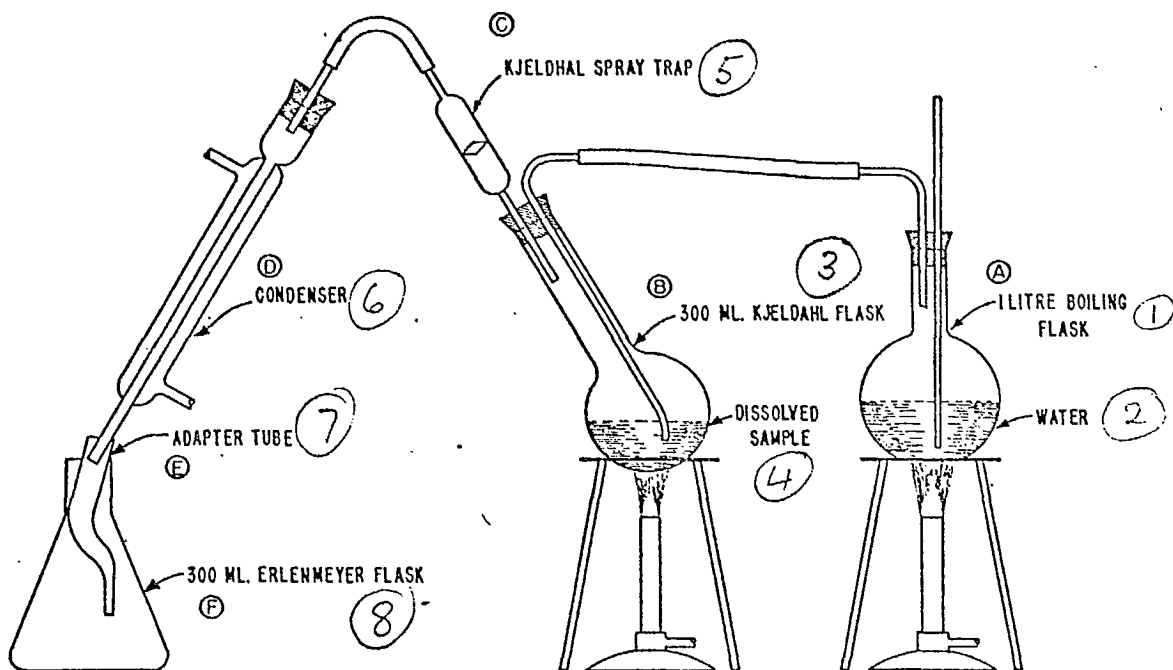
Solution d'hydroxyde de sodium à 40 %:

Dissoudre 80 g d'hydroxyde de sodium dans 200 ml d'eau distillée.

NH₃-1

2

Pipettes: 1 to 5 ml size.
Flasks, volumetric: 25 ml sizes.
Spectrophotometer:
Spectrophotometer cells: 1 cm light path.



9 FIG. I-AMMONIA STEAM-DISTILLATION APPARATUS.

REAGENTS

Standard ammonium solution:

Dissolve 0.7759 gm of ammonium sulphate (NH₄)₂SO₄ in 50 ml of distilled water containing 10 ml 1:1 sulphuric acid and dilute to 1 litre with distilled water. 1 ml of this solution contains .0002 gm of ammonia (NH₃).

Sulphuric acid dil:

1:1 v/v.

Chlorine gas:

lecture bottle.

Sodium hydroxide solution, 40%:

Dissolve 80 gm sodium hydroxide in 200 ml of distilled water.

Hypochlorous acid reagent:

Bubble chlorine gas into ice-cold distilled water until solid chlorine hydrate forms. The approximate chlorine content determined by the iodide-thiosulphate method should exceed 0.05 M chlorine. Store the solution in a refrigerator; approximate life, 2-3 weeks.

Sodium phenate reagent:

Add a cool solution of sodium hydroxide 7.2 gm (0.18 mole) in 300 ml of distilled water, to phenol, 16.7 gm (0.0178 mole) and shake until the latter is dissolved.

Manganous chloride solution 0.003M:

0.39 gm of MnCl₂ dissolved in a litre of water.

- Acide hypochloreux: Faire barboter du chlore gazeux dans de l'eau distillée glacée jusqu'à ce qu'un hydrate de chlore cristallise. La teneur approximative en chlore déterminée par la méthode à l'iode et au thiosulfate doit dépasser 0.05M. Conserver cette solution au réfrigérateur; durée approximative, 2-3 semaines.
- Phénate de sodium: Mélanger une solution froide d'hydroxyde de sodium 7.2 g (0.18 mole) dans 300 ml d'eau distillée à du phénol, 16.7 g (0.0178 mole) et agiter pour dissoudre complètement l'hydroxyde.
- Solution de chlorure manganeux 0.003M: 0.39 g de MnCl₂ dissous dans un litre d'eau.

NH₃-1

Acide chlorhydrique
0.1N:

8.5 ml de HCl concentré dilué
à 1 litre avec de l'eau distil-
lée; étalonner.

Solution d'hydroxyde
de sodium 0.1N:

5 g de NaOH dissous dans de
l'eau distillée et dilués à 1
litre; étalonner.

Étalonnage de l'acide chlorhydrique et de l'hydroxyde de sodium

Étalonner la solution d'hydroxyde de sodium avec du phtalate acide de potassium KHC₈H₄O₄. Calculer le rapport entre le volume de la solution d'acide chlorhydrique et celui de la solution d'hydroxyde de sodium. À partir de ce résultat, calculer la normalité de la solution de HCl.

Tracé de la courbe d'étalonnage

Préparer une solution étalon d'ammoniaque en remplaçant l'échantillon par 10 ml d'une solution de sulfate d'ammonium dans la méthode présentée plus loin. Suivre la technique du paragraphe "distillation à la vapeur". Diluer le distillat à 500 ml pour obtenir une concentration de 4 µg d'ammoniaque par ml. Prélever des parties aliquotes de solution étalon renfermant entre 4 et 32 microgrammes d'ammoniac et les analyser en suivant la méthode "développement de la couleur". Tracer un graphique en plaçant les densités optiques en ordonnées et le nombre de microgrammes d'ammoniac par 25 ml de solution en abscisses. Préparer une courbe d'étalonnage pour l'analyse de chaque groupe d'échantillons.

MODE OPERATOIRE

A. Distillation à la vapeur

1. *Teneur en ammoniac < 0.01 g par échantillon*

Peser (ou pipetter) un échantillon renfermant au maximum 0.1 g de NH₃ dans un ballon Kjeldahl de 300-ml.

Ajouter 10 ml d'acide sulfurique 1:1 et 25 ml d'eau. Placer un petit entonnoir à tige courte dans la tubulure du ballon et monter ce dernier à 30° par rapport à la verticale. Chauffer à feu doux pour dissoudre l'échantillon. Refroidir, rincer l'entonnoir et la tubulure du ballon avec 25 ml d'eau distillée et refroidir de nouveau. Relier au dispositif de distillation et chauffer l'eau acidulée dans le générateur de vapeur jusqu'au point d'ébullition (mélanger 10 ml de H₂SO₄ 1:1 à 500 ml d'eau distillée), mais éviter d'introduire la vapeur dans la solution. Verser environ 25 ml d'eau distillée dans la fiole de récupération et régler le réfrigérant de sorte que l'extrémité de l'allonge plonge sous la surface de l'eau. Une fois l'appareillage en place, verser rapidement 40 ml d'une solution froide d'hydroxyde de sodium à 40 % dans le ballon Kjeldahl et insérer ce ballon dans l'ensemble. Effectuer les opérations aussi rapidement que possible pour éviter les pertes d'ammoniac. S'assurer de l'étanchéité de tous les raccords et qu'un courant d'eau froide, régulier et rapide, circule dans le réfrigérant. Agiter faiblement le contenu du ballon et allumer les brûleurs placés sous les ballons. Régler la flamme de sorte que le volume de solution dans le ballon Kjeldahl reste constant et que le débit de distillation soit d'environ 5 à 8 ml par minute. Poursuivre la distillation à la vapeur jusqu'à l'obtention de 200 ml de liquide, puis baisser la fiole de récupération pour enlever l'extrémité de l'allonge du distillat et éloigner les brûleurs des ballons. Détacher le ballon Kjeldahl du réfrigérant et laver l'intérieur du réfrigérant et de l'allonge. Diluer le distillat à 500 ml avec de l'eau distillée.

2. *Teneur en ammoniac > 0.01 g par échantillon*

La méthode précédente peut servir à la détermination de quantités d'ammoniac supérieures à 0.01 g, avec la modification suivante: Placer 25 ml de solution étalon d'acide dans la fiole de récupération et recueillir environ 150 ml de distillat. Ajouter quelques gouttes d'indicateur rouge de méthyle et titrer l'excès d'acide avec une solution étalon d'hydroxyde de sodium.

B. Développement de la couleur

Verser une partie aliquote du distillat ammoniacal renfermant au maximum 25% de NH₃ dans une fiole jaugée de 25 ml et diluer à environ 15 ml avec de l'eau distillée. Pipetter avec soin 2 ml d'acide hypochloreux

et mélanger. Laisser reposer la solution pendant 5 minutes. Traiter chaque fiole individuellement et ajouter 2 gouttes de solution de chlorure manganéux, mélanger et pipetter soigneusement 2 ml de phénate de sodium. Diluer à 25 ml avec de l'eau distillée et bien agiter. Laisser reposer pendant 20 minutes et déterminer l'absorbance de la solution à 620 m μ à l'aide du spectrophotomètre en utilisant des cuves de 1 cm. Régler le zéro de l'échelle d'absorbance à l'aide d'un blanc.

CALCULS

Pour les échantillons solides:

$$\% \text{ de NH}_3 =$$

$$\gamma \text{ de NH}_3 \text{ par 25 ml (tiré du graphique) X}$$

$$10^{-6} \text{ X } \frac{500}{\text{partie aliquote}} \text{ X } \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

partie aliquote masse d'échantillon

Echantillon de solution:

$$\text{g de NH}_3 / \text{l} =$$

$$\gamma \text{ de NH}_3 \text{ par 25 ml (tiré du graphique) X}$$

$$10^{-6} \text{ X } \frac{500}{\text{partie aliquote}} \text{ X } \frac{10^3}{\text{masse d'échantillon}}$$

partie aliquote masse d'échantillon

Prendre 1 microgramme par 25 ml comme quantité minimale d'ammoniac décelable. Si la solution ne se colore pas, considérer le résultat comme "inférieure" à une valeur calculée en tenant compte de ce minimum, par exemple

$$\% \text{ de NH}_3 = \text{inférieur à } \frac{1}{10^6} \text{ X } \frac{500}{\text{partie aliquote (ml) prélevée}}$$

partie aliquote (ml)
prélevée

$$\text{X } \frac{100}{\text{masse d'échantillon (g)}}$$

masse d'échantillon (g)

Avec les échantillons dont la quantité de NH₃ est déterminée par titrage

$$\% \text{ de NH}_3 = \frac{[\text{ml de HCl} - (\text{ml de NaOH} \times R)] \times \text{Na} \times 17.03}{1000} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

1000 masse d'échantillon

ou Na = normalité du HCl

R = rapport: normalité de HCl/normalité de NaOH.

Références

1. Scheurer, P.G., et Smith, F.: *Anal. Chem.*, 27, 1616, 1955.
2. Barkely, D.J.: *Radioactivity Div., Mines Br., Ottawa*, unpublished work, 1956.
3. Kolthoff, I.M., and Sandell, E.B.: *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 3rd ed., pp. 536-8, New York, The MacMillar Co., 1952.

As-1

DOSAGE DE L'ARSENIC:
BROMATOMÉTRIE-DISTILLATION

MÉTHODE As-1

PORTÉE

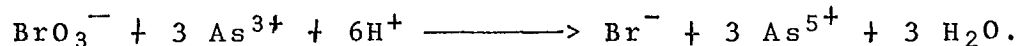
La présente méthode s'emploie pour doser avec précision de fortes concentrations d'arsenic ou lorsque la méthode colorimétrique (As-P₂O₅-2) devient imprécise à cause de la présence de grandes quantités d'éléments interférents comme le cuivre, le fer, l'antimoine, le bismuth et le chrome. Dans ces cas, il est possible de combiner les étapes de décomposition et de distillation de cette méthode au dosage colorimétrique final de la méthode As-P₂O₅-2 pour analyser des matériaux renfermant beaucoup d'impuretés et de faibles quantités d'arsenic.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de déterminer des teneurs aussi faibles que 0.01 % d'arsenic en utilisant la solution diluée de titrant (bromate de potassium). Grâce au dosage colorimétrique final, il est possible de déceler aussi peu que 0.001 %.

PRINCIPE

Le bromate de potassium oxyde facilement l'arsenic trivalent à la température ambiante dans une solution concentrée d'acide chlorhydrique de concentration comprise entre 1.5 et 3.0 N (1,2),

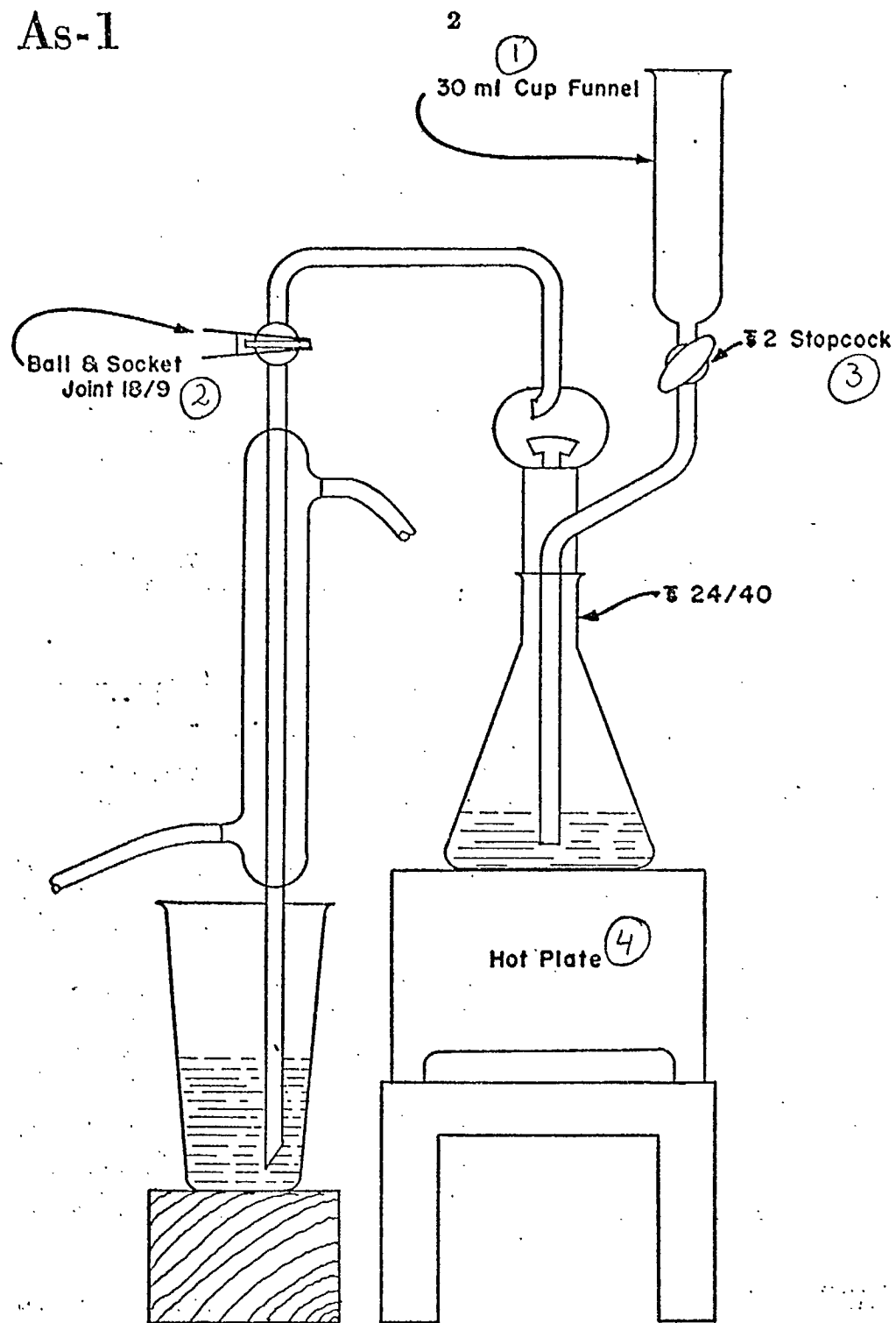


L'antimoine trivalent, le thallium thalleux et l'hydrazine présents sont titrés, de même que les ions cuivreux et stanneux, quoique facilement oxidables à l'air.

L'emploi de Bordeaux comme indicateur permet d'effectuer le titrage à la température ambiante. Le Bordeaux comme la plupart des indicateurs employés pour les titrages par le bromate, est irréversible, c'est-à-dire qu'il est détruit par un excès de titrant. Cette dégradation de l'indicateur peut être prématurée dans une certaine mesure; aussi, est-il recommandé d'en ajouter quelques gouttes supplémentaires au point de virage pour s'assurer que le point d'équivalence à bien été atteint.

- 1) entonnoir cylindrique de 30 ml
- 2) Joint à rotule 18/9
- 3) Robinet №2
- 4) Plaque chauffante
- 5) Figure 1 - Montage pour distillation de l'arsenic

As-1



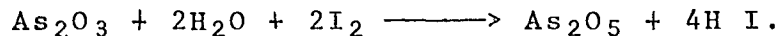
5 FIG. 1.- ARSENIC DISTILLATION APPARATUS

On sépare l'arsenic des divers éléments interférents en le réduisant à l'état arsénieux par un sel d'hydrazine et du bromure de potassium puis en distillant le chlorure arsénieux formé en présence d'acide chlorhydrique. On croit que la présence de bromure de potassium diminue considérablement la durée de la distillation complète de l'arsenic (3). Le point d'ébullition du chlorure arsénieux est de 130.2 °C. Il commence à se volatiliser à moins de 108 °C et devient fortement volatil à 120 °C (4). Nous avons observé (5) qu'il faut une température de distillation supérieure à 110 °C pour récupérer complètement l'arsenic dans 100 ml de distillat. Il n'est possible de maintenir cette température que si on prend les précautions nécessaires pour éviter une trop grande dilution de l'échantillon avant la distillation et le retour par aspiration du distillat durant la distillation. Le trichlorure d'antimoine bout à 223.5 °C et n'est pas très volatil au-dessous de 180 °C. Le chlorure stannique bout à 114 °C, mais il est habituellement réduit en chlorure stanneux (température d'ébullition: 603 °C) dans la méthode décrite ici (4).

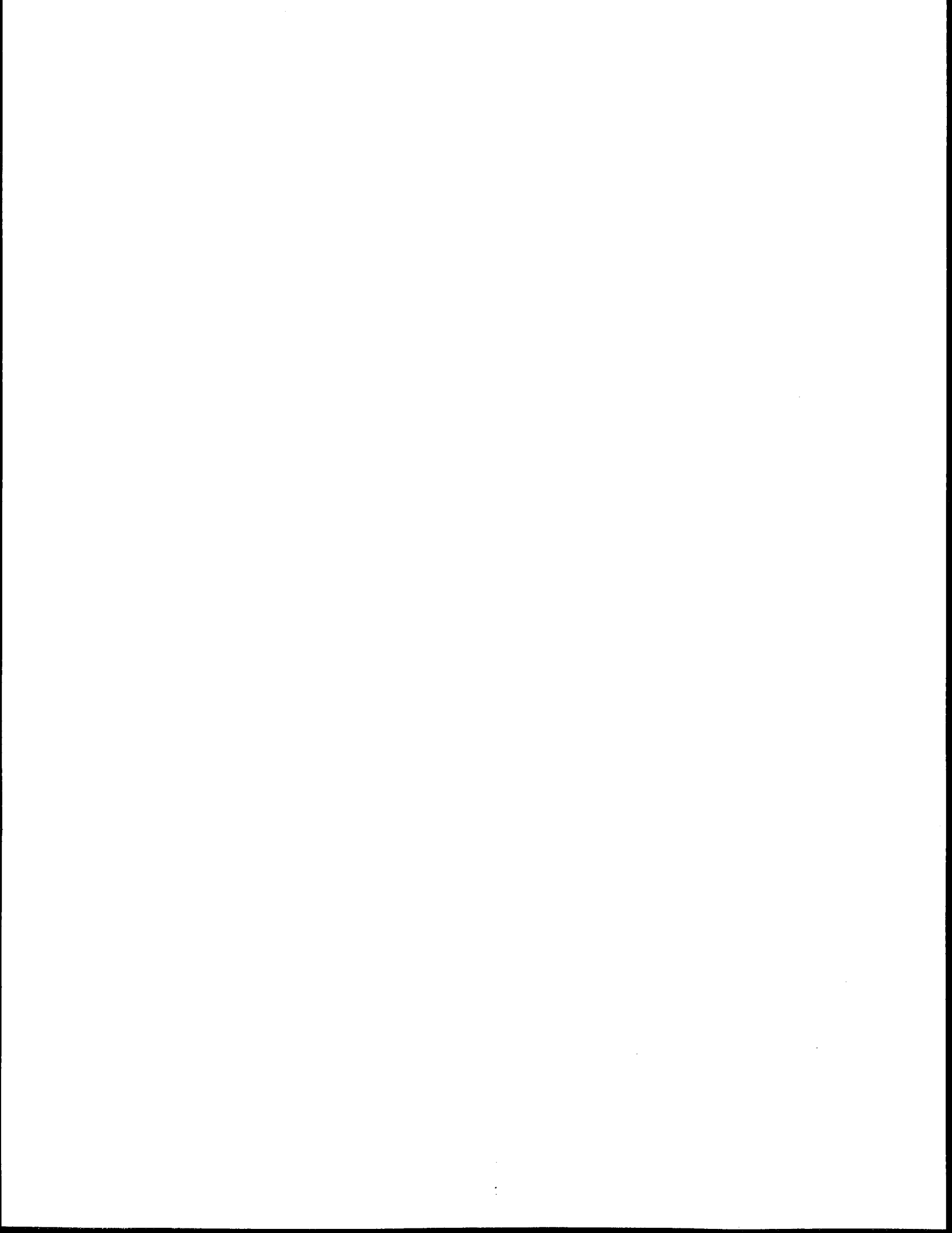
Si on emploie du sulfate d'hydrazine, il faut éviter que le contenu de la fiole de distillation ne se dessèche, car ce sel se décompose pour former du SO₂ qui est titré par le bromate. Pour cela, on préfère utiliser du dichlorhydrate d'hydrazine pour la réduction (5).

Toutes les pièces du montage doivent être en verre, car on a observé que pendant l'analyse d'échantillons riches en arsenic, les bouchons en caoutchouc absorbent une certaine quantité de cet élément qui est libéré par la suite durant l'analyse d'échantillons à faible teneur en arsenic (5).

L'arsenic réduit peut également être titré avec une solution d'iode si le distillat est d'abord neutralisé et si on emploie un excès de bicarbonate de sodium.



Le bicarbonate sert à neutraliser l'acide iodhydrique qui sans cela s'accumule et freine par la suite la réaction. Contrairement aux carbonates ordinaires et aux hydroxydes alcalins solubles, le bicarbonate de sodium ne réagit pas avec l'iode. On emploie un indicateur à l'amidon et pour cette raison, ceux qui éprouvent certaines difficultés à déceler le point d'équivalence durant le titrage par le bromate préféreront peut-être le titrage par l'iode.



Une autre possibilité serait d'employer le dosage colorimétrique final, particulièrement avec les échantillons pauvres en arsenic.

SUBSTANCES RENFERMANT DE L'ARSENIC

L'arsenic se retrouve dans les arséniures de nickel-cobalt de la Eldorado Mine à Port Radium, (T.N.-O.). Par conséquent, on en retrouve également sous forme d'arséniates dans la liqueur de lixiviation et dans le produit obtenu après la lixiviation acide et la réduction par l'aluminium employé dans cette usine. Si le pH n'est pas bien réglé durant la lixiviation, l'arsenic se retrouve parfois dans le résidu sous forme d'arséniate d'uranyle ou uraneux. En règle générale, d'autres minerais canadiens comportent moins de 0.01 % d'arsenic. Les minerais sulfurés peuvent en renfermer (pyrite ou arséno-pyrite).

APPAREILLAGE

Appareillage en verre pour
distillation:

Voir Figure 1

Il peut comprendre également:

un erlenmeyer
de 300 ml, à rodage 24/40:

Cat. Corning n^o. 5000, code 412530.

Un tube de raccord et
un entonnoir, 24/40:

Cat. Scientific Glass Co. n^o. J-1843.

Un tube de distillation,
McHargue, 24/40:

Cat. Scientific Glass Co. n^o. J-1147.

Joint sphérique, 28/15,
Sphère uniquement:

Cat. Corning n^o 6762, code 418590, à
relier au tube de distillation.

Refrigérant de Liebig, 25 cm
avec douille semi-sphérique
28/15 à sa partie supérieure:

Cat. Scientific Glass Co. n^o SB-640.

Béchers, Berzélius, forme haute,
avec bec, 300 ml:

Cat. Corning n^o. 1060, code 420360.

Plaque chauffante à 6 places,
faible température:

Cat. E.H. Sargent Co. n^o 41315.

-4-

Bains de vapeur:

Béchers, Griffin,
forme basse:

250 ml, 400 ml

Erlenmeyer,
ouverture étroite:

300 ml

Creusets Coors en
porcelaine:

60 ml

Creusets en nickel:

60 ml

Perles de verre:

Pinces à béchers:

Pinces à erlenmeyers:

Lunettes de protection:

Pincés à creusets:

Burettes: 10 ml, 25 ml et 50 ml

REACTIFS

Acide nitrique concentré:

Acide chlorhydrique
concentré:

Acide chlorhydrique dilué: 1:1, (v/v)

Acide sulfurique con-
centré:

Acide sulfurique dilué: 1:1, (v/v)

Carbonate de sodium:

Bicarbonate de sodium:

Nitrate de potassium:

Sulfate de potassium (ou de sodium):

Solution de brome: Dissoudre 75 mg de bromure de potassium et 50 ml de brome dans 450 ml d'eau.

Chlorate de potassium:

Sulfate ferreux:

Dichlorhydrate
(ou sulfate) d'hydrazine:

Solution d'hydroxyde de sodium à 50 %: par exemple: B and A Code 2327.

Indicateur
Bordeaux:

0.1 g de Bordeaux (B.C.I. n° 88)
dans 100 ml d'eau.

Phénolphtaléine:	0.1 % dans l'alcool
Solution d'amidon:	1 g d'amidon soluble dans 100 ml d'eau bouillante. Refroidir et conserver dans un flacon hermétiquement fermé.
Solution étalon de bromate de potassium (ordinaire):	Faire sécher du bromate de potassium, qualité réactif, à 150 °C pendant 1 heure. Peser 3.716 g, dissoudre dans de l'eau, verser dans une fiole jaugée et diluer à 1 litre. 1 ml - 0.005 g de As (inutile d'étalonner)
Solution étalon d'iode, 0.1 N:	Placer 20-25 g de KI dans une fiole de 1 litre. Dissoudre dans le moins d'eau possible. Ajouter 12.7 g d'iode qualité réactif. Agiter la fiole jusqu'à la dissolution complète de l'iode. Diluer au trait de jauge. Etalonner la solution avec de l'oxyde arsénieux.

Etalonnage de la solution de bromate de potassium

Si la concentration du bromate de potassium utilisée est inconnue, il doit être étalonné avec de l'oxyde arsénieux.

Peser 0.2642 g de As_2O_3 pur (0.20 g de As), dissoudre dans 2ml d'hydroxyde de sodium N₂, puis neutraliser avec une solution d'acide chlorhydrique à 15 % (v/v). Verser dans un bécher de 400 ml et diluer avec de l'acide chlorhydrique à 15 % (v/v) pour obtenir le volume utilisé normalement dans le titrage des échantillons. Ajouter un petit cristal de bromure de potassium et 4 gouttes d'indicateur Bordeaux. Titrer jusqu'à la disparition de la couleur rose. Lorsque l'intensité de la teinte commence à baisser, ajouter 2 gouttes d'indicateur et poursuivre le titrage lentement jusqu'au point d'équivalence. Enregistrer le volume de titrant employé. L'équivalent en arsenic est donné par

$$\epsilon \text{ (g de As par ml de solution)} = \frac{\text{Masse de } As_2O_3 \text{ prélevée (g)}}{1.341 \times \text{volume de titrant (ml)}}$$

Pour la solution de bromate faible l'équivalent est donné par

$$\bar{e} \text{ (solution faible)} = \bar{e} \text{ (solution ordinaire)} \times \frac{\text{partie aliquote prélevée}}{\text{volume final}}$$

Etalonnage de la solution d'iode

Dans des béchers de 400 ml, placer exactement 0.2 g d'oxyde arsénieux pur et sec et dissoudre dans 2 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 1N. Ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine, puis de l'acide chlorhydrique 1N jusqu'à ce que la solution devienne légèrement incolore. Ajouter 10 g de bicarbonate de sodium, agiter pour dissoudre et verser 10 ml de solution d'amidon. Titrer avec la solution étalon d'iode jusqu'à l'apparition d'une couleur bleue persistante. Enregistrer le volume de titrant. La normalité de la solution est donnée par

$$N = \frac{\text{Masse de As}_2\text{O}_3 \text{ prélevée} \times 1000}{\frac{197.82}{4} \times \text{volume de titrant (ml)}}$$

1 ml d'iode N/10 = 0.003746 g de As.

L'équivalent en arsenic est calculé directement

$$\bar{e} \text{ (g de As par ml)} = \frac{\text{Masse de As}_2\text{O}_3 \text{ prélevée (g)}}{1.341 \times \text{volume de titrant (ml)}}$$

MODE OPÉRATOIRE

A. Traitement initial

1. *Échantillons solides*

a) Méthode de décomposition générale. (porter des lunettes de sécurité). Placer une quantité appropriée (Tableau 1) d'échantillon dans un erlenmeyer de 300 ml. Ajouter 5-7 g de bisulfate de potassium. 5-10 ml d'acide sulfurique concentré et le 1/8 d'un papier-filtre de 9 cm de diamètre. Chauffer le mélange graduellement tout en remuant la fiole au-dessus de la flamme d'un brûleur Méker jusqu'à ce que le charbon soit complètement oxydé et que la solution devienne claire et d'un jaune paille. *Régler le chauffage de sorte que les fumées ne soient pas trop intenses.* Refroidir. Ajouter soigneusement 20-50 ml d'eau et faire bouillir pour chasser le SO₂. Verser dans une fiole de distillation de 300 ml, filtrer si la²masse de résidu est considérable. Diluer à 50-75 ml.

6- b) *Fusion* - Ajouter entre 0.5 et 2 g d'échantillon, (Tableau 1) à 3 - 5 g d'un mélange 1:1 de carbonate de sodium et de nitrate de potassium dans un grand creuset en porcelaine ou en nickel. Recouvrir de 2-3 g du mélange à fusion. Chauffer graduellement la masse en utilisant une flamme basse au début et assez longtemps pour que les sels mélangés fondent et s'infiltrent dans la masse avant la décomposition (pour éviter des pertes en arsenic par volatilisation). Pour terminer, chauffer en employant la flamme la plus chaude du brûleur jusqu'à décomposition complète. Il peut être nécessaire de prolonger le chauffage au-dessus d'une flamme très chaude (chalumeau), comme dans le cas des minerais oxydés renfermant du plomb. Le produit fondu doit paraître lisse et homogène lorsqu'il est agité. Refroidir, placer le creuset dans un bécher, et faire macérer le produit fondu dans de l'eau chaude jusqu'à décomposition complète. Filtrer dans une fiole à distillation de 300 ml et rincer avec de l'eau chaude. Ajouter environ 1 g de sulfate de sodium ou de potassium et 5 ml d'acide sulfurique 1:1. Faire bouillir pour chasser l'excès de SO_2 . Laisser refroidir et diluer à 50-75 ml.

c) *Méthode particulière, pyrites et arsénopyrites* - Placer une quantité appropriée (Tableau 1) d'échantillon dans un bécher de 400 ml. Ajouter 10-50 ml d'une solution de brome, couvrir le bécher et laisser reposer dans un endroit chaud pendant environ 20 minutes. Ajouter avec précaution 20 à 50 ml d'acide nitrique concentré par portions de 5 à 10 ml, en laissant la réaction s'apaiser après chaque addition. Evaporer à siccité dans un bain à vapeur ou sur une plaque chauffante, à basse température (pour éviter les éclaboussures et également la volatilisation du pentabromure d'arsenic). Laisser refroidir et rincer les parois du bécher. Ajouter 10-12 ml d'acide sulfurique 1:1 et évaporer jusqu'à l'obtention de fumées intenses de SO_3 . Refroidir, rincer les parois du bécher et évaporer de nouveau aux fumées épaisses. Refroidir et diluer avec précaution à 20-50 ml avec de l'eau. Laisser macérer à basse température pour tout dissoudre sauf un résidu siliceux. Filtrer dans un erlenmeyer à distillation de 300 ml. Ajouter au filtrat 1 ou 2 g de sulfate de potassium ou de sodium et porter à ébullition pour chasser le SO_2 . Laisser refroidir et diluer à 50-75 ml.

d) *Autre méthode, matériau pyriteux* - Placer une quantité appropriée (Tableau 1) d'échantillon dans un bécher de 400 ml. Ajouter 10 ml d'acide nitrique et environ 0.5 g de chlorate de potassium. Faire tiédir pour dissoudre le chlorate, puis évaporer à siccité sur la plaque chauffante.

* ajouter 3 à 5 ml d'acide chlorhydrique et évaporer à siccité. Verser 5 ml additionnels d'acide chlorhydrique et évaporer de nouveau à siccité. Ajouter 20 ml de HCl dilué (1:1, v/v) et chauffer à feu doux pour dissoudre les sels solubles. Filtrer (si nécessaire) dans un erlenmeyer de distillation de 300 ml. Laisser refroidir et diluer à 50-75 ml.

2. *Echantillons de solution*

Liqueurs de lixiviation renfermant des agents oxydants - Prélever une partie aliquote convenable d'échantillon (Tableau 2) dans un erlenmeyer de distillation de 300 ml. Ajouter 1-2 g de sulfate ferreux et 6 ml d'acide sulfurique dilué (1:1, v/v). Diluer à 75 ml et faire bouillir pendant 10-15 minutes.

B. Distillation

Ajouter 2 g de chlorhydrate d'hydrazine (ou de sulfate d'hydrazine) et 2 g de bromure de potassium à l'échantillon contenu dans la fiole de distillation (50-75 ml). Placer dans la fiole quelques perles de verre, la relier au montage de distillation (Figure 1) et verser 50 ml d'acide chlorhydrique concentré dans l'entonnoir cylindrique. A l'aide d'un crayon marqueur pour verre, faire des traits de repère à 100 ml, 150 ml et 200 ml sur un béccher forme haute de 300 ml. Verser 100 ml d'eau distillée froide dans le béccher et le placer sur un bloc de bois pour que l'extrémité inférieure du réfrigérant plonge sous la surface de l'eau. Introduire l'eau de refroidissement dans le réfrigérant et placer le commutateur de la plaque chauffante à "High". Verser immédiatement l'acide dans la fiole de distillation en ouvrant le robinet de l'entonnoir cylindrique. Laisser le robinet ouvert et continuer à chauffer pour recueillir 50 ml de distillat dans le béccher. Verser par petites portions d'acide chlorhydrique concentré à l'aide de l'entonnoir cylindrique, enlever momentanément le bloc de bois et abaisser le béccher pour faire émerger l'extrémité du condenseur (pour prévenir le retour par aspiration du distillat qui peut résulter du refroidissement au moment de l'addition de l'acide dans la fiole à distiller). Après une minute ou deux, placer de nouveau le béccher sur le bloc

* On peut encore utiliser de l'acide sulfurique pour éliminer l'acide nitrique. Dans ce cas, dissoudre en ce point le résidu dans de l'eau. Ajouter 2-3 de sulfate ferreux et 3 à 4 ml d'acide sulfurique. Evaporer aux fumées d'acide sulfurique. Refroidir, diluer avec précaution dans 20 ml d'eau et faire tiédir pour dissoudre. Filtrer (si nécessaire) dans un erlenmeyer de distillation de 300 ml et faire bouillir pour chasser le SO₂. Laisser refroidir et diluer à 50-75 ml.

de bois et plonger l'extrémité du réfrigérant dans la solution. Continuer à chauffer pour recueillir 50 ml de distillat. Enlever le bloc de bois et abaisser le bécher. Détacher la fiole de distillation et rincer l'intérieur du condenseur et la partie extérieure de l'extrémité avec quelques millilitres d'eau en recueillant les eaux de rinçage dans le bécher.

C.. Titrage

1. *Titrage par le bromate*

A la solution contenue dans le bécher, ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré, un petit cristal de bromure de potassium et 4 gouttes d'indicateur Bordeaux.

Si la quantité approximative d'arsenic est inconnue, commencer le titrage avec la solution faible de bromate de potassium étalon, à l'aide d'une burette de 10 ml. Si rien n'indique que le point d'équivalence est atteint après l'addition de 10 ml de solution faible, utiliser plutôt une burette de 50 ml et la solution ordinaire de bromate de potassium étalon. Si la quantité approximative d'arsenic est connue, utiliser bien entendu une burette de dimension appropriée et la solution étalon recommandée (Tableaux 1 et 2).

Titrer jusqu'à la disparition de la couleur rose. Lorsque la teinte commence à s'atténuer, ajouter 2 gouttes d'indicateur et continuer à titrer jusqu'au point d'équivalence. Enregistrer le volume de titrant.

2. *Titrage par l'iode*

Ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine au distillat et tout en agitant continuellement, neutraliser avec précaution par une solution d'hydroxyde de sodium à 50 %. Acidifier légèrement la solution en versant goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré. Refroidir. Ajouter 5 g de bicarbonate de sodium et bien agiter. Verser 10 ml d'une solution d'amidon et titrer avec la solution étalon d'iode jusqu'au point d'équivalence indiqué par l'apparition d'une couleur bleue persistante. Enregistrer le volume de titrant en ml.

3. *Dosage colorimétrique*

Si le volume de titrant est inférieur à 1 ml lorsqu'on emploie la solution faible de bromate étalon, ou s'il faut de toute façon compléter par un dosage colorimétrique, ajouter 3 ml d'acide perchlorique et 3 ml d'acide nitrique au distillat contenu dans le bécher et évaporer à siccité. Poursuivre en

utilisant le mode opératoire décrit dans la méthode As-P₂O₅-2, calculer et enregistrer les résultats tel que décrit dans cette méthode,

① Tableau 1

② Masse appropriée d'échantillon, échantillons solides.

③ Gamme de concentrations, (%)	④ Masse d'échantillon (g)	5. Titrant
0.01 - 0.1	5	6. étalon faible
0.1 - 1.0	5	7. étalon ordinaire
1.0 - 10	2	7. étalon ordinaire
10 - 50	0.5	7. étalon ordinaire

- ① Tableau 2
- ② Masses appropriées d'échantillon, échantillons de solution
- ③ Gamme de concentrations (g/l)
- ④ Volume d'échantillon
- ⑤ Titrant
- ⑥ Etalon faible
- ⑦ Etalon ordinaire

CALCULS

$$\% \text{ de As} = \frac{V \times \acute{e} \times \text{volume de dilution (ml)}}{\text{partie aliquote pr\^elev\^ee}} \times \frac{100}{\text{masse d'\'echantillon}}$$

$$\text{g de As/l} = V \times \acute{e} \times \frac{\text{volume de dilution (ml)}}{\text{partie aliquote pr\^elev\^ee}} \times \frac{1000}{\text{volume d'\'echantillon}}$$

V = volume de titrant (ml)

é = équivalent, g de As par ml de titrant employé.

Si le titrage de la solution finale ne nécessite que quelques gouttes de titrant faible, considérer la teneur en arsenic comme inférieure au minimum décelable (valeur calculée d'après la masse d'échantillon et le volume utilisé) plutôt que d'employer l'expression "non décelé". On peut considérer 0.00025 g de As comme minimum décelable et la valeur à noter peut être calculée en conséquence:

$$\% \text{ de As} = \text{inférieur à } 0.0025 \times \frac{\text{volume final de solution}}{\text{partie aliquote pr\^elev\^ee}} \times \frac{100}{\text{masse d'\'echantillon}}$$

Références

1. Gyory, G.: Z. anal. Chem. 32. 415 1893.
2. Kew, D. J., Amos, M. D., and Greaves M. C.: Analyst 77, 488, 1952
3. Jannasch, P., and Seidel, T.: Ber 43, 1218-23, 1910; also J. prakt chem. 91, 133-73, 1915.
4. Furman, N. H., Ed.: Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 5th ed., Vol. 1, p. 99.
5. Roloson, F. Pé: Mines Br., Ottawa unpublished work, Aug. 1956.
6. Hillebrand, W. F., Lundell, G.E. F., Bright, H.A., Hoffman, J.I.: Applied Inorganic Analysis, 2nd ed., p. 948, New York, John Wiley and Sons Inc., 1953.

① Table 2

② Table of Suitable Sample Weights, Solution Samples

③ Range, gm/l	④ Sample Vol.	⑤ Titrate with
0.01-0.1	50	⑥ weak standard
0.1-1.0	50	⑦ regular standard
1.0-10	20	regular standard ⑦
10-50	5	regular standard ⑦

CALCULATIONS

$$\% \text{ As} = T \times f \times \frac{\text{dilution vol., ml}}{\text{aliquot taken}} \times \frac{100}{\text{sample wt.}}$$

$$\text{gm/l As} = T \times f \times \frac{\text{dilution vol., ml}}{\text{aliquot taken}} \times \frac{1000}{\text{sample vol.}}$$

T = titration ml

f = factor, gm As per ml of titrant used.

If only a few drops of the weak titrant are required to titrate the final solution, the arsenic content is reported as less than the minimum amount detectable (an actual figure based on the sample weight and volume used) rather than using the term "not detected". The minimum amount detectable may be taken as 0.00025 gm As, and the figure to report may be calculated on this basis:

$$\% \text{ As} = \text{less than } 0.00025 \times \frac{\text{final solution volume}}{\text{aliquot taken}} \times \frac{100}{\text{sample wt.}}$$

References

1. Gyory, G.: *Z. anal. Chem.* 32, 415, 1893.
2. Kew, D. J., Amos, M. D., and Greaves, M. C.: *Analyst* 77, 488, 1952.
3. Jannasch, P., and Seidel, T.: *Ber.* 43, 1218-23, 1910; also *J. prakt. Chem.* 91, 133-73, 1915.
4. Furman, N. H., Ed.: *Scott's Standard Methods of Chemical Analysis*, 5th ed., Vol. 1, p. 99.
5. Roloson, F. P.: *Mines Br.*, Ottawa, unpublished work, Aug. 1936.
6. Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F., Bright, H. A., Hoffman, J. I.: *Applied Inorganic Analysis*, 2nd ed., p. 948, New York, John Wiley and Sons Inc., 1953.

Dosage colorimétrique de l'arsenic et du phosphore

Méthode As-P₂O₅-2

PORTÉE

Les présentes méthodes s'appliquent au dosage du phosphore seul ou de l'arsenic et du phosphore (As+P₂O₅) contenus dans les minerais et les produits du traitement des minerais. L'arsenic peut être déterminé par différence si le rapport de la quantité de P₂O₅ à la quantité de As ne dépasse pas 5 environ. S'il est supérieur, utiliser la méthode combinant distillation et bromatométrie (As-1). Cette dernière doit également être employée si la teneur en impuretés est élevée. Avec les faibles concentrations en arsenic, il est possible d'employer les étapes de décomposition et de distillation de la méthode As-1 pour éliminer les interférences puis de compléter par un dosage colorimétrique du distillat (la seule détermination dans ce cas), en utilisant la méthode "As+P₂O₅".

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de déterminer des concentrations aussi faibles que 0.001 g/l ou 0.001 % de P₂O₅. Il est également possible de déduire par différence des quantités aussi faibles d'arsenic, mais avec une précision qui dépend du rapport de la quantité d'arsenic à celle du phosphore. On peut doser de fortes concentrations de phosphore par précipitation par le molybdate et titrage (P-1); dans le cas de l'arsenic, la méthode correspondante est As-1.

PRINCIPE

Les arséniates et les phosphates (de même que le germanium et le silicium) réagissent avec le molybdate dans des conditions adéquates pour donner des composés hétéropoly, le molybdiphosphate d'ammonium (NH₄)₃ P (Mo₃O₁₀)₄ par exemple, qui peuvent être réduits en bleu de molybdène par un certain nombre de réducteurs dont le chlorure stanneux (2). Cette substance, dont la composition exacte peut varier et à laquelle on a attribué de nombreuses formules (5,7), a d'abord été signalé par Berzelius (1). Son mécanisme de formation a été expliqué de diverses façons. Le composé bleu (MoO₂)₂ MoO₄ (5) ou Mo₈O₂₃ (7) ne contient ni phosphore ni arsenic. Néanmoins, seul le molybdène associé à ces éléments dans le complexe est réduit dans un milieu d'acidité appropriée. Si l'acidité est trop faible, le molybdate d'ammonium lui-même sera réduit tandis que si elle est trop élevée, la

couleur bleue n'apparaît pas même en présence de phosphate (4). Pour cela, on suppose que c'est le sel d'ammonium et non l'acide molybdiphosphorique ou molybdiarsénique qui est réduit. Pour prévenir la réduction du réactif, la concentration de l'acide doit être d'au moins 0.35N. Une plus forte acidité contrecarre également les interférences dues à la silice. Avec une concentration d'acide de 0.40N, (concentration employée dans la méthode donnée ici), il est possible de tolérer jusqu'à 700 ppm de SiO_2 . D'autres auteurs (6) proposent même d'utiliser des acidités supérieures (1.7 à 2.4N), mais il faut dans ce cas faire bouillir la solution pour que la couleur se développe.

- 2 Woods et Mellon (5) ont étudié à fond le problème des interférences et ont observé que l'aluminium, l'ammonium, le béryllium, le cérium (III), le calcium, le lithium, le magnésium, le manganèse, le potassium, le sodium et le thorium et le thorium (jusqu'à 500 ppm) ne créent pas d'interférence. Le baryum, le plomb, le mercure (I ou II), l'argent, le strontium et le zirconium précipitent le molybdate. L'antimoine, le bismuth, le cadmium, le chrome, le cuivre, le fer ferrique et le zinc forment des complexes solubles et provoquent une décoloration. Toutefois, on peut tolérer un rapport fer: arsenic ou fer: arsenic - phosphore de 10:1 à condition de prendre la lecture en moins de 5 minutes (11). Le fer ferreux crée également des interférences, agissant probablement comme le fer ferrique. Toutefois, si la couleur s'affaiblit après 10 minutes, on peut l'intensifier en ajoutant une quantité additionnelle de chlorure stanneux.

L'ion cérique crée des interférences à cause de ses propriétés oxydantes. Le cobalt, le nickel et les ions uranyle créent, croit-on, des interférences en raison de leur propre coloration, mais notre expérience nous prouve sans aucun doute que des quantités extrêmement élevées d'uranium ne créent pas d'interférences.

Des concentrations allant jusqu'à 500 ppm des anions suivants n'exercent aucun effet gênant: acétate, benzoate, carbonate, formate, lactate, nitrate, perchlorate, salicylate, sulfate, sulfite et tétaborate. Des anions réducteurs et oxydants comme le chlorate, le chlorostannate, le cyanure, le bichromate, le nitrite, le thiocyanate, le thiosulfate et le vanadate créent des interférences. Les halogènes, particulièrement le fluorure, et certains agents séquestrants comme le citrate, le tartrate et l'oxalate affaiblissent l'intensité de la couleur. Le tungstate et le vanadate donnent une

couleur bleue semblable à celle du bleu de molybdène.

Clausen et Schroyer (10) et d'autres (14) signalent que la couleur du bleu de molybdène ne suit pas la loi de Beer lorsque la longueur d'onde se situe entre 400 et 800 m μ . Nos travaux confirment leurs affirmations. On obtient une ligne relativement droite dans la gamme 0 - 0.25 unités d'absorbance (correspondant à 0 - 50 γ de As ou de P₂O₅ dans 100 ml, lorsqu'on emploie des cuves de 1.5 cm). En supposant que cet effet soit dû à l'agglomération des particules colloïdales de bleu de molybdène on devrait obtenir une meilleure courbe avec des cuves de 5 cm, et il semble bien que cela soit le cas.

Nous ne donnons pas ici de méthode de séparation des ions interférents précédents puisque, même si leur nombre est assez grand, beaucoup d'entre eux sont détruits au cours du traitement initial. Si nécessaire, on peut employer l'étape de distillation décrite dans la méthode As-1 pour séparer l'arsenic de pratiquement tous les ions interférents. Dans le dosage du phosphate seul, l'arsenic est éliminé sous forme de pentabromure par volatilisation à partir d'une solution d'acide perchlorique en présence d'acide bromhydrique. Il est important d'éliminer complètement toute trace d'acide bromhydrique pour éviter une réduction de l'intensité de la couleur. On y parvient en faisant fumer en présence d'acide perchlorique, et il ne résulte aucune perte en acide phosphorique comme c'est le cas lorsqu'on se sert d'acide sulfurique. De plus, l'ion ferrique est relativement peu coloré dans une solution d'acide perchlorique, de sorte qu'il ne crée qu'une faible interférence. Pour les concentrations allant jusqu'à 2-3 ml par 100 ml de solution, l'acide perchlorique n'exerce aucun effet sur l'intensité de la couleur.

Dans la présente méthode, nous ne décrivons pas l'extraction des éléments et des ions différents de l'arsenic qui créent des interférences durant le dosage du phosphore. Il faudra pour les éliminer employer une des méthodes appropriées décrites dans les documents de référence (12, 13).

Cette méthode est très sensible à la contamination, particulièrement en raison de l'emploi des phosphates comme agents séquestrants et comme agents augmentant le pouvoir nettoyant dans les savons et les détergents. Pour cette raison, la verrerie doit être nettoyée avec un détergent pur, comme les non-ioniques liquides.

APPAREILLAGE

Béchers, Griffin,
forme basse: 250 ml

Verres de montre:
Entonnoirs, Bunsen,
tige longue, rainurés: 65 mm de diamètre

Fioles jaugées: 50, 100, 250 et 500 ml (100 ml
pour le développement de la couleur).
Réserver un stock séparé pour ce
dosage. Immédiatement après usage,
laver et rincer les fioles avec de
l'eau distillée et les boucher avant
de les ranger. Éviter d'employer du
phosphate pour le nettoyage. Les
taches de bleu de molybdène peuvent
être enlevées avec de l'ammoniaque.

Pipettes jaugées: 1, 2, 5 ml

Erlenmeyers 125 ml

Bain-marie Pour maintenir la température à 25 °C.

Colorimètre ou
spectrophotomètre:

Cuve pour colorimètre: Nettoyer souvent avec l'ammoniaque pour
enlever les dépôts de bleu de molybdène.

Brûleur à gaz: Méker.

REACTIFS

Acide nitrique:
Acide perchlorique: dans un flacon compte-gouttes

Acide bromhydrique:
Solution de sulfite
de sodium: à 10 % (p/v), dans un flacon compte-
gouttes.

Papier-filtre
Hydroxyde d'ammonium: Whatman n° 30, 9 cm.

Hydroxyde d'ammonium
dilué: 1:1, (v/v) dans un flacon compte-gouttes.

Solution indicatrice
de méthylorange: solution aqueuse à 0.05 % (p/v).

Solution de molybdate: a) Dans 800 ml d'eau à 55-65 °C,
placer 100.0 g de molybdate d'ammonium
(cristaux, qualité réactif) et remuer
pour dissoudre dans chauffage additionnel.
Laisser refroidir.

b) Dans un bécher de 4000 ml mélanger
1120 ml d'acide sulfurique à 1800 ml
d'eau en prenant les précautions
habituelles. Laisser refroidir. Lorsque les

deux solutions ont atteint la température ambiante, mélanger la solution (a) à la solution (b) et diluer à 4000 ml (en utilisant un cylindre gradué de 2000 ml). Mélanger avec soin en versant plusieurs fois les contenus des béchers alternativement l'un dans l'autre. Conserver dans des flacons à bouchons en verre ou en plastique. Pour un prélèvement rapide, conserver dans une tourie de 4 litres reliée par un tube en Tygon à une burette automatique de 50 ou de 100 ml. Ceci permet d'éviter la contamination du réactif.

Solution de chlorure stanneux:

Préparer une nouvelle solution toutes les semaines. Ajouter 10 ml de HCl à une solution de 2.50 g de chlorure stanneux ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans un bécher de 100 ml. Dissoudre le sel, en chauffant légèrement si nécessaire. Refroidir. Dans un cylindre gradué, diluer à 100 ml avec de l'eau. Conserver dans un flacon compte-gouttes foncé, hermétiquement fermé, placé dans un endroit frais. exempt de phosphate

Détergent:
Roche phosphatée
étalon:
Solution étalon
d'arsenic:

NBS 56b, 31.55 % de P_2O_5 .

Faire fumer 0.132 g de As_2O_3 dans 5 ml d'acide perchlorique et 2 ml d'acide nitrique. Refroidir et diluer à 100 ml. 1 ml = 1.00 mg de As. Diluer selon les besoins pour préparer les solutions étalons.

4 *Préparation de la courbe d'étalonnage*

Pour la courbe de l'arsenic, préparer les solutions appropriées à partir de la solution étalon d'arsenic et prélever des parties aliquotes renfermant entre 5 et 50 γ d'arsenic.

Pour la courbe du phosphore, traiter des échantillons de roche phosphatée étalon tout comme les échantillons solides, et prélever des parties aliquotes renfermant entre 5 et 50 γ de P_2O_5 .

2. Développement de la couleur

Pipetter une partie aliquote renfermant entre 15 et 45 μ (microgrammes) de As + P₂O₅ dans une des fioles jaugées de 100 ml réservées à cette fin. Diluer à environ 80 ml avec de l'eau. Ajouter 3 gouttes de méthylorange. Neutraliser avec de l'hydroxyde d'ammonium (jusqu'au point d'équivalence avec de l'hydroxyde d'ammonium (1:1). Ajouter 4.0 ml de solution de molybdate. *Bien agiter*. Amener la température entre 24 et 26 °C. Diluer avec de l'eau pour que le *sommet* du ménisque corresponde au trait de jauge (laissant ainsi assez d'espace pour le chlorure stanneux).

En notant le temps, ajouter 6 gouttes de solution de chlorure stanneux et bien agiter. Lire la transmittance lorsqu'elle atteint un minimum, après 6 - 15 minutes. Avec le Cenco-Sheard Photoelometer, employer le filtre "D" (87309D), et le filtre 630 m μ avec l'appareil de Bausch and Lomb.

À l'aide de la courbe d'étalonnage obtenue avec l'arsenic et dont la préparation a été décrite précédemment, déterminer la quantité de "As + P₂O₅" (en arsenic).

- 5 -

B. Phosphore (P₂O₅)

Dans un erlenmeyer de 125 ml, pipetter l'échantillon de solution à analyser, ou la première partie aliquote prélevée de la solution de minerai. Ajouter 5 ml d'acide bromhydrique et 5 ml d'acide perchlorique. Chauffer modérément sur la plaque chauffante jusqu'à l'apparition de fumées. Puis tout en agitant continuellement, chauffer au-dessus d'une flamme nue jusqu'au dégagement des fumées intenses, toute fumée visible disparaissant de l'intérieur de la fiole. Refroidir. Reprendre dans un peu d'eau. Dissoudre le MnO₂ avec une goutte de solution de Na₂SO₃. Transvaser dans une fiole de capacité appropriée pour la dilution suivante (après avoir filtré si nécessaire). Continuer en suivant la méthode décrite au paragraphe "développement de la couleur" de la méthode As + P₂O₅. Déterminer la teneur en phosphore (en P₂O₅) à partir de la courbe d'étalonnage obtenue avec le phosphore et dont la préparation a été décrite précédemment.

C. Arsenic uniquement (As)

Lire la transmittance du phosphore sur la courbe obtenue avec l'arsenic et calculer le % ou le nombre de g/l (en arsenic). Soustraire cette valeur du % ou du nombre de g/l de

As + P₂O₅ tel que décrit au paragraphe "calculs".

- 1) Tableau des dilutions
- 2) Échantillons de solution
- 3) g/l
- 4) Dilution et partie aliquote
- 5) Moins de 0.02
- 6) 2 ml (directement)
- 7) 1 ml (directement)
- 8) Échantillons de solide
- 9) Pourcentage
- 10) Dilution et partie aliquote

$$2 \text{ g}/100 \times 10$$

$$2 \text{ g}/100 \times 5$$

$$2 \text{ g}/100 \times 2$$

$$2 \text{ g}/205 \times 2$$

$$1 \text{ g}/250 \times 2$$

$$1 \text{ g}/500 \times 1$$

$$0.5 \text{ g}/500 \times 1$$

$$2 \text{ g}/250 \times 2/100 \times 5$$

$$2 \text{ g}/250 \times 2/100 \times 2$$

$$2 \text{ g}/250 \times 2/100 \times 1$$

B. Phosphorus (P₂O₅)

Into a 125-ml Erlenmeyer flask, pipette the sample of solution to be tested, or the first aliquot from the ore solution. Add 5 ml hydrobromic acid and 5 ml perchloric acid. Heat moderately on the hot plate until fumes begin to appear. Then heat, with constant motion, over an open flame until copious fumes are evolved, the interior of the flask becoming free from visible fumes. Cool. Take up in a little water. Dissolve any MnO₂ with a drop of Na₂SO₃ solution. Transfer to the flask required for the next dilution (filtering if necessary). Proceed as for As + P₂O₅, under "Development of Colour". Read the phosphorus content, as P₂O₅, from the standard curve for phosphorus obtained as directed above.

C. Arsenic Alone (As)

Read the phosphorus transmittance on the arsenic curve, and calculate the % or gm/l "as arsenic". Subtract this figure from the % or gm/l "As + P₂O₅", as described under "Calculations".

① Table of Dilutions

② Solution Samples		⑧ Solid Samples	
③ gm/litre	④ Dilution and Aliquot	⑥ Per cent	⑩ Dilution and Aliquot
⑤ under 0.02	2 ml (direct) ⑥	under 0.02 ⑤	2 gm/100 x 10
.02 - .04	1 ml (direct) ⑦	.02 - .04	2 gm/100 x 5
.03 - .09	5/ 50 x 5 ml	.04 - .10	2 gm/100 x 2
.06 - .20	5/100 x 5 ml	.10 - .25	2 gm/250 x 2
.15 - .45	5/100 x 2 ml	.2 - .5	1 gm/250 x 2
.4 - 1.2	2/100 x 2 ml	.8 - 2.0	1 gm/500 x 1
1.0 - 3.0	2/250 x 2 ml	1.5 - 4.0	0.5 gm/500 x 1
2.0 - 6.0	2/250 x 1 ml	2.5 - 7.5	2 gm/250 x 2/100 x 5
4 - 12	1/250 x 1 ml	5 - 15	2 gm/250 x 2/100 x 2
		12.5 - 35	2 gm/250 x 2/100 x 1

CALCULATIONS**As + P₂O₅ Calculation**

From the standard curve for arsenic, which has been plotted as micrograms (gammas) of As per 100 ml vs. transmittance, read the As + P₂O₅ content as arsenic. Then As + P₂O₅ content, as arsenic, is given by:

For Solid Samples

$$\% \text{ As + P}_2\text{O}_5 \text{ (as arsenic) = } \frac{\gamma \text{ As/100 ml (graph)}}{1,000,000} \times \frac{\text{final sol'n volume}}{\text{aliq. taken}} \times \frac{100}{\text{sample wt.}}$$

CALCULS

Calcul de la concentration de As + P₂O₅

À partir de la courbe d'étalonnage obtenue avec l'arsenic, qui représente le nombre de microgrammes (gamma) de AS par 100 ml en fonction de la transmittance, déterminer comme suit la teneur en As + P₂O₅ (en arsenic):

pour les échantillons solides

% de As + P₂O₅ (en arsenic) =

$$\frac{\gamma \text{ de As/100 ml (tiré du graphique)}}{1\ 000\ 000} \times \frac{\text{volume de solution finale}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

- 6 -

pour les échantillons de solution

g de As + P₂O₅ (en arsenic) =

$$\frac{\gamma \text{ de As/100 ml (tiré du graphique)}}{1\ 000\ 000} \times \frac{\text{volume de solution finale}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{1\ 000}{\text{volume d'échantillon}}$$

Si l'échantillon et la solution de référence donnent approximativement la même lecture, la quantité de As + P₂O₅ doit être considérée comme inférieure au minimum décelable (valeur calculée à partir de la masse d'échantillon et des volumes utilisés). On peut considérer 15 microgrammes de As par 100 ml comme minimum décelable, et la valeur à enregistrer peut être calculée en conséquence; par exemple

$$\% \text{ de As + P}_2\text{O}_5 = < \frac{15}{1\ 000\ 000} \times \frac{\text{volume de solution finale}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

Calcul de la concentration de P₂O₅

Avec la valeur de la transmittance, déterminer la teneur en P₂O₅ en microgrammes par 100 ml à l'aide de la courbe de P₂O₅, comme on l'a décrit précédemment pour l'arsenic. Si aucune couleur ne se développe, considérer la teneur comme inférieure au minimum décelable calculé également tel que décrit précédemment.

Calcul de la teneur en As

Après avoir obtenu la transmittance des solutions de As + P₂O₅ et de P₂O₅, déterminer à l'aide de la courbe de l'arsenic les concentrations (en arsenic) correspondant à ces deux valeurs. Calculer le nombre de g/l ou le % de chacune de ces substances dans l'échantillon initial tel que décrit précédemment. La différence entre les deux concentrations obtenues représente la teneur en arsenic. Pour être significatif, le rapport $\frac{\text{As}}{\text{As} + \text{P}_2\text{O}_5}$ doit être d'au moins 0.2 (puisque l'erreur sur

chacune des deux valeurs dont on prend la différence doit être de l'ordre de 5%). Calculer ce rapport, et s'il est inférieur à 0.2, considérer le résultat comme "inférieur" à la valeur calculée effectivement ou comme un résultat "approximatif". Si la teneur en phosphore est élevée, l'arsenic doit être extrait par distillation avant le dosage colorimétrique.

Références

1. Berzelius, J.H.: *Pogg. Ann.* 6, 380, 1826.
2. Osmond, F.: *Bull. soc. chim. France*, 47, 745, 1887.
3. Deniges, G.: *Compt. rend.* 117, 1078, 1896.
4. Truog, E., and Meyer, A.H.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1, 136, 1929.
5. Woods, J.T., with Mellon, M.G.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 13, 760, 1941.
6. Fontaine, T.D.: *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.* 13, 760, 1941.
7. Schirmer, F.B., Audrieth, L.F., Gross, S.T., McClellan, D.S., and Seppi, L.J.: *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 2543, 1942.
8. Rainbow, C.: *Nature* 157, 2543, 1946.
9. Boltz, D.F., with Mellon, M.G.: *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* 19, 873, 1947.
10. Clause, D.F., and Scroyer, J.H.: *Anal. Chem.* 20, 925, 1948.
11. Rabbitts, F.T., and Herbst, H.J.: *Mines Br., Ottawa, Radio-activity Division*, SR-36/50, April/50.
12. Lundell, G.E.F., and Hoffman, J.I.: "Outlines of Methods of Chemical Analysis", New York, John Wiley and Sons, Inc. 1951.
13. Hillebrand, W.E., Lundell, G.E.F., Hoffman, J.I., and Bright, H.A.: *Applied Inorganic Analysis*, 2nd, ed., New York, John Wiley and Sons Inc. 1953.
14. Lucena-Conde, F., and Prat, L.: *Anal. Chem. Acta*, 16, 473, 1957.
15. Simmons, W.R., and Robertson, J.H.: *Anal. Chem.*, 22, pp. 294 and 1177, 1950.

DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU BIOXYDE DE CARBONE
DANS LES MINÉRAIS ET LES PRODUITS DU TRAITEMENT
DES MINÉRAIS PAR DÉGAGEMENT DE CO₂

Méthode C-1

PORTÉE

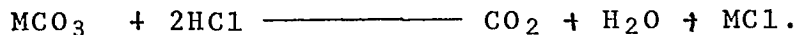
La présente méthode s'applique au dosage du bioxyde de carbone dans les minerais carbonatés.

DOMAINE D'APPLICATION

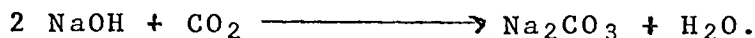
La méthode s'applique à la détermination de concentrations de bioxyde de carbone variant entre 1 et 35 %. Il est possible de déterminer de plus faibles teneurs, allant jusqu'à 0.1 % avec une moins grande précision.

PRINCIPE

Le CO₂ se dégage facilement lorsqu'on fait bouillir dans de l'acide chlorhydrique des échantillons renfermant des minéraux comme la calcite, la dolomite, la magnésite, la cérussite, la withérite, la strontianite, la sidérite, la rhodochrosite etc.



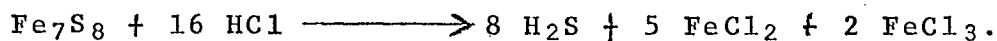
Grâce au reflux d'un réfrigérant à l'eau, la majeure partie de l'acide chlorhydrique du courant gazeux retourne dans la fiole à réaction. Le CO₂ formé est entraîné par un courant d'air purifié qui circule grâce à l'aspiration. Le courant d'air est débarrassé de tous les autres gaz qui peuvent créer des interférences, et le CO₂ absorbé dans un flacon taré renfermant de l'amiante sodée (ascarite) et un agent déshydratant pour absorber l'humidité libérée par la réaction entre l'hydroxyde de sodium et le CO₂. L'augmentation de la masse du flacon est une mesure directe de la quantité de CO₂ contenue dans l'échantillon prélevé.



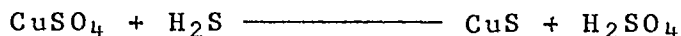
D'autres gaz acides (comme H_2S , AsH_3 , Cl_2 , HCl , SO_2) créent des interférences puisqu'ils sont également absorbés et qu'ils sont pesés avec le CO_2 .

On utilise l'acide chlorhydrique malgré sa volatilité, car la plupart de ses sels étant solubles, il ne peut se former sur les particules aucun dépôt insoluble qui ralentirait la réaction. L'acide nitrique n'est pas employé parce qu'il attaque beaucoup plus de minéraux sulfurés que l'acide chlorhydrique, libérant ainsi une plus grande quantité de H_2S ; de plus, son effet oxydant provoque la formation de SO_2 et d'oxydes d'azote qui créent tous des interférences. Les traces d'acide chlorhydrique non absorbé par les autres réactifs sont extraites par du zinc granulaire dans un tube en U.

Le composé interférent le plus courant est l'hydrogène sulfuré produit par la réaction de l'acide avec les sulfures métalliques, particulièrement la pyrrhotite. On ne signale pas d'effets de l'acide chlorhydrique sur la pyrite, mais dans les conditions actuelles, il peut se dégager au moins une certaine quantité d'hydrogène sulfuré.

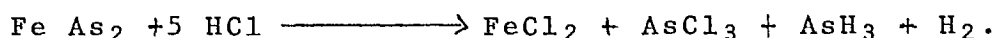


2 - On extrait la majeure partie de l'hydrogène sulfuré en faisant barboter les gaz obtenus dans une solution acidifiée, saturée de sulfate de cuivre.

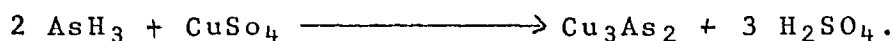


Le reste du sulfure d'hydrogène est éliminé dans un tube en U renfermant de la pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre anhydre.

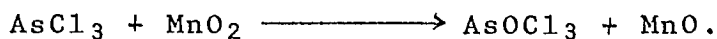
Le chlorure arsénieux et l'arsine peuvent se volatiliser lorsqu'on fait bouillir des minerais renfermant des minéraux arsenicaux (arsénopyrite, rammelsbergite, etc) dans de l'acide chlorhydrique. La présence de métaux comme le fer provenant du broyage favorise la formation d'une plus grande quantité d'arsine.



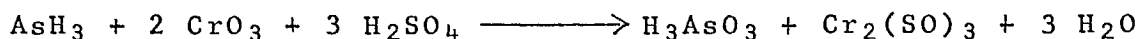
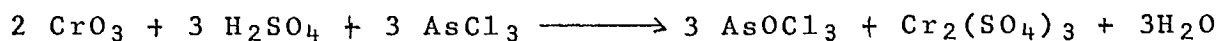
L'arsenic est extrait soit par la solution de sulfate de cuivre:



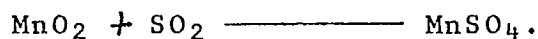
soit par le mélange bioxyde de manganèse-amiante:



Le traitement précédent peut être inapproprié avec les minerais riches en arsenic et en soufre. Dans ce cas, on peut remplacer le flacon de solution de sulfate de cuivre par un flacon laveur renfermant de l'acide sulfurique saturé d'acide chromique.



Avec l'acide sulfurique, il est très important de laver les gaz dans des flacons munis de soupapes à flotteur (modèle fabriqué par Laboratory Equipment Corp., St-Joseph, (Michigan), n° de cat. 1055, car si on ferme par inadvertance le robinet au-dessus de la fiole à réaction encore chaude et si l'acide sulfurique est aspiré dans cette fiole d'acide chlorhydrique, il en résultera une explosion. Les minerais ne libèrent pas d'anhydride sulfureux habituellement, mais il peut toutefois provenir de produits chimiques renfermant des sulfites. Il est extrait en utilisant le mélange absorbant bioxyde de manganèse-amiante.



Si les matériaux à analyser par cette méthode ne renferment ni arsenic ni soufre, il est inutile d'employer les flacons laveurs renfermant de l'acide sulfurique et de l'acide chromique, la solution de sulfate de cuivre et le tube en U contenant le mélange bioxyde de manganèse-amiante.

Étant absorbée dans le falcon taré tout comme le CO₂, l'humidité doit être éliminée à l'avance. L'acide sulfurique concentré extrait la majeure partie de l'eau et le reste, y compris l'eau qui se forme durant les autres réactions, est éliminé d'abord par le chlorure de calcium puis par le perchlorate de magnésium (agent déshydratant très puissant).

Il faut noter qu'on emploie de l'air purifié circulant sous l'effet d'une aspiration pour entraîner le bioxyde de carbone à travers les diverses parties du train de purification. Ceci tend à diminuer les pertes dues aux fuites et est en même temps moins dangereux que l'entraînement par un gaz sous pression. Les flacons laveurs renfermant l'acide sulfurique concentré sont munis de soupapes de retenue à flotteur pour éviter le retour par aspiration de l'acide et d'éventuelles explosions. S'il se produit des blocages dans le montage, éviter absolument d'y remédier en appliquant une pression. PORTER DES LUNETTES DE SÉCURITÉ POUR ASSEMBLER OU DÉMONTÉ LES DIVERSES PARTIES DU MONTAGE pour rechercher les causes de défauts et pour jeter une solution. Prendre beaucoup de précaution en nettoyant le flacon laveur pour éviter les brûlures par la chaleur ou par les caustiques (ne pas verser d'eau dans un flacon tenu à la main). Le perchlorate de magnésium peut oxyder les matières organiques et former ainsi un milieu explosif; il faut donc le jeter dans l'évier en faisant couler l'eau.

APPAREILLAGE

Voir montage à la figure 1

Tubes à dessécher en U: Fisher Scientific n° 9-240
(5 tubes).

Tube à dessécher: Fisher Scientific n° 9-215 (1 tube).

Flacons de lavage de gaz: Central Scientific n° 26213
ou Fisher Scientific n° 3-030
(1 flacon).

Flacon de lavage des gaz: avec soupape à flotteur, Leco
n° 1055 (1 flacon).

Réfrigérant: Fisher Scientific n° 7-723-5 ou 7-746.

Tube de jonction: Fisher Scientific n° 15-326B ou 1
ampoule à décanter, Fisher Scientific
n° 10-402.

Fiolle à réaction: 250 ou 300 ml, Fisher Scientific n° 10-047
ou 10-060 ou 10-044 (1 fiolle).

Cloche d'absorption: (CO₂), type Nesbitt, Fisher Scientific
n° 7-517 (1 boule).

Source de chaleur: Brûleur à gaz (1 brûleur).

Jeu de bouchons en
caoutchouc:

Jeu de pinces en caoutchouc:

Balance analytique:

Dispositif d'aspiration,
pompe à vide par exemple:

REACTIFS

Pierre ponce imprégnée de sulfate
de cuivre:

Placer de la pierre ponce granulaire
(10-20 mailles) dans une solution presque
saturée de sulfate de cuivre. Agiter,
puis laisser reposer le mélange pendant
quelques heures, décanter la majeure
partie de la solution surnageante, sécher
et conserver dans un flacon sec.

Mélange de
bioxyde de manganèse-
amiante:

Placer 200 g de MnSO₄.4H₂O dans un béccher
de 4 litres ou dans un erlenmeyer renfer-
mant 2½ litres d'eau. Après dissolution
du sel, ajouter 50 g d'amiante rincé à
l'acide (fibre longue ou moyenne), rendre
la solution ammoniacale avec de l'hydro-
xyde d'ammonium, verser 1 litre de persul-
fate d'ammonium fraîchement préparé (225 g/l)

et porter le mélange à l'ébullition. Faire bouillir pendant 15-20 minutes en ajoutant de temps à autre de l'hydroxyde d'ammonium pour garder le milieu ammoniacal. Laisser le précipité se déposer pendant une heure ou deux et examiner la solution surnageante. Si elle est trouble, verser 100 ml de persulfate d'ammonium additionnels et porter à l'ébullition pendant 10 minutes tout en ajoutant de l'hydroxyde d'ammonium comme précédemment. Laisser le précipité se déposer, décantier la solution surnageante et laver cinq fois en décantant chaque fois, avec des portions de 500 ml d'eau chaude. Laver alors soigneusement avec de l'eau légèrement acidifiée par l'acide sulfurique et pour terminer avec de l'eau chaude. Enlever le plus d'eau possible, étaler sur une grande plaque peu profonde, sécher et briser le mélange avec une spatule. Conserver dans un flacon sec.

Zinc granulé: 20 mailles

Ascarite (amiante sodé): 8-20 et 20-30 mailles

Anhydrone: perchlorate de magnésium anhydre (ou tout autre agent déshydratant approprié).

Acide sulfurique:

Acide chlorhydrique:

Sulfate de cuivre:

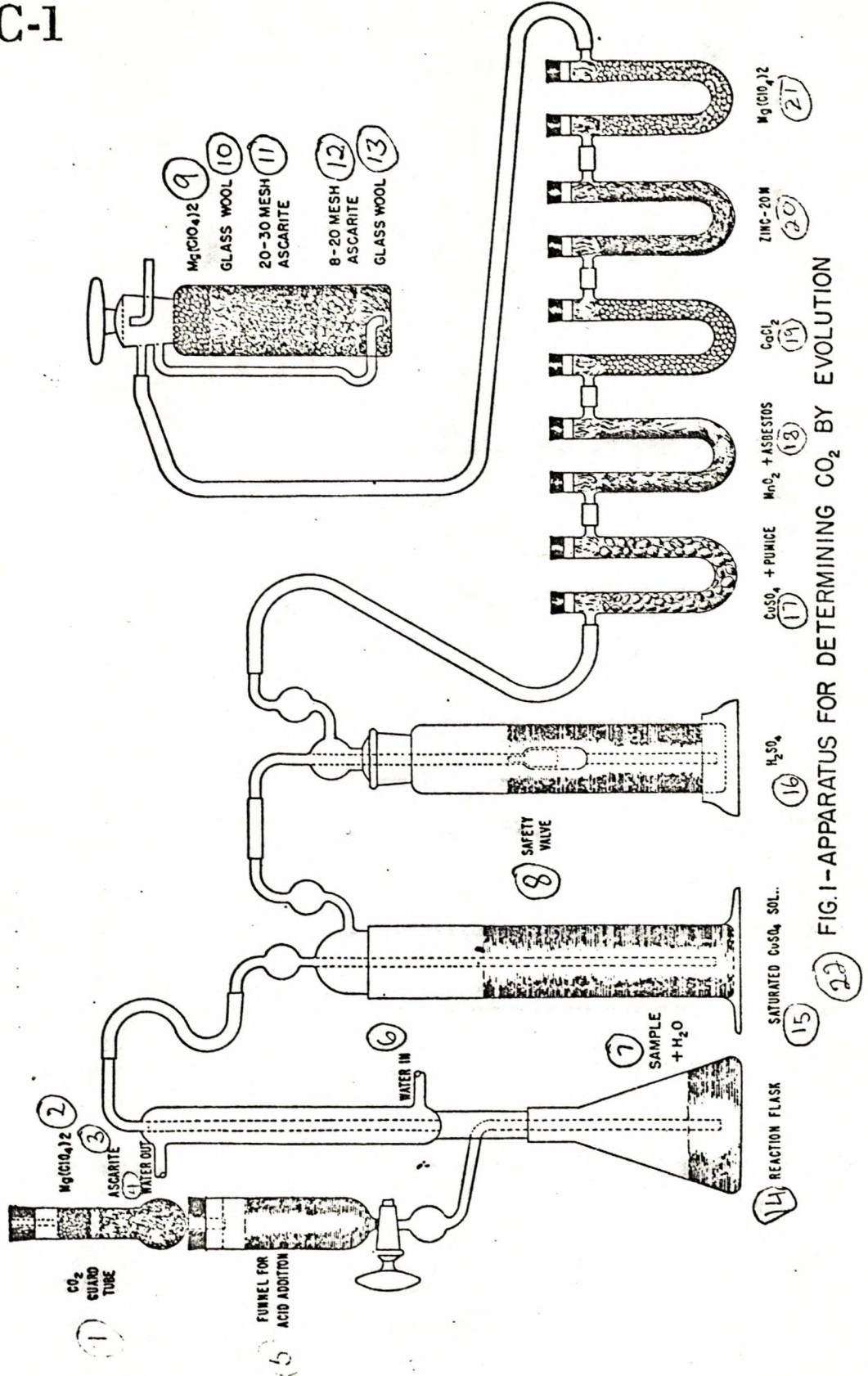
Pierre ponce broyée: 10-20 mailles

Amiante: (fibre longue ou moyenne).

Persulfate d'ammonium:

Oxyde de chrome (CrO_3)
ou chromate ou bichromate
de potassium ou de sodium:

- 1) Tube de garde (CO₂)
- 2) Mg (ClO₄)₂
- 3) Ascarite
- 4) Sortie d'eau
- 5) Ampoule pour verser l'acide
- 6) Entrée d'eau
- 7) Echantillon + H₂O
- 8) Soupape de sûreté
- 9) Mg(ClO₄)₂
- 10) Laine de verre
- 11) Ascarite 20-30 mailles
- 12) Ascarite 8-20 mailles
- 13) Laine de verre
- 14) Fiole à réaction
- 15) Solution saturée de CuSO₄
- 16) H₂SO₄
- 17) CuSO₄ - pierre ponce
- 18) Amiante - MnO₂
- 19) CaCl₂
- 20) Zinc-20 mailles
- 21) Mg(ClO₄)₂
- 22) Fig. 1 MONTAGE POUR DOSAGE DU CO₂ PAR DÉGAGEMENT



Description du train de purification

On purifie le bioxyde de carbone en le faisant passer à travers le montage présenté à la figure 1.

Ce montage comprend un réfrigérant qui condense la majeure partie de l'eau, suivi (1) d'un flacon laveur renfermant du sulfate de cuivre dans de l'acide sulfurique à 5 % ou de l'acide sulfurique saturé d'oxyde de chrome* CrO_3 ou $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etc.) pour enlever la majeure partie de l'hydrogène sulfuré ou de l'anhydride sulfureux donnés par les minerais riches en sulfure etc., (2) un flacon laveur renfermant de l'acide sulfurique concentré pour effectuer la plus grosse partie de la déshydratation, (3) un tube garni de pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre anhydre pour éliminer le chlore, l'acide chlorhydrique et l'hydrogène sulfuré, (4) un tube rempli d'un mélange de bioxyde de manganèse-amiante pour absorber l'anhydride sulfureux et l'hydrogène sulfuré, (5) un tube à dessécher garni d'anhydronne, ou de chlorure de calcium, (6) un tube rempli de zinc granulé pour absorber le chlore etc., (7) un tube à dessécher renfermant de l'anhydronne, (8) une colonne d'absorption du CO_2 garnie d'ascarite et d'anhydronne. La figure 1 présente également en détail les substances de garnissage de la colonne d'absorption du CO_2 .

*Avec les minerais arsenicaux, il est préférable d'utiliser de l'acide sulfurique saturé d'oxyde de chrome (CrO_3 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etc.).

MODE OPÉRATOIRE

Placer 1-5 grammes d'échantillon dans la fiole, les couvrir avec de l'eau et relier la fiole au train de purification. Insérer le bouchon muni du tube à dessécher droit (garni d'ascarite et d'anhydronne) dans le tube de jonction ou l'ampoule à décanter, ouvrir le robinet et faire circuler de l'air exempt de bioxyde de carbone dans le système pendant 5-10 minutes. Fermer le robinet du tube de jonction ou de l'ampoule à décanter, et relier la colonne d'absorption du CO_2 tarée au train. Avec les minerais renfermant une grande quantité de bioxyde de carbone, il est préférable d'utiliser deux colonnes d'absorption. Enlever le bouchon muni du tube à dessécher droit du tube de jonction ou de l'ampoule à décanter. Dans l'ampoule ou dans le tube de jonction, verser 30 ml d'acide chlorhydrique 1:1, placer de nouveau le bouchon, ouvrir le robinet et faire couler l'acide dans la fiole lentement si la quantité de bioxyde de carbone est élevée et rapidement dans le cas contraire. Faire circuler de l'air exempt de bioxyde de carbone à travers le système avec un faible

débit jusqu'à ce que l'effervescence diminue (5-10 minutes suffisent habituellement). S'assurer que l'eau circule dans le réfrigérant et chauffer la fiole à feu doux pour obtenir un dégagement gazeux constant sans être violent pendant 15-20 minutes. Une fois tout le bioxyde de carbone expulsé de la solution, éloigner la fiole de la source de chaleur, augmenter le débit d'air pendant 5-10 minutes pour entraîner tout le bioxyde de carbone; détacher alors la colonne d'absorption du CO₂, boucher ses tubes d'admission et de sortie et la placer dans la cage de la balance. Une fois refroidie, ouvrir momentanément le robinet pour uniformiser la pression et peser en employant une tare comme contre-poids.

CALCULS

$$\frac{\text{Augmentation de la masse de la colonne ou des colonnes} \times 100}{\text{masse d'échantillon}} = \% \text{ de CO}_2 \text{ dans l'échantillon.}$$

REMARQUE - Si la masse de bioxyde de carbone obtenue est nulle, considérer le résultat comme inférieur au minimum décelable déterminé à partir de la masse d'échantillon prélevée. En supposant cette valeur inférieure à 2 mg, enregistrer:

$$\% \text{ de CO}_2 = \text{inférieur à } \underline{0.002} \times 100$$

masse d'échantillon prélevée

Références

1. Furman, H.H. Ed.: Scott's Standar Methods of Chemical Analysis, 5th ed. Vol. 1, New York, D. Van Nostrand Co. Inc., 1939.
2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A., and Hoffman, J.I.: Applied Inorganic Analysis, 2nd ed., New York, John Wiley and Sons Inc., 1953.
3. Treadwell, F.P., and Hall, W.T.: Analytical Chemistry, Vol. II, Quantitative, 9th English ed., New York, John Wiley and Sons Inc., 1942.

DOSAGE RAPIDE DU CARBONE TOTAL
(CARBONATE COMPRIS) DES MINERAIS
ET DES PRODUITS DU TRAITEMENT DES MINERAIS PAR
COMBUSTION
MÉTHODE C-2

PORTÉE

La présente méthode s'applique principalement au dosage rapide des carbonates des minerais. Puisque le résultat obtenu représente le carbone total, il comprend la masse de graphite et de carbone des composés organiques, s'il y a lieu. Pour ne doser que le carbonate, il est possible d'apporter une correction qui tient compte de ces deux sources de carbone en modifiant convenablement la méthode.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de doser au minimum 0.15 % de CO_2 dans un échantillon de 1 gramme. Il est possible de déterminer des pourcentages supérieurs en réduisant la masse de l'échantillon.

PRINCIPE

Dans un tube à combustion, on chauffe une masse connue d'échantillon dans un courant d'oxygène purifié à une température qui provoque la décomposition des carbonates en oxyde et en bioxyde de carbone, et l'oxydation du carbone. Le soufre est également oxydé. Le courant gazeux traverse un piège à soufre qui absorbe les gaz sulfurés puis un dispositif de dosage du carbone, genre de burette à gaz spéciale (Figures 1A et 1B).

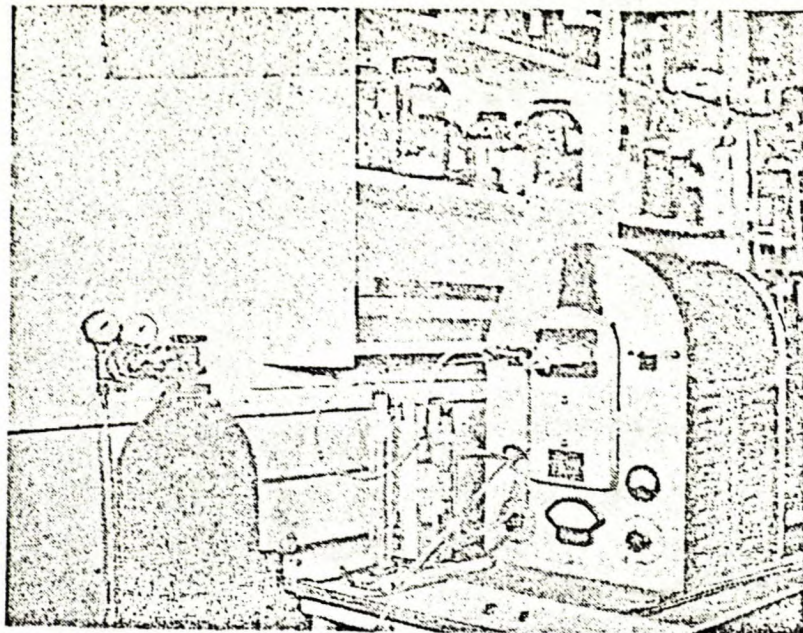
Dans cette burette, on recueille le bioxyde de carbone et l'oxygène au-dessus d'une solution d'acide faible, un volume total défini étant prélevé dans les conditions normales. Ce gaz traverse par la suite une solution d'hydroxyde de potassium qui absorbe le bioxyde de carbone. L'oxygène est renvoyé dans la burette à gaz et son volume mesuré de nouveau dans les mêmes conditions. La burette est étalonnée pour que la différence de volume donne directement le pourcentage de carbone dans un échantillon de 1.0 ou de 0.5 grammé. Cette différence est transformée en pourcentage de bioxyde de carbone (1) puis enregistrée.

Interférences

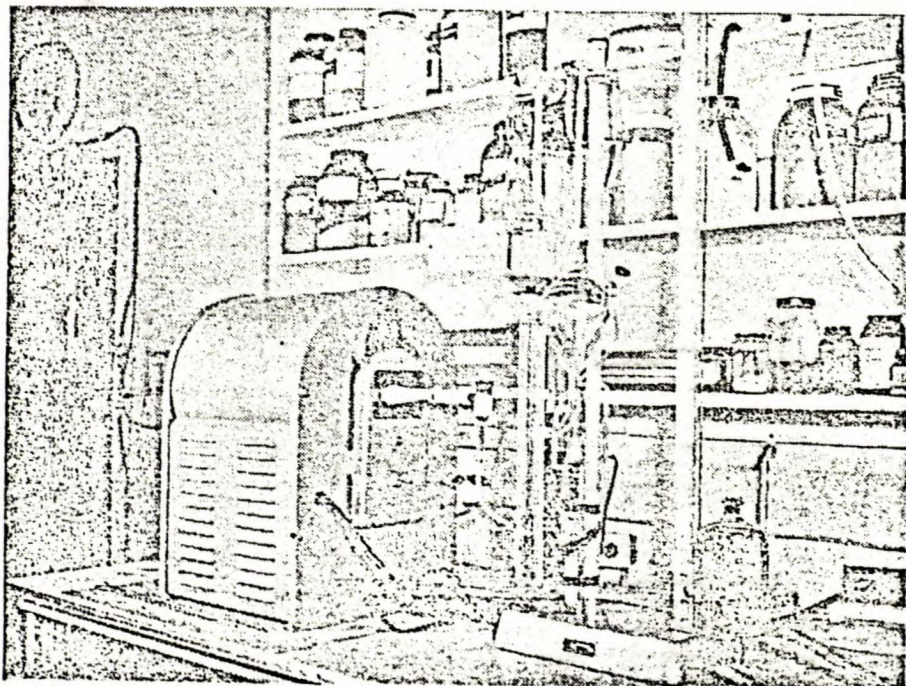
Le soufre, l'azote et les composés halogénés créent des interférences. Le soufre est absorbé dans un tube de purification garni de bioxyde de manganèse. L'azote et les composés

halogénés se retrouvent peu souvent dans ces minerais; aussi, ne donnerons-nous pas ici de méthodes d'élimination de ces interférences. Le résultat obtenu comprend également la masse de carbone des matières organiques et du graphite; il est possible d'apporter une correction pour en tenir compte en effectuant un dosage séparé (1, 4, 5) après un traitement par l'acide pour éliminer les carbonates.

Toutefois, il est habituellement préférable d'effectuer un dosage basé sur le dégagement du CO_2 (7).



A.



B.

FIGURE 1 - APPAREILLAGE DE COMBUSTION POUR DOSAGE DU CARBONE.
A. VUE DE FACE MONTRANT LE TRAIN DE PURIFICATION. B. VUE
ARRIÈRE, MONTRANT LE PIÈGE À SOUFRE ET LE DISPOSITIF DE
DOSAGE DU CARBONE "TWO-MINUTE" (AMPOULE DE NIVEAU EN POSITION
INFÉRIEURE).

APPAREILLAGE

Voir photographies du montage au complet sur les Figures 1A et 1B

Four à combustion:	Dietert n ^o 34410 (référence 3).
Tube à combustion:	Dietert n ^o 3327-17, large ouverture.
Chemises pour tube:	Dietert type F 2 n ^o 3057.
ou	
Gaines de protection pour nacelle:	Dietert n ^o 3632.
Nacelle de combustion:	Dietert n ^o 3031, type D (pré-chauffée à haute température pendant plusieurs heures)
	ou Leco Combax, grandeur A.
Piège à soufre:	Dietert n ^o 3003-26.
Train de purification de l'oxygène (débitmètre inclu):	Dietert n ^o 3004
	ou Leco 1150.
Défecteur de chaleur:	Dietert n ^o 3452
Tige pour introduction des nacelles:	Dietert n ^o 3453
Burette à gaz:	Dietert "Two-minute".
Dispositif de dosage du carbone:	Dietert n ^o 3033.
Balance:	Sa précision doit être de ± 0.05 mg

RÉACTIFS

Acide sulfurique concentré:	(pour train de purification)
Anhydronne:	(pour train de purification)
Ascarite:	(pour train de purification)
	Changer les réactifs précédents tous les six mois ou s'ils semblent altérés.
Bioxyde de manganèse et laine de verre:	(pour le piège à soufre)
	Matière de remplacement-Dietert n ^o 3003-26 a et b. À changer après 3 000 dosages ou plus souvent si les échantillons sont riches en soufre.
Étain métallique:	(comme accélérateur) 30 mailles
Oxygène:	Bouteille ordinaire de 200 pi ³ munie d'un détendeur à 2 étages.
Solution d'hydroxyde de potassium:	820 g de KOH dans 1200 ml d'eau.
Solution d'acide sulfurique:	6 ml d'acide sulfurique concentré dans 1000 ml d'eau. Ajouter 0.010 g de méthylorange et 5 ml d'agent mouillant à la solution.

MODE OPÉRATOIRE

Faire le montage en suivant les indications des manuels d'instruction (2 et 3).

1. Tableau 1

2. *Masses d'échantillon suggérées*

1.0 g
0.5 g
0.25 g

3. % de CO₂

jusqu'à 3 %
3 % - 25 %
25 % - 50 %

Placer une masse appropriée d'échantillon (*voir* Tableau 1) dans une nacelle de combustion et couvrir d'une masse d'étain métallique environ deux fois plus grande. Faire un essai à blanc avant chaque série d'échantillons, des blancs successifs étant analysés jusqu'à l'obtention d'une lecture nulle. L'essai à blanc s'effectue comme suit:

-4-

1) Chauffer à 2600 °F

2) Amener la manette du robinet à cinq voies à 45 ° (partie inférieure droite, position "4 heures"). Lorsque l'ampoule de niveau est à son plus bas point, le liquide de la burette doit être à zéro. Placer l'ampoule de niveau en son plus haut point. À mesure que le liquide s'approche de la soupape à flotteur, vérifier son ascension en pinçant le tube.

3) Placer le déflecteur de chaleur à l'extrémité avant du tube de combustion. Tourner le robinet à la position "6 heures". Placer l'ampoule de niveau sur la base à son plus bas point.

4) Mettre en marche l'arrivée d'oxygène au robinet du four. Lorsque le liquide de la burette tombe à moins de 3/4" du zéro, tirer le déflecteur de chaleur du tube à combustion et laisser le liquide de la burette atteindre zéro exactement. L'arrivée d'oxygène est alors interrompue.

5) Faire passer le gaz de la burette dans le flacon d'absorption d'abord en amenant la manette à 45 ° dans la partie inférieure droite (position "4 heures"), pour amener le récipient d'absorption à la pression atmosphérique. A ce moment, vérifier la position de l'indicateur mobile. Tourner le robinet à la position "2 heures" pour relier la burette au flacon d'absorption. Placer l'ampoule de niveau à son plus haut point pour faire barboter le gaz dans le KOH.

6) Lorsque le liquide de la burette atteint la soupape à flotteur, amener l'ampoule à son plus bas niveau et laisser reposer le liquide dans la tige de la burette. En ce point, éviter soigneusement que le liquide n'envahisse le robinet à cinq voies. Elever ou abaisser l'ampoule de niveau pour amener le liquide du récipient d'absorption au niveau de l'indicateur, puis prendre une lecture à la base du ménisque. Noter la température du milieu lorsque le liquide est à son plus haut point. Il faut également connaître la pression atmosphérique et la température de la pièce.

Avec les échantillons, la méthode à suivre est exactement la même qu'avec les blancs.

1) Tourner le robinet à cinq voies à la position "4 heures" et élever l'ampoule de niveau pour remplir la burette du liquide.

2) Insérer la nacelle renfermant l'échantillon dans la partie chaude du tube et fermer le tube avec du déflecteur de chaleur, sans introduire d'oxygène.

3) Amener à la position "6 heures" et abaisser l'ampoule de niveau. Sans introduire d'oxygène, préchauffer l'échantillon pendant 1-2 minutes.

4) Ouvrir le robinet d'oxygène et faire passer le gaz jusqu'à ce que le liquide de la burette atteigne presque zéro. Enlever le déflecteur de chaleur et laisser le liquide de la burette atteindre zéro exactement. Cette opération doit durer au moins 2 minutes. Continuer en suivant les étapes 5 et 6 de la méthode employée avec les blancs.

Important: en présence de graphite ou de carbone

Si l'échantillon renferme du graphite et/ou des matières organiques, on les dose séparément dans un second échantillon. Placer une masse appropriée d'échantillon (Tableau 1) dans un bécher de 250 ml et laisser macérer dans de l'acide nitrique 1:1 pendant 30 minutes dans un bain de vapeur. Transvaser quantitativement l'échantillon dans une nacelle de combustion et procéder comme précédemment.

En présence de plus grandes quantités de graphite ou de matière organique, le carbonate doit être dosé par dégagement (Méthode C-1).

CALCULS

Noter la pression barométrique et la température ambiante; le tableau 2 donne les facteurs qui permettent de transformer le volume indiqué sur la burette en un volume correspondant aux conditions normales de température et de pression.

1. Tableau 2
2. Facteurs de conversion du volume donné par la burette en un volume correspondant aux conditions normales
3. Correction de la pression barométrique*
4. Entre 10 et 20 °C, soustraire 2 mm.
5. Entre 21 et 29 °C, soustraire 3 mm.
6. Entre 30 et 32 °C, soustraire 4 mm.
7. (pour transformer en une valeur correspondant à 0 °C)
8. Température en degrés C
9. Facteurs de conversion du volume
10. *Pression barométrique corrigée (à 0 °C)*
11. *Valable pour baromètre à mercure uniquement, les baromètres anéroïdes comportant déjà un dispositif de compensation.

La burette est étalonnée en pourcentage de carbone et possède deux échelles d'utilisations avec des échantillons de 1.0- et 0.5 gramme. Il faut apporter une correction lorsque la masse d'échantillon est différente. Les résultats sont tous exprimés en concentrations de CO₂.

$$\% \text{ de CO}_2 = \frac{\text{volume donné par la burette} \times \text{facteur de conversion échelle} \times 3.67 \times (1.0 \text{ ou } 0.5)}{\text{masse d'échantillon (g)}}$$

S'il ne se produit aucun changement de volume appréciable durant l'absorption du CO₂, le résultat doit être considéré comme "inférieur" à la limite de détection. Puisque la lecture de la burette ne peut être faite à moins de 0.02 % de carbone, le résultat peut être calculé comme suit:

$$\% \text{ de CO}_2 = \frac{\text{inférieur à } 0.04 \times \text{facteur de conversion échelle} \times 3.67 \times (1.0 \text{ ou } 0.5)}{\text{masse d'échantillon (g)}}$$

① Table 2

② Factors for Conversion of Burette Reading to Volume at Normal Temperature and Pressure

③ Barometric pressure correction*

④ 10 to 20°C subtract 2 mm.

⑥ 30 to 32°C subtract 4 mm.

⑤ 21 to 29°C subtract 3 mm.

⑦ (To convert to value at 0°C)

⑧

Temperature in Degrees C	⑨ Volumetric Conversion Factors								
	⑩ Corrected Barometric Pressure (at 0° C)								
	730	735	740	745	750	755	760	765	770
18	0.951	0.958	0.964	0.971	0.978	0.985	0.991	0.997	1.004
19	0.946	0.954	0.960	0.969	0.973	0.980	0.986	0.993	1.000
20	0.942	0.949	0.955	0.961	0.968	0.975	0.982	0.988	0.995
21	0.937	0.944	0.950	0.957	0.964	0.971	0.977	0.983	0.990
22	0.932	0.940	0.946	0.953	0.959	0.965	0.972	0.978	0.985
23	0.928	0.935	0.941	0.948	0.954	0.961	0.967	0.973	0.980
24	0.923	0.930	0.936	0.943	0.949	0.956	0.962	0.968	0.975
25	0.918	0.925	0.931	0.937	0.944	0.951	0.957	0.963	0.970
26	0.913	0.920	0.926	0.933	0.939	0.945	0.952	0.958	0.965
27	0.908	0.915	0.921	0.927	0.934	0.940	0.947	0.953	0.960
28	0.903	0.909	0.916	0.922	0.929	0.935	0.942	0.948	0.955
29	0.898	0.904	0.911	0.917	0.924	0.930	0.936	0.943	0.949
30	0.893	0.899	0.905	0.911	0.918	0.924	0.931	0.937	0.944
31	0.887	0.894	0.900	0.906	0.913	0.919	0.926	0.932	0.938
32	0.882	0.888	0.895	0.901	0.907	0.914	0.920	0.926	0.933

⑪ * For mercury barometer only—aneroid barometer readings are already compensated.

The burette is calibrated in percent carbon and has two scales corresponding to 1.0- and 0.5-gram samples. If another sample size is taken this must be allowed for. All results are expressed as CO₂.

$$\% \text{ CO}_2 = \text{Bur. Rdg.} \times \text{Conv. Factor} \times 3.67 \times \frac{\text{scale (1.0 or 0.5)}}{\text{sample wt. gm}}$$

If no appreciable change in volume occurs on absorbing the CO₂, the result should be expressed as "less than" the limit of detection. Since the burette cannot be read more closely than 0.02% carbon, this figure may be calculated as follows:—

$$\% \text{ CO}_2 = \text{less than } 0.04 \times \text{Conv. Factor} \times 3.67 \times \frac{\text{scale (1.0 or 0.5)}}{\text{sample wt. gm}}$$

1. Roloson, F.P., and Guest, R.J.: Mines Br., Ottawa, Radioactivity Division Reports. AD 7/51, 8/51, 9/51.
2. Dietert Instruction Booklet for Varitemp Combustion Furnace, Nov. 15, 1950.
3. Dietert Instruction Book let for Two Minute Carbon Determinator No. 3003, January 5, 1951.
4. Furman, N.H., Ed.: Scott's Methods of Chemical Analysis, Van Nostrand, 5th ed., Vol. 1, 1939.
5. Hillebrand, W.F., and Lundell, G.E.F.: Applied Inorganic Analysis, New York, John Wiley and Sons, 1929.
6. Methods of Analysis of Iron and Steel, Mines Br., Ottawa, Feb. 1950.
7. METHOD C-1.

Dosage gravimétrique du bismuth sous
forme d'oxychlorure de bismuth

Méthode Bi-1

PORTÉE

Les méthodes suivantes s'appliquent à tous les types de minerais, de produits de leur traitement et de solutions renfermant du bismuth en quantité suffisante pour être dosé gravimétriquement.

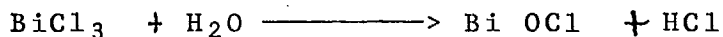
DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de doser entre 2 mg et 200 mg de bismuth.

PRINCIPE

On précipite l'oxychlorure de bismuth en neutralisant une solution de bismuth dans l'acide nitrique par de l'hydroxyde d'ammonium, en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique, en diluant avec de l'eau et en laissant macérer dans un bain de vapeur. Les grandes quantités de sulfate de plomb ou de chlorure d'argent extraites entraînent de petites quantités de bismuth. Avec ces méthodes de séparation, il faut utiliser une double précipitation. Les éléments qui s'hydrolysent facilement ou qui précipitent sous forme de chlorure dans des solutions acides faibles créent des interférences. Ce sont, entre autres, l'antimoine, l'étain, le zirconium, le thallium, le mercure univalent, l'argent, le niobium etc.

Le cuivre, le cadmium et de faibles quantités de plomb ne créent pas d'interférence.



Le milieu doit être exempt de composés formant des produits insolubles avec le bismuth, comme les sulfates, les arséniates, les phosphates et les iodures.

Le plomb (qui se retrouve souvent dans les matériaux renfermant du bismuth) peut être extrait par précipitation sous forme de sulfate. La silice peut être en même temps déshydratée et éliminée. En présence de

grandes quantités de plomb, cette étape doit être omise puisque des pertes de bismuth dans le résidu insoluble peuvent en résulter.

Le traitement par le sulfure d'hydrogène précipite le bismuth, l'argent, le plomb, le cuivre, l'arsenic, l'antimoine et l'étain (le plomb ne précipite pas complètement). Un lavage par le sulfure d'ammonium (dans lequel le sulfure de bismuth est insoluble) élimine l'arsenic, l'antimoine et l'étain. Un traitement par le cyanure de potassium permet d'extraire par la suite le cuivre et l'argent (et également l'arsenic, l'antimoine et l'étain).

Le mercure (insoluble) demeure après dissolution du précipité dans de l'acide nitrique dilué.

Lorsque sa masse dépasse 5 mg, il est préférable de précipiter le bismuth sous forme de carbonate basique, puis de le transformer en oxyde par calcination. On dissout le précipité d'oxychlorure dans une solution chaude d'acide nitrique dilué, et on élimine la majeure partie du chlorure par évaporation de la solution jusqu'à consistance sirupeuse. On dilue la solution et on neutralise presque complètement l'excès d'acide par de l'hydroxyde d'ammonium. On ajoute alors un léger excès de carbonate d'ammonium et on laisse macérer la solution jusqu'à l'obtention d'un précipité de carbonate basique. Le plomb, le thallium, le mercure, les sulfates, les chlorures et les phosphates créent des interférences. Toutefois, ils sont éliminés au cours du traitement préalable décrit antérieurement dans la précipitation sous forme d'oxychlorure. Le cadmium et le cuivre ne créent pas d'interférences et sont en réalité dissociés du bismuth précipité sous forme de carbonate basique.

Les sels et les oxydes de bismuth se dissolvent facilement dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique. Le mélange acide chlorhydrique-acide bromhydrique produit une décomposition rapide des minerais sulfurés.

APPAREILLAGE

Béchers, Griffin,
forme basse:

250 ml

Couvercles de bécher,
verre de montre et
Speedyvap:

Entonnoirs à filtration Bunsen,
tige longue, rainuré: 65 mm de diamètre

Support à entonnoir:

Creusets en porcelaine: Coors n^o 1 s

Creusets en platine: 30 ml

Burette: 25 ml

Pipettes jaugées:

Papier-filtre: Whatman n^o 30 et 40, 9 cm de diamètre

Creusets filtrant

de Gooch, forme haute,

en verre fritté: 30 ml

REACTIFS

Acide chlorhydrique:

Acide chlorhydrique: 1:9, (v/v).

Acide bromhydrique:

Acide fluorhydrique:

Acide nitrique:

Acide nitrique: 1:2, (v/v).

Acide nitrique: 1:4, (v/v).

Acide sulfurique:

Acide sulfurique dilué: 1:1, (v/v).

Solution de lavage

(acide sulfurique): 1:10, (v/v).

Carbonate de sodium:

Hydroxyde d'ammonium:

Hydroxyde d'ammonium: 1:2, (v/v).

Alcool dénaturé:

Carbonate d'ammonium: solution saturée, fraîchement préparée

Sulfure d'hydrogène: bouteille ou bouteille métallique pour gaz comprimés

3 -
MODE OPÉRATOIRE

A Traitement préalable

1. Solides

Placer une certaine quantité de minerais renfermant entre 2 et 25 mg de bismuth dans un bécher de 250 ml, y ajouter 25 ml d'eau distillée, 25 ml d'acide chlorhydrique concentré et 5 ml d'acide bromhydrique. Si la teneur en silice est élevée, ajouter 1 à 2 ml d'acide fluorhydrique. Couvrir le bécher et porter à l'ébullition. Faire bouillir pendant 15 à 20 minutes, enlever partiellement le couvercle et évaporer presque à siccité. Refroidir, ajouter avec précaution 8-10 ml d'acide nitrique concentré et évaporer presque à siccité. Ajouter 10-15 ml d'acide nitrique concentré et évaporer presque à siccité. Verser 10-15 ml d'acide chlorhydrique concentré et faire bouillir pendant 10-15 minutes. La formation d'un précipité blanc grumeleux révèle la présence d'une quantité d'argent considérable.

a) *En l'absence de phosphate et de plomb* - Éloigner le bécher de la source de chaleur et verser 15 ml d'acide sulfurique 1:1. Chauffer jusqu'à l'apparition d'épaisses fumées. Éviter d'évaporer à siccité complète. Rincer les parois du bécher et chauffer de nouveau aux fumées. Refroidir, ajouter 25 ml d'eau distillée et faire bouillir à feu doux pendant quelques minutes. Refroidir rapidement et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 dans un bécher de 400 ml. Rincer le résidu avec la solution de lavage à l'acide sulfurique. Entraîner de nouveau le résidu dans le bécher initial, ajouter 10 ml d'acide sulfurique 1:1 et évaporer aux fumées épaisses. Refroidir, ajouter 25 ml d'eau distillée, laisser macérer pendant quelques minutes, refroidir et filtrer à travers le même papier-filtre. Rincer le résidu avec la solution de lavage à l'acide sulfurique.

b) *En présence de plomb et de phosphates* - Si le minéral renferme de grandes quantités de plomb et de phosphates, omettre le traitement par l'acide sulfurique et évaporer de préférence la solution deux fois jusqu'à un petit volume avec des portions de 10 ml d'acide chlorhydrique concentré pour éliminer l'acide nitrique. Pour terminer, ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré et 25 ml d'eau distillée, porter à l'ébullition et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans un bêcher de 400 ml. Rincer le résidu avec de l'acide chlorhydrique 1:1. Transvaser le résidu dans le bêcher initial et laisser macérer dans 10 ml d'acide chlorhydrique et 25 ml d'eau. Filtrer sur le même papier-filtre et rincer le résidu avec de l'acide chlorhydrique 1:1.

Faire fondre le résidu obtenu après la digestion acide avec du carbonate de sodium. Étaler le résidu et le papier-filtre sur un verre de montre, sécher et transvaser la plus grande quantité de résidu possible dans un creuset en porcelaine à la plus faible température possible et verser la cendre dans le creuset en platine. Ajouter environ 1-2 grammes de carbonate de sodium, mélanger et faire fondre. Laisser macérer le produit fondu dans de l'eau distillée, filtrer pour éliminer les phosphates et rincer avec de l'eau distillée chaude. Jeter ce filtrat. Dissoudre le résidu dans de l'acide nitrique, évaporer comme précédemment en présence d'acide sulfurique ou chlorhydrique, diluer avec de l'eau et filtrer dans le bêcher renfermant le filtrat obtenu après la première digestion acide.

2. *Solutions*

Pipetter une partie aliquote de solution renfermant entre 2 et 25 mg de bismuth dans un bêcher de 400 ml, verser 10 ml d'acide chlorhydrique ou sulfurique, diluer à 150 ml avec de l'eau et poursuivre en employant la même méthode qu'avec les minerais.

B. *Séparations par l'hydrogène sulfuré*

Diluer à environ 150 ml avec de l'eau distillée le mélange de filtrats obtenus en employant une des méthodes de dissolution précédentes. Régler la concentration d'acide à environ 5 - 10 % et saturer la solution avec de l'hydrogène sulfuré pour précipiter le bismuth, le plomb (qui n'a

pas été éliminé antérieurement sous forme de sulfate), le cuivre, l'argent etc. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 40 et rincer le précipité d'abord avec de l'eau légèrement acidifiée renfermant de l'hydrogène sulfuré, puis avec une solution diluée de sulfure d'ammonium. Entraîner le précipité de nouveau dans le bécher avec de l'eau distillée, ajouter 3-4 g de cyanure de potassium et chauffer pour dissoudre les sulfures de cuivre, d'argent, d'arsenic, d'antimoine et d'étain. Filtrer sur le même papier-filtre et rincer le papier soigneusement avec de l'eau chaude. Entraîner de nouveau la majeure partie du précipité dans le bécher initial avec de l'eau distillée, placer le bécher sous l'entonnoir à filtration et rincer le papier avec une solution tiède d'acide nitrique 1:2. Étaler si nécessaire le papier-filtre et s'assurer que tous les sulfures ont été entraînés dans le bécher. Verser 5 ml d'acide nitrique concentré dans le bécher et faire tiédir pour dissoudre complètement le bismuth et pour que le soufre séparé soit propre. Diluer à 25-30 ml avec de l'eau distillée, filtrer dans un bécher de 600 ml et rincer soigneusement avec de l'acide nitrique 1:2.

C. Précipitations

1. *Sous forme d'oxychlorure de bismuth*

Diluer le filtrat à environ 250 ml avec de l'eau distillée, porter à l'ébullition et à l'aide d'une burette ajouter goutte à goutte (en agitant continuellement) une solution diluée d'hydroxyde d'ammonium (1:2) jusqu'à l'apparition d'une légère opalescence. S'il se forme un précipité, le dissoudre en ajoutant quelques gouttes d'une solution diluée d'acide nitrique (1:4) et répéter la neutralisation. Ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique 1:9, diluer la solution à environ 450 ml avec de l'eau chaude, porter tout juste à l'ébullition et laisser macérer à faible température pendant 2 à 3 heures ou de préférence jusqu'au lendemain. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 40 et laver le papier et le précipité plusieurs fois avec de petites quantités d'eau chaude. Dissoudre le précipité avec de l'acide chlorhydrique 1:9 en laissant tomber goutte à goutte l'acide d'une pipette sur les bords du papier-filtre et en recueillant la solution dans le bécher initial. Essayer d'utiliser environ 4 ml d'acide. Laver le papier avec de l'eau chaude, puis avec 1 ml d'une solution chaude d'acide chlorhydrique 1:9,

puis de nouveau avec de l'eau chaude.

Si 4 ml d'acide chlorhydrique 1:9 ont été utilisés pour dissoudre le précipité, diluer la solution à environ 450 ml avec de l'eau chaude, porter tout juste à l'ébullition et laisser macérer à feu doux pendant 1 à 2 heures.

Si la dissolution du précipité a nécessité une plus grande quantité d'acide, diluer la solution à environ 250 ml avec de l'eau chaude et neutraliser avec une solution diluée d'hydroxyde d'ammonium à 1:2 jusqu'à l'apparition d'une légère opalescence. Verser 5 ml d'acide chlorhydrique 1:9, diluer à environ 450 ml avec de l'eau chaude et laisser macérer à feu doux pendant 1 ou 2 heures.

Filtrer à travers un creuset en verre fritté ou un creuset de Gooch taré, laver le précipité avec de l'eau chaude puis avec une petite quantité d'alcool. Sécher à 100 °C, refroidir dans un dessiccateur et peser le BiOCl . Enregistrer la masse d'oxychlorure. Si la masse de précipité est supérieure à 5 mg, procéder à la "précipitation du carbonate de bismuth basique etc" (méthode suivante).

2. *Autre méthode utilisable (précipitation sous forme d'oxychlorure de bismuth)*

Evaporer trois fois la solution d'acide nitrique renfermant les sulfures tout juste à siccité avec des volumes de 5 ml d'acide chlorhydrique concentré. Rincer chaque fois les parois du bécher avant d'ajouter l'acide. Au cours de la dernière évaporation, incliner le bécher pour rassembler le résidu sur une petite surface. Verser 5 ml d'acide chlorhydrique 1:9 et environ 5 ml d'eau distillée. Chauffer pour dissoudre les sels, diluer à 450 ml avec de l'eau distillée chaude, laisser macérer et neutraliser légèrement si nécessaire. Porter tout juste à l'ébullition et laisser macérer à feu doux pendant 1 à 2 heures. Filtrer sur un creuset filtrant en verre fritté, préalablement taré, et laver avec de l'eau chaude et de l'alcool. Sécher à 100 °C, refroidir et peser le BiOCl . Enregistrer cette masse. Si elle est supérieure à mg, poursuivre en utilisant la méthode suivante.

3. *Précipitation sous forme de carbonate de bismuth basique, détermination de la masse d'oxyde de bismuth*

Si la masse de précipité d'oxychlorure de bismuth obtenue en employant une des méthodes précédentes est supérieure à 5 mg, le dissoudre dans une solution chaude d'acide nitrique dilué (1:4) et évaporer la solution deux fois en présence d'acide jusqu'à consistance sirupeuse pour éliminer les chlorures. Diluer légèrement et neutraliser presque complètement l'acide avec une solution diluée (1:2) d'hydroxyde d'ammonium. Diluer à environ 400 ml avec de l'eau chaude et ajouter un léger excès d'une solution saturée de carbonate d'ammonium. Porter à l'ébullition et laisser macérer à feu doux pendant 2 à 3 heures. Filtrer à travers un creuset de Gooch taré, sécher et calciner à 1 000 °C jusqu'à masse constante. Enregistrer la masse du précipité de Bi_2O_3 .

CALCULS

Pour les solides

$$\% \text{ de Bi} = \frac{\text{BiOCl} \times 0.8024 \times 100}{\text{masse d'échantillon}}$$

masse d'échantillon

$$\% \text{ de Bi} = \frac{\text{Bi}_2\text{O}_3 \times 0.8970 \times 100}{\text{masse d'échantillon}}$$

masse d'échantillon

Pour les solutions

$$\text{g de Bi/l} = \frac{\text{BiOCl} \times 0.8024 \times 1\,000}{\text{partie aliquote prélevée}}$$

partie aliquote prélevée

$$\text{g de Bi/l} = \frac{\text{Bi}_2\text{O}_3 \times 0.8970 \times 1\,000}{\text{partie aliquote prélevée}}$$

partie aliquote prélevée

Si dans un des cas précédents la masse finale du précipité obtenu est inférieure à mg, la valeur sera considérée comme "inférieure" à la limite de détection, obtenue en remplaçant la masse par 2 mg dans l'équation appropriée.

Références

1. Furman, H. H., Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 5th ed., pp. 149 ff., New-York, D. Van Nostrand Co., 1939.
2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H. A., and Hoffman, J. I.: Applied Inorganic Analysis, 2nd ed., pp. 232 ff., New York, John Wiley and Sons Ltd., 1953.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU BORE

MÉTHODE B-1

PORTÉE

La présente méthode s'applique au dosage de très faibles quantités de bore dans les produits et dans les matériaux bruts employés pour les préparer, aux fins de spécifications.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique aux concentrations d'au moins 0.0010 % (10 ppm). Avec des modifications adéquates, elle peut également servir pour la détermination de concentrations inférieures.

PRINCIPE

Le dosage du bore par colorimétrie repose sur la formation d'un composé coloré avec la 1, 1-dianthrimide dans l'acide sulfurique concentré, à une longueur d'onde de 620 m μ (1, 2). Cette méthode ne comprend pas l'étape ordinaire de distillation du bore sous forme de borate de méthyle (3). Par contre, les cations interférents sont éliminés par absorption sur une résine échangeuse de cations fortement acide (sulphonique nucléaire ou sulphonique-méthylène) (4). Certains cations comme ceux du sodium, du potassium, du calcium, du magnésium, du zinc, du cuivre, du manganèse, de l'aluminium et du béryllium ne créent aucune interférence et s'il s'agit des seuls cations présents, on peut omettre l'échange d'ions.

Parmi les anions, le sulfate, le chlorure, le tungstate, l'arséniate et l'arsénite ne créent pas d'interférence. Le nitrate et le nitrite altéreraient la couleur du réactif, mais ils sont éliminés en faisant fumer le mélange avant le développement de la couleur. Les anions oxydants comme le vanadate, le chromate, le périodate et le perchlorate créent des interférences. Parmi eux, seul le vanadate est répandu, et on peut le réduire en vanadyle avant l'échange pour qu'il soit absorbé par la résine (4). Une autre façon d'éliminer les anions est d'utiliser un lit mixte qui combine une résine échangeuse d'anions à caractère de base faible à la résine échangeuse de cations (5, 6).

La gamme réelle de concentrations s'étend entre 4 γ et 10 γ . L'échantillon est dilué à 250 ml après l'échange d'ions; la quantité d'échantillon utilisée doit être telle qu'on puisse

prélever une partie aliquote de 5 ou 10 ml pour le dosage final. Avec des volumes supérieurs, il peut se produire une perte de bore par volatilisation sous forme d'acide borique durant la concentration avant le développement de la couleur.

Le réactif (1, 1-dianthrimide) est très sensible à la présence de traces d'eau dans l'acide sulfurique; il faut donc s'assurer que tous les instruments employés pour le manipuler sont *secs*.

Il est absolument important de contrôler la température durant le développement de la couleur. Un thermomètre placé sur le plateau au où se trouvent les échantillons permet de mesurer la température du four; il faut la vérifier périodiquement pendant les 3 heures que dure le développement de la couleur.

APPAREILLAGE

Béchers: Vycor, 250 ml (Le verre Corning n° 728, résistant aux alcalis ne supporte pas la chaleur nécessaire et le platine ne donne pas de bons résultats).

Creusets: En platine, 30 ml.

Fioles jaugées: Exax, 250 ml
Exax, 100 ml
Exax 25 ml *séchées au four*

Colonnes pour échange d'ions: Colonnes réductrices de Jones, de 1" de diamètre, renfermant 150 ml de résine humide tassée retenue par un tampon en laine de verre.

Spectrophotomètre: Beckman modèle B ou DU.

Cuve pour spectrophotomètre: Cuves de Corex, de 1 cm de trajet optique.

RÉACTIFS

Acide chlorhydrique concentré: Qualité réactif

Suspension de chaux saturée: Solution aqueuse saturée renfermant un léger excès d'hydroxyde de calcium chimiquement pur.

Mélange de trois acides: 750 ml d'eau, 250 ml d'acide sulfurique chimiquement pur, 300 ml d'acide chlorhydrique chimiquement pur et 300 ml d'acide nitrique.

Carbonate de sodium anhydre:	Qualité réactif.
Acide sulfurique à 10 %	100 ml de solution renfermant 10 ml d'acide sulfurique concentré.
Acide sulfurique concentré:	
Résine échangeuse de cations, IR 100 ou IR 120, forme hydrogène:	Régénérer la résine selon les besoins, avec de l'acide chlorhydrique à 10 % (p/v) jusqu'à ce que les essais sur l'éluat dénotent l'absence de cations. (Pour le fer et l'uranium, effectuer un essai à la touche avec du ferrocyanure de potassium à 20 %). Laver avec de l'eau jusqu'à la disparition complète de l'acide.
Résine échangeuse d'anions, IR 4B, forme hydroxyde	Régénérer la résine selon les besoins avec de l'hydroxyde de sodium à 5 % (p/v), effectuer un essai à la touche pour doser le vanadate ou tout autre ion absorbé. Rincer avec de l'eau jusqu'à la disparition complète de l'hydroxyde.
Solution étalon de bore, 1 ml = 1 μ g de B:	0.5715 g d'acide orthoborique dans un litre d'eau. Pour utilisation, diluer 1 ml à 100 ml - 1 ml = 1 μ g de B.
1, 1-dianthrimide:	Dissoudre 20 mg dans 200 ml d'acide sulfurique concentré. Préparer une nouvelle solution selon les besoins.

Établissement de la courbe d'étalonnage

Prélever des parties aliquotes de la solution diluée de bore étalon renfermant 2, 4, 6, 8 et 10 μ g. Verser dans des béchers Vycor de 250 ml, et ajouter 5 ml d'acide sulfurique concentré. Effectuer un essai à blanc. Chauffer tout juste aux fumées et refroidir. Ajouter 12.5 ml d'une solution de 1, 1-dianthrimide fraîchement préparée et chauffer à 90 °C pendant 3 heures, dans un four thermostatique dont la température est indiquée par un thermomètre placé sur le même plateau que les béchers. Refroidir dans un dessiccateur, puis verser dans des fioles jaugées de 25 ml, séchées au four. Diluer au trait de jauge avec de l'acide sulfurique concentré. Déterminer l'absorbance des échantillons à 620 m μ à l'aide du spectrophotomètre Beckman B, en utilisant des cuves de 1 cm

et de l'eau comme liquide de référence. Soustraire la lecture obtenue avec le blanc et tracer la courbe de l'absorbance en fonction de la concentration (μ g de bore dans 25 ml). (Remarque: on peut également utiliser le spectrophotomètre Beckman DU et puisque sa sensibilité est plus élevée, les lectures doivent être faites en employant le blanc comme liquide de référence, ce qui élimine la nécessité d'une correction séparée tenant compte du blanc).

- 3

Pour éliminer l'étape d'échange d'ions, si les échantillons ne renfermant pas d'éléments créant de trop graves interférences, tracer une courbe d'étalonnage en utilisant une matrice exempte de bore, de composition voisine de celle du matériau à analyser, et renfermant des quantités connues de bore. On peut souvent éliminer cet élément en traitant le matériau sec par une solution anhydre d'acide chlorhydrique gazeux dans le méthanol. Deux ou trois évaporations peuvent être nécessaires. Il faut également préparer un blanc avec le matériau exempt de bore, blanc qui sera soumis au traitement utilisé pour établir la courbe d'étalonnage et à l'analyse.

MODE OPÉRATOIRE

A. Décomposition et préparation des échantillons

1. Matériaux facilement solubles

Peser une certaine quantité d'échantillon renfermant entre 100 et 200 μ g de bore (habituellement environ 5 g) et la placer dans un bécher Vycor. Imbiber complètement l'échantillon avec environ 10 ml d'eau distillée. Ajouter 5 ml d'une solution froide d'acide chlorhydrique concentré et laisser reposer pendant 10 minutes en remuant de temps à autre. Si la dissolution est incomplète (exception faite des petites quantités de silice non dissoutes etc.), verser une quantité additionnelle de 1 ml d'acide chlorhydrique (au maximum), remuer et laisser reposer pendant 10 minutes en agitant de temps à autre. Si la dissolution est incomplète (exception faite des petites quantités de silice non dissoutes etc.), ajouter une quantité additionnelle de 1 ml d'acide chlorhydrique (au maximum), remuer et laisser reposer pendant 5 minutes additionnelles.

Diluer la solution à 50 ml avec de l'eau, puis la verser sur un papier à filtration rapide (Munktell 1 F ou Whatman 41 H) en recueillant le filtrat dans un bécher Vycor de 250 ml. Si une quantité appréciable de résidus subsiste, la traiter en utilisant la méthode suivante qui s'applique au "matériau réfractaire ou au résidu siliceux", en réglant la masse de carbonate de sodium utilisée en fonction de l'importance du résidu.

Doser séparément le bore dans les parties solubles et insolubles, ou mélanger à la partie soluble le produit fondu refroidi, et ajouter la quantité calculée d'acide chlorhydrique nécessaire à la réaction avec le carbonate de sodium.

2. *Matériaux non réfractaires difficilement solubles dans l'acide chlorhydrique (1)*

Placer 1 gramme d'échantillon dans un bécher Vycor de 250 ml et ajouter 6 ml d'une suspension saturée de chaux. Dissoudre l'échantillon dans 5 ml du mélange des trois acides. Refroidir et diluer à 100 ml dans un bécher Vycor de 250 ml.

3. *Matériaux non réfractaires renfermant des matières organiques*

Placer 2 grammes d'échantillon dans un bécher Vycor de 250 ml. Imprégner d'eau et ajouter 5 ml d'acide sulfurique dilué (1:1), v/v. Bien agiter et ajouter 10 ml d'une suspension de chaux renfermant environ 10 g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par litre. Évaporer tout juste aux fumées d'anhydride sulfurique (pour carboniser la matière organique). Laisser refroidir légèrement et verser 5-10 gouttes d'acide nitrique concentré à la solution encore chaude. Répéter l'évaporation aux fumées et le traitement par l'acide nitrique pour détruire la matière organique. Faire fumer de nouveau pour enlever la majeure partie de l'acide nitrique. Refroidir, diluer à 100 ml et passer au paragraphe "Séparations" de la section B.

4. *Matériau réfractaire ou résidu siliceux*

Placer 1 gramme d'échantillon (ou le résidu séché au complet s'il s'agit du résidu siliceux obtenu avec un échantillon dissout en suivant la méthode précédente) dans un creuset de 25 ml en platine. Ajouter une quantité de carbonate de sodium anhydre (de pureté connue) équivalant à 6 fois la masse du résidu (pesée exactement). Bien agiter et faire fondre au-dessus d'un brûleur à gaz pendant le temps minimal requis pour une dissolution complète. Refroidir, transvaser complètement le produit fondu dans un bécher Vycor, et rincer soigneusement le creuset avec de l'eau. Dissoudre dans la quantité calculée d'acide chlorhydrique concentré (environ 8 à 10 ml) à la température ambiante. Filtrer si nécessaire sur un papier à filtration rapide en recueillant le filtrat dans un bécher Vycor de 250 ml et diluer à 100 ml.

B. *Séparations*

1. *Élimination des cations interférents par échange d'ions*

En l'absence de cations interférents (par exemple analyse du MgO ou NaCl), omettre cette étape et diluer la solution à 100 ml dans une fiole jaugée sans aucun autre traitement.

Dans le cas contraire, diluer la solution obtenue à l'étape précédente ou avec un échantillon de solution, diluer une partie aliquote appropriée à 100 ml avec de l'eau. Faire passer à travers une colonne réductrice de Jones renfermant 150 ml de résine humide tassée IR-100 ou 120 (forme hydrogène) retenue par un tampon en laine de verre. (Remarque: cette colonne peut être employée sans régénération avec deux échantillons de 5 g de produit). Utiliser un débit d'environ 3 gouttes par seconde (8-9 ml par minute). Ne jamais laisser la solution descendre en-dessous du niveau de la partie supérieure de la colonne pour éviter qu'il ne se produise des fissures. Rincer l'échantillon dans la colonne avec 100 ml d'eau en employant le même débit et en recueillant les eaux de rinçage dans le même bécher. Transvaser dans une fiole jaugée de 250 ml, diluer au trait de jauge et bien agiter.

2. *Élimination simultanée des anions et des cations interférents par échange d'ions sur lit mixte*

Si la présence d'anions oxydant comme CrO_4^{-2} , MnO_4^{-} , VO_3^{-} et NO_3^{-} rend les interférences possibles, utiliser la méthode d'échange d'ions suivante:

Régénérer une colonne de résine IR-120 (forme hydrogène) avec de l'acide chlorhydrique à 10 % (p/v) et dans une autre colonne, régénérer un lit de résine IR-4B (base faible), forme hydroxyle, en utilisant 1 000 ml d'une solution de NaOH à 5 %. Rincer chacune des résines avec de l'eau et sécher au four (100 °C). Dans un mortier broyer jusqu'à une granulométrie moyenne des quantités égales de chacune des résines et en faire une suspension épaisse dans une colonne.

Après lavage du lit avec plusieurs centaines de centimètres d'eau distillée, introduire comme précédemment les échantillons dissous dans la colonne ("élimination des cations interférents par échange d'ions"). La colonne doit pouvoir absorber environ la moitié de la quantité de cations absorbés par le lit de résine fortement acide équivalent et doit être mise de côté une fois la saturation atteinte. Tracer une courbe séparée en employant des étalons préparés à partir d'une solution à 200 γ de B ayant traversé le lit mixte pour vérifier le degré d'extraction.

C. Développement de la couleur

Verser 10 ml de solution d'échantillon dans un bécher Vycor de 250 ml et ajouter 5 ml d'acide sulfurique concentré. Évaporer tout juste aux fumées, lentement, à feu doux.

Refroidir, ajouter 12.5 ml de la solution de travail de 1,1 dianthrimide et placer dans un séchoir à 90 °C pendant 3 heures. (On a observé que cette méthode permettait d'atteindre un développement maximal de la couleur). La température doit être contrôlée avec soin. Préparer un blanc avec 12.5 ml de 1,1 dianthrimide et 5 ml d'acide sulfurique concentré, chauffer dans le séchoir et continuer et suivant la même méthode qu'avec les échantillons. Refroidir dans un dessiccateur, transvaser dans une fiole jaugée de 25 ml, séché au four, et diluer au trait de jauge avec de l'acide sulfurique concentré. Déterminer l'absorbance à 620 m μ à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman "B" en employant des cuves de 1 cm et de l'eau comme liquide de référence. Soustraire le résultat obtenu avec le blanc de celui de l'échantillon et déterminer le nombre de γ de B par 25 ml à l'aide de la courbe d'étalonnage préparée antérieurement.

CALCULS

Échantillons solides

$$\% \text{ de B} = \frac{\gamma \text{ de B par 25 ml (tiré du graphique)} \times \text{Vol. final de sol.}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échan.}}$$

Échantillons de solution

$$\text{g de B/l} = \frac{\gamma \text{ de B par 25 ml (tiré du graphique)}}{1\ 000\ 000} \times \frac{\text{Vol. final de sol.}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{1000}{\text{vol. d'éch. prélevé}}$$

Si l'échantillon donne approximativement la même lecture que le blanc, la quantité de bore doit être considérée comme inférieure au minimum décelable (valeur établie d'après la masse d'échantillon et le volume employé) plutôt que d'utiliser l'expression "non décelé". On peut considérer comme minimum décelable 1 γ de B par 25 ml de solution employée pour le dosage colorimétrique, en utilisant des cuves de 1 cm; le résultat à enregistrer doit être calculé en conséquence, c'est-à-dire:

$$\% \text{ de B} = \text{inférieur à } \frac{1}{1\ 000\ 000} \times \frac{\text{vol. final de solution}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

Références

1. Brewster, D.A.: Anal Chem. 23, 1809-11, 1951.
2. Ellis, G.H., Zook, E.G., and Baudisch, O.: Anal Chem. 21, 135-8, 1949.
3. Chapin, W. G.: J. Am. Chem. Soc., 30, 1691, 1908.
4. Martin, J.K., and Hayes, J.R.: Anal. Chem. 24, 182-5, 1952.
5. Hayes, J.R., and Wolszon, J.D.: Paper presented at Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Pittsburgh, Pa., Feb. 27 1956.
6. Wolszon, J.D., Hayes, J.R., and Hill, W.H.: Anal Chem. 29, 829, 1957.

DOSAGE DU CALCIUM PAR PRÉCIPITATION SOUS
FORME D'OXALATE SUIVIE D'UN TITRAGE

Méthode Ca-1

PORTÉE

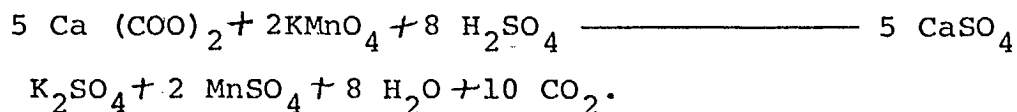
La présente méthode s'applique à tous les matériaux renfermant du calcium en quantités suffisantes pour être dosées par volumétrie. En présence de strontium, le calcium est précipité sous forme d'oxalate puis titré; le résultat est exprimé en quantité d'oxyde de calcium. La méthode comprend également un dosage final par gravimétrie, si nécessaire.

DOMAINE D'APPLICATION

La méthode suivante permet de doser entre 0.0005 g et 0.1 g d'oxyde de calcium. Il est possible de doser des quantités supérieures en diluant la solution échantillon à un volume donné et en en prélevant une partie aliquote ou en pesant les oxydes calcinés.

PRINCIPE

La méthode de dissolution utilisée dépend du type de matériau à analyser. On fait fondre les minerais renfermant des phosphates, des fluorures ou des sulfates et/ou de grandes quantités de silice dans un mélange de carbonate de sodium et de nitrate de potassium. On laisse macérer le produit fondu refroidi dans de l'eau renfermant une petite quantité de peroxyde d'hydrogène, puis on filtre pour en éliminer les substances interférentes mentionnées précédemment. On dissout le résidu dans de l'acide chlorhydrique. Les échantillons renfermant des sulfures et des arséniures sont dissous dans des acides, les solutions filtrées et le résidu fondu et traité comme précédemment. Les autres membres du groupe de l'hydrogène sulfuré, comme le plomb et le cuivre, sont éliminés d'une solution acide par précipitation par l'hydrogène sulfuré. On extrait l'aluminium, le fer et le titane soit en les précipitant deux fois par de l'hydroxyde d'ammonium si leur teneur est élevée ou en les transformant en complexe par l'acide tartrique dans le cas contraire. On extrait le cobalt, le manganèse et le nickel en les précipitant par le sulfure d'ammonium. Enfin, le calcium est séparé du magnésium et de la majeure partie du baryum par précipitation dans une solution légèrement acide soit par l'oxalate d'ammonium ou par l'acide oxalique. L'oxalate de calcium est soit titré avec une solution étalon de permanganate de potassium soit calciné et pesé.



APPAREILLAGE

Brûleur Méker:
 Plaque chauffante:
 Balance analytique:
 Creusets en platine: 25 ou 30 ml
 Trépied:
 Triangles: couverts de silice

-2- Béchers Griffin: 250, 400, 600, 800 ml
 Béchers Berzélius: 300, 400 ml
 Couvercles de béchers,
 Speedyvap:
 Couvercles de béchers,
 en forme de verre de
 montre:
 Pincés à creuset, à bout
 en platine:
 Pincés à béchers:
 Papier-filtre: Whatman n° 41H, 30, 42
 Entonnoirs, Bunsen,
 tige longue: 65 et 75 mm de dia.
 Burettes: 50 ml
 Pipettes jaugées: 5, 10, 25, 50 ml
 Fioles jaugées: 250, 500 ml
 Flacons laveurs: 1 litre
 Flacons à réactif:
 Flacons compte-gouttes:
 Creusets à filtration,
 de Gooch, forme haute,
 en verre fritté: Porosité moyenne, 30 ml
 Fioles pour filtration
 sous vide: 500 ml

RÉACTIFS

Carbonate de sodium:
 Nitrate de potassium:
 Acide oxalique:
 Oxalate d'ammonium:
 Permanganate de potassium:
 Acide nitrique:
 Acide chlorhydrique:
 Acide perchlorique:
 Hydrogène sulfuré: Bouteille ou bouteille métallique
 Hydroxyde d'ammonium: pour gaz comprimé
 Sulfite de sodium:
 Peroxyde d'hydrogène,
 30 %:

Chlorure d'ammonium:
 Hydroxyde de sodium:
 Solution de lavage acide
 (hydrogène sulfuré): Acide chlorhydrique à 1 % (v/v)
 saturé avec de l'hydrogène sulfuré

Indicateur rouge de
 méthyle: Dissoudre 0.02 g d'indicateur
 dans 100 ml d'eau chaude, laisser
 refroidir la solution puis filtrer.

Solution de sulfure
 d'ammonium: Saturer une solution d'hydroxyde
 d'ammonium (1:9) avec de l'hydrogène
 sulfuré.

Solution de lavage au
 sulfure d'ammonium: Verser 10 ml d'une solution de
 sulfure d'ammonium dans un litre
 d'eau renfermant 10 g de chlorure
 d'ammonium et quelques gouttes
 d'hydroxyde d'ammonium.

-3-

Silice - pure, finement
 broyée:
 Carbonate de calcium:
 Solution étalon de calcium
 1 ml = 1 mg
 de CaO: Dissoudre 1.79 g de carbonate de
 calcium dans très peu d'acide
 chlorhydrique et diluer à 1 litre.
 Prélever des parties aliquotes
 de 20 ml et étalonner en précipi-
 tant par l'oxalate d'ammonium et
 en titrant avec une solution de
 permanganate de potassium 0.1N.

Acide tartrique:
 Acide bromhydrique:
 Brome:
 Eau de brome: Solution saturée de brome dans de
 l'eau distillée.

Solution étalon de
 permanganate de
 potassium, 0.1N: Dissoudre 3.161 g de permanganate
 de potassium dans 1 litre d'eau
 distillée fraîchement bouillie
 et refroidie. Laisser reposer
 quelques jours puis filtrer à
 travers de la laine de verre ou
 un creuset en verre fritté en
 recueillant le filtrat dans un
 flacon foncé. 1 ml = 0.0028 g de
 CaO. Étalonner le permanganate
 avec de l'oxalate de sodium pur
 tel qu'indiqué précédemment.

Solution étalon de
permanganate de
potassium, 0.05N:

Dissoudre 1.58 g de permanganate
de potassium dans de l'eau distil-
lée comme dans le cas de la solution
0.1N. 1 ml = 0.0014 g de CaO.

Oxalate de sodium,
U.S. National Bureau
of Standards:

Étalonnage du permanganate de potassium par l'oxalate de sodium

Faire sécher de l'oxalate de sodium du National Bureau of Standards à 110 °C pendant 1-2 heures. Pour la solution concentrée, placer 0.240 g d'oxalate de sodium sec dans un bécher de 250 ml. Verser 150 ml d'eau distillée et 10 ml d'acide sulfurique 1:1. Chauffer à 80-90 °C (éviter de bouillir) puis titrer avec du permanganate de potassium tout en agitant jusqu'à l'apparition d'une couleur rose qui persiste. La solution doit rester rose pendant 1-2 minutes. Pour la solution plus diluée, employer 0.120 g d'oxalate de sodium. Durant la première partie du titrage, verser le permanganate à un rythme de 10 ml par minute, puis goutte à goutte au voisinage du point d'équivalence. La température de la solution ne doit pas être inférieure à 60 °C à la fin du titrage.

$$0.240 \text{ g de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.1004 \text{ g de CaO.}$$

$$0.120 \text{ g de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.0502 \text{ g de CaO.}$$

Calculer le nombre de grammes de CaO correspondant à 1 ml de permanganate.

Pour la solution de permanganate concentrée:

$$1 \text{ ml} = \frac{0.1004}{V} \text{ g de CaO} = \epsilon_1.$$

Pour la solution moins concentrée:

$$1 \text{ ml} = \frac{0.0502}{V} \text{ g de CaO} = \epsilon_2$$

où V = volume de permanganate employé pour le titrage (ml).

MODES OPÉRATOIRES

A. Méthode générale

1. *Traitement préalable*

a) *Échantillons solides, décomposition acide* - Dans

un bécher de 250 ml, placer une masse d'échantillon renfermant de préférence entre 0.005 et 0.05 g de calcium. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique, 20 ml d'eau et 5-10 ml d'acide bromhydrique. Porter à l'ébullition et laisser bouillir pendant 20-30 minutes. Si les teneurs en arsenic et en antimoine sont élevées, répéter le traitement par les acides chlorhydrique et bromhydrique. Ajouter avec précaution 5-10 ml d'acide nitrique et porter à l'ébullition pour chasser complètement l'excès de brome. Verser 8-10 ml d'acide perchlorique et si l'échantillon est riche en fluorures et pauvre en silice, ajouter quelques milligrammes de silice pure, finement broyée. Evaporer la solution jusqu'à l'apparition de fumées épaisses, couvrir le bécher et traiter au reflux pendant 15-20 minutes. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau distillée, diluer à 30-40 ml avec de l'eau distillée et laisser macérer jusqu'à la dissolution des sels solubles. Filtrer à travers un papier-filtre Whatman n° 30 puis rincer le papier et le résidu soigneusement avec de l'eau distillée. Conserver le filtrat. Si la teneur en fluorure est négligeable ou si la concentration de silice est élevée, on peut déshydrater la silice en évaporant la solution à siccité dans de l'acide chlorhydrique au lieu de la traiter au reflux avec l'acide perchlorique. Placer le papier et le résidu dans un creuset en platine, sécher, carboniser et calciner le papier-filtre. Faire fondre le résidu avec une quantité de carbonate de sodium correspondant à environ 6 ou 7 fois sa masse. Transvaser le produit fondu refroidi dans le bécher initial, ajouter 50-60 ml d'eau et laisser macérer sur une plaque chauffante jusqu'à la dissolution complète de la masse. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 et rincer le papier et le résidu soigneusement avec une solution chaude de carbonate de sodium à 5 %. Jeter le filtrat et les eaux de lavage. Placer le bécher renfermant le premier filtrat obtenu sous l'entonnoir et dissoudre le résidu retenu sur le papier avec une petite quantité de solution chaude d'acide chlorhydrique 1:1. Rincer le papier avec de l'eau chaude.

b) *Échantillons solides, décomposition par fusion des minerais, précipités et autres échantillons solides renfermant des phosphates, des sulfates, des fluorures et/ou de grandes quantités de silice (lorsque les métaux facilement réductibles, les arséniures et les sulfures sont absents ou se retrouvent en quantités négligeables)* - Dans un creuset en platine, placer une masse d'échantillon renfermant de préférence entre 0.005 et 0.05 g d'oxyde de calcium. Ajouter une quantité de carbonate de sodium correspondant à environ 8 à 10 fois la masse de minerai, mélanger soigneusement, couvrir d'une petite quantité de carbonate de sodium et de 0.5 g de nitrate de potassium. Faire fondre au-dessus d'un brûleur Méker jusqu'à l'obtention d'un produit fondu clair. Refroidir, placer le creuset et le produit fini dans un bécher de 400 ml renfermant 200-250 ml d'eau distillée et 4-5 ml de peroxyde d'hydrogène. Laisser macérer au-dessus d'une plaque chauffante jusqu'à la dissolution complète de la masse, puis filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30. Rincer le papier et le résidu avec une solution chaude de carbonate de sodium à 5 %. Jeter le filtrat et les eaux de rinçage. Entraîner la majeure partie du précipité dans le bécher avec de l'eau distillée. Placer le bécher sous

l'entonnoir et dissoudre toute trace de résidu retenu sur le papier avec 5-10 ml d'acide chlorhydrique 1:1. Rincer le papier avec de l'eau chaude. Verser une quantité additionnelle d'acide chlorhydrique dans la solution contenue dans le bécher, et laisser macérer sur une plaque chauffante pour reprendre tous les composés solubles. Si un résidu insoluble demeure, filtrer à travers un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans un bécher propre, et rincer le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Conserver le filtrat et les eaux de rinçage. Placer le papier et le résidu dans un creuset en platine. Sécher, carboniser et brûler le papier-filtre. Faire fondre le résidu avec une quantité de carbonate de sodium correspondant à environ 6 fois sa masse, refroidir, transvaser le produit fondu dans un bécher de 400 ml renfermant 200-250 ml d'eau et 3-4 ml de peroxyde d'hydrogène à 3 %. Laisser macérer sur une plaque chauffante jusqu'à la dissolution complète de la masse, filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 et rincer avec une solution chaude de carbonate de sodium à 5 %. Jeter le filtrat et les eaux de rinçage. Placer le bécher renfermant le filtrat sous l'entonnoir et dissoudre tout résidu dans le bécher où a eu lieu la précipitation avec une solution chaude d'acide chlorhydrique 1:1. Verser l'acide sur le papier-filtre jusqu'à la dissolution de tous les composés solubles et pour finir rincer le bécher et le papier avec de l'eau chaude. Jeter le résidu retenu sur le papier. Diluer le mélange de filtrats à 100-150 ml.

-5-

c) *Solutions* - Pipetter une partie aliquote de solution dans un bécher de Berzélius de 400 ml. Verser 10 ml d'acide nitrique et évaporer à siccité. Laisser macérer le résidu dans 10 ml d'acide nitrique, verser 8-10 ml d'acide perchlorique et évaporer jusqu'à l'apparition de fumées épaisses. Couvrir le bécher et traiter au reflux pendant 10-15 minutes. Refroidir, diluer à 50 ml avec de l'eau distillée, laisser macérer jusqu'à la dissolution complète de tous les sels solubles et filtrer à travers un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans un bécher propre de 250 ml. Jeter le papier et le résidu après les avoir lavés avec de l'eau chaude. Diluer le filtrat à 100-150 ml.

En présence de grandes quantités d'ions interférents, effectuer les séparations décrites plus loin.

Si la concentration de ces ions est faible ou s'ils sont absents, ajouter 1 g d'acide tartrique et poursuivre le dosage en utilisant la méthode rapide ("B").

2. Séparation par le carbonate

Si la teneur en phosphate est élevée, neutraliser presque complètement la solution avec de l'hydroxyde de sodium. Ajouter 3-4 g de carbonate de sodium et 3-4 ml de peroxyde d'hydrogène à 3 %. Laisser macérer sur une plaque chauffante pendant 15-20 minutes pour coaguler le précipité. Refroidir,

laisser déposer puis filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30. Rincer le papier et le résidu avec une solution chaude de carbonate de sodium à 5 %. Jeter le filtrat et les eaux de rinçage. Entraîner la majeure partie du précipité de nouveau dans le bécher, placer le bécher sous l'entonnoir et dissoudre toute trace de précipité retenu sur le papier par une solution chaude d'acide chlorhydrique 1:1. Rincer le papier avec de l'eau chaude. Jeter le papier-filtre. Dissoudre toute trace de précipité contenu dans le bécher dans une petite quantité d'acide chlorhydrique et ajouter 4-5 ml en excès.

Si la teneur en phosphate est faible ou si les quantités de fer et de titane dépassent largement la masse de phosphate, omettre la séparation précédente. Neutraliser la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium, acidifier avec de l'acide chlorhydrique et ajouter 4-5 ml en excès.

3. Séparation par l'hydrogène sulfuré

Diluer la solution à 100-150 ml, ajouter 0.5 à 1 g de sulfite de sodium, porter à l'ébullition et laisser bouillir pour chasser l'excès d'anhydride sulfureux. Faire barboter de l'hydrogène sulfuré dans la solution pendant 15-20 minutes. Refroidir, filtrer à travers un papier-filtre Whatman n° 42 en recueillant le filtrat dans un bécher de 400 ml et rincer le papier et le précipité avec une solution acidulée d'hydrogène sulfuré (10 ml d'acide chlorhydrique dans 1 litre d'eau saturée d'hydrogène sulfuré). Eviter de laisser sécher le papier ou le précipité durant la filtration ou le rinçage. Jeter le papier et le résidu à moins qu'un dosage du cuivre dans le même échantillon ne soit nécessaire. Porter le filtrat à l'ébullition et laisser bouillir pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré. Ajouter 2-3 ml d'eau de brome et faire bouillir pour chasser complètement l'excès de brome. Diluer à 200 ml.

4. Séparation par l'ammoniaque

Mélanger 2 g de chlorure d'ammonium, quelques gouttes d'une solution de rouge de méthyle et suffisamment de chlorure ferrique pour réagir avec tout le phosphate présent. Neutraliser la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium 1:1, ajouter un excès de 1 ml et faire bouillir pendant 3-4 minutes. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 41 H. Laver le précipité avec une solution chaude de chlorure d'ammonium à 2 %. Conserver le filtrat. Dissoudre le précipité dans de l'acide chlorhydrique 1:1, diluer à 150-200 ml, ajouter 2 g de chlorure d'ammonium et quelques gouttes de rouge de méthyle et précipiter de nouveau le fer, le titane etc., avec l'hydroxyde d'ammonium tel qu'indiqué précédemment. Filtrer et rincer le précipité comme précédemment et mélanger les filtrats. Jeter le résidu.

5. Séparation par le sulfure d'ammonium

En présence d'éléments comme le manganèse, le nickel et le cobalt, faire barboter de l'hydrogène sulfuré à travers le filtrat pendant 10-15 minutes et filtrer sur un papier Whatman n° 42 en recueillant le filtrat dans un bécher propre. Rincer le papier et le précipité avec la solution de lavage au sulfure d'ammonium. Neutraliser le filtrat obtenu après la séparation soit par l'hydroxyde d'ammonium soit par le sulfure d'ammonium avec de l'acide chlorhydrique et faire bouillir pour chasser tout excès d'hydrogène sulfuré. Verser 5-6 ml d'eau de brome et évaporer à 150-200 ml. Filtrer si nécessaire dans un bécher propre; rincer le papier avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 1 %. Jeter le papier et le résidu. Diluer le filtrat à 200-250 ml.

6. Précipitation par l'oxalate

Si la teneur en magnésium est élevée, ajouter (à l'aide d'une pipette) 10 ml d'une solution étalon d'oxyde de calcium, 2-3 gouttes de rouge de méthyle et 15-20 ml d'une solution saturée d'acide oxalique. Si la teneur en magnésium est faible, omettre l'addition de la solution étalon d'oxyde de calcium. Amener la solution presque au point d'ébullition puis ajouter lentement de l'hydroxyde d'ammonium 1:1, tout en agitant pour que la solution devienne alcaline (c'est-à-dire qu'elle devienne jaune). Ajouter 5 g d'oxalate d'ammonium et maintenir à une température tout juste inférieure à la température d'ébullition pendant 20-30 minutes. Laisser refroidir la solution pendant 1 heure et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42. Rincer le précipité quelquefois avec une solution froide d'oxalate d'ammonium à 0.1 %. Conserver le filtrat pour le dosage du magnésium. Dissoudre le précipité d'oxalate rincé dans 15-20 ml d'une solution chaude d'acide chlorhydrique 1:1 et diluer à 150-200 ml. Ajouter 2-3 gouttes de rouge de méthyle, 5-10 ml d'une solution saturée d'acide oxalique, 1 g d'acide tartrique et amener presque à l'ébullition. Verser lentement de l'hydroxyde d'ammonium 1:1 pour que la solution devienne légèrement alcaline. Ajouter 3 g d'oxalate d'ammonium et laisser macérer sur la plaque chauffante pendant 15-20 minutes. Refroidir pendant 1 heure et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42. Rincer le papier et le précipité 3 ou 4 fois avec une solution froide d'oxalate d'ammonium à 0.1 % puis 5 ou 6 fois avec de l'eau chaude pour enlever l'excès d'oxalate d'ammonium. Combiner le filtrat et les eaux de lavage au filtrat réservé pour dosage du magnésium s'il le faut ou le jeter dans le cas contraire.

7. Traitement final

a) *Dosage final par gravimétrie* - Transvaser le précipité dans un creuset taré en platine, sécher et calciner soigneusement le papier au-dessus d'un brûleur. Placer dans un four à moufle, calciner à 1000 °C pendant 1 heure, refroidir dans un dessiccateur efficace contenant un déshydratant frais, puis déterminer la masse de CaO. Enregistrer cette masse.

b) *Dosage final par volumétrie* - Avec de l'eau chaude, entraîner la majeure partie du précipité dans le bécher où a eu lieu la précipitation, placer le bécher sous l'entonnoir et dissoudre tout précipité retenu par le papier dans 10-15 ml d'une solution tiède d'acide sulfurique 1:1. Rincer le papier avec de l'eau chaude. S'assurer de la dissolution complète de tout le précipité contenu dans le bécher, diluer à 100-150 ml avec de l'eau distillée et chauffer à 70-80 °C. Éviter de faire bouillir. Titrer la solution *chaude* avec une solution étalon de permanganate de potassium jusqu'à l'apparition d'une couleur rose qui persiste. Introduire le papier-filtre et continuer le titrage jusqu'à l'apparition d'une couleur rose qui persiste. Le milieu doit rester coloré pendant au moins 1 minute (à une température supérieure à 60 °C). Noter le volume du titrant en millilitres (V).

-7-

B. Dosage rapide de la brucite et des calcaires dolomitiques (en l'absence de sulfates, de phosphates et de fluorures) (4)

Placer 0.2000 à 0.5000 g d'échantillon dans un bécher de Berzélius de 400 ml, imprégner de 5 ml d'eau puis ajouter 10 ml d'acide perchlorique. Laisser macérer sur une plaque chauffante jusqu'à l'apparition des fumées d'acide perchlorique, couvrir avec un verre de montre et chauffer jusqu'à ce que l'acide reflue librement pendant 10-15 minutes. Eloigner de la plaque chauffante et refroidir. Ajouter soigneusement 50-60 ml d'eau chaude et laisser macérer sur la plaque chauffante jusqu'à la dissolution complète de tous les sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans un bécher de 250 ml. Rincer le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le résidu à moins qu'un dosage de la silice ne soit nécessaire. Par évaporation, réduire le volume du filtrat à environ 60 ml. Ajouter 1 g d'acide tartrique, 10 ml d'une solution étalon d'oxyde de calcium (si la teneur en magnésium est élevée) et 3-4 gouttes de rouge de méthyle. Refroidir à la température ambiante et neutraliser jusqu'au point de virage du rouge de méthyle avec une solution d'hydroxyde d'ammonium 1:1. Diluer à 100 ml, ajouter 15 g de cristaux d'oxalate d'ammonium, remuer légèrement et porter à l'ébullition. Faire bouillir pendant 1 minute et filtrer immédiatement sous vide dans un creuset en verre fritté. Rincer le précipité 6 à 8 fois avec de petites quantités d'eau chaude. Conserver le filtrat pour le dosage du magnésium. Dissoudre le précipité dans une solution tiède d'acide sulfurique 1:1. Diluer à 100 ml avec de l'eau distillée, chauffer à 80-90 °C et titrer comme précédemment avec du permanganate de potassium 0.1N. Enregistrer le volume du titrant en millilitres (V).

CALCULS

Dosage final par gravimétrie

Solides

$$\% \text{ de CaO} = \frac{\text{masse de CaO}}{\text{masse d'échantillon (g)}} \times 100$$

Solutions

$$\text{g de CaO/l} = \frac{\text{masse de CaO}}{\text{volume d'échantillon (ml)}} \times 1000$$

Dosage final par volumétrie:

Solides

$$\% \text{ de CaO} = \frac{(V \times \acute{e} - \text{masse de CaO ajoutée})}{\text{masse d'échantillon (g)}} \times 100$$

Solutions

$$\text{g de CaO/l} = \frac{(V \times \acute{e} - \text{masse de CaO ajoutée})}{\text{volume d'échantillon (ml)}} \times 1000$$

où V = volume de permanganate utilisé dans le titrage (ml)

\acute{e} = nombre de grammes de CaO équivalant à 1 ml de permanganate

Si le volume utilisé pour le titrage équivaut approximativement à la quantité d'oxyde de calcium ajoutée, considérer la quantité de CaO comme inférieure au minimum décelable (valeur déterminée d'après la masse d'échantillon ou le volume utilisé). En prenant 0.005 g comme minimum décelable, avec la solution de permanganate la moins concentrée, la valeur à enregistrer peut être calculée en conséquence, par exemple:

$$\% \text{ de CaO} = \text{inférieure à } \frac{0.0005 \times 100}{\text{masse d'échantillon}}$$

$$\text{g de CaO/l} = \text{inférieur à } \frac{0.0005 \times 1000}{\text{partie aliquote prélevée}}$$

Références

1. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A., and Hoffman, J.I.: Applied Inorganic Analysis, 2nd ed., pp. 611-627, New York, John Wiley and Sons, 1953.
2. Furman, N.H., Ed.: Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 5th ed., pp. 205-217, New York, D. Van Nostrand Inc., 1939.

3. A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis of Metals, pp. 319-321, Philadelphia, The American Society for Testing Materials, 1950.
4. Chase, W.L.: Mines Br., Ottawa, unpublished work
5. Roloson, F.P.: Mines Br., Ottawa, TR 48/50

DOSAGE DU BICARBONATE, DU CARBONATE ET DE L'HYDROXYDE

DANS LES SOLUTIONS DE CARBONATE ALCALIN

UTILISÉES POUR LA LIXIVIATION ET LE TRAITEMENT

Méthode CO₃⁻¹

PORTÉE

Les méthodes suivantes s'appliquent au dosage du bicarbonate, du carbonate et de l'hydroxyde dans les solutions de carbonate alcalin employées pour extraire l'uranium de ses minerais (1, 2) et dans les autres solutions de carbonate utilisées durant le traitement, comme les solutions d'épuisement obtenues après les extractions par solvant.

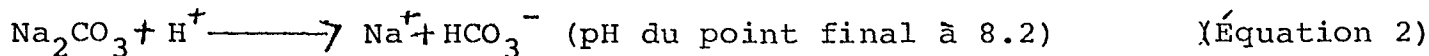
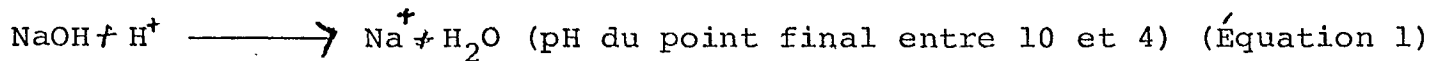
DOMAINE D'APPLICATION

Les limites inférieures de concentrations de ce dosage sont de 0.5 g de NaHCO₃/l pour le bicarbonate, de 0.1 g de Na₂CO₃/l pour le carbonate et de 0.2 g de NaOH/l pour l'hydroxyde.

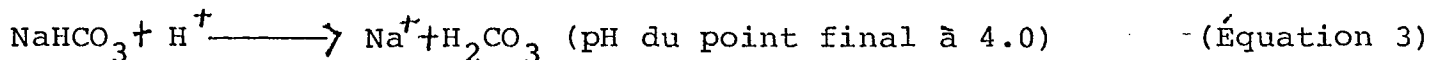
PRINCIPE

Les méthodes décrites plus loin mettent en oeuvre le titrage potentiométrique des espèces ioniques recherchées, par une solution étalon acide ou basique, de concentration connue.

Si une solution renfermant de l'hydroxyde de sodium et du carbonate de sodium est titrée par un acide étalon, les réactions suivantes se produisent:



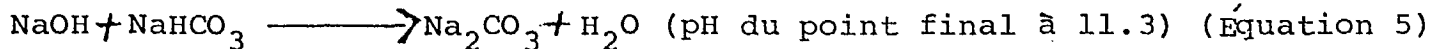
puis



et



Dans le titrage du bicarbonate de sodium par une solution étalon d'hydroxyde, la réaction est la suivante:

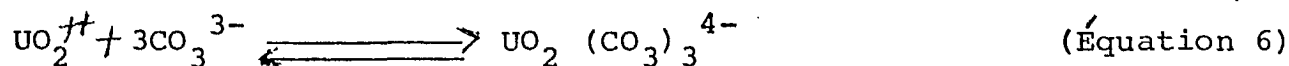


A partir de ces équations, il est évident que si la solution a un pH supérieur à 11.3, elle renferme des ions hydroxyde, probablement des ions carbonate mais pas de bicarbonate. Si le pH se situe dans la gamme de 8.2 - 11.3, la solution renferme peut-être du carbonate et du bicarbonate, mais pas d'hydroxyde. Si le pH tombe dans la gamme 4.1 - 8.2, le milieu ne renferme que l'ion bicarbonate (à moins qu'une certaine quantité d'uranium ne s'y retrouve également - voir plus loin). Si le pH est inférieur à 3.2, la solution ne renferme aucun des trois ions (OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^-) (pH inférieur à 4.1 en l'absence d'uranium et de thorium).

-2- Les solutions de carbonate issues de la lixiviation des minerais d'uranium et des extractions par solvant renferment un certain nombre d'ions qui créent des interférences durant le dosage de l'hydroxyde, du carbonate et du bicarbonate par un acide. La principale impureté, l'ion sulfate, (sulfate formé par dissolution et oxydation du sulfure du minerai ou sulfate des liqueurs de lixiviation par l'acide sulfurique absorbé par le solvant et extrait par le carbonate) peut atteindre des concentrations supérieures à celles de tous les autres ions si la solution de carbonate est recyclée (1). Il ne crée pas d'interférence directe dans les méthodes données, mais il peut provoquer un déplacement des points d'équivalence durant les divers titrages (6). Il faut donc effectuer une vérification de temps à autre en continuant le tracé des courbes de titrage bien au-delà des points d'inflexion. Cet ion peut également créer des interférences durant le dosage de l'hydroxyde (mode opératoire C), Section 2, à moins d'ajouter une quantité supplémentaire de chlorure de baryum pour amener la concentration en ions baryum à au moins 0.1 N.

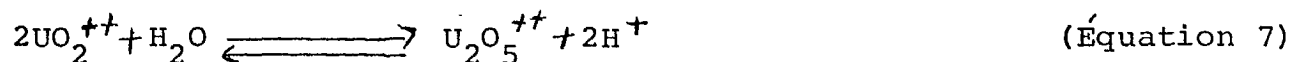
Les autres impuretés éventuelles sont l'arséniate, le phosphate, le silicate, le vanadate et bien entendu l'uranium et le thorium.

L'uranium se lie à une certaine quantité d'ions carbonate d'après la réaction:



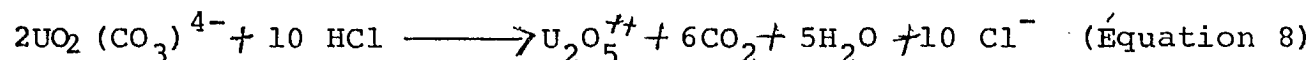
L'ion carbonate de ce complexe n'est pas titré par un acide jusqu'à pH 8.2. Il est titré en même temps que le bicarbonate lorsque le pH se situe entre 8.2 et 4.0 (toutefois, lorsque la teneur en uranium augmente, le pH au deuxième point d'équivalence diminue progressivement: par exemple, il est de 3.2 pour 2 g de U_3O_8 /l (4,5,7). La figure 1 illustre cette réduction du pH au deuxième point d'équivalence en fonction de la teneur en uranium de la solution; elle permet de déterminer le point de virage approprié dans le cas d'un titrage par un acide.

La réduction du pH au deuxième point d'équivalence est due à l'hydrolyse de certains ions uranyle. Cet ion, libéré par le complexe durant la décomposition du bicarbonate se retrouve dans un milieu où il ne peut demeurer sous une forme non hydrolysée, la concentration en ions hydroxyles étant encore trop élevée. D'après Sutton (8,9), cette réaction d'hydrolyse peut être:

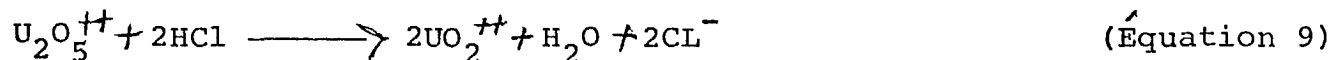


(Sutton a montré que la moitié de la quantité d'uranium se retrouve sous forme d'ions $\text{U}_2\text{O}_5^{++}$ lorsque le pH est de 4.2).

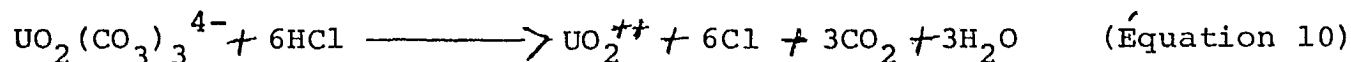
Par conséquent, le titrage du bicarbonate non complexé est suivi immédiatement de celui du carbonate du complexe; toutefois, la réaction suivante se produit durant une partie de ce titrage:



À la fin de cette réaction, la teneur en ions hydrogène commence à augmenter, un point d'inflexion à peine perceptible, apparaît et la fraction d'uranium hydrolysé est alors titrée.



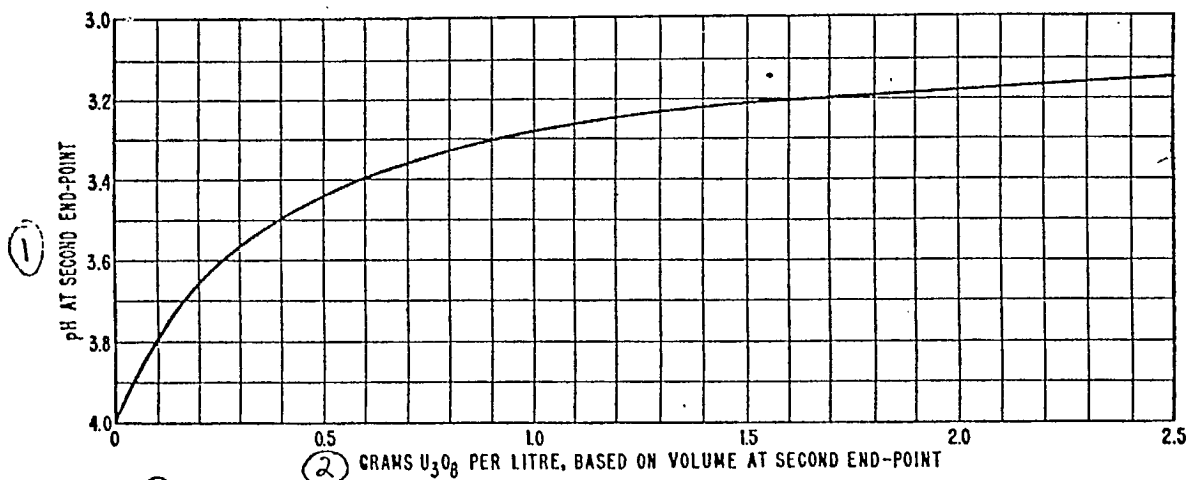
Du point de vue stoechiométrique, l'équation globale correspond à la somme des équations 3 et 10



Comme conséquence de la série de réactions où entre le complexe de carbonate d'uranyle, le pH au point d'équivalence se déplace vers des valeurs plus faibles qu'en l'absence d'uranium. Si on effectue le titrage arbitrairement à un pH de 4.0 et si la solution a une forte teneur en uranium, le résultat peut être considérablement faussé. Il est possible d'y remédier soit en traçant la courbe de titrage et en déterminant graphiquement le point d'équivalence de la réaction finale ou en étalonnant avec soin l'appareil de mesure du pH et en employant le pH corrigé de la figure 1.

On titre alors le bicarbonate avec de l'hydroxyde de sodium (Equation 5) comme indiqué dans le mode opératoire (A), puisque le complexe d'uranium ne crée pas d'interférences dans ce dosage (4). Toutefois, si la masse d'échantillon disponible est faible, on peut titrer le bicarbonate par de l'acide de la façon habituelle, et corriger le résultat obtenu pour tenir compte de la masse de complexe d'uranium titré en même temps. Pour ce dosage, 1 g de U_3O_8 équivaut à 1.796 g de $NaHCO_3$, et la teneur en bicarbonate corrigée est donnée par g de $NaHCO_3$ /l (valeur réelle = g de $NaHCO_3$ /l (valeur trouvée) - (1.796 X g de U_3O_8 /l).

1. pH du deuxième point d'équivalence
2. g de U_3O_8 par litre, basé sur le volume au second point d'équivalence
3. Figure 1 - effet de la concentration d'uranium sur le pH du deuxième point d'équivalence (Mode opératoire D)

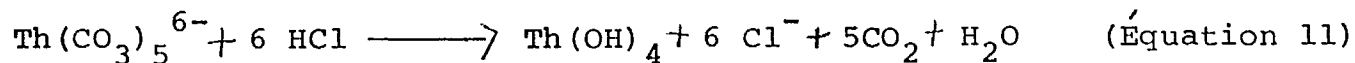


③ FIG. 1—EFFECT OF URANIUM CONCENTRATION ON pH OF SECOND-END POINT (PROCEDURE D)

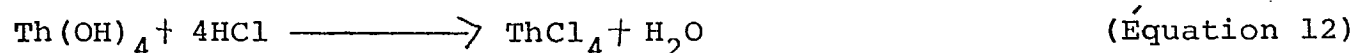
Le carbonate, en l'absence (Mode opératoire B) et en présence (Mode opératoire C 1) d'ion hydroxyde est dosé conformément à l'équation 2 par titrage à pH 8.2. Comme nous l'avons noté, l'uranium présent ne crée pas d'interférences durant ce titrage. Il faut toutefois se souvenir qu'une certaine quantité d'ions carbonate liés à l'uranium n'est pas dosée durant ce titrage. Cette masse de complexe, qui peut être calculée en utilisant l'équation 6 (5), est de 1.133 g de Na_2CO_3 par gramme de U_3O_8 .

Dans le cas du thorium, la situation est en général la même qu'avec l'uranium, c'est-à-dire qu'une certaine quantité de carbonate se lie à l'élément pour former un complexe dont la composition est, semble-t-il, $\text{Th}(\text{CO}_3)_5^{6-}$.

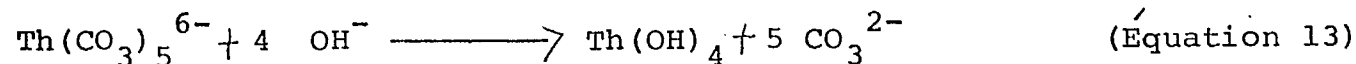
Là encore, le carbonate du complexe n'est pas titré par l'acide jusqu'au premier point d'inflexion (pH entre 8.2 et 7.9). Il est titré après le bicarbonate non complexé, sans apparition de point d'inflexion. Dans ce cas toutefois, le thorium libéré du complexe précipite complètement sous forme d'hydroxyde de thorium insoluble lorsque le pH est égal à celui de la solution à ce moment-là. Par conséquent, on obtient un second point d'équivalence nettement défini à un pH compris entre 4.5 et 4.1 et qui correspond stoechiométriquement à la somme de l'équation 3 et de l'équation suivante:



Un troisième point d'équivalence bien défini, indiquant la fin de la dissolution du précipité d'hydroxyde de thorium par l'acide, suit le second point d'équivalence, à un pH entre 3.5 et 3.2:



Là encore, la véritable teneur en bicarbonate peut être déterminée par titrage avec l'hydroxyde de sodium (Équation 5) comme dans le mode opératoire A, mais le point d'équivalence, quoique bien marqué, se déplace et apparaît à un pH entre 10.8 et 11.0. En effet, si on poursuit le titrage jusqu'à pH 11.5 comme pour les solutions renfermant de l'uranium, la majeure partie du thorium précipite, brisant ainsi le complexe et réagissant avec l'hydroxyde (16). On observe un second point d'inflexion à un pH entre 11.7 et 12.1, qui correspond stoechiométriquement à la réaction:



À un pH intermédiaire, il peut se former un précipité de formule $\text{ThCO}_3(\text{OH})_2$.

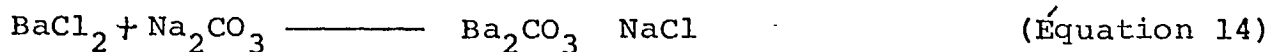
Si la masse d'échantillon est faible, on peut employer le mode opératoire D et faire une estimation grossière de la véritable teneur en bicarbonate en apportant une correction qui tient compte du titrage du complexe. On effectue cette correction en soustrayant 1.910 g de NaHCO_3 /l pour chaque gramme de ThCO_2 /l dans l'échantillon.

Avec les modes opératoires A et B, il faut garder à l'esprit que le carbonate non titré est lié au complexe de thorium et correspond à 2.007 g de Na_2CO_3 par gramme de ThO_2 présent (16).

Ainsi, les mêmes méthodes s'appliquent, semble-t-il, tant aux solutions d'uranium qu'aux solutions de thorium. Toutefois, puisque en présence de thorium les points d'inflexion des diverses réactions ne sont pas aussi nets que dans le cas de l'uranium, il faut effectuer les titrages à l'aide d'un titrateur enregistreur et déterminer les points d'équivalence à partir des courbes obtenues.

L'hydroxyde peut être dosé de deux façons. On peut titrer une partie aliquote de solution par une solution étalon acide, d'abord à pH 8.2, le volume de titrant représentant la somme des volumes d'acide nécessaires au titrage du carbonate et de l'hydroxyde contenus dans la solution, conformément aux équations 1 et 2. Le bicarbonate formé à partir de l'ion carbonate, conformément à l'équation 2, peut être titré en utilisant une plus grande quantité d'acide selon l'équation 3 à pH 4.1. Puisque ce second titrage équivaut exactement au dosage du carbonate présent au début, le volume d'acide nécessaire peut être soustrait du premier volume de titrant (carbonate plus hydroxyde) pour déduire la teneur en hydroxyde de la solution. Cette méthode pourrait servir, car si la concentration d'ions hydroxyde est assez élevée, la majeure partie de la quantité d'uranium interfèrent probablement précipité. Toutefois, la concentration d'hydroxyde est habituellement faible (1-4 g/l) dans ces solutions (qui sont habituellement des solutions de carbonate épuisées après la précipitation de l'uranium), et combinées les petites erreurs sur les deux volumes de titrant faussent considérablement le dosage de l'hydroxyde. Par ailleurs, plus la teneur en hydroxyde est faible, plus la quantité d'uranium demeurant en solution est élevée et plus grande l'erreur qui en résulte.

Pour ces raisons, on emploie la méthode de Winkler (6,10) pour doser l'ion hydroxyde (Mode opératoire C 2). On ajoute un excès d'une solution à 10 % de chlorure de baryum pour précipiter le carbonate suivant la réaction:



-5-

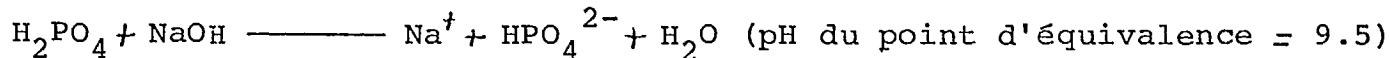
En présence de sulfate, il faut ajouter suffisamment de chlorure de baryum pour que la concentration des ions baryum de la solution atteigne 0.1N. L'hydroxyde est alors titré par de l'acide chlorhydrique jusqu'au point d'équivalence à pH 9.2 déterminé expérimentalement (6).

S'il faut également trouver la teneur en carbonate, on titre une autre partie aliquote avec le même acide jusqu'à pH 8.2 le résultat permettant de déduire les teneurs combinées d'hydroxyde et de carbonate (mode opératoire C 1); la teneur en carbonate est obtenue en soustrayant la concentration d'hydroxyde trouvée en C 2.

INTERFÉRENCES

Nous avons déjà traité des interférences dues à l'uranium et au thorium puisque leur présence régit le choix des méthodes employées. Les autres substances interférentes mentionnées sont moins courantes.

Le phosphate et l'arséniate créent pratiquement le même type d'interférence. Dans le mode opératoire A (titrage du bicarbonate par l'hydroxyde de sodium) si le pH initial se situe entre 4.3 et 9.5, le phosphate se retrouvera sous forme de H_2PO_4 et sera titré suivant la réaction:



(Equation 15)

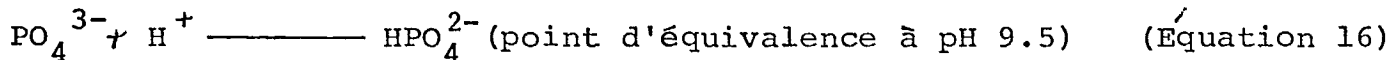
De plus, lorsque le milieu renferme du phosphate, la courbe de titrage s'aplatit de même que le point d'équivalence carbonate-bicarbonate à pH 11.3 (Equation 5) qui devient difficile à déceler. Cependant, la stoechiométrie de la réaction jusqu'à ce point d'équivalence est exacte, de sorte que si le dispositif de mesure est soigneusement étalonné, il ne résultera aucune erreur. On peut corriger le volume de titrant en calculant la teneur en phosphate en millilitres de NaOH 2N et en soustrayant cette valeur du résultat du titrage du bicarbonate. La teneur en phosphore peut être déterminée par colorimétrie. Le facteur de correction est alors de:

$$\frac{1000 \text{ X g de } P_2O_5 \text{ dans la partie aliquote prélevée}}{71 \text{ X N de NaOH}}$$

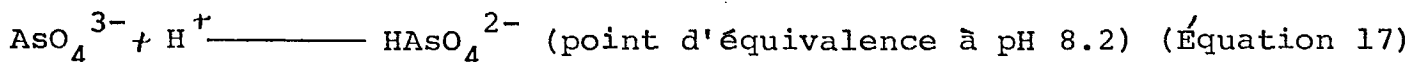
= volume de titrant (millilitre)
équivalant à la quantité de
phosphore présent.

L'hydrolyse de l'uranium constitue une autre difficulté qui peut se présenter durant le titrage du bicarbonate des solutions riches en uranium. On peut facilement la surmonter en ajoutant une solution de carbonate exempte de bicarbonate en quantité suffisante pour dissoudre le précipité d'uranium.

Le phosphore et l'arsenic créent également des interférences dans le titrage du carbonate par l'acide (mode opératoire B et C). Puisqu'on poursuit le titrage jusqu'à pH 8.2 uniquement, la seule réaction à considérer est:



et



Là encore, la façon de procéder la plus simple est d'exprimer la teneur en phosphate et en arséniate en millilitres d'acide 0.2N et de la soustraire du volume de titrant obtenu dans le dosage du carbonate (3), les teneurs en phosphore et en arsenic étant déterminées par colorimétrie (11).

-6-

Pour le phosphate, le volume équivalent d'acide 0.2N est donné par

$$\frac{1000 \text{ X g de } P_2O_5 \text{ dans la partie aliquote prélevée}}{71 \text{ X } 0.2}$$

et pour l'arséniate

$$\frac{1000 \text{ X g de As dans la partie aliquote prélevée}}{75 \text{ X } 0.2}$$

Si le titrage de 10 ml d'une solution de carbonate renfermant 1 g de P_2O_5 /l nécessitent 24.3 ml de titrant, la véritable teneur en carbonate peut être déterminée en soustrayant

$$\frac{1000 \times 0.01}{71 \times 0.2} = 0.7 \text{ ml}$$

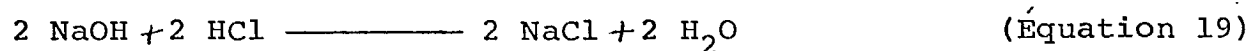
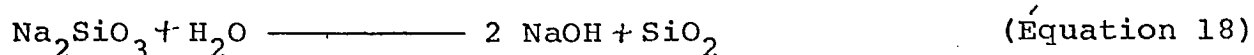
de 24.3 ml. La teneur en carbonate est donc de

$$\frac{23.6 \times 106 \times 0.2}{1000 \times 10} = 50 \text{ g/l}$$

Les facteurs de correction pour As et P_2O_5 sont suffisamment rapprochés pour que ces corrections soient assez précises si on emploie la valeur combinée $As + P_2O_5$.

Il n'est pas nécessaire de corriger le résultat du dosage de l'hydroxyde de sodium (mode opératoire C 2) puisque le phosphate et l'arséniate précipitent sûrement sous l'action du chlorure de baryum.

La silice crée probablement des interférences durant le titrage du carbonate suivant les réactions:



et le volume équivalent d'acide 0.2N

$$\frac{1000 \times g \text{ de } SiO_2 \text{ dans la partie aliquote prélevée}}{30 \times 0.2}$$

Nous n'avons pas étudié de méthodes de correction pour tenir compte du vanadium.

L'application de ces corrections ne paraît pas au paragraphe "Calculs", car elles sortent du cadre de la présente méthode.

L'analyste ne doit toutefois pas les ignorer, car inévitablement le résultat de l'analyse sera mis en doute si on ne peut parvenir à un bilan équilibré des divers ions. Il est possible que ce déséquilibre soit dû à la présence de grandes quantités d'ions interférents. Il faut également tenir compte du fait qu'une certaine quantité de carbonate est liée dans le complexe d'uranium qui n'est pas dosé par les méthodes données ici.

APPAREILLAGE

Titrateur de précision

Dow Recordomatic:

Lire attentivement les manuels d'instruction (12), (13) avant de mettre l'appareil en marche.

S'assurer que le titrateur a été lubrifié. Avec des solutions de soude caustique, débarrasser l'unité de prélèvement de toute trace de soude caustique à la fin de la journée.

-7-

Autotitracteur Beckman:

Cet instrument, avec deux unités de prélèvement, convient parfaitement aux analyses ordinaires d'un grand nombre de solutions. Une des unités est employée pour l'acide chlorhydrique 0.2N et l'autre pour l'hydroxyde de sodium 2.0 N. Lire attentivement le manuel d'instruction (14) avant usage. Enlever la partie supérieure des unités de prélèvement et examiner à intervalles réguliers les diaphragmes à valve en caoutchouc, particulièrement avant usage. Remplacer le diaphragme en caoutchouc lorsqu'il présente des signes d'usure. Garder fermés les robinets en verre des burettes, et pincer les tubes de raccord entre les flacons de réactif et les burettes à remplissage par gravité pour éviter les fuites de solution vers l'unité de prélèvement. D'autres types de titrateurs automatiques conviennent probablement à cette analyse.

pHmètre Beckman
modèle C ou modèle H2:

Ces pHmètres ou d'autres peuvent servir dans ces dosages particulièrement si le nombre d'analyses est restreint. Lire attentivement les manuels d'instruction (15) avant usage. S'assurer toujours que le pH se trouve dans la gamme utilisée et le régler avec une solution tampon fraîche. Le modèle H2 est d'emploi plus pratique, mais le réglage de l'aiguille du compteur à la position de l'aiguille de l'indicateur (commutateur à "Standby") doit être effectué régulièrement, en particulier durant la mise en température de l'instrument.

Électrode en verre: Type verre bleu (pH élevé)
 Electrode en calomel saturé: à manchon
 Pipettes: 5, 10, 25, 50 et 100 ml
 Bêchers: 250 ou 400 ml, type Griffin ou Berzélius, tel que requis pour l'instrument utilisé.

REACTIFS

Solution étalon d'acide chlorhydrique 0.2N:

Diluer 125 ml d'acide chlorhydrique concentré, chimiquement pur (12 M) à 8 litres. Conserver dans un baril relié à la burette à remplissage par gravité de l'autotitrateur. Étalonner comme suit en utilisant du carbonate de sodium pur:

Dans trois bêchers de 250 ml, placer exactement des portions de 0.4 g de carbonate de sodium pur et sec, dissoudre dans environ 100 ml d'eau distillée et titrer avec de l'acide jusqu'à pH 4.2.

Calculer la normalité à partir de la formule

$$N = \frac{\text{masse de Na}_2\text{CO}_3 \times 1000}{53 \times \text{volume de titrant (ml)}}$$

Hydroxyde de sodium 2.0N:

Dans un bêcher, placer 680 g d'hydroxyde de sodium, chimiquement pur, et dissoudre soigneusement dans environ 1 litre d'eau (en utilisant un agitateur mécanique) contenu dans un bêcher de 2 ou 3 litres. Il faut ajouter d'un seul coup uniquement la quantité d'hydroxyde de sodium qui peut se dissoudre dans un temps raisonnable et éviter soigneusement de chauffer jusqu'à l'ébullition. (En préparant la solution, garder l'hydroxyde de sodium solide dans un flacon de 32 onces, à bouchon à vis, et garder ce flacon fermé autant que possible). *Cette solution est fortement caustique et doit être manipulée avec précaution.* Après la dissolution de l'hydroxyde de sodium et une fois la solution refroidie, filtrer à travers de la laine de verre (pour éliminer le

carbonate qui ne se dissout pas à cette concentration) en recueillant le filtrat dans un baril de 6 gallons en polyéthylène et diluer à 8 litres. Relier le baril à la burette à remplissage par gravité.

Attention: Eviter de laisser reposer cette solution dans les burettes entre les titrages.

Étalonner comme suit la solution:

Dans deux béchers de 250 ml, placer des portions de 10 g de phtalate acide de potassium (par différence) et agiter jusqu'à dissolution complète du solide. Titrer avec une solution de soude caustique jusqu'à pH 8.1 et enregistrer le volume de titrant.

Normalité = $\frac{\text{masse d'échantillon prélevée} \times 1000}{204.1 \text{ par volume de titrant (ml)}}$

-8- Solution de chlorure de baryum à 10 %:

Dissoudre 50 g de BaCl_2 , chimiquement pur, dans 500 ml d'eau distillée.

Solutions tampons étalons:

pH = 4, 7, 10 et 12.

Kleenex:

petit format (pour essuyer les électrodes et les agitateurs entre les analyses des divers échantillons).

Carbonate de sodium, chimiquement pur:

exempt de carbonate. On doit déterminer la teneur en hydroxyde pour apporter une correction en raison de la quantité de bicarbonate avec laquelle il réagit lorsqu'on utilise le mode opératoire A.

MODES OPÉRATOIRES

Déterminer d'abord le pH de la solution reçue. S'il est inférieur à 8.1, utiliser le mode opératoire A (Dosage du bicarbonate de sodium), car l'hydroxyde et le carbonate sont absents. Si le pH se situe entre 8.1 et 11.5, utiliser le mode opératoire A (dosage du bicarbonate de sodium) et le mode opératoire B (dosage du carbonate), puisque la solution

est exempte d'hydroxyde et qu'elle renferme du carbonate et du bicarbonate. Si le pH est supérieur à 11.5, utiliser le mode opératoire C (dosage du carbonate et de l'hydroxyde) puisque la solution est exempte de bicarbonate. Si le pH se situe entre 11.5 et 3.2, et si la masse d'échantillon est assez faible, suivre le mode opératoire D pour le dosage du carbonate et du bicarbonate, tout en se rappelant que la valeur obtenue pour le bicarbonate inclut le carbonate qui forme un complexe avec l'uranium.

Si le pH est inférieur à 3.2, il est peu probable que la solution renferme aucune des espèces ioniques mentionnées ici.

Mode opératoire A - Dosage du bicarbonate de sodium (pH initial inférieur à 11.5)

Pipetter une partie aliquote d'échantillon de 50 ou de 100 ml dans un bécher de 250 ml, forme haute. Diluer à 100 ml avec de l'eau si nécessaire. Avec un autotitracteur Beckman ou un pHmètre, vérifier le réglage de l'instrument avec une solution tampon de pH = 10. Insérer les électrodes, placer le cadran du dispositif de correction de la température de l'instrument à la température de la solution et titrer jusqu'à pH 11.3, en utilisant une solution étalon d'hydroxyde de sodium 2.0N. Enregistrer le volume de titrant.

Remarques: S'il se forme un précipité d'uranium durant le titrage (comme dans le cas des solutions très riches en uranium), arrêter le titrage et ajouter 1 gramme de carbonate de sodium exempt de bicarbonate. Agiter jusqu'à dissolution complète du précipité, puis poursuivre le titrage. Effectuer un essai à blanc avec le carbonate de sodium utilisé et apporter une correction pour tenir compte de la quantité de soude caustique libre (qui diminue la teneur en bicarbonate).

Calcul

$$\text{g de bicarbonate de sodium/l} = \frac{\text{volume du titrant (ml)} \times \text{Normalité (NaOH)} \times 84}{\text{partie aliquote prélevée (ml)}}$$

Mode opératoire B - Dosage du carbonate (en l'absence d'hydroxyde) (pH initial entre 8.1 et 11.3)

Pipetter une partie aliquote d'échantillon dans un bécher de 250 ml (10 ml avec des solutions de carbonate de sodium à 5 %) et diluer à 100 ml avec de l'eau. Vérifier le réglage de l'autotitracteur avec une solution tampon de pH 7. Insérer les électrodes dans la solution échantillon et régler le cadran du dispositif correcteur de température de l'instrument à la température de la solution. Titrer jusqu'à pH 8.1 avec une solution étalon d'acide chlorhydrique (0.2N). Noter le nombre de millilitres d'acide utilisé.

Calcul

$$\text{g de carbonate de sodium/l} = \frac{\text{volume de titrant (ml)} \times N \text{ (HCl)} \times 106}{\text{partie aliquote prélevée (ml)}}$$

-9- Mode opératoire C - Dosage du carbonate et de l'hydroxyde
(pH initial supérieur à 11.5)

Pipetter en double des parties aliquotes d'échantillon (10 ml avec une solution de carbonate de sodium à 5 %) dans des béchers de 250 ml et diluer à 100 ml avec de l'eau. Vérifier le réglage de l'autotitracteur avec une solution tampon à pH 7.0.

1. *Dosage du carbonate et de l'hydroxyde*

Insérer les électrodes dans le premier bécher, régler le cadran du dispositif correcteur de température à la température de la solution, et titrer jusqu'à pH 8.1 avec une solution d'acide chlorhydrique 0.2N et enregistrer le volume de titrant (V_1).

2. *Dosage de l'hydroxyde*

Dans le second bécher, verser 15 ml de solution de chlorure de baryum à 10 %*. Agiter et laisser reposer pendant 2 ou 3 minutes. Titrer cette fraction jusqu'à pH 9.2 à l'aide de la solution étalon d'acide et enregistrer le volume de titrant (V_2).

Calcul

$$\text{g de carbonate de sodium/l} = \frac{(V_1 - V_2) \times N \text{ (HCl)} \times 106}{\text{partie aliquote prélevée (ml)}}$$

$$\text{g d'hydroxyde de sodium/l} = \frac{V_2 \times N \text{ (HCl)} \times 40}{\text{partie aliquote prélevée (ml)}}$$

Mode opératoire D - Mode opératoire spécial pour le dosage du carbonate et du bicarbonate, à utiliser avec les petits échantillons (la concentration de bicarbonate comprend le carbonate des complexes d'uranium et de thorium) (pH initial entre 4.0 et 11.5)

* Cette quantité suffit si on emploie une partie aliquote de 10 ml d'une solution de carbonate de sodium de 50 g/l, en l'absence de sulfate. En présence de sulfate, verser 1 ml additionnel par 7 g de sulfate de sodium/litre.

Pipetter une partie aliquote d'échantillon dans un bécher de 250 ml (5 ml conviennent pour les solutions de carbonate de sodium à 5 %) et diluer à 100 ml avec de l'eau. Employer soit le titrateur de précision Dow Recordomatic (particulièrement avec les solutions renfermant du thorium) ou l'autotitrateur Beckman. Vérifier le réglage de l'instrument à l'aide d'une solution tampon de pH 7, rincer les électrodes et titrer avec une solution d'acide chlorhydrique N/10. Avec l'instrument enregistreur, tracer toute la courbe jusqu'à pH 3.0 et noter le volume de titrant utilisé jusqu'au point d'inflexion (à pH 8.1 environ) puis le volume de titrant utilisé entre ce point d'inflexion et un autre autour du pH 4.2. En l'absence de thorium, employer l'autotitrateur et titrer jusqu'à ces pH en notant les volumes de titrant employés respectivement avant le pH 8.1 et entre 8.1 et 4.2. Désigner par V_1 le premier de ces deux volumes de titrant, et par V_2 le second. Le pH réel de ce second point d'équivalence, en présence d'uranium, peut être déterminé à l'aide de la fig. 1.

Calcul

$$\text{g de Na}_2\text{CO}_3/1 = \frac{V_1 \text{ (ml)} \times N \text{ (HCl)} \times 106}{\text{partie aliquote prélevée (ml)}}$$

$$\text{g de NaHCO}_3/1 \text{ (sans correction pour les complexes d'uranium et de thorium)} = \frac{(V_2 - 2V_1) \times N \text{ (HCl)} \times 84}{\text{partie aliquote prélevée (ml)}}$$

Enregistrer ces résultats tel que décrit ici (c'est-à-dire indiquer clairement que la teneur en bicarbonate n'a pas été corrigée pour tenir compte des complexes d'uranium et de thorium).

Références

1. Mancantelli, R.W., and Woodward, J.R.: Mining Eng., 7, 557, June, 1955.
2. Thunaes, A., Brown, E.A., and Rabbitts, A.T.: Can. Pat. 517, 466, 1955.
3. Herbst, H.J.: Radioactivity Div., Mines Br., Ottawa, TR 84/51, June, 1951.
4. Herbst, H.J.: Radioactivity Div., Mines Br., Ottawa, TR 87/51, August, 1951.
5. Herbst, H.J.: Radioactivity Div., Mines Brs., Ottawa, TR 90/51, October, 1951.
6. Herbst, H.J.: Radioactivity Div., Mines Brs., Ottawa, TR 91/51, October, 1951.

7. Halpern, J.: Can. Jour. Chem., 31, 705-9, 1953.
8. Sutton, J.: CRC 325 (NRC 1612), March, 1947.
9. Sutton, J.: J. Chem. Soc., 1949, Supp. 2, S275.
10. Kolthoff, I.M., and Stenger, V.A.: Volumetric Analysis, Vol. II, Titration Methods, pp. 108 125, 131, 1947.
11. METHOD As-P₂O₅-2.
12. Instruction Manual, Recordomatic Titrator, Index T.S.-688901, Precision Scientific Co. (pp. 3-6 cover operation).
13. Brown Instrument Instruction Manual (pp. 3-7 cover installing chart and filling pen of recording unit).
14. Beckman Bulletin 239-A (Model 2696 and up), November, 1950.
15. Beckman Bulletins 190-C and 230-B.
16. Ingles, J.C.: Radioactivity Div., Mines Br., Ottawa, unpublished work, June, 1957.
17. DeSesa, M.A., Ed.: Handbook of Analytical Methods, Raw Materials Development Laboratory, Winchester, the National Lead Co., 1956.

DOSAGE TURBIDIMÉTRIQUE ET GRAVIMÉTRIQUE DU CHLORURE
DANS LES CONCENTRÉS D'URANIUM

MÉTHODE Cl-1

PORTÉE

La présente méthode s'applique au dosage du chlorure dans les concentrés d'uranium aux fins de spécification.

DOMAINE D'APPLICATION

La turbidimétrie permet de doser des quantités aussi faibles que 0.001 % de Cl. Les concentrations de chlorure supérieure à 0.15 % sont dosées par gravimétrie.

PRINCIPE

On dose le chlorure en mélangeant du nitrate d'argent à une solution de l'échantillon dans de l'acide nitrique puis en comparant la turbidité du mélange à celle de solutions étalons. Les grandes quantités de chlorure d'argent sont précipitées par ébullition, filtrées et pesées.

La solubilité du chlorure d'argent est de 1.4 mg/l à la température ambiante, mais elle est bien plus faible en présence d'acide nitrique et d'un excès de nitrate d'argent. Cette méthode s'applique également aux anions qui donnent des sels d'argent insolubles dans l'acide nitrique. Ce sont entre autres les ions bromure, iodure, thiocyanate, sulfure, thio-sulfate, ferrocyanure et ferricyanure. Le fluorure ne précipite toutefois pas.

Lorsqu'on emploie un excès de chlorate durant la lixiviation par l'acide sulfurique, une certaine quantité se retrouve dans le concentré d'uranium en particulier si on utilise une concentration par extraction par une amine. A moins que le chlorate ne soit réduit, la quantité de chlorure correspondante ne sera pas dosée dans la méthode décrite. On peut effectuer la réduction en traitant l'échantillon par une solution saturée d'anhydride sulfureux ou par une fusion préalable avec du carbonate de sodium.

L'uranium ne crée par d'interférence, de même que le chromate, le phosphate, l'arséniate, l'oxalate et le carbonate. Le chrome et le mercure présents peuvent se lier au chlorure et empêcher sa précipitation. L'étain et l'antimoine

peuvent s'hydrolyser dans la solution faiblement acide et leurs hydroxydes peuvent compter pour une masse de chlorure. En général, on ne prévoit pas l'existence de ces ions interférents dans le concentré; ils ne sont donc pas extraits.

Le chlorure d'argent est sensible à la lumière et se décompose sous un éclairage intense, particulièrement celui des lampes fluorescentes. Par conséquent, toutes les manipulations avec le précipité doivent être effectuées sous un éclairage incandescent diffus.

-2- APPAREILLAGE

Béchers, Pyrex, Griffin, forme basse:	50 et 250 ml
Verres de montre:	convenant aux béchers précédents
Tubes de Nessler:	50 ml, ensemble de 12.
Entonnoirs à filtration, Bunsen, tige longue:	
Creusets filtrant, en verre fritté:	porosité fine, couvercle, 30 ml.
FiOLE à filtration, Büchner, avec tubulure:	250 ml
Adaptateur pour creusets filtrants:	pour maintenir les creusets dans la fiole
Balance analytique:	
Armoire sombre:	pour emmagasiner les solutions durant la précipitation.
Bain de vapeur:	
Four:	110 °C
Creuset en platine:	30 ml

RÉACTIFS

Solution étalon de chlorure:	Dissoudre 0.0165 g de NaCl dans de l'eau et diluer à 1 litre. 1 ml = 0.01 mg de Cl.
Solution de nitrate d'argent, 0.1N:	1.7 g de AgNO ₃ dans 100 ml d'eau.
Solution de nitrate d'argent (solution de lavage):	2 ml de la solution précédente diluée à 1 litre
Acide nitrique concentré:	
Acide nitrique dilué 1:1:	v/v.
Acide nitrique, 0.01N:	Diluer 0.32 ml d'acide nitrique dans 500 ml d'eau.
Anhydride uranique (orangé):	UO ₃ , exempt d'halogènes
Carbonate de sodium:	anhydre

MODE OPÉRATOIRE

Méthode turbidimétrique (en l'absence de chlorate)

Peser 1.00 g d'échantillon et cinq portions de 1.00 g d'anhydride manique (UO_3) exempt d'halogènes et placer chacune de ces masses dans un bécher de 50 ml. Pipetter respectivement 1, 2, 3, 4 et 5 ml de solution étalon de chlorure (0.01 mg de Cl par ml) dans les cinq béchers renfermant l'anhydride uranique. Ajouter 8 ml d'acide nitrique dilué (1:1, v/v) dans les béchers d'échantillon et d'étalons. Couvrir et laisser macérer dans un bain de vapeur jusqu'à dissolution complète. Rincer le couvercle et les parois du bécher. Filtrer chacune des solutions sur un papier-filtre Whatman n° 42 en recueillant le filtrat dans un tube de Nessler de 50 ml; rincer avec de l'eau, jusqu'à ce que chaque filtrat atteigne un volume de 50 ml environ. Verser 1 ml d'une solution de nitrate d'argent 0.1N dans chaque tube et diluer au trait de jauge avec de l'eau. Mélanger et comparer visuellement la turbidité de la solution échantillon à celle de chacune des solutions étalons. Noter la teneur du tube étalon dont la turbidité se rapproche le plus de celle de la solution échantillon. Cette valeur représente la teneur en chlorure de l'échantillon, et sert à calculer le pourcentage de Cl.

Si la quantité ainsi trouvée est très près de la limite, effectuer le dosage gravimétrique décrit plus loin.

-3-

Méthode gravimétrique (en l'absence de chlorate)

Placer 2.00 g d'échantillon dans un bécher de 250 ml imprégner d'eau, puis ajouter 100 ml d'eau et 5 ml d'acide nitrique. Chauffer dans le bain de vapeur pendant 30 minutes, remuer pour dissoudre. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42 en recueillant le filtrat dans un bécher de 250 ml et rincer le résidu avec de l'acide nitrique à 1 %. Refroidir le filtrat et ajouter 20 ml de nitrate d'argent 0.1N, en agitant continuellement. Porter la solution à l'ébullition et remuer pour coaguler le précipité de chlorure d'argent. S'assurer que la précipitation est terminée en ajoutant une fois le précipité déposé, une ou deux gouttes supplémentaires de nitrate d'argent et notant s'il apparaît une turbidité dans la solution surnageante claire. Si la solution se trouble, rajouter du nitrate d'argent et porter de nouveau à l'ébullition. Laisser reposer la solution pendant au moins 30 minutes (de préférence jusqu'au lendemain) dans un endroit sombre et décanter sous vide la solution claire dans un creuset taré en verre fritté. Rincer le précipité par décantation avec la solution de lavage au nitrate d'argent. Transvaser tout le précipité dans le creuset, laver soigneusement avec de l'acide nitrique 0.01N jusqu'à ce que le précipité soit exempt d'argent (effectuer un test sur le filtrat avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique), puis laver avec de

l'eau. Sécher le creuset et son contenu dans un endroit sombre à 110 °C jusqu'à masse constante et enregistrer la masse de chlorure d'argent obtenue.

Méthode gravimétrique (en présence de chlorate)

Placer 2.00 g d'échantillon dans un creuset de 30 ml en platine, ajouter 10 g de carbonate de sodium anhydre et bien agiter. Chauffer au-dessus d'un brûleur Méker en utilisant d'abord une flamme faible et en augmentant graduellement l'intensité de la flamme jusqu'à ce que la fusion soit complète. Refroidir et verser le produit fondu dans un bécher de 250 ml. Dissoudre dans de l'eau et neutraliser en même temps par de l'acide nitrique en présence de rouge de méthyle comme indicateur puis diluer à 100 ml. Faire bouillir pour chasser le CO₂, refroidir, ajouter 5 ml d'acide nitrique et poursuivre l'analyse en utilisant le mode opératoire décrit précédemment.

CALCULS

Méthode turbidimétrique

$$\% \text{ de Cl} = \frac{\text{concentration de chlorure dans le tube étalon} \times 100}{1.0}$$

Méthode gravimétrique

$$\% \text{ de Cl} = \frac{\text{masse de AgCl} \times 0.2474 \times 100}{\text{masse d'échantillon}}$$

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU CHLORURE

MÉTHODE Cl-2

PORTÉE

La présente méthode permet en réalité de doser tous les composés halogénés sauf les fluorures, et peut s'appliquer au dosage du chlorure dans les précipités d'uranium aux fins de spécification, à l'analyse des solutions de saumure et des éluats après l'échange d'ions et à l'analyse les liqueurs de lixiviation.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de doser des quantités aussi faibles que 0.03 % d'halogènes (en chlorure) dans les précipités et que 0.003 g/l d'halogènes dans les solutions.

PRINCIPE

On précipite les composés halogénés (sauf les fluorures) sous forme d'halogénures d'argent en utilisant un léger excès de solution étalon de nitrate d'argent. Cet excès est alors titré par une solution étalon de thiocyanate de potassium. Le thiocyanate, comme le chlorure, forme un composé d'argent légèrement soluble dans un milieu acide; il est possible de déceler facilement un excès de thiocyanate grâce à sa réaction avec le fer ferrique (1). Ce point de virage s'observe ordinairement moins facilement en présence du précipité de chlorure d'argent qui réagit avec l'excès de thiocyanate (le thiocyanate d'argent étant moins soluble que le chlorure d'argent). L'addition d'une petite quantité de nitrobenzène avant le titrage par retour permet de contourner cette difficulté, car il se forme autour du chlorure d'argent une couche qui le protège des ions thiocyanate (2).

Les oxydants forts (par exemple, le chlore et le peroxyde d'hydrogène de concentrations supérieures à 0.005 M) créent des interférences en oxydant le thiocyanate pour former des produits rougeâtres ou jaunâtres. Le thallium trivalent et les oxydes d'azote (les moins oxydés) décomposent également le thiocyanate et doivent être extraits. L'acide nitrique très concentré est également nuisible.

Le mercure et le palladium donnent des complexes avec le thiocyanate et doivent être extraits. En présence de sulfure, de sulfite ou de thiosulfate, la solution acidifiée avec de l'acide nitrique, doit être portée à l'ébullition pour que ces composés se volatilisent ou s'oxydent.

La méthode décrite ici ne permet d'extraire aucun des composés précédents, car ils ne se retrouvent pas ordinairement dans les matériaux analysés. Il faut toutefois se souvenir qu'ils peuvent créer des interférences.

L'uranium crée des interférences à cause de sa couleur jaune qui masque le point de virage. On peut l'enlever par une double précipitation par l'ammoniaque.

Une autre méthode serait d'utiliser l'échange de cations, mais nous ne la présenterons pas ici.

-2-

Le dosage mercurimétrique du chlorure, donné dans la METHODE A.X.-1, peut également servir comme cette méthode. Il se produit également des interférences dues à l'uranium, car le rapport uranium/chlorure est élevé; il est donc nécessaire d'effectuer les mêmes séparations.

APPAREILLAGE

Béchers, Griffin, forme basse:	250 ml
Erlenmeyers:	500 ml
Entonnoirs à filtration, Büchner:	9 mm de diam.
Fioles de filtration sous vide:	500 ml
Papier-filtre:	Whatman n° 40, 9 cm de dia.
Burettes:	25 et 50 ml

RÉACTIFS

Acide nitrique concentré:	
Acide nitrique dilué:	1:1, v/v.
Hydroxyde d'ammonium:	frais
Alun ferrique:	Alun ferrique à 40 % dans de l'eau.
Nitrobenzène:	
Solution étalon de nitrate d'argent, 0.1N:	Dissoudre 8.495 g de AgNO_3 dans de l'eau et diluer exactement à 500 ml.
Solution étalon de thiocyanate de potassium, 0.1N:	Faire sécher le sel dans un dessiccateur sous vide, puis dans un four à 140°C exactement à 500 ml.

Solution étalon de
chlorure de potassium,
1 ml = 0.0030 mg de Cl:

Sécher du KCl pur à 100 ° C
pendant 2 heures. Dissoudre
1.8773 g dans de l'eau et diluer
exactement à 500 ml.

Étalonnages des solutions

Pour la plupart des travaux d'analyse, on peut supposer que les concentrations des solutions préparées comme précédemment sont exactes. S'il le faut, étalonner le nitrate d'argent en précipitant l'argent sous forme de chlorure et en le pesant (voir METHODE Cl-1). Les autres solutions peuvent être étalonnées avec le nitrate d'argent.

MODE OPÉRATOIRE

A. Préparation des échantillons

1. *Échantillons solides*

Placer une masse appropriée d'échantillon (renfermant au moins 2.5 mg de Cl) dans un bécher de 250 ml. Dissoudre dans très peu d'acide nitrique concentré (environ 5 ml). Diluer à 100 ml. Couvrir le bécher et faire bouillir pendant 2-3 minutes. Eloigner le bécher de la plaque chauffante, laisser refroidir légèrement et ajouter un petit excès d'hydroxyde d'ammonium fraîchement préparé tout en remuant vigoureusement. Couvrir le bécher et faire bouillir pendant 1 minute. Transvaser la suspension épaisse dans un entonnoir Büchner et filtrer sous vide. Rincer avec environ 150 ml d'eau chaude, par portions de 50 ml, en laissant tomber l'eau de lavage sur la surface du gâteau tout en évitant que le gâteau ne se fende jusqu'à la fin du lavage. Verser le filtrat dans un erlenmeyer de 500 ml. Transvaser le précipité dans un bécher de 250 ml, le dissoudre dans de l'acide nitrique, précipiter de nouveau et laver comme précédemment. Combiner les filtrats.

-3-

2. *Échantillons de solution*

Avec les éluats épuisés, prélever une partie aliquote appropriée d'échantillon (renfermant environ 25 mg de Cl). Pour les échantillons contenant de l'uranium, effectuer une séparation préalable en suivant la méthode décrite au paragraphe "Échantillons solides". Dans tous les cas, verser la solution exempte d'uranium, renfermant 2.5 à 25 mg de Cl dans un erlenmeyer de 500 ml.

B. Titrage

Verser 20 ml d'acide nitrique dilué (1:1) dans la fiole. Ajouter la solution étalon de nitrate d'argent 0.1N à l'aide d'une burette en utilisant un excès de 10-15 % (par exemple 3-5 ml si le volume de titrant employé est de 30 ml). Ajouter environ 5 ml de nitrobenzène (1 ml par 0.05 g de chlorure),

boucher et agiter vigoureusement pour que le précipité coagule et soit recouvert de nitrobenzène.

Verser 1 ml d'alun ferrique et titrer le nitrate d'argent résiduel avec du thiocyanate de potassium 0.1N jusqu'à l'apparition d'une légère couleur persistante, brun rougeâtre. Enregistrer le volume de nitrate d'argent utilisé et le volume de thiocyanate nécessaire au titrage.

CALCULS

$$\% \text{ de Cl} = \frac{N_a V_a - N_b V_b}{\text{masse d'échantillon}} \times 0.0355 \times 100$$

$$\text{g de Cl/l} = \frac{N_a V_a - N_b V_b}{\text{volume d'échantillon}} \times 0.0335 \times 1000$$

où N_a = normalité de la solution de nitrate d'argent

N_b = normalité de la solution de thiocyanate de potassium

V_a = volume de la solution de nitrate d'argent utilisé (ml)

V_b = volume de thiocyanate de potassium (ml)

Références

1. Volhard, J.: Liebig's Ann. Chim. 190, 1, 1878.
2. Caldwell, J.R., and Moyer, H.V.: Ind. Eng. Chem., Anal. ed. 7, 38, 1935.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU COBALT DANS LES MINÉRAIS ET LES SOLUTIONS

MÉTHODE Co-1

PORTÉE

La présente méthode s'applique au dosage du cobalt dans les minerais, les produits et les solutions (5, 6).

DOMAINE D'APPLICATION

La limite inférieure est d'environ 0.05 % ou 0.05 g/l avec un échantillon solide de 2.0 g ou un échantillon liquide de 25 ml, avec dilution à 10 ml pour le développement final de la couleur et des cuves de 1 cm.

PRINCIPE

Le thiocyanate d'ammonium forme avec le cobalt un complexe bleu $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SCN})_4$ (1) qui peut être extrait par certains solvants organiques (2, 3). La concentration du cobalt dans le complexe est mesurée par spectrophotométrie, au point maximal (dans la région du visible), à 610 m μ (4) ou à 570 m μ pour les concentrations supérieures. Il faut noter que l'absorption est très forte à 312 m μ , mais qu'à cette longueur d'onde les interférences créées par le fer sont assez considérables (4). La relation entre l'intensité du complexe de cobalt et la concentration de cobalt dans l'extrait n'est pas linéaire, mais donne plutôt une courbe à très grand rayon de courbure. Il est possible d'effectuer un dosage reproductible de quantités de cobalt allant jusqu'à 4.0 mg, en déterminant l'intensité de la couleur du complexe à l'aide d'un spectrophotomètre et avec un blanc approprié (à 570 m μ , longueur d'onde de plus faible sensibilité, dans des cuves de 1 cm).

Pour rendre l'extraction possible, il faut utiliser une quantité de thiocyanate en excès. Là encore, le coefficient de distribution, E^0_a , n'est que de 10 environ (c.-à-d. que seulement 80 % sont extraits de 25 ml de solution aqueuse par 5 ml de solvant) (2). Pour un dosage rapide, on peut apporter une correction qui tient compte du fait que l'extraction est incomplète en utilisant une courbe établie à partir d'étalons préparés de la même façon. Pour un travail précis, il faut répéter les extractions pour récupérer complètement le complexe, pour prévenir les erreurs dues aux légères variations de distribution, d'une analyse à l'autre. Dans le cas présent, trois extractions permettent de récupérer 99.2 % du total; on en emploie quatre pour plus d'assurance.

Le chrome, le manganèse, le nickel, le zinc, le titane, le molybdène et le cuivre ne forment pas de complexes colorés solubles dans l'alcool amylique et l'éther. La silice, l'aluminium, le calcium, le magnésium, le phosphore, le bismuth, l'arsenic, le plomb et les alkalis n'exercent aucun effet.

2 - Le fer ferrique crée d'importantes interférences bien que son complexe avec le thiocyanate ne soit pas très soluble dans les mélanges de solvants renfermant de l'éther. Il est possible de contrecarrer son effet en le réduisant à l'aide d'un mélange de thiosulfate de sodium et de phosphate de sodium. On peut tolérer des concentrations de fer ferreux atteignant jusqu'à 40 % de l'échantillon environ. Avec des concentrations supérieures, on peut utiliser de l'acétate d'ammonium et de l'acide tartrique pour annihiler son effet. La même méthode peut permettre d'éliminer les interférences dues au vanadium qui dans le cas contraire donnerait un complexe bleu semblable qui serait extrait également par le mélange alcool amylique-éther.

Le pH d'extraction optimal est d'environ 3.5, et on observe une distribution convenable lorsqu'il se situe entre 2.8 et 4.0. L'emploi d'acétate d'ammonium comme tampon permet de le garder constant.

La concentration des réactifs est très importante; aussi toutes leurs solutions doivent-elles être prélevées à l'aide d'une burette ou d'une pipette. Avec les concentrations inférieures qui ne nécessitent qu'une seule extraction, le volume extrait n'étant pas ajusté, le solvant également doit être prélevé à l'aide d'une pipette. En particulier, la concentration du thiocyanate doit être supérieure à 24 % pour atteindre un degré d'extraction et un développement de couleur optimaux. La constante de formation du complexe est faible et comme l'indique la formule, la concentration du complexe varie en fonction de la quatrième puissance de la concentration du thiocyanate, qui doit donc être contrôlée avec précision. La couleur n'est pas tellement stable; aussi doit-on prendre la lecture moins d'une demi-heure après le développement.

APPAREILLAGE

Béchers, Griffin, forme basse:	100 ml et 250 ml
Couvercles de bécher, verre de montre:	
Cylindre gradué:	10 ml
Entonnoirs à filtration, Bunsen, tige longue:	65 mm de diamètre
Fioles jaugées:	250, 100 et 50 ml
Pipettes jaugées:	5, 10 et 25 ml
Poires en caoutchouc (pour pipettage):	

Ampoules à décanter,	
Squibb, forme poire:	
Supports à entonnoirs:	Simple et doubles
Burettes:	50 et 10 ml
Spectrophotomètre:	
Cuve à spectrophotomètre	1 cm et 5 cm.

REACTIFS

Acide chlorhydrique;	
Acide nitrique:	
Acide perchlorique:	
Hydroxyde d'ammonium dilué:	1:1, v/v.
Solution de phosphate de sodium-thiosulfate de sodium:	125 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et 31.25 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dans 1 litre d'eau.
Solution de thiocyanate d'ammonium:	600 g de NH_4SCN dans 1 litre d'eau.
Solution d'acétate d'ammonium:	700 g de $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$ dans 1 litre d'eau.
Solution d'acide tartrique:	50 g d'acide tartrique dans 100 ml d'eau.
Mélange éther-alcool isoamylique:	3 volumes d'alcool isoamylique et 1 volume d'éther-éthylique.
Solution étalon de cobalt:	Dissoudre 2.5 g de cobalt métallique de grande pureté dans de l'acide chlorhydrique dilué et diluer à 500 ml dans une fiole jaugée-1 ml : 5 mg de Co. Transvaser des parties aliquotes renfermant entre 0.5 et 35 mg de Co dans

des béchers de 100 ml et diluer à 25 ml. Neutraliser avec une solution diluée d'hydroxyde d'ammonium et rendre légèrement acide à l'aide d'une solution diluée d'acide chlorhydrique. Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique concentré, transvaser dans une fiole jaugée de 50 ml et diluer au trait de jauge. 5 ml des solutions ainsi préparées renferment entre 0.05 et 3.50 mg de Co.

Préparation de la courbe d'étalonnage

(a) *Pour les faibles quantités de cobalt (inférieures à 0.35 mg).*

Extraction unique - Dans cinq ampoules à décanter de 60 ml, verser à l'aide d'une pipette ou d'une burette 10 ml d'une solution de thiocyanate d'ammonium, 8 ml d'un mélange de phosphate de sodium et de thiosulfate de sodium et 4 gouttes (0.15 ml) d'acide tartrique. Bien agiter. Mélanger à ces solutions 5 ml de solutions étalons de cobalt renfermant 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 et 0.35 mg de Co. Bien agiter et à l'aide d'une pipette munie d'une poire en caoutchouc, verser 10 ml du mélange éther-alcool isoamylique. Agiter l'ampoule à décanter pendant 30 secondes environ. Faire couler la couche inférieure (aqueuse) et laisser couler quelques gouttes de la phase organique pour rincer la tige de l'ampoule. Pour terminer, verser la phase organique dans des cuves de spectrophotomètre (1 cm et 5 cm) et prendre une lecture à 610 m μ , avec comme référence un blanc préparé avec de l'eau distillée. Tracer une courbe en plaçant le nombre de mg de cobalt dans 10 ml d'extrait en abscisses, et la densité optique en ordonnées.

(b) *En présence de grandes quantités de cobalt (entre 0.35 et 3.5 mg de Co).*

Extraction multiple - Suivre la méthode précédente en employant des solutions étalons renfermant 0.50, 0.75, 1.5, 2.5 et 3.5 mg de Co, jusqu'à l'addition du solvant dans l'ampoule. Effectuer quatre extractions successives avec des portions de 10 ml de mélange de solvant, prélevées à l'aide d'un cylindre gradué et faire couler la couche aqueuse dans une deuxième ampoule à décanter pour les extractions suivantes. Filtrer successivement les extraits en recueillant les filtrats dans une fiole jaugée de 50 ml (pour éliminer l'eau) et rincer le papier avec quelques millilitres de solvant. Diluer au trait de jauge avec du solvant, bien agiter et prendre une lecture à 570 m μ dans des cuves de 1 cm (dans des cuves de 5 cm à 610 m μ) en utilisant de l'eau comme référence. Tracer les courbes d'étalonnage en plaçant le nombre de mg de Co par 50 ml en abscisses et la densité optique en ordonnées, pour les cuves de 1 et de 5 cm.

MODE OPÉRATOIRE

A. Traitement initial

1. Échantillons solides

Placer une masse appropriée (Tableau 1) d'échantillon dans un bécher de 250 ml. Verser 10 ml d'acide chlorhydrique concentré, couvrir et chauffer pendant 10 minutes. Ajouter 5 ml d'acide nitrique et chauffer pendant 10 minutes additionnelles. Verser 5 ml d'acide perchlorique, laisser le bécher découvert et évaporer jusqu'à l'apparition de fumées épaisses sans calciner. Reprendre dans de l'eau, ajouter quelques millilitres d'acide chlorhydrique et filtrer dans un bécher propre. Rincer soigneusement le papier et jeter le résidu. Neutraliser le filtrat avec de l'hydroxyde d'ammonium dilué, rendre légèrement acide avec de l'acide chlorhydrique dilué et ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique concentré par 50 ml de dilution finale. Transvaser dans une fiole jaugée de capacité appropriée (Tableau 1) et diluer au trait de jauge.

-4-

2. *Échantillons de solution*

Transvaser une partie aliquote appropriée de solution (Tableau 2) dans un bécher de 250 ml. Verser 25 ml d'eau puis neutraliser par de l'hydroxyde d'ammonium dilué. Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique concentré par 50 ml de dilution finale. Verser dans une fiole jaugée de dimension appropriée (Tableau 2) et diluer au trait de jauge.

B. Développement de la couleur

1. *Méthode rapide (extraction unique), pour de petites quantités de cobalt (moins de 0.35 mg).*

À l'aide d'une pipette ou d'une burette, verser dans des ampoules à décanter de 60 ml, 10 ml de solution de thiocyanate d'ammonium, 8 ml de mélange thiosulfate-phosphate de sodium, 2 ml d'acétate d'ammonium et 4 gouttes (0.15 ml) d'acide tartrique. Bien agiter. Ajouter les 5 ml de solution échantillon (ne renfermant pas plus de 0.35 mg de Co). À l'aide d'une pipette munie d'une poire en caoutchouc, verser 10 ml du mélange éther-alcool isoamylique. Boucher l'ampoule et agiter pendant 30 secondes environ. Faire couler la couche inférieure (aqueuse), puis quelques gouttes de la phase organique pour rincer la tige de l'ampoule. Verser l'extrait organique dans une cuve de 1 cm et prendre une lecture à 610 m μ en utilisant comme référence un blanc préparé avec de l'eau. Déterminer la teneur en cobalt (mg de Co par 10 ml) à l'aide de la courbe d'étalonnage préparée antérieurement et enregistrer le résultat.

2. Méthode exacte (extraction multiple) pour la gamme de concentrations 0.35-3.5 mg de Co.

Suivre la méthode précédente jusqu'à l'addition du solvant, en employant toutefois des parties aliquotes de 5 ml à fortes teneurs en cobalt. Effectuer quatre extractions successives avec des portions de 10 ml de solvant prélevées à l'aide d'un cylindre gradué et faire couler la couche aqueuse dans une autre ampoule à décanter pour les extractions successives. Filtrer les extraits successivement sur le même papier en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée de 50 ml, puis pour terminer rincer le papier avec quelques millilitres de solvant. Diluer au trait de jauge avec le solvant, bien agiter et prendre une lecture à 570 mμ dans des cuves de 1 cm (ou à 610 mμ dans des cuves de 5 cm pour une évaluation précise des petites concentrations). Déterminer la teneur en cobalt (mg de Co par 50 ml) à l'aide de la courbe d'étalonnage préparée antérieurement et enregistrer ce résultat.

- 1. Tableau 1
- 2. Tableau de dilution pour échantillons solides
- 3. Gamme (%)
- 4. Masse d'échantillon (g)
- 5. Diluer à (ml)
- 6. Partie aliquote prélevée (ml)

- 1. Tableau 2
- 2. Tableau de dilution pour échantillons de solution
- 3. Gamme (g/l)
- 4. Volume d'échantillon (ml)
- 5. Diluer à (ml)
- 6. Volume prélevé (ml)

① Table 1

② Dilution Table for Solid Samples

③ Range %	④ Sample wt. gm	⑤ Dilute to ml	⑥ Take Aliquot, ml
0.05-1.0	2	100	5
1.0 -2.0	1	250	5
2.0 -4.0	1	500	5

① Table 2

② Dilution Table for Solution Samples

③ Range gm/l	④ Sample volume ml	⑤ Dilute to ml	⑥ Take ml
0.05-1.0	25	100	5
1.0 -2.0	10	250	5
2.0 -4.0	10	250	5

CALCULS

$$\% \text{ de Co} = \frac{\text{mg de Co (tiré du graphique)}}{1000 \times \text{masse d'échantillon (g)}} \times \frac{\text{Volume final de dilution}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times 100$$

$$\text{g de Co/l} = \frac{\text{mg de Co (tiré du graphique)}}{1000 \times \text{volume d'échantillon (ml)}} \times \frac{\text{Volume final de dilution}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times 1000$$

Si la teneur obtenue n'a pas une valeur significative, considérer le résultat comme "inférieur" au minimum décelable, valeur déterminée d'après les masses d'échantillon et les parties aliquotes employées, plutôt que d'utiliser l'expression "non décelée". On peut considérer 0.035 mg comme minimum décelable dans le cas de l'extraction unique, la valeur à enregistrer étant par exemple:

$$\% \text{ de Co} = \text{inférieur à } \frac{0.035}{1000 \times \text{masse d'échantillon (g)}} \times \frac{\text{Volume final de dilution}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times 100$$

Références

1. West, P.W., and De Vries, C.G.: Anal. Chem. 23, 334, 1951.
2. Bayliss, N.S., and Pickering, R.W.: Ind. Eng. Chem. Anal. ed., 18, 264, 1946.
3. Young, R.S., and Hall, A.J.: Ind. Eng. Chem. Anal. ed., 18, 264, 1946.
4. Lundquist, R., Markle, G.E., and Boltz, D.F.: Anal. Chem. 27, 1731, 1955.
5. Guest, R.J.: Radioactivity Division, Mines Br. Ottawa, TR-49/40, 1950.
6. Roloson, F.P.: Radioactivity Division, Mines Br. Ottawa, TR-48/50, 1950.

DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU CUIVRE PAR ÉLECTRODÉPOSITION

MÉTHODE Cu-1

PORTÉE

La méthode suivante s'applique à tous les minerais, produits du traitement des minerais etc. C'est la plus précise de toutes les méthodes utilisables avec les échantillons renfermant du cuivre en quantité suffisante pour être dosé par gravimétrie. La volumétrie au iodure, presque aussi précise que la méthode électrolytique, s'applique à une gamme de concentrations plus étroite. Elle est toutefois moins sensible à l'action des éléments interférents. Les traces (de l'ordre du microgramme) doivent être déterminées par colorimétrie.

DOMAINE D'APPLICATION

La méthode électrolytique s'applique au dosage de quantités de cuivre variant entre 0.005 et 5 g, avec une précision d'environ ± 0.1 %.

PRINCIPE

Dans la méthode suivante, le cuivre se dépose par voie électrolytique à partir d'une solution d'acide sulfurique - acide nitrique sur une cathode tarée en toile de platine; cette électrode est pesée par la suite. Pour les analyses courantes rapides, la solution est agitée et électrolysée par un courant de 1 à 1.5 ampère et 4 volts pendant 30 à 45 minutes. Pour obtenir des résultats plus précis, l'électrolyse doit avoir lieu dans une solution non agitée pendant 12 à 18 heures, avec un courant de 0.5 ampère et 2 volts.

Le dépôt électrolytique doit être adhérent, d'une couleur rose saumon et d'une texture soignée. Une couleur terne dénote une oxydation ou la présence d'éléments étrangers. Un dépôt cristallin spongieux ou à grain grossier donne habituellement des résultats élevés. La dissolution du cuivre dans l'acide nitrique et une nouvelle électrodéposition améliore souvent la texture et la couleur et diminue le degré de contamination.

On peut habituellement dissoudre les précipités, minéraux et les minerais de cuivre en les attaquant par des acides minéraux. Le minerai est d'abord traité par un mélange d'acides chlorhydrique et bromhydrique pour dissoudre les matériaux oxydés et pour éliminer en tout ou en partie l'arsenic, l'antimoine et le germanium. On ajoute alors de l'acide nitrique pour dissoudre les minéraux sulfurés. Les silicates ou les matériaux insolubles nécessitent un traitement par l'acide fluorhydrique ou une fusion avec du pyrosulfate de potassium ou du carbonate de sodium, ou les deux. Dans ce cas, on évapore la solution d'acide nitrique jusqu'à un petit volume qui est par la suite repris dans de l'eau distillée puis filtré. Le filtrat renfermera la majeure partie du cuivre, du plomb, de l'argent etc. Le résidu, qui contient peut-être du niobium, du tantale, du tungstène, de l'étain et de la silice est calciné (dans un creuset en porcelaine en présence d'étain, de mercure ou de plomb) puis fondu avec du pyrosulfate de potassium. On fait macérer le produit fondu dans de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique; la solution est par la suite filtrée. En l'absence de métaux facilement réductibles, le résidu est traité par de l'acide fluorhydrique dans un creuset en platine pour éliminer la silice, il est par la suite fondu, dissout et filtré. Les filtrats combinés sont évaporés presque à siccité avec de l'acide sulfurique, repris dans de l'eau avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique puis filtrés pour éliminer les éléments interférents comme le plomb, l'argent et le mercure.

Le sélénium et le tellure peuvent être extraits en acidifiant et en saturant le filtrat avec de l'anhydride sulfureux, puis en portant à l'ébullition pour chasser la majeure partie de l'anhydride et en filtrant; la présente méthode n'inclut toutefois pas cette étape. On sépare le cuivre du fer, du cobalt, du nickel etc. en le précipitant à l'aide d'hydrogène sulfuré d'une solution d'acide chlorhydrique à 5-6 %. L'arsenic, l'antimoine, le sélénium, le tellure, le molybdène, l'étain, l'or etc. sont alors éliminés en précipitant le cuivre d'une solution alcaline par l'hydrogène sulfuré. Finalement, on extrait le bismuth en le précipitant par un excès d'hydroxyde d'ammonium. Le rhodium, le palladium et l'osmium se rencontrent rarement.

On peut également extraire le cuivre des solutions renfermant du fer, du nickel, du cobalt, du zinc, du cadmium, de l'arsenic, de l'antimoine, du manganèse, du bismuth et de l'étain en le précipitant sous forme de thiocyanate cuivreux insoluble, après réduction par l'acide sulfureux dans une solution faiblement acide. On peut effectuer la précipitation dans une solution de 1 % en volume d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique; l'acide chlorhydrique est toutefois préférable avec de grandes quantités d'arsenic. L'addition de 1-2 g d'acide tartrique empêche l'hydrolyse de bismuth, de l'antimoine et de l'étain. La concentration de cuivre dans la solution ne doit pas dépasser 0.2 g par 100 ml environ et un excès trois à cinq fois plus grand

d'agent de précipitation doit être employé. Le précipité est légèrement soluble lorsque les concentrations d'agent de précipitation sont élevées; aussi, n'est-il pas recommandé d'utiliser un plus grand excès. Pour les analyses courantes, le précipité peut être filtré à chaud, mais pour une analyse plus précise, on doit laisser refroidir la solution avant de la filtrer. Durant la précipitation, il peut se produire des interférences dues à la présence d'agents oxydants, à de très fortes acidités et à de grandes quantités de sel d'ammonium ou de thiocyanate. Le plomb, le mercure, le sélénium, le tellure et les métaux précieux contaminent le précipité. Parmi ces éléments, le plomb ne crée pas d'interférence durant le dosage électrolytique du cuivre; le plomb, l'argent et le mercure ne créent pas d'interférence dans la volumétrie au iodure. On peut utiliser du thioacétamide au lieu d'hydrogène sulfuré pour les séparations.

APPAREILLAGE

Béchers, Griffin:	240 et 400 ml
Papier-filtre:	Whatman N ^o 30 et N ^o 42
Creusets en porcelaine:	Coors 1A
Creusets en platine:	25 ml
Plaque chauffante:	
Brûleurs Méker:	
Trépied:	
Triangles, couvert de silice:	
Dispositif d'électroplacage, avec agitateur magnétique (voir fig. 1A et 1B):	modèle fait sur demande (4)
Entonnoirs, 65 mm, tige longue:	
Pipettes jaugées, 5, 10, 25, 50 ml	
Burette:	50 ml
Batterie de 6 volts:	
Chargeur de batterie:	
Fours:	
Dessiccateur:	

Cathode en platine
(toile): au moins deux

Anode en platine
(spirale): au moins deux

Pincettes à creusets,
à bout en platine:

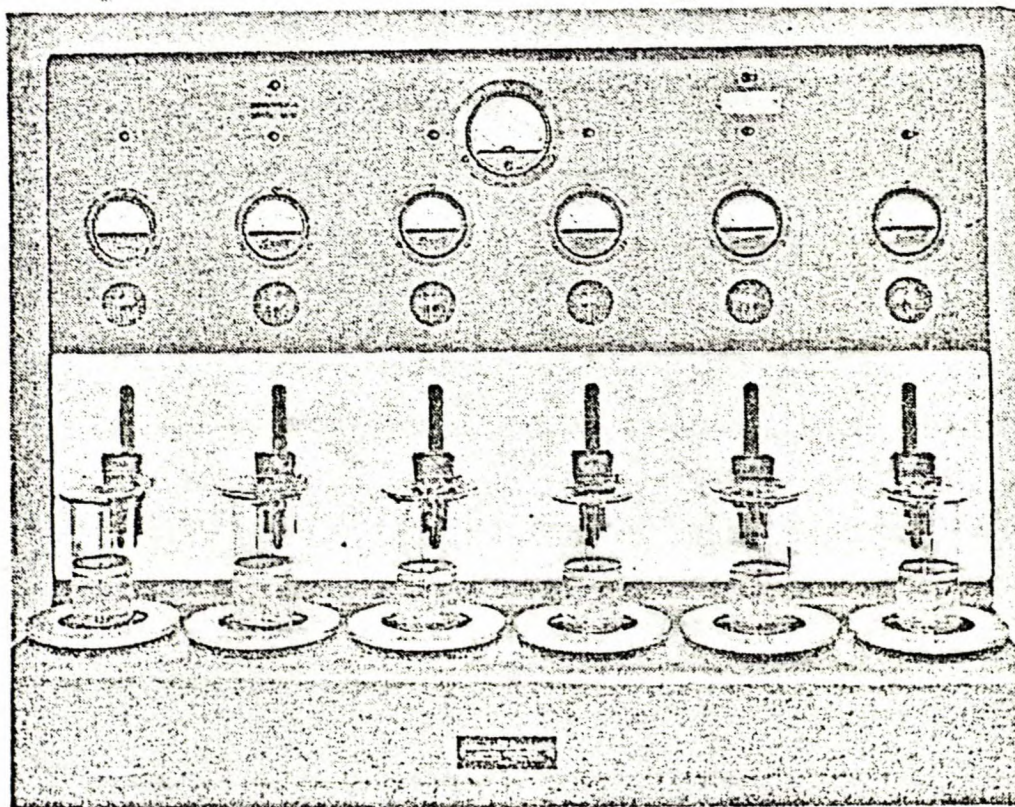
Pincettes à creusets,
en acier inoxydable:

Pincettes à béccher:

Flacons laveurs: 1000 ml

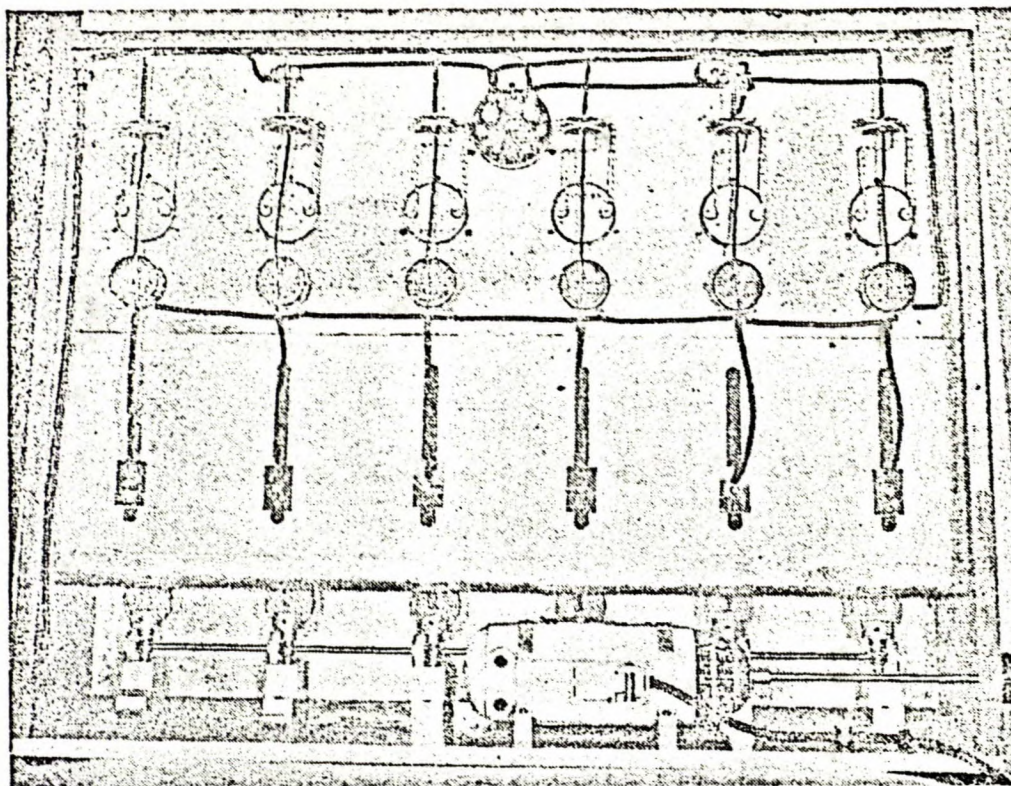
Béchers à électrolyse: Berzélius 100, 200 et 300 ml

Bain de vapeur:



① FIG. 1A—ELECTRODEPOSITION APPARATUS (MINES BRANCH MODEL). (4) FRONT VIEW.

① FIG. 1A - VUE DE FACE DU DISPOSITIF D'ELECTRODEPOSITION
(MODELE DE LA DIRECTION DES MINES) (4)



1 FIG. 1B—ELECTRODEPOSITION APPARATUS (MINES BRANCH MODEL). REAR VIEW.

1. FIG. 1B - VUE ARRIÈRE DU DISPOSITIF D'ÉLECTRODÉPOSITION (MODÈLE DE LA DIRECTION DES MINES).

REACTIFS

Carbonate de sodium

Nitrate de potassium

Pyrosulfate de potassium

Acide chlorhydrique

Acide bromhydrique

Acide nitrique

Acide sulfurique

Acide sulfurique dilué: 1:1, v/v

Brome:

Eau de brome: Solution saturée de brome dans de l'eau distillée

Hydrogène sulfuré: Bouteille, ou bouteille métallique pour gaz comprimés

Thioacétamide:

Solution de thioacétamide: solution aqueuse à 1 %

Sulfite de sodium:

Hydroxyde de sodium:

Solution de sulfure de sodium

(solution de lavage): Dissoudre 30 g d'hydroxyde de sodium dans un litre d'eau et saturer avec de l'hydrogène sulfuré. Ajouter 3 g d'hydroxyde de sodium et conserver dans un flacon laveur.

Hydroxyde d'ammonium:

-5-

Hydroxyde d'ammonium

(solution de lavage): 10 ml d'hydroxyde d'ammonium dilué à 1 litre.

Thiocyanate de potassium:

Acide tartrique:

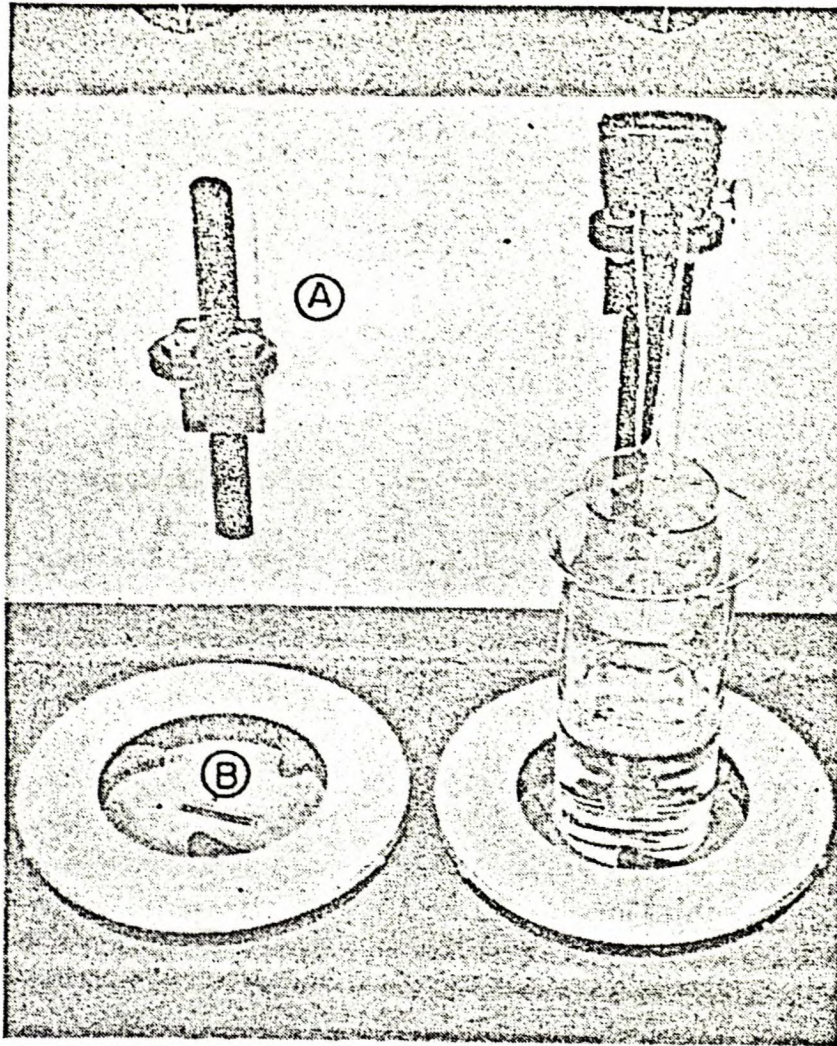
Solution de thiocyanate
de potassium - sulfite
de sodium: g

solution aqueuse à 2 % de
thiocyanate de potassium et
2 % de sulfite de sodium.

Sulfate d'ammonium:

Sulfate d'ammonium:

(solution de lavage): solution aqueuse à 1 % de sulfate d'ammonium



1

FIG. 2—ELECTRODEPOSITION APPARATUS. (CLOSE-UP SHOWING CONTACTS "A" AND MAGNETIC STIRRER "B").

1. FIG. 2 - DISPOSITIF D'ÉLECTRODÉPOSITION (GROS PLAN MONTRANT LES CONTACTS "A" ET L'AGITATEUR MAGNÉTIQUE "B").

MODE OPÉRATOIRE

A. Décomposition et traitement préliminaire

1. *Minerais, précipités et alliages*

Dans un bécher de 250 ml, placer une portion d'échantillon renfermant de préférence 0.02 à 0.2 g de cuivre. Ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique dilué (1:1, v/v) et 10 ml d'acide bromhydrique. Chauffer et laisser bouillir pendant 15 minutes. Refroidir et ajouter avec soin 10 ml d'acide nitrique, 10 ml d'acide sulfurique dilué (1:1, v/v) et évaporer jusqu'à l'apparition de fumées épaisses. Si la teneur en arséniure ou en sulfure est élevée, répéter les traitements par le mélange acide bromhydrique - acide chlorhydrique et par l'acide nitrique et de nouveau évaporer aux fumées épaisses. Refroidir légèrement, rincer les parois du bécher et évaporer tout juste à siccité sans calciner.

a) *En présence de métaux facilement réductibles -*
En présence de plomb, d'argent, de mercure ou d'autres métaux facilement réductibles, faire macérer le résidu évaporé dans 20 ml d'eau avec 2 ml d'acide nitrique jusqu'à la dissolution complète de tous les sels solubles. Filtrer sur papier-filtre Whatman N° 30 et rincer le papier avec de l'eau chaude. Conserver le filtrat et examiner la substance retenue par le filtre.

Jeter le résidu insoluble s'il se trouve en petite quantité et s'il est de couleur claire. Verser 6 ml d'acide sulfurique dilué (1:1, v/v) dans le filtrat et évaporer jusqu'aux fumées épaisses. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau distillée et évaporer tout juste à siccité. Laisser macérer dans 20 ml d'eau avec 2 ml d'acide chlorhydrique jusqu'à la dissolution complète des sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 dans un bécher propre, rincer le papier et le résidu avec de l'eau chaude et jeter le résidu. Effectuer les séparations nécessaires comme indiqué dans les sections suivantes.

Si la masse du résidu insoluble est élevée ou s'il est très coloré, placer le papier et le résidu dans un creuset en porcelaine, sécher, calciner et brûler le papier-filtre. Faire fondre le résidu avec 3 grammes de pyrosulfate de potassium. Placer le produit fondu et le creuset refroidi dans le bécher initial et laisser macérer ce produit dans 20 ml d'eau jusqu'à ce qu'il soit complètement dissous. Ajouter 2 ml d'acide nitrique et 5 ml d'acide sulfurique dilué (1:1, v/v) et évaporer jusqu'à l'apparition de fumées épaisses. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau distillée et évaporer tout juste à siccité. Laisser macérer dans 20 ml d'eau avec 2 ml d'acide chlorhydrique jusqu'à la dissolution complète des sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman N° 30 en recueillant le filtrat

dans un bécher propre et rincer le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Effectuer les séparations nécessaires comme indiqué dans les sections suivantes.

b) *En l'absence de métaux facilement réductibles* - En l'absence de plomb, d'argent, de mercure etc., laisser macérer le résidu évaporé dans 20 ml d'eau avec 2 ml d'acide chlorhydrique. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 et rincer le papier avec de l'eau chaude. Conserver le filtrat et examiner la substance retenue sur le filtre. Jeter le résidu insoluble si sa masse est faible et s'il est de couleur claire; effectuer les séparations décrites plus loin selon les éléments interférents présents.

Si la masse de résidu est considérable ou s'il est fortement coloré, transvaser le papier et le résidu dans un creuset de 30 ml en platine. Sécher, calciner et brûler le papier-filtre. Ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique et 2 ml d'acide sulfurique dilués (1:1, v/v). Chauffer pour volatiliser la silice puis faire fondre le résidu avec 3 g de pyrosulfate de potassium ou 3 g de carbonate de potassium et d'une petite quantité de nitrate de potassium. Placer le creuset froid et le produit fondu dans le bécher initial et laisser macérer dans 20 ml d'eau jusqu'à la dissolution complète du produit. Ajouter 2 ml d'acide nitrique, 5 ml d'acide sulfurique dilués (1:1, v/v) et évaporer jusqu'à l'apparition de fumées épaisses. Eviter de calciner. Laisser macérer dans 20 ml d'eau renfermant 2 ml d'acide chlorhydrique jusqu'à la dissolution complète des sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman N° 30 en recueillant le filtrat dans un bécher propre et laver le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le résidu. Pour effectuer la séparation par l'hydrogène sulfuré (section B), aucun autre traitement n'est nécessaire.

Pour effectuer directement la séparation par le thiocyanate cuivreux (section D), (c'est-à-dire en omettant la séparation par l'hydrogène sulfuré), neutraliser la solution avec de l'hydroxyde de sodium à 5 % jusqu'à ce qu'un précipité stable commence à se former, dissoudre avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique et ajouter un excès de 1 ml. Diluer à 100 ml et poursuivre en utilisant la séparation par le thiocyanate cuivreux.

2. Solutions

Verser une partie aliquote appropriée dans un bécher, ajouter 4 ml d'acide nitrique, 6 ml d'acide sulfurique dilué (1:1, v/v) et évaporer aux fumées épaisses. Refroidir, rincer les parois du bécher avec un peu d'eau et évaporer tout juste à siccité. Reprendre le traitement par les acides nitrique et sulfurique si le milieu renferme de grandes quantités de matière organique. Dissoudre le résidu dans 20 ml d'eau renfermant 2 ml d'acide chlorhydrique. Filtrer si nécessaire dans un bécher propre et effectuer les séparations requises en suivant les modes opératoires exposés dans les sections suivantes.

B. Séparation par l'hydrogène sulfuré

Diluer à environ 100 ml le filtrat ou les filtrats combinés obtenus après les digestions décrites précédemment, ajouter 1 g de sulfite de sodium et faire bouillir pour chasser complètement tout l'excès d'anhydride sulfureux. Ajouter 3 ml d'acide chlorhydrique, porter à l'ébullition et faire barboter de l'hydrogène sulfuré à travers la solution pendant 15 minutes. Diluer à 150 ml avec de l'eau distillée et maintenir l'arrivée d'hydrogène sulfuré dans la solution pendant 10 minutes. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42 et rincer le précipité avec de l'eau froide acidulée par de l'hydrogène sulfuré (solution à 1 % d'acide chlorhydrique (v/v), saturée d'hydrogène sulfuré). Eviter que le papier-filtre ne sèche ou ne s'égoutte durant la filtration ou le lavage. Jeter le filtrat et les eaux de lavage à moins que la même fraction d'échantillon ne serve au dosage des éléments comme le fer, le nickel, le cobalt, l'uranium, l'aluminium, etc.

Si la masse de précipité est importante, ou si on doit doser les éléments précédents, entraîner la majeure partie du précipité de nouveau dans le bécher, placer ce bécher sous l'entonnoir et dissoudre le précipité retenu sur le papier d'abord avec une solution tiède de brome et d'acide nitrique (10 ml d'acide nitrique mélangés à 10 ml d'eau de brome), puis avec un peu d'eau chaude. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique 1:1 et évaporer aux fumées épaisses d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau et évaporer tout juste à siccité. Laisser macérer le résidu dans 5 ml d'acide chlorhydrique et 30 ml d'eau jusqu'à la dissolution complète des sels solubles. Diluer à 100 ml, faire barboter de l'hydrogène sulfuré dans la solution pendant 30 minutes, filtrer et rincer comme précédemment. Combiner les filtrats au filtrat conservé précédemment s'ils doivent servir dans d'autres analyses.

Si la masse de précipité est faible ou si une deuxième précipitation par l'hydrogène sulfuré a été effectuée, et en présence de petites quantités d'arsenic, de sélénium, d'antimoine, d'étain, de molybdène et de tellure, rincer soigneusement le papier et le précipité avec une solution de lavage au sulfure de sodium et à l'hydroxyde de sodium (une solution aqueuse à 3 % d'hydroxyde de sodium saturée d'hydrogène sulfuré et mélangée à 3 g d'hydroxyde de sodium). Jeter le filtrat et les eaux de lavage.

Si la masse de précipité est importante et/ou si les éléments précédents se retrouvent en quantités considérables, transvaser la majeure partie du précipité dans le bécher. Diluer à 100-150 ml avec de l'eau distillée, ajouter

3 g d'hydroxyde de sodium et laisser macérer sur la plaque chauffante. Faire barboter l'hydrogène sulfuré dans la solution pendant 15 minutes. Ajouter une quantité additionnelle de 2 g d'hydroxyde de sodium, filtrer sur le même papier et laver le précipité avec la solution de lavage au sulfure et à l'hydroxyde de sodium. Jeter le filtrat et les eaux de lavage.

Quel que soit le mode opératoire utilisé, entraîner la majeure partie du précipité dans le bécher, placer le bécher sous l'entonnoir et dissoudre le précipité retenu sur le papier d'abord avec une solution tiède d'acide nitrique et de brome (10 ml d'acide nitrique mélangés à 10 ml d'eau de brome), puis avec un peu d'eau chaude. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique 1:1 à la solution et évaporer à 3 ml.

Si aucune autre séparation n'est nécessaire, diluer la solution d'acide sulfurique, transvaser dans un bécher à électrolyse et compléter à 100 ml. Ajouter 1 ml d'acide nitrique puis passer à l'étape d'électrodéposition (section E).

S'il faut effectuer la séparation par le thiocyanate cuivreux, continuer à évaporer la solution d'acide sulfurique à siccité. Éviter de calciner. Refroidir et rincer les parois du bécher avec un peu d'eau. Ajouter une quantité additionnelle de 2-3 ml d'acide sulfurique et évaporer de nouveau tout juste à siccité. Ajouter 20-30 ml d'eau, 1 ml d'acide chlorhydrique et laisser macérer jusqu'à la dissolution de tous les sels solubles. Diluer à 100 ml, filtrer si nécessaire et procéder à la séparation par le thiocyanate cuivreux.

C. Séparation par l'hydroxyde d'ammonium

En présence de bismuth, diluer à 150 ml avec de l'eau distillée, porter à l'ébullition et ajouter un excès d'hydroxyde d'ammonium. Laisser macérer la plaque chauffante pendant 15 minutes et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans un bécher propre. Rincer le papier et le précipité avec une solution tiède d'hydroxyde d'ammonium à 1 %. Jeter le précipité. Évaporer le filtrat jusqu'à un petit volume, ajouter de l'acide nitrique et poursuivre l'évaporation jusqu'à la disparition complète de la majeure partie des sels d'ammonium. Ajouter de l'acide nitrique si nécessaire et évaporer à siccité. Dissoudre le cuivre dans 50 ml d'eau, 1.5 ml d'acide nitrique et 5 ml d'acide sulfurique 1:1. Transvaser dans un bécher à électrolyse, refroidir, diluer à 100 ml et effectuer l'électroplacage du cuivre comme indiqué dans la section E.

D. Séparation par le thiocyanate cuivreux

À la solution obtenue par une des méthodes précédentes et destinée à cette séparation, ajouter 2-3 g d'acide tartrique puis une solution aqueuse à 10 % de sulfite de sodium par portion de 20 ml pour qu'après un séjour de 30 minutes dans un bain de vapeur, la solution dégage encore une odeur d'anhydride sulfureux et soit colorée jaune pâle. Amener la concentration d'acide chlorhydrique à 1 % en volume, puis en agitant continuellement, ajouter goutte à goutte à l'aide d'une burette une solution à 2 % de thiocyanate de potassium renfermant du sulfite de sodium à 2 % jusqu'à la fin de la précipitation puis ajouter un excès trois fois plus grand. Refroidir, laisser reposer pendant 4 heures ou de préférence jusqu'au lendemain et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42. Rincer le papier et le précipité avec une solution froide à 1 % de sulfate d'ammonium. Jeter le filtrat. Placer le papier et le précipité dans un creuset en porcelaine, sécher, calciner et brûler le papier-filtre. Dissoudre le résidu dans 2 ml d'acide nitrique et 10 ml d'eau. Transvaser dans un bécher à électrolyse, diluer à 150 ml, verser 5 ml d'acide sulfurique 1:1 et effectuer l'électroplacage du cuivre comme indiqué au paragraphe suivant.

-9-

E. Électrodéposition

Peser une cathode sèche et propre, en toile de platine. Insérer la cathode dans le bécher de sorte que sa surface soit distancée d'au moins 5 mm de celle de l'anode en platine. Abaisser les électrodes dans l'électrolyte, mettre l'agitateur en marche et effectuer l'électroplacage pendant 30 minutes à 1 ampère et 4 volts. Pour plus de précision, le bécher doit être couvert d'un verre de montre à fente, et l'électroplacage doit être effectué avec une solution au repos pendant 12 à 18 heures, avec un courant de 0.5 ampère et de 2 volts. Rincer les parois du bécher, introduire un peu plus les électrodes dans la solution et poursuivre l'électrolyse pour éliminer complètement le cuivre de la solution. Enlever graduellement les électrodes de la solution, en maintenant le courant et rincer soigneusement avec de l'eau distillée. Rincer la cathode dans de l'alcool éthylique, sécher pendant 3 minutes à 100 °C, refroidir dans un dessiccateur et peser. Si le dépôt n'a pas la couleur prévue ou semble spongieux ou cristallin, le dissoudre dans 100 ml d'eau et 2 ml d'acide nitrique. Verser 3 ml d'acide sulfurique 1:1, recommencer l'électroplacage et peser comme précédemment.

CALCULS

Solides

$$\% \text{ de CU} = \frac{\text{masse du dépôt} \times 100}{\text{masse de l'échantillon (g)}}$$

Solutions

$$\text{g de Cu/l} = \frac{\text{masse du dépôt} \times 1\,000}{\text{volume d'échantillon prélevé (ml)}}$$

Si la quantité de dépôt obtenue est négligeable, considérer le résultat comme "inférieur" au minimum décelable plutôt que d'utiliser le terme "non décelable". En prenant 0.0005 g comme minimum décelable, toute quantité inférieure sera enregistrée comme suit:

$$\text{inférieur à } \frac{0.0005 \times 100}{\text{masse d'échantillon}} \%, \text{ pour les solides}$$

$$\text{et inférieur à } \frac{0.0005 \times 1\,000}{\text{volume d'échantillon}} \text{ g/l, pour les solutions.}$$

Références

1. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A., and Hoffman, J.I.: Applied Inorganic Analysis, 2nd ed., pp. 58-62, 67-69, 242-51, New York, John Wiley and Sons Inc., 1953.
2. Furman, N.H., Ed.: Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. 1, 5th ed., pp. 349-361, New York, D. Van Nostrand Co., Inc., 1939.
3. Lundell, G.E., and Hoffman, J.I.: Outlines of Methods of Chemical Analysis, New York, John Wiley and Sons Inc., 1951.
4. Rabbitts, F.T.: Can. Chem., Process Ind., 32, 1023, 1948.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU CUIVRE PAR LA CUPROÏNE
MÉTHODE Cu-2

PORTÉE

La présente méthode s'applique à tous les types d'échantillons. Il est préférable de l'utiliser avec un grand nombre d'échantillons et pour l'analyse des traces. Pour doser occasionnellement le cuivre, il est possible que la méthode électrolytique soit plus pratique.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de doser jusqu'à 0.001 % de cuivre dans un échantillon de 1 gramme avec des cuves de spectrophotomètre de 1 cm.

PRINCIPES

La cuproïne (2,2'-biquinoléine) forme avec le cuivre cuivreux un complexe pourpre de composition $(\text{Cu}(\text{cuproïne})_2)^+$. La couleur qui peut se développer dans un milieu d'alcool² ou d'acide acétique (1) ou d'alcool amylique (2) absorbe fortement la lumière à une longueur d'onde de 545 m μ .

Le cuivre, normalement sous forme cuivrique, est réduit à l'état cuivreux par le chlorhydrate d'hydroxylamine. On ajoute de l'acide tartrique pour complexer le fer, l'aluminium et d'autres ions qui pourraient former des précipités hydrolytiques au pH utilisé pour l'extraction.

L'extraction du complexe par l'alcool amylique est complète dans la gamme de pH comprise entre 4.5 et 7.5, et elle est effectuée à un pH entre 5.0 et 6.0 (3). Le seul élément interférent connu est le mercure qui forme un précipité (4).

APPAREILLAGE

Béchers, Pyrex, Griffin, forme basse:	250 ml et 100 ml
Entonnoirs à filtration, Bunsen, tige longue:	
Creusets en porcelaine:	Coors No. 1a.
Pipettes jaugées:	
Fioles jaugées:	
Ampoules à décanter, Squibb, forme poire:	60 ml, robinets et bouchons lubrifiés à la graisse de silicone.

Supports à entonnoir:
 pHmètre:
 Spectrophotomètre:
 Cuves Corex pour spectro-
 photomètre: 1 cm et 5 cm.
 Centrifugeur (sécurité
 d'emploi): avec tête pouvant recevoir des
 tubes à essai de 15 ml.
 Tubes pour centrifuge: 15 ml

-2-

REACTIFS

Acide nitrique concentré:
 Acide chlorhydrique concentré:
 Acide chlorhydrique dilué: 1:1, v/v
 Solution de lavage
 (acide chlorhydrique): 1:100, v/v
 Acide sulfurique dilué: 1:1, v/v
 Peroxyde de sodium:
 Chlorhydrate d'hydroxylamine,
 à 10 %: p/v
 Acide tartrique à 10 %: p/v
 Hydroxyde d'ammonium
 dilué: 1:1, v/v
 Solution de cuproïne à
 0.02 %: 0.02 g de 2,2'-biquinoléine dans
 100 ml d'alcool amylique.
 Alcool amylique:
 Papier-filtre
 Whatman n° 40: 7 cm
 Graisse de silicone:
 Solution étalon de
 cuivre: dissoudre 0.502 g de CuSO_4 dans
 de l'eau, transvaser dans une
 fiole jaugée de 100 ml et diluer
 au trait de jauge. Pipetter
 1.0 ml de cette solution dans
 une deuxième fiole jaugée de
 100 ml et diluer de nouveau au
 trait de jauge.

1 ml de cette solution =
20 γ de Cu.

Préparation de la courbe d'étalonnage

Dans des béchers de 100 ml, pipetter des parties aliquotes de la solution étalon de cuivre couvrant la gamme de concentrations de 10 à 80 γ de Cu. Préparer également un blanc. Amener les volumes à environ 10 ml avec de l'eau. Ajouter 5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine (p/v) et 5 ml d'acide tartrique. A l'aide d'un pHmètre, calibré à pH 4.0, amener le pH à 5.0 - 6.0 avec de l'hydroxyde d'ammonium dilué. Rincer les électrodes et recueillir l'eau de lavage dans un bécher et transvaser les solutions dans une ampoule à décanter de 60 ml (robinet et bouchon lubrifiés avec de la graisse de silicone). Maintenir le volume de solution et des eaux de lavage à 40 ml.

A l'aide d'une pipette, ajouter 10 ml de la solution de cuproïne dans l'alcool amylique. Agiter le mélange pendant une à deux minutes. Jeter la couche aqueuse et verser la couche organique dans un tube à centrifuge de 15 ml. Centrifuger pendant une minute pour faire disparaître toute turbidité. Lire les densités optiques des étalons en utilisant le blanc comme référence à l'aide de cuves de 1 cm à une longueur d'onde de 545 m μ . Tracer une courbe en plaçant en abscisses la quantité de cuivre (γ par 10 ml) et la densité optique en ordonnées.

MODE OPÉRATOIRE

A. Décomposition et traitement préliminaire

1. *Échantillons solides*

Placer exactement 1 g d'échantillon dans un bécher de 250 ml. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique dilué et porter à l'ébullition pendant 10 minutes. Refroidir, verser 5 ml d'acide nitrique concentré, 10 ml d'acide sulfurique dilué et évaporer l'échantillon à siccité sur la plaque chauffante. Dissoudre les sels solubles dans 5 ml d'acide chlorhydrique concentré et 50 ml d'eau. Porter le mélange à l'ébullition, recouvrir et laisser macérer pendant 15 minutes à une température légèrement inférieure au point d'ébullition. Filtrer le résidu insoluble sur un papier Whatman n° 40 et rincer le résidu avec la solution de lavage (acide chlorhydrique). Conserver le filtrat. Si le résidu peut renfermer du cuivre, le transvaser dans un creuset en porcelaine, sécher et calciner. Mélanger ce résidu à une quantité de peroxyde de sodium équivalant à 5 à 15 fois sa masse et sintériser pendant 30 minutes à 400 °C (ou 7 minutes à 480 °C). Refroidir et transvaser le creuset dans un bécher de 250 ml. Ajouter 25 ml d'eau, laisser macérer le produit fondu et acidifier avec soin en ajoutant de l'acide chlorhydrique. Mélanger la solution au filtrat principal. Transvaser les filtrats combinés dans une fiole jaugée et diluer au trait de jauge. La solution ainsi préparée dans cette fiole devra renfermer 50 γ de cuivre dans 10 ml.

2. Solutions

Pipetter une partie aliquote appropriée dans une fiole jaugée pour que la solution renferme 50 γ de Cu par 10 ml prélevés pour extraction. Neutraliser à un pH d'environ 4 si la solution est basique et ajouter 3 à 5 gouttes d'acide chlorhydrique en excès. Diluer au trait de jauge.

B. Développement de la couleur

Pipetter une partie aliquote de 10 ml dans un bécher de 100 ml. Ajouter 5 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 % et 5 ml d'acide tartrique à 10 %. En même temps, verser les mêmes réactifs dans un bécher vide pour préparer un blanc. A l'aide d'un pHmètre calibré à pH 4, amener le pH de la solution entre 5.0 et 6.0 avec de l'hydroxyde d'ammonium dilué. Rincer les électrodes en recueillant les eaux de lavage dans le bécher et transvaser complètement la solution dans une ampoule à décanter de 60 ml (robinet et bouchons lubrifiés avec de la graisse de silicone) en maintenant le volume de l'échantillon et des eaux de rinçage à 40 ml.

À l'aide d'une pipette, ajouter 10 ml de la solution de cuproïne dans l'alcool amylique. Agiter le mélange pendant une ou deux minutes. Jeter la couche aqueuse et verser le couche organique dans un tube à centrifuge de 15 ml. Centrifuger pendant une minute jusqu'à la disparition complète de toute turbidité dans l'extrait organique. À l'aide du spectrophotomètre, lire la densité optique de l'échantillon à 545 m μ en utilisant un blanc comme référence et des cuves de 1 cm. Enregistrer la densité optique et déterminer la teneur correspondante en cuivre à l'aide de la courbe d'étalonnage.

CALCULS

$$\% \text{ de Cu} = \frac{\gamma \text{ de Cu/10 ml (tiré du graphique)}}{10} \times \frac{\text{volume de dilution finale (ml)}}{\text{partie aliquote prélevée}}$$

$$\times \frac{100}{\text{masse d'échantillon (g)}}$$

$$\text{g de Cu/l} = \frac{\gamma \text{ de Cu/10 ml (tiré du graphique)}}{10} \times \frac{\text{volume de dilution finale (ml)}}{\text{partie aliquote prélevée}}$$

$$\times \frac{1\ 000}{\text{volume d'échantillon (g)}}$$

Si le milieu ne se colore pas, considérer le résultat comme "inférieur" à la limite de détection. Cette limite est de 5 γ de Cu dans la méthode décrite et la valeur à noter peut être calculée en conséquence.

$$\% \text{ de Cu} = \frac{59}{10} \times \frac{\text{volume de dilution finale (ml)}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

Références

1. Breckenridge, J.C., Lewis, R.W.L., et Quick, L.A.: Can. J. Research, B 17, 258, 1939.
2. Hoste, J.: Anal. Chim. Acta., 4, 23-37, 1950.
3. Guest, R.J.: Anal. Chem. 25, 1484, 1953.
4. Borchardt, L.G., and Butler, J.P.: Anal. Chem. 29, 414, 1957.

DOSAGE DU CUIVRE PAR VOLUMÉTRIE AU IODURE

MÉTHODE Cu-3

PORTEE

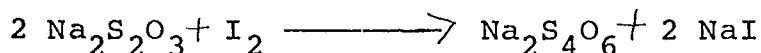
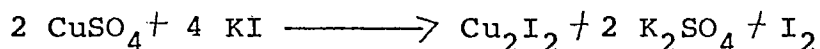
La méthode suivante s'applique à tous les minerais et produits du traitement des minerais. Elle est presque aussi précise que la méthode électrolytique et moins sujette aux interférences dues aux éléments comme le zinc, l'antimoine et l'arsenic pentavalents, le plomb, le bismuth et l'argent. Elle couvre toutefois une gamme de concentrations plus étroite que la méthode électrolytique.

DOMAINE D'APPLICATION

La volumétrie au iodure permet de doser entre 0.005 et 0.25 g de cuivre avec une précision d'environ 1 %.

PRINCIPE

La méthode repose sur le fait qu'il se forme de l'iodure cuivreux et de l'iode lorsque l'on traite une solution acidifiée de sels cuivriques avec de l'iodure de potassium. On titre l'iode libéré avec une solution étalon de thiosulfate en employant une solution d'indicateurs à l'amidon. L'addition de thiocyanate d'ammonium permet d'observer plus nettement le point de virage (5).



On élimine les éléments interférents comme le fer en précipitant le cuivre avec de l'hydrogène sulfuré. Le sélénium et le tellure peuvent être extraits par précipitation par l'anhydride sulfureux à partir d'une solution d'acide chlorhydrique; nous ne décrivons toutefois pas cette étape. L'antimoine et l'arsenic trivalents sont transformés à l'état pentavalent avec de l'acide nitrique et de l'eau de brome ou sont séparés du cuivre en précipitant ce dernier élément sous forme de thiocyanate cuivreux. Cette dernière méthode permet également d'éliminer le fer et les éléments comme le bismuth qui réagissent avec l'iodure (1-5).

APPAREILLAGE

Béchers Griffin: 250 et 400 ml

Papier-filtre: Whatman n^{OS} 30 et 42

Creusets en porcelaine: Coors 1A
 Creusets en platine: 25 ml
 Plaque chauffante:
 Brûleur Méker:
 Trépied:
 Triangles: couverts de silice

-2- Entonnoirs:
 Pipettes jaugées: 5, 10, 25 et 50 ml
 Burettes: 50 ml
 Pinces à béchers:
 Pinces à creusets: inoxydables
 Pinces à creusets: à bouts de platine
 Flacons laveurs: 1 000 ml
 Bain de vapeur:

REACTIFS

Acide acétique glacial:
 Carbonate de sodium:
 Pyrosulfate de potassium:
 Acide chlorhydrique:
 Acide bromhydrique:
 Acide nitrique:
 Acide sulfurique:
 Brome:
 Eau de brome: solution saturée de brome dans l'eau
 Acide sulfurique: 1:1, v/v
 Hydrogène sulfuré: bouteille ou flacon métallique
 Sulfite de sodium:

Hydroxyde de sodium:

Solution de lavage

(sulfure de sodium):

Dissoudre 30 g d'hydroxyde de sodium dans 1 litre d'eau et saturer avec de l'hydrogène sulfuré. Ajouter 3 g d'hydroxyde de sodium et conserver dans un flacon laveur.

Solution d'acide tartrique -

thiocyanate de potassium:

solution aqueuse renfermant 1 % de thiocyanate de potassium et 1 % d'acide tartrique.

Solution de sulfite de

sodium et de thiocyanate
de potassium:

solution aqueuse renfermant 2 % de thiocyanate de potassium et 2 % de sulfite de sodium.

Sulfate d'ammonium:

Solution de lavage

(sulfate d'ammonium):

solution aqueuse renfermant 1 % de sulfate d'ammonium.

Iodure de potassium:

Thiosulfate de sodium:

Borax:

Amidon soluble:

Solution d'amidon:

Mélanger 2 g d'amidon soluble dans un peu d'eau froide pour former une pâte peu consistante. Ajouter lentement 200 ml d'eau bouillante et porter à l'ébullition jusqu'à la formation d'un liquide clair. Refroidir, ajouter 2 g d'iodure de potassium, laisser reposer jusqu'au lendemain et filtrer en recueillant le filtrat dans un flacon à réactif.

Fil ou feuille de
cuivre:

(électrolytique)

Solution étalon concentrée

de thiosulfate de sodium:

dissoudre 19.522 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans 1 litre d'eau distillée fraîchement bouillie et refroidie, ajouter 3 g de borax et étalonner par comparaison avec le fil ou la feuille de cuivre pur (voir plus loin)

1 ml $\hat{=}$ 0.005 g de Cu.

Solution étalon diluée
de thiosulfate de
sodium:

diluer 200 ml de l'étalon
concentré à 500 ml. 1 ml =
0.002 g de cuivre.

Nitrate de potassium:

-3-

Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium

Placer 0.1000 g de cuivre pur, en fil ou en feuille, dans un erlenmeyer de 200 ml. Verser 20-30 ml d'eau et 2-3 ml d'acide nitrique. Porter à l'ébullition pour chasser les oxydes d'azote. Ajouter 5 ml d'eau de brome et faire bouillir pour chasser complètement l'excès de brome. Cette dernière étape permet d'éliminer les dernières traces d'oxyde nitreux. Refroidir, ajouter de l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à ce que la solution devienne bleue et qu'elle renferme un léger excès d'ammoniaque. Faire bouillir à feu doux de sorte que l'odeur d'hydroxyde d'ammonium persiste, mais très faiblement, puis ajouter 5-7 ml de solution concentrée d'acide acétique pour dissoudre le précipité d'oxyde de cuivre qui peut se déposer et refroidir à la température ambiante. Ajouter 3 g d'iodure de potassium et titrer la solution brune avec du thiosulfate de sodium jusqu'à ce que la solution soit presque incolore, puis ajouter 2-3 ml de solution d'amidon et titrer jusqu'à la disparition de la couleur bleue. La solution d'iodure cuivreux est habituellement légèrement colorée par l'iode-amidon absorbé et n'est pas tout à fait blanche au point de virage. La réaction est réversible et la solution peut être titrée en retour par une solution étalon d'iode. Calculer le facteur "f" en g de Cu par ml. Si le titrage de X g de cuivre a nécessité V ml de thiosulfate alors:

$$1 \text{ ml de thiosulfate} = \frac{X}{V} = \text{"f"} \text{ g de Cu}$$

Le titre de la solution de thiosulfate change après un certain temps; elle devrait donc être étalonnée de nouveau de temps à autre.

MODE OPÉRATOIRE

A. Traitement préalable

1. *Minerais: attaque acide préalable*

a) *Minerais et précipités; forte teneur en soufre, arsenic ou en silice* - Dans un bécher de 250 ml, placer un échantillon renfermant de préférence 0.05 à 0.2 g de cuivre. Ajouter 20-25 ml d'acide chlorhydrique 1:1 et 5-10 ml d'acide bromhydrique. Porter à l'ébullition pendant 15-20 minutes.

Refroidir et ajouter avec soin 5-10 ml d'acide nitrique, 10 ml d'acide sulfurique 1:1 et évaporer jusqu'à l'obtention de fumées épaisses d'anhydride sulfurique. Répéter les traitements par les acides chlorhydrique et bromhydrique et par l'acide nitrique et de nouveau évaporer aux fumées épaisses d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher et évaporer à siccité. S'il faut doser la silice dans le même échantillon, calciner le résidu pendant 1 heure à 110 °C. Reprendre dans 20-30 ml d'eau et 2-3 ml d'acide nitrique et laisser macérer jusqu'à la dissolution complète des sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans un bécher propre et rincer le papier et le résidu à l'eau chaude. Conserver le filtrat et les eaux de rinçage.

Si la masse de résidu est importante et s'il est incolore, ou s'il faut doser la silice, poursuivre en utilisant le mode opératoire du paragraphe 2 suivant: "Traitement des résidus insolubles".

Jeter le résidu s'il est en petite quantité et s'il est légèrement coloré. Ajouter 5-6 ml d'acide sulfurique dilué au filtrat et évaporer aux fumées épaisses.

Refroidir, rincer les parois du bécher et évaporer à siccité. Reprendre dans 20-30 ml d'eau, 2-3 ml d'acide chlorhydrique et tiédir pour dissoudre les sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans un bécher propre de 250 ml et rincer le papier et le résidu à l'eau chaude. Jeter ce résidu. Traiter le filtrat en suivant le mode opératoire décrit à la section B: "Séparations".

-4- b) *Minerais et précipités, faible teneur en silice et absence de métaux facilement réductibles* - Dans un bécher de 250 ml, placer une quantité appropriée (0.05 - 0.2 g de Cu). Ajouter 20-25 ml d'acide chlorhydrique à 1:1 et 5-10 ml d'acide bromhydrique. Porter à l'ébullition pendant 15-20 minutes. Refroidir et ajouter avec soin 5 à 10 ml d'acide nitrique et 10 ml d'acide sulfurique 1:1. Évaporer aux fumées épaisses sans calciner.

Ajouter 20-30 ml d'eau, 2-3 ml d'acide chlorhydrique et laisser macérer pour dissoudre les sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans un bécher propre de 250 ml et rincer le résidu à l'eau chaude. Conserver le filtrat et les eaux de lavage.

Si la masse de résidu est importante ou s'il est décoloré, passer au paragraphe 2 suivant: "Traitement des résidus insolubles".

Jeter le résidu si sa masse est faible et s'il est légèrement coloré et passer à la Section B: "Séparations".

2. *Traitement des résidus insolubles obtenues aux paragraphes 1 (a) et 1 (b)*

a) *En présence de métaux facilement réductibles* - Placer le résidu et le papier dans un creuset en porcelaine, sécher et brûler le papier.

Faire fondre le résidu avec 2-3 g de pyrosulfate de potassium. Placer le produit fondu dans le bécher initial, ajouter 10-20 ml d'eau et laisser macérer sur la plaque chauffante pour dissoudre complètement la masse. Ajouter 2-3 ml d'acide chlorhydrique, 2-3 ml d'acide nitrique et 3-5 ml d'acide sulfurique 1:1. Evaporer aux fumées épaisses. Refroidir rincer les parois du bécher avec de l'eau distillée et évaporer à siccité. Laisser macérer dans 20-30 ml d'eau et 1-2 ml d'acide chlorhydrique jusqu'à la dissolution complète des sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans un bécher renfermant le filtrat obtenu précédemment. Rincer le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le résidu.

Traiter les filtrats combinés en utilisant la méthode décrite à la Section B, "Séparations".

b) *Forte teneur en silice, absence de métaux facilement réductibles* - Placer le résidu et le papier dans un creuset en platine. Sécher, calciner et brûler le papier-filtre. Verser 5-10 ml d'acide fluorhydrique et 1-2 ml d'acide sulfurique dilué dans le creuset et chauffer pour volatiliser la silice. Evaporer à siccité et verser 2-3 g de pyrosulfate de potassium ou 2-3 g de carbonate de sodium et une petite quantité de nitrate de potassium. Faire fondre à feu doux au-dessus du brûleur. Refroidir et transvaser le produit fondu dans un bécher de 250 ml. Ajouter 10-20 ml d'eau et laisser macérer sur la plaque chauffante pour dissoudre la masse. Ajouter 2-3 ml d'acide nitrique concentré et 3-5 ml d'acide sulfurique dilué. Evaporer aux fumées épaisses. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau distillée et évaporer à siccité. Reprendre dans 20-30 ml d'eau et 1-2 ml d'acide chlorhydrique. Laisser macérer jusqu'à la dissolution complète des sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans le bécher renfermant le filtrat initial, rincer le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter le résidu.

Ajouter aux mélanges de filtrats 5-6 ml d'acide sulfurique dilué et évaporer aux fumées épaisses. Refroidir, rincer les parois du bécher et évaporer à siccité. Reprendre dans 20-30 ml d'eau et 2-3 ml d'acide chlorhydrique et laisser macérer jusqu'à la dissolution complète des sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 dans un bécher propre et rincer le papier et le résidu avec de l'eau chaude. Jeter ce résidu également.

Traiter le filtrat en utilisant la méthode décrite à la section B: "Séparations".

3. Solutions

-5- Dans un bécher de 250 ml, pipetter une partie aliquote de solution. Ajouter 3-4 ml d'acide nitrique et 5-6 ml d'acide sulfurique 1:1. Évaporer aux fumées épaisses d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau distillée et évaporer tout juste à siccité. Répéter le traitement par l'acide sulfurique et l'acide nitrique en présence de grandes quantités de matières organiques. Dissoudre le résidu dans 20-30 ml d'eau et 2-3 ml d'acide chlorhydrique. Filtrer si nécessaire en recueillant le filtrat dans un bécher propre.

Traiter le filtrat en utilisant la méthode décrite à la Section B: "Séparations".

B. Séparations

1. Séparation par l'hydrogène sulfuré; en présence de Fe, Ni, Co, U, Al (négliger cette partie en l'absence de ces éléments)

Diluer à environ 100 ml le filtrat ou les filtrats combinés obtenus après un des traitements précédents, ajouter 1 g de sulfite de sodium et porter à l'ébullition pour chasser complètement l'excès d'anhydride sulfureux. Ajouter 2-3 ml d'acide chlorhydrique, continuer à chauffer pendant quelques minutes et filtrer si nécessaire en recueillant le filtrat dans un bécher propre. Rincer le papier et le résidu avec une solution tiède d'acide chlorhydrique à 1 %. Jeter le résidu. Faire barboter de l'hydrogène sulfuré dans la solution, diluer à 150 ml, porter à l'ébullition et maintenir le courant d'hydrogène sulfuré dans la solution pendant 5-10 minutes en la laissant refroidir. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42 et rincer la papier et le précipité avec de l'eau froide acidulée renfermant de l'hydrogène sulfuré (solution d'acide chlorhydrique à 1 % v/v saturée d'hydrogène sulfuré). Éviter de laisser sécher le papier-filtre ou le précipité durant la filtration ou le lavage. Jeter le filtrat et les eaux de lavage à moins qu'il faille doser les éléments comme le fer, le nickel, le cobalt, l'uranium et l'aluminium dans la même fraction d'échantillon. Entraîner de nouveau la majeure partie du précipité dans le bécher avec un peu d'eau distillée. Ajouter 6-7 ml d'acide nitrique et porter à l'ébullition pour chasser les oxydes d'azote. Verser la

solution sur le papier-filtre pour dissoudre les sulfures restants et rincer le papier d'abord avec une petite quantité d'eau de brome puis rincer le bécher et le papier avec un peu d'eau chaude. Faire bouillir le filtrat pour chasser complètement l'excès de brome.

2. *Deuxième séparation par l'hydrogène sulfuré; échantillons riches en Fe, Ni, Co, U et Al (négliger cette étape si ces éléments se retrouvent en petites quantités ou s'ils ne doivent pas être dosés dans le filtrat)*

À la solution obtenue à la Section B.1, ajouter 4-5 ml d'acide sulfurique 1:1 et évaporer à siccité. Dissoudre le résidu dans de l'eau et de l'acide chlorhydrique et précipiter de nouveau le cuivre avec de l'hydrogène sulfuré comme indiqué à la Section B.1.

3. *Séparation par le thiocyanate cuivreux; échantillons riches en As, Sb et Bi (négliger cette étape si ces éléments sont en petites quantités ou s'ils ne doivent pas être dosés dans le filtrat).*

Aux solutions obtenues dans les Sections A, 1, 2 ou 3 ou aux Sections B, 1 ou 2, ajouter 1 g de sulfite de sodium et porter à l'ébullition. Filtrer si nécessaire en recueillant le filtrat dans un bécher propre et rincer le précipité et le papier avec de l'eau chaude. Jeter le résidu. Neutraliser le filtrat avec une solution à 5 % d'hydroxyde de sodium jusqu'à l'obtention d'un précipité stable. Dissoudre en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique et verser 1 ml en excès. Diluer à 100-150 ml, ajouter 2-3 g d'acide tartrique puis une solution aqueuse à 10 % de sulfite de sodium par portions de 20 ml, pour que la solution dégage encore une odeur d'anhydride sulfureux et ait une couleur jaune pâle après un séjour de 20-30 minutes dans un bain de vapeur. En agitant continuellement, ajouter goutte à goutte à l'aide d'une burette une solution de 2 % de thiocyanate de potassium renfermant 2 % de sulfite de sodium jusqu'à ce que cesse la précipitation. Ajouter un excès trois fois plus grand de réactif, porter à l'ébullition et laisser reposer pendant 10-15 minutes puis filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42. Rincer le papier et le précipité d'abord avec une solution renfermant du thiocyanate de potassium à 1 % et de l'acide tartrique à 1 % puis avec une solution de sulfate d'ammonium à 1 %. Jeter le filtrat. Transvaser le papier et le précipité dans un creuset en porcelaine. Sécher, carboniser et calciner le papier. Reprendre dans 3-4 ml d'acide nitrique, transvaser dans un bécher propre, diluer à 100 ml et porter à l'ébullition pour chasser les oxydes d'azote. Ajouter 3-4 ml d'eau de brome et porter à l'ébullition pour chasser complètement l'excès de brome.

C. Titration

Aux solutions obtenues après le traitement de la Section B, ajouter un léger excès d'hydroxyde d'ammonium et faire bouillir à feu doux pour que la solution dégage une odeur d'ammoniaque légère mais persistante. Ajouter 7 ml d'acide acétique concentré. Refroidir à la température ambiante, ajouter 3 g d'iodure de potassium, diluer à 50-100 ml et titrer l'iode libéré avec une solution étalon de thiosulfate pour que la solution devienne presque incolore. Ajouter 2 g de thiocyanate d'ammonium (5) et remuer pour dissoudre. Pour terminer, ajouter 2-3 ml d'une solution d'amidon et poursuivre le titrage jusqu'au point de virage. Enregistrer le volume de titrant et calculer la teneur en cuivre.

CALCULS

Pour les solides:

$$\% \text{ de Cu} = \frac{c \times v \times 100}{\text{masse d'échantillon (g)}}$$

Pour les solutions:

$$\text{g de Cu/l} = \frac{c \times v \times 1000}{\text{partie aliquote prélevée (ml)}}$$

où c = g de Cu par ml de thiosulfate

v = volume de titrant

Si aucun volume de titrant n'a été obtenu, considérer le résultat comme "inférieur" au minimum décelable plutôt que d'utiliser l'expression "non décelable". En prenant 0.0005 g comme minimum décelable pour la solution diluée de thiosulfate de sodium la valeur enregistrée sera donnée par:

$$\% \text{ de Cu} = \text{inférieur à } \frac{0.0005 \times 100}{\text{masse d'échantillon (g)}}$$

ou

$$\text{g de Cu/l} = \text{inférieur à } \frac{0.0005 \times 1000}{\text{partie aliquote prélevée (ml)}}$$

Références

1. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A., and Hoffman, J.I.: Applied Inorganic
2. Lundell, G.E., and Hoffman, J.I.: Outlines of Methods of Chemical Analysis, New York, John Wiley and Sons Inc., 1951.
3. Furman, N.H., Ed.: Scott's Standard Methods of Analysis,

5th ed., Vol. 1, pp. 349-375, New York, D. Van Nostrand Co., Inc., 1939.

4. Treadwell, F.P., and Hall, Wm. T.: Analytical Chemistry, 9th ed., pp. 49-50, 65, 109, 585-586, 610-611, New York, John Wiley and Sons Inc., 1942.
5. Foote, H.W., and Vance, J.E.: J. Am. Chem. Soc., 57, 845, 1935.

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE DU FER TOTAL ET
DU FER FERRIQUE PAR LE FERRON

Méthode Fe-1

PORTÉE

La présente méthode s'applique au dosage du fer ferrique et du fer total dans les solutions et au dosage du fer total uniquement dans les minerais et les échantillons solides.

Pour éviter toute confusion, le dosage du "fer ferreux" sera effectué par oxydation par le bichromate (6).

Nous décrivons les méthodes individuelles suivantes:

A. *Échantillons de solution*

1. Fer ferrique
2. Fer total (solutions pures)
3. Fer total (solutions impures)
 - a) H_2S - séparation par l'hydroxyde (faible teneur en cobalt et en nickel)
 - b) H_2S - séparation par le cupferron (forte teneur en cobalt et en nickel)

B. *Échantillons solides*

1. Fer total
 - a) Minerais riches en silice, aluminium ou phosphates
 - b) Minerais oxydés ou grillés
 - c) Minerais sulfurés et arsénicaux
 - d) Précipités de phosphates uraneux
 - e) Précipités de diuranate

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de doser 0.005 g/l en solution et 0.005 % dans les solides (en utilisant respectivement des échantillons de 10 ml et de 1 g) c'est-à-dire avec une partie aliquote finale renfermant entre 0.05 mg et 0.5 mg, et avec des cuves de 1 cm. Il est possible d'étendre cette gamme de concentrations en employant des cuves de trajets optiques supérieurs. Dans cette gamme, on peut atteindre une précision de 2 %.

PRINCIPE

Le ferron ou acide iodo-7 hydroxy-8 quinoléine sulfonique-5 a une couleur jaune orange en solution aqueuse. Il devient vert en présence de fer ferrique et cette couleur peut être analysée à une longueur d'onde de 645 m μ . La couleur atteint son intensité maximale après 5 minutes et ne faiblit pas après un repos. L'intensité est toutefois affectée par le pH, mais elle reste constante et reproductible dans la gamme de 2.5 ± 0.2 . On maintient le pH dans cette gamme en utilisant un tampon d'acide chlorhydrique-biphtalate de potassium.

-2-

Les ions suivants créent des interférences si leur masse dépasse les valeurs données: citrate, 5 mg; cyanure, 0.2 mg; fluorure, 0.2 mg; iodure, 0.0 mg; ortho-phosphate, 2 mg; oxalate, 0.0 mg; pyrophosphate, 0.0 mg; tartrate, 25 mg; aluminium, 1 mg; chromique, 0.5 mg; chloroplatinate, 4 mg; cobalteux, 1 mg; cuivrique, 0.02 mg; plomb, 10 mg; niccoleux, 0.1 mg; thorium, 3 mg; et uranyle, 10 mg; par 0.1 mg de fer ferrique dans la partie aliquote finale. Ceci signifie que le cuivre cuivrique par exemple doit être inférieur à 20 % du fer ferrique tandis que l'uranium peut atteindre jusqu'à 100 fois la teneur en fer ferrique. Le fer ferreux s'oxyde lentement (2). Par conséquent, les solutions renfermant du fer ferrique doivent être analysées en 5-10 minutes après le développement de la couleur.

Le thorium, les terres rares, l'argent et le plomb sont séparés sous forme de chlorures et de fluorures. Les acides organiques, le cyanure, le fluorure, etc. sont éliminés en faisant fumer avec de l'acide perchlorique. Les métaux lourds (cuivre, plomb, platine, etc.) sont précipités par l'hydrogène sulfuré ou le thiocétamide. Une séparation par l'hydroxyde d'ammonium et le chlorure d'ammonium permet d'éliminer le cuivre, l'argent, le nickel et le cobalt. Deux précipitations peuvent être nécessaires si la teneur en nickel est élevée. Une séparation par l'hydroxyde de sodium, le peroxyde et le carbonate permet d'extraire l'uranium, l'aluminium, le phosphate, le chromate, le tungstate et le vanadate.

Une autre possibilité serait d'utiliser une extraction par le cupferron pour séparer le fer du cobalt, du nickel, de l'uranium, du platine, de l'aluminium, du plomb, du manganèse, du chrome, du phosphate, du fluorure, etc. (le cuivre et le thorium présents accompagnent le fer). Si nécessaire, le cuivre peut alors être extrait par l'hydroxyde d'ammonium comme précédemment. C'est la méthode recommandée si l'échantillon renferme beaucoup de nickel et de cobalt.

On dose le fer ferrique dans les solutions sans séparation pour diminuer le plus possible les risques d'oxydation du fer ferreux. Les seuls ions interférents qui peuvent être présents sont le fluor, le cuivre et le nickel, mais habituellement ils ne se retrouvent pas en quantité suffisante pour créer des interférences. S'ils sont présents, les résultats de la méthode décrite ici ne seront pas précis.

APPAREILLAGE

Béchers, Pyrex, Griffin forme basse:	250 ml
Erlenmeyers:	125 ml
Creusets en platine:	30 ml
Entonnoirs à filtration et supports:	
Ampoules à décanter:	250 ml
Pipettes jaugées:	1, 2 et 5 ml
Fioles jaugées:	50, 100 et 250 ml
Spectrophotomètre ou photomètre à filtre, avec filtre de 625-650 m μ :	
Cuves Corex ou en verre, de 1 cm de trajet optique:	
Bain de vapeur:	
Bain réfrigéré:	Pouvant atteindre une température d'environ 5 °C. Un bain de 14" x 28" x 12" de profondeur permettra d'accueillir 10 ampoules à décanter et les solutions de chloroforme et de cupferron.

RÉACTIFS

Acide chlorhydrique:

Acide chlorhydrique
à 5 %:

Acide chlorhydrique
à 10 %:

v/v

Acide sulfurique:	
Acide sulfurique 1:1:	v/v
Acide perchlorique:	
Eau de brome:	saturée
Acide nitrique:	
Hydroxyde d'ammonium:	
Hydroxyde de sodium:	
Hydroxyde de sodium à 10 %:	
Hydroxyde de sodium à 5 %:	Ajouter 0.05 % de sulfate de sodium
Hydrogène sulfuré:	
Thioacétamide:	Solution aqueuse à 5 %
Chlorure d'ammonium:	
Chlorure d'ammonium à 2 %:	
Peroxyde d'hydrogène à 3 %:	1 volume de Superoxol dilué dans 9 volumes d'eau.
Carbonate de sodium:	
Permanganate de potassium:	Solution aqueuse à 0.01 %
Cupferron:	Solution aqueuse à 6 %
Chloroforme:	
Ferron (acide iodo-7 hydroxy-8 quinoléine- sulfonique-5):	Solution aqueuse à 0.2 %. Placer 2 g de Ferron dans une fiole jaugée de 1 litre, diluer à 1 litre et agiter soigneusement. Laisser reposer pendant 24 heures environ en agitant de temps à autre et filtrer si nécessaire.
Solution tampon:	Préparation de 4 litres de solution tampon. Dissoudre 40.84 g de biphtalate de potassium (MW204-22) dans

2 litres d'eau distillée.
Diluer 11 ml d'acide chlorhydrique concentré (37-38 %) à 2 litres. Mélanger les deux solutions. Le pH de la solution obtenue devrait se situer entre 2.4 et 2.6.

Solution étalon
de fer:

Dissoudre 0.7020 g de $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans environ 100 ml d'eau distillée. Ajouter 5 ml de H_2SO_4 (exempt de fer) concentré et 5-10 ml d'eau de brome. Faire bouillir pour oxyder tout le fer et pour chasser l'excès de brome. Refroidir et diluer à 1 litre dans une fiole jaugée. Vérifier la teneur en fer en faisant passer à travers une colonne réductrice de Jones et en titrant avec du KMnO_4 étalonnée à l'aide d'oxalate de sodium du Bureau of Standards ou à l'aide d'une solution étalon de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ avec la diphénylamine comme indicateur.

Préparation de la courbe d'étalonnage

Pipetter 5 ml de Ferron à 0.2 % dans un nombre approprié de fioles jaugées de 50 ml, verser environ 25 ml d'une solution tampon et mélanger. Pipetter divers volumes de la solution étalon de fer ferrique renfermant entre 0.01 et 0.7 mg de fer ferrique. Diluer au trait de jauge avec la solution tampon et mélanger. Laisser reposer pendant 10-15 minutes et déterminer la transmittance en utilisant des cuves de 1 cm, à une longueur d'onde de 645 m μ . Tracer un graphique de la transmittance en fonction du nombre de mg de fer ferrique sur un papier semi-logarithmique.

-4- MODE OPÉRATOIRE

Traitement préliminaire

A. Échantillons de solution

1. Fer ferrique

Pipetter une partie aliquote d'échantillon renfermant entre 0.05 et 0.5 mg de fer ferrique directement dans une fiole jaugée de 50 ml et laisser la couleur se développer comme indiqué plus loin.

La précision du dosage dépend du rapport entre les masses d'ions interférents (énumérés au paragraphe "Principe") et de fer ferrique. Le fer ferreux s'oxyde dans une certaine mesure au repos et crée alors des interférences. La vitesse de l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique augmente en présence d'ions oxydants.

2. *Dosage du fer total dans les solutions renfermant des quantités négligeables d'ions interférents*

Pipetter une partie aliquote d'échantillon dans un erlenmeyer de 125 ml, diluer à environ 25 ml, ajouter 2-3 ml d'eau de brome et faire bouillir pour chasser l'excès de brome. S'il se forme un précipité, ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique, refroidir et filtrer (si nécessaire) en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée. Diluer au trait de jauge, bien agiter et doser le fer contenu dans une partie aliquote de cette solution tel que décrit plus loin.

3. *Dosage du fer total dans les solutions renfermant des quantités appréciables d'ions interférents*

a) *Méthode principale* - Pipetter une partie aliquote de la solution dans un bécher de 250 ml, ajouter 2-3 ml d'acide fluorhydrique et 2-3 ml d'acide chlorhydrique. Evaporer à siccité à feu doux. Imprégner le résidu de 1 ml d'acide fluorhydrique, 1 ml d'acide chlorhydrique et 40-50 ml d'eau. Laisser digérer pendant quelques minutes et filtrer les fluorures et les chlorures insolubles. Rincer le papier et le précipité soigneusement avec de l'acide chlorhydrique à 1 %.* Ajouter 5 ml d'acide sulfurique 1:1, 5 ml d'acide nitrique et quelques gouttes d'acide perchlorique au filtrat obtenu précédemment et évaporer à siccité. Répéter quelques fois le traitement par les acides perchlorique, nitrique et sulfurique pour éliminer les anions interférents. Laisser macérer le résidu dans le bécher, avec 85-90 ml d'eau distillée et 5 ml d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution complète des sels solubles. Faire barboter du H_2S dans la solution pendant 15-20 minutes ou ajouter un léger excès d'une solution aqueuse de thioacétamide à 5 % et laisser macérer à $90^\circ C$ pendant 10-15 minutes. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42 en recueillant le filtrat dans un bécher propre. Rincer le précipité et le papier

* Omettre cette étape si la concentration de calcium ou de magnésium est élevée. En présence de grandes quantités de calcium ou de magnésium, les terres rares devraient être précipitées après les séparations par l'hydroxyde d'ammonium ou le cupferron plutôt qu'au début du dosage. Les ions fluorure devraient par la suite être éliminés en évaporant le filtrat en présence d'acide sulfurique ou perchlorique.

avec de l'eau tiède acidulée renfermant de l'hydrogène sulfuré. Éviter de laisser sécher le précipité. En présence d'une grande quantité de précipité, placer le bécher initial sous l'entonnoir et dissoudre le précipité dans l'eau régale. Verser 5 ml d'acide sulfurique 1:1 dans le bécher renfermant les sulfures dissous et évaporer à siccité. Dissoudre le résidu dans 80-90 ml d'eau distillée et 5 ml d'acide chlorhydrique. Précipiter et rincer les métaux séparés par l'hydrogène sulfuré comme précédemment. Jeter le précipité à moins qu'il ne soit utilisé pour le dosage du cuivre ou bismuth. Combiner les filtrats provenant des séparations par l'hydrogène sulfuré et porter à l'ébullition pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré. Évaporer les filtrats combinés à un volume d'environ 100 ml, ajouter 5-6 ml d'eau de brome ou de peroxyde d'hydrogène et porter à l'ébullition pour chasser l'excès de peroxyde ou de brome. Neutraliser la solution par de l'hydroxyde d'ammonium (avec le tournesol comme indicateur), ajouter 3-4 g de chlorure d'ammonium et chauffer pendant 4-5 minutes. Filtrer sur un papier-filtre (filtration rapide) et rincer le précipité avec une solution chaude de chlorure d'ammonium à 2 %. Si la teneur en nickel est élevée, dissoudre le précipité dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 % et répéter la séparation par l'hydroxyde d'ammonium. Jeter les filtrats à moins qu'ils ne soient destinés au dosage du nickel, du calcium ou du magnésium. Dissoudre le précipité dans une solution tiède d'acide chlorhydrique à 5 %, amener au voisinage du point de neutralisation en ajoutant une solution d'hydroxyde de sodium à 10 % et diluer à environ 50-60 ml avec de l'eau distillée. Verser lentement la solution et agiter continuellement dans un bécher renfermant 50 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10 %, 1-2 g de carbonate de sodium et 2-3 ml de Superoxol à 3 %. Porter presque à l'ébullition et laisser macérer pendant 20-30 minutes. Filtrer sur un papier-filtre (filtration moyenne) lavé avec une solution chaude d'hydroxyde de sodium à 5 % renfermant une petite quantité de sulfate de sodium. Laver le précipité avec la même solution. Si l'échantillon renferme de grandes quantités d'aluminium et/ou de phosphate, dissoudre le précipité dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 % et précipiter de nouveau le fer comme précédemment. Jeter les filtrats. Dissoudre le précipité dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 %, ajouter 2 ml d'acide perchlorique et évaporer à siccité. Laisser macérer le résidu dans 20-25 ml d'eau distillée et 2-3 gouttes d'acide chlorhydrique jusqu'à la dissolution complète des sels solubles, refroidir, transvaser dans une fiole jaugée et diluer au trait de jauge. Doser le fer contenu dans une partie aliquote de solution tel que décrit plus loin.

b) *Autre méthode d'élimination des impuretés* - Pipetter une partie aliquote de solution dans un bécher de 250 ml et suivre le mode opératoire décrit au paragraphe 3(a) jusqu'au point où les métaux sont extraits par l'hydrogène sulfuré. Faire bouillir le filtrat obtenu après séparation par l'hydrogène sulfuré pour chasser ce gaz, ajouter 3-5 ml de peroxyde d'hydrogène et faire bouillir pour chasser l'excès. Amener la solution à une concentration d'acide chlorhydrique 1:9, ajouter quelques gouttes d'une solution diluée de permanganate de potassium pour oxyder complètement le fer, l'uranium etc. et pour que la solution devienne rosâtre. Refroidir la solution à environ 5 °C et transvaser dans une ampoule à décanter froide de 250 ml. Ajouter des portions de 2-3 ml d'une solution aqueuse froide à 6 % de cupferron pour avoir un excès de réactif indiqué par la formation d'un précipité blanc qui se dissout de nouveau contrairement au précipité flocculant de cupferrate insoluble. Agiter après chaque addition de réactif. Boucher l'ampoule et agiter vigoureusement. Amener la pression dans l'ampoule à la pression atmosphérique dans l'entonnoir en l'inversant momentanément et en ouvrant légèrement le robinet. Enlever le bouchon, ajouter 25 ml de chloroforme froid, replacer le bouchon et agiter vigoureusement. Amener la pression dans l'ampoule à la pression atmosphérique comme précédemment, ôter le bouchon et laisser se former la couche de chloroforme. Faire couler cette couche dans un bécher propre et répéter plusieurs fois l'extraction en utilisant des portions de 5 ml de chloroforme jusqu'à ce que la couche devienne claire. Combiner les divers extraits de chloroforme et évaporer à siccité dans un bain de vapeur. Verser 20-25 ml d'acide nitrique, 10 ml d'acide sulfurique 1:1, quelques gouttes d'acide perchlorique et évaporer à siccité. Répéter la digestion en milieu acide plusieurs fois si nécessaire pour décomposer toute la matière organique. Laisser macérer le résidu dans 20-25 ml d'eau chaude, 2-3 gouttes d'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'eau de brome. Porter à l'ébullition pour chasser l'excès de brome. Filtrer si nécessaire dans une fiole jaugée, refroidir, diluer au trait de jauge et doser le fer contenu dans une partie aliquote tel que décrit plus loin.

B. Échantillons solides

1. Fer total uniquement

a) *Minerais et autres, riches en silice, aluminium et/ou phosphates et pauvres en sulfure, plomb, arsenic, argent etc.* - Dans un creuset en platine, placer 0.5 à 2 g d'échantillon. Ajouter environ 5 g de carbonate de sodium et faire fondre au-dessus d'un brûleur. Refroidir, placer le creuset dans un bécher renfermant 100-125 ml d'eau et laisser macérer pour dissoudre le produit. Filtrer et rincer le résidu plusieurs fois avec de l'eau chaude. Dissoudre le résidu dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 % et précipiter de nouveau le fer etc. dans le peroxyde, le carbonate et l'hydroxyde de sodium

-6- tel que décrit précédemment au paragraphe 3 (a). Jeter les filtrats. Dissoudre le précipité dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 % et précipiter le fer avec de l'hydroxyde d'ammonium tel que décrit précédemment dans le paragraphe 3 (a). Dissoudre le précipité dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 %, ajouter 1-2 ml d'acide perchlorique, évaporer à siccité et laisser macérer le résidu dans 20-25 ml d'eau renfermant 2-3 gouttes d'acide chlorhydrique. Filtrer si nécessaire en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée, refroidir, diluer au trait de jauge et doser le fer dans une partie aliquote tel que décrit plus loin.

b) *Minerais oxydés ou grillés* - Dans un bécher de 250 ml, placer 0.5 à 2 g d'échantillon, ajouter 10 ml d'eau, 10 ml d'acide chlorhydrique et 5 ml d'acide bromhydrique. Laisser macérer à feu doux pendant 10-15 minutes puis porter à l'ébullition pendant 15-20 minutes. Si l'échantillon renferme des quantités considérables de magnétite ou d'hématite, ajouter une plus grande quantité d'eau, d'acide bromhydrique et d'acide chlorhydrique. Evaporer presque à siccité, refroidir et ajouter avec soin 5 ml d'acide nitrique. Une fois la réaction apaisée, ajouter 5 ml d'eau et 5 ml d'acide perchlorique. Evaporer aux fumées épaisses, couvrir le bécher et traiter au reflux pendant 15-20 minutes pour déshydrater la silice. Enlever le couvercle, rincer les parois du bécher et évaporer à siccité à feu doux. Eviter de calciner. Ajouter 30-40 ml d'acide chlorhydrique à 5 % et chauffer jusqu'à dissolution complète des sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre (filtration lente) en recueillant le filtrat dans un bécher propre. Rincer plusieurs fois le résidu avec une solution chaude de HCl à 1 % puis avec de l'eau chaude. Examiner le résidu: s'il est incolore ou s'il renferme de grandes quantités de phosphate, le transvaser avec le papier-filtre dans un creuset en platine. Carboniser et brûler le papier-filtre. Faire fondre le résidu avec une quantité de carbonate de sodium égale à quatre fois sa masse environ. Refroidir, laisser macérer le produit fondu dans de l'eau distillée et filtrer sur un papier-filtre (filtration moyenne Whatman n° 30). Laver le papier et le résidu d'abord avec une solution tiède de carbonate de sodium à 1 % puis avec de l'eau chaude. Jeter le filtrat. Placer un bécher propre sous l'entonnoir et dissoudre le résidu dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 %, évaporer à siccité, verser 15-20 ml d'acide chlorhydrique et chauffer jusqu'à dissolution complète des sels solubles. Filtrer si nécessaire, laver le résidu plusieurs fois avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 1 % et finalement avec de l'eau chaude. Combiner ce filtrat au filtrat obtenu après la digestion acide. Eliminer les impuretés tel que décrit aux paragraphes 3 (a) ou 3 (b) et doser le fer tel que décrit plus loin.

c) *Minerais sulfurés et arsénicaux* - Dans un bécher de 250 ml, placer 0.5 à 2.0 g d'échantillon. Ajouter 10-15 ml d'eau, 10-15 ml d'acide nitrique et 10-15 ml d'eau de brome. Laisser reposer pour que la réaction s'apaise et évaporer à siccité. Ajouter 10 ml d'eau, 5 ml d'acide chlorhydrique, 3 ml d'acide perchlorique et évaporer à siccité. Laisser macérer le résidu dans 30-40 ml d'acide chlorhydrique à 5 % jusqu'à dissolution complète des sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre (filtration lente) en recueillant le filtrant dans un bécher propre et rincer le résidu et le papier avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 1 %. Examiner le résidu: s'il est incolore ou s'il renferme de grandes quantités de phosphate, le faire fondre avec du carbonate de sodium et poursuivre tout comme dans la partie B, paragraphe 1 (b).

d) *Précipités de phosphate uraneux* - Dans un bécher de 250 ml, placer 0.5 g à 5 g d'échantillon. Dissoudre l'échantillon dans 15 ml d'eau, 5-10 ml d'acide nitrique et 15-20 ml d'acide chlorhydrique. Évaporer à siccité. Rincer les parois du bécher, ajouter 5-10 ml d'acide chlorhydrique et évaporer à siccité. Laisser macérer le résidu dans 30-40 ml d'acide chlorhydrique à 5 % jusqu'à dissolution complète des sels solubles, filtrer et éliminer les impuretés tel que décrit au paragraphe 3 (b).

e) *Précipités de diuranate* - Dans un bécher de 250 ml, placer 0.5 à 5.0 g d'échantillon. Ajouter 100 ml d'eau chaude, 3-5 g de carbonate de sodium et 3-5 ml de peroxyde d'hydrogène à 3 %. Laisser macérer pendant 30-40 minutes et filtrer. Avec de l'eau, entraîner la majeure partie du précipité dans le bécher et le dissoudre dans de l'acide chlorhydrique. Précipiter de nouveau le fer avec le peroxyde, le carbonate et l'hydroxyde de sodium tel que décrit au paragraphe 3 (a). Filtrer et laver le précipité plusieurs fois avec de l'eau chaude. Dissoudre le précipité dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 % et précipiter le fer par l'hydroxyde d'ammonium tel que décrit au paragraphe 3 (a). Filtrer et laver le précipité avec une solution chaude de chlorure d'ammonium à 1 %. Dissoudre le précipité dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 5 %, verser 2-3 ml de peroxyde d'hydrogène à 3 % et évaporer à siccité. Ajouter 10-15 ml d'eau, 1 ou 2 gouttes d'acide chlorhydrique et laisser macérer jusqu'à dissolution complète du fer. Refroidir, transvaser dans une fiole jaugée, diluer au trait de jauge et doser le fer contenu dans une partie aliquote.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE FINAL

Si toutes les séparations précédentes ont été effectuées et si la concentration du fer est élevée, elle peut être déterminée par volumétrie. En présence de titane, il faut utiliser du chlorure stanneux (plutôt que le réducteur de Jones) pour réduire le fer. Le vanadium présent devrait être extrait par du peroxyde-carbonate-hydroxyde de sodium (voir méthode Fe-3).

DOSAGE COLORIMÉTRIQUE FINAL

Pipetter une partie aliquote de solution, renfermant entre 0.05 et 0.5 mg de fer ferrique dans une fiole jaugée de 50 ml contenant 5 ml de Ferron à 0.2 % et 25 ml d'une solution tampon. Diluer au trait de jauge avec la solution tampon, agiter, laisser reposer 5-10 minutes et déterminer le pourcentage de transmittance en utilisant des cuves de 1 cm et à une longueur d'onde de 645 m μ . Déterminer la quantité de fer ferrique dans la partie aliquote à l'aide du graphique.

1. Tableau 1
2. Table de dilution pour le dosage du fer
3. *Solutions*
4. 1^{ère} dilution
5. 2^e dilution
6. Gamme (g/l)
7. Volume prélevé (ml)
8. Diluer à (ml)
9. Volume prélevé (ml)
10. Diluer à (ml)
11. Partie aliquote finale prélevée (ml)
12. *Solides*
13. 1^{ère} dilution
14. 2^e dilution
15. Gamme %
16. Masse prélevée (g)
17. Diluer à (ml)
18. Volume prélevé (ml)

19. Diluer à (ml)

20. Partie aliquote prélevée (ml)

① Table 1

② Dilution Table for Iron Determination.

③ Solutions

⑥ Range gm/l	④ 1st Dilution		⑤ 2nd Dilution		⑪ Final Aliq. taken ml
	⑦ Take ml	⑧ Dilute to ml	⑨ Take ml	⑩ Dilute to ml	
0.01 - 0.05					5
0.05 - 0.10					2
0.1 - 0.3					1
0.3 - 2.0	5	50			2
2.0 - 7.0	2	100			2
7.0 - 15.0	2	250			2
15.0 - 25.0	5	100	5	50	2

⑫ Solids

⑮ Range %	⑬ 1st Dilution		⑭ 2nd Dilution		⑯ Final Aliq. taken ml
	⑮ Take gm	⑰ Dilute to ml	⑱ Take ml	⑲ Dilute to ml	
0.01 - 0.05	5	100			10
0.05 - 0.1	5	100			5
0.1 - 0.5	2	100			2
0.5 - 1	1	100			2
1 - 5	1	250			2
5 - 10	0.5	250			2
10 - 20	0.5	250			1

CALCULS

Solutions

g de Fe /l (ou de fer total) =

$$\frac{\text{mg de Fe}}{1000} \frac{/50 \text{ ml (tiré du graphique)}}{1000} \times \frac{\text{volume de la 2}^{\text{e}} \text{ dilution}}{\text{partie aliquote}} \times$$

$$\frac{\text{volume de la 1}^{\text{ère}} \text{ dilution}}{\text{partie aliquote}} \times \frac{1000}{\text{volume d'échantillon}}$$

Les formules précédentes s'appliquent au fer total si tout le fer a été oxydé.

Solides

% de Fe (ou de fer total) =

$$\frac{\text{mg de Fe}}{1000} \frac{/50 \text{ ml (tiré du graphique)}}{1000} \times \frac{\text{volume de la 2}^{\text{e}} \text{ dilution}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times$$

$$\frac{\text{volume de la 1}^{\text{ère}} \text{ dilution}}{\text{partie aliquote}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

Si l'échantillon et le blanc donnent approximativement la même lecture, considérer la quantité de fer comme inférieure au minimum décelable (valeur calculée à partir de la masse d'échantillon et du volume utilisé) plutôt que d'employer l'expression "non décelé".

On peut considérer 0.05 mg comme minimum décelable pour une dilution finale de 50 ml. Le résultat à noter sera donc:

$$\% \text{ de Fe} = \frac{<0.05}{1000} \times \frac{\text{volume de la 2}^{\text{e}} \text{ dilution (ml)}}{\text{partie aliquote}} \times$$

$$\frac{\text{volume de 1}^{\text{ère}} \text{ dilution (ml)}}{\text{partie aliquote}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon}}$$

Références

1. Yoe, J.H.: J. Am. Chem. Sec., 54, 4139, 1932
2. Yoe, J.H., and Hall, R.T.: J. Am. Chem. Soc., 59, 872, 1937
3. Swank, H.W., and Mellon, M.G., Ind. and Eng. Chem., Anal. ed. 9, 406
4. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A., and Hoffman, J.I.: Applied Inorganic Analysis, 2nd ed., New York, John Wiley and Sons Inc., 1953

5. Furman, N.H., Ed.: Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 5th ed., Vol. 1, New York, D. Van Nostrand Co., 1939.

6. Method Fe-2:

Dosage volumétrique du fer total, recherche du pouvoir réducteur (fer ferreux) et du pouvoir oxydant (excès de chlorate de sodium) dans les liqueurs de lixiviation de l'uranium - Méthodes de contrôle rapides dans l'usine de traitement

METHODE Fe-2

PORTEE

Les présentes méthodes s'appliquent au dosage rapide (par le personnel des opérations) du fer total et à la détermination de la présence ou de l'absence d'un excès approprié d'agent oxydant (chlorate de sodium) dans les liqueurs de lixiviation par l'acide sulfurique, aux fins de contrôle du traitement. Ces méthodes sont de réalisation assez simple et ne nécessitent pas un matériel compliqué. Elles ne sont toutefois pas précises puisqu'elles sont sujettes à d'importantes interférences comme indiqué dans la partie "Principe".

Comme elles constituent principalement des méthodes de contrôle destinées à l'usine de traitement, le laboratoire d'analyse ne les utilise pas habituellement. Pour s'assurer d'employer la bonne méthode, la demande d'analyse et la transcription des résultats doivent mentionner les distinctions suivantes:

Si l'étiquette et la carte indiquent qu'il faut effectuer une détermination du pouvoir oxydant, du pouvoir réducteur ou de la teneur en fer ferreux, employer un titrage par le bichromate et exprimer le résultat en quantité de NaClO_3 ou en Fe^{++} , selon le cas.

Si d'après l'étiquette et la carte, il faut déterminer le fer total et/ou le fer ferrique, le dosage sera effectué par colorimétrie (méthode Fe-1) ou par volumétrie ordinaire (méthode de précision) (méthode Fe-3) et le résultat sera exprimé en Fe ou en Fe^{+++} .

DOMAINE D'APPLICATION

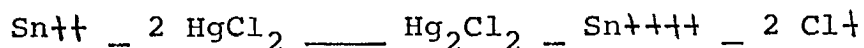
Ces méthodes s'appliquent au dosage du fer dans une gamme de concentrations supérieures ou égales à 0.1 g/l et d'un excès de chlorate de sodium d'au moins 0.1 g/l.

PRINCIPE

A. *Fer total*

Le dosage du fer total est une méthode conventionnelle qui comprend la réduction du fer ferrique en fer ferreux à l'aide du chlorure stanneux dans une solution fortement acide suivie de l'oxydation de l'excès d'étain stanneux en étain stannique par le chlorure mercurique. Le fer qui se trouve uniquement sous forme de fer ferreux est alors titré par une solution étalon de bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de sodium comme indicateur interne. Aucune séparation préalable n'est nécessaire.

Les réactions qui se produisent sont les suivantes:



Avant le titrage, on ajoute de l'acide phosphorique pour abaisser le potentiel d'oxydo-réduction du système fer ferreux-fer ferrique, ce qui permet d'utiliser le diphénylaminesulfonate de sodium comme indicateur. Cette addition d'acide phosphorique atténue également la couleur du fer ferrique et facilite quelque peu le titrage.

Bien que certains auteurs affirment le contraire (1), l'uranium crée des interférences au cours de ce dosage. Les essais réalisés par notre laboratoire (2) (3) montrent que près de 80 % de l'uranium présent sont titrés dans cette technique si le milieu renferme en réalité un peu plus que des traces de fer. La présence de phosphate rend le titrage de l'uranium pratiquement complet. Il est possible de diminuer considérablement l'importance des interférences dues à l'uranium en conduisant la réduction à une température inférieure à 35 °C et en gardant soigneusement l'acidité à environ 2 N (2). On croit toutefois qu'il s'agit de conditions difficiles à maintenir dans une usine de traitement.

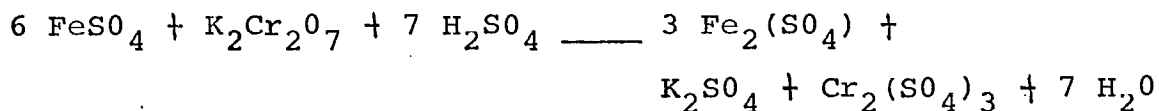
En réalité, l'importance de l'uranium est si grande comparée à celle du fer que dans les solutions rencontrées habituellement l'erreur due à l'uranium sera tout au plus de 0.8 g de Fe/l (pour 2 g de U_3O_8 /l) (1 ml de $K_2Cr_2O_7$ N/10 = 5.5 mg de Fe, 14.0 mg de U_3O_8).

Il ne s'agit habituellement pas de pourcentages élevés puisque la teneur en fer de ces solutions est généralement supérieure à 5 g/l.

Le cuivre, l'or, le molybdène, l'arsenic, l'antimoine et le tungstène créent, croit-on, des interférences également. Ils ne se retrouvent toutefois pas dans la plupart des liqueurs de lixiviation de l'uranium. Le vanadate est réduit en vanadyle par le chlorure stanneux, mais il n'est pas titré par le bichromate de potassium si on utilise le diphénylaminesulfonate comme indicateur, puisque le vanadate formé colore également l'indicateur (4).

B. *Pouvoir réducteur*

L'expression "pouvoir réducteur" est utilisée ici principalement pour désigner la teneur en fer ferreux de liqueurs de lixiviation et s'exprime en quantité de fer ferreux. La méthode utilisée est exactement la même que pour le fer total exception faite de l'étape de réduction initiale (y compris l'élimination de l'excès de chlorure stanneux) qui est omise.



Comme on peut s'y attendre, l'uranium tétravalent et le vanadium trivalent présents réagissent également. D'autres éléments assez répandus qui créent des interférences dans la méthode au permanganate (le manganèse par exemple) en présence de beaucoup de fluorure, peuvent être inclus dans le titrage par le bichromate bien que cette dernière réaction ne semble pas avoir été étudiée. Le milieu renferme peut-être de l'uranium tétravalent (ou du vanadium trivalent bien que sa présence dans les minerais canadiens soit moins probable si la valeur du pouvoir réducteur (exprimée en quantité de fer ferreux) s'approche de la teneur en fer total trouvée par volumétrie. Dans ce cas, le pouvoir réducteur dépasse la quantité réelle de fer total déterminée par colorimétrie.

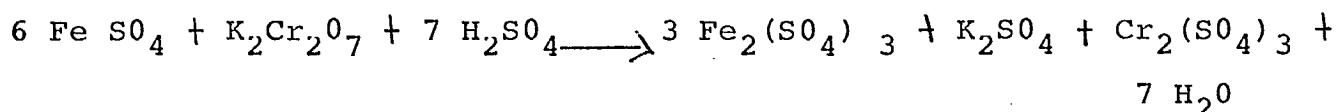
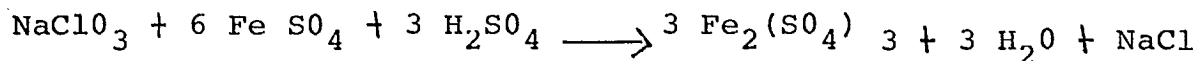
Les remarques précédentes tentent d'expliquer le manque de concordance entre les résultats de la détermination de la teneur en fer total, du pouvoir réducteur et de la quantité de fer ferrique ou de fer ferreux par volumétrie et colorimétrie. Le principal but de la détermination du pouvoir réducteur est de trouver la quantité de chlorate de sodium à ajouter pour obtenir un certain rapport fer ferreux-fer ferrique; par conséquent, il faut tenir compte de tous les réducteurs titrés au cours de cette analyse.

C. *Pouvoir oxydant*

On recherche le pouvoir oxydant (NaClO_3) si la détermination du pouvoir réducteur révèle l'absence de toute substance pouvant réduire le bichromate. Ceci indique habituellement la présence d'un excès d'ions chlorate.

Le fait de connaître cette quantité permet au personnel de l'usine de traitement de réduire en conséquence la masse de chlorate à ajouter pour atteindre la valeur désirée.

La méthode consiste à introduire une quantité connue de sulfate ferreux suffisante pour avoir un excès plus élevé que pour la réduction du chlorate, puis à titrer cet excès en retour avec une solution étalon de bichromate.



Le vanadate et le chromate présents créent des interférences. Le chrome se retrouve rarement dans les liqueurs de lixiviation acide de minerais canadiens, sauf sous forme de traces provenant habituellement de l'attaque du matériel en acier inoxydable. Les minerais de la région de Beaverlodge renferment de petites quantités de vanadium qui se dissolvent au cours de la lixiviation acide. D'après une expérience américaine, lorsque la f.e.m. d'une solution est inférieure à -0.70 volts (électrode de platine et électrode de calomel saturé), l'ion vanadate (V^5) est présent (5). Tout comme avec les ions qui créent des interférences au cours de la détermination du pouvoir réducteur cependant, l'interférence n'a en réalité aucune importance. Les résultats obtenus sont interprétés à partir de la lixiviation et de l'échange d'ions et les corrections quantitatives effectuées à partir des résultats des titrages.

APPAREILLAGE

Béchers, Griffin,

Pyrex: 250 ml.

Pipettes: 5, 10, 25 ml.

Burette: 25 ml.

Flacons compte-gouttes: 60 ou 120 ml, pour verser le chlorure stanneux, le chlorure mercurique et le diphénylamine sulfonate.

Cylindres gradués: 10 ml, 30 ml.

Petit bain de vapeur:

Plaque chauffante:

/

REACTIFS

Acide chlorhydrique
concentré, chimiquement pur:

Acide sulfurique concentré,
chimiquement pur:

Acide sulfurique 1:1:

Porter des lunettes de protection:
Avec précaution, tout en agitant, verser 500 ml d'acide sulfurique concentré dans 500 ml d'eau dans un bécher de 2000 ml en laissant refroidir la solution après chaque addition. Une fois l'acide versé complètement amener le volume à 1 litre.

Acide phosphorique à 85 %, chimiquement pur:

Solution étalon de bichromate de potassium, N/10:

Peser 4.904 grammes de $K_2Cr_2O_7$, dissoudre dans de l'eau et diluer à 1 litre dans une fiole jaugée.
1 ml = 0.0056 g de Fe: 0.014 g de U_3O_2 : 0.0018 g de $NaClO_3$

Solution de chlorure stanneux à 5 %:

Dissoudre 50 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dans 100 ml d'acide chlorhydrique concentré et diluer à 1 litre. Ajouter quelques fragments d'étain métallique et conserver dans une bouteille foncée.

Solution saturée de chlorure mercurique:

Environ 70 de $HgCl_2$ dans 1 litre d'eau. Conserver dans une bouteille foncée.

Indicateur diphénylamine: Dissoudre 1.6 g de diphénylamine sulfonate de baryum dans 500 ml d'eau renfermant 5 ml d'acide sulfurique concentré. Laisser le sulfate de baryum formé se déposer et décanté ou filtrer le liquide surnageant.

Sulfate ferreux 0.2N: Dissoudre 55.6 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans 500 ml d'eau, ajouter 50 ml d'acide sulfurique concentré et refroidir. Filtrer sur un papier-filtre (filtration rapide) ou de la laine de verre en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée, diluer au trait de jauge et conserver dans un flacon foncé. Etalonner en utilisant la solution étalon de bichromate de potassium et exprimer les résultats en volume de solution étalon utilisée c'est-à-dire 1 ml de solution de sulfate ferreux = X ml de solution de bichromate de potassium 0.1N. Le facteur "X" est utilisé pour calculer "l'équivalent en bichromate" du sulfate ferreux ajouté durant la "détermination du pouvoir oxydant".

MODE OPERATOIRE

A. *Fer total*

Pipetter une partie aliquote de solution (voir Tableau 1) dans un bécher de 250 ml. Diluer à 50 ml. Verser quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et chauffer presque à l'ébullition. Eloigner de la plaque chauffante. Ajouter goutte à goutte du chlorure stanneux jusqu'à ce que la solution se décolore puis ajouter une ou deux gouttes en excès. Eviter d'ajouter plus de 2 gouttes en excès par rapport à la quantité nécessaire à la décoloration du fer. Refroidir la solution (dans un bain d'eau), diluer à 75 ml avec de l'eau puis tout en agitant verser 10 ml d'une solution saturée de chlorure mercurique dans le bécher.

Ajouter 10 ml d'acide sulfurique 1:1, 5 ml d'acide phosphorique concentré et deux gouttes d'indicateur diphénylamine.

Titrer en utilisant la solution étalon de bichromate de potassium jusqu'au point de virage pourpre et enregistrer le volume de titrant en ml.

- 1) Tableau 1
- 2) Partie aliquote de solution échantillon proposée
- 3) Teneur approximative en Fe (g/l)
- 4) Partie aliquote (ml)

Transformer le volume de titrant en quantité de Fe et enregistrer le résultat en grammes de fer total par litre (titrage par le bichromate). (Voir "calculs" - fer total).

B. *Pouvoir réducteur*

Remarque: Les déterminations du pouvoir réducteur doivent être effectuées le plus tôt possible après avoir reçu l'échantillon puisque le fer ferreux peut s'oxyder rapidement à l'air particulièrement en présence d'ion fluorure ou phosphate.

Pipetter une partie aliquote (voir Tableau 1) dans un bécher de 250 ml. Verser 10 ml d'acide sulfurique 1:1 et diluer la solution à 100 ml avec de l'eau. Ajouter 5 ml d'acide phosphorique et deux gouttes d'indicateur au diphénylamine sulfonate.

Titrer en utilisant une solution étalon de bichromate de potassium N/10 jusqu'au point de virage pourpre. Si la teneur en fer ferreux est maintenue à moins de 1 gramme par litre, on peut utiliser du bichromate de potassium N/20. Effectuer un essai à blanc avec 100 ml d'eau auxquels tous les réactifs ont été ajoutés.

Fe-2

4

Diphenylamine
indicator:

Dissolve 1.6 gm of barium diphenylamine sulphonate in 500 ml of water containing 5 ml of concentrated sulphuric acid. Let the barium sulphate formed settle out and decant or filter off the supernatant liquid.

Ferrous sulphate, 0.2N:

Dissolve 55.6 grams $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 500 ml of water, add 50 ml of concentrated sulphuric acid, and cool. Filter through a rapid filter paper or glass wool, into a 1 litre volumetric flask, dilute to the mark and store in a dark bottle. Standardize against the standard potassium dichromate solution and express in terms of this solution i.e. 1 ml of ferrous sulphate solution = X ml of 0.1N potassium dichromate solution. The factor, "X" is used in calculating the "Dichromate Equivalent" of the ferrous sulphate added in the "Oxidizing Power Determination".

PROCEDURE

A. Total Iron

Pipette an aliquot portion of the solution (see Table 1) into a 250-ml beaker. Dilute to 50 ml. Add a few drops of concentrated hydrochloric acid and heat nearly to boiling. Remove from the hot plate. Add stannous chloride dropwise until the solution is just colourless, then add one or two drops in excess. Be careful not to add more than two drops excess over the amount required to decolourize the iron. Cool the solution (in a water bath), dilute to 75 ml with water, and then, while stirring, pour 10 ml of saturated mercuric chloride solution into the beaker.

Add 10 ml of 1:1 sulphuric acid, 5 ml of concentrated phosphoric acid and 2 drops of diphenylamine indicator.

Titrate with standard potassium dichromate to the purple end-point and record the titration in ml.

① Table 1

② Suggested Aliquots of Sample Solution

③ Estimated Fe content gm/l	Aliquot ml ④
1-5	25
5-10	10
10-15	5

Calculate the titration in terms of Fe and report the result as total iron (dichromate titration) Fe, gm/l. (See "Calculations"—Total Iron.)

B. Reducing Power

Note: Reducing power determinations should be carried out as soon as possible after the sample is received, since air oxidation of ferrous iron can be rapid, particularly if fluoride or phosphate ion is present.

Pipette an aliquot portion (see Table 1) into a 250-ml beaker. Add 10 ml of 1:1 sulphuric acid and dilute the solution to 100 ml with water. Add 5 ml of phosphoric acid and 2 drops of diphenylamine sulphonate indicator.

Titrate with standard N/10 potassium dichromate solution to a purple end-point. If the ferrous iron content is being maintained at less than 1 gram per litre, N/20 potassium dichromate may be used. Carry out a blank

Déduire le résultat du titrage du blanc de celui du titrage de l'échantillon et calculer le pouvoir réducteur en l'exprimant en Fe. Enregistrer les résultats exprimés en pouvoir réducteur (g de Fe⁺/l).

C. *Pouvoir oxydant*

Pipetter une partie aliquote dans un bécher de 250 ml. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique 1:1 et diluer à 50 ml. Ajouter une goutte d'indicateur au diphénylamine sulfonate. Si la solution vire au pourpre, il est possible qu'elle renferme du chlorate. Dans le cas contraire, elle exempte de chlorate.

Si la solution devient pourpre, ajouter une quantité connue de solution étalon de sulfate ferreux N/10 à l'aide d'une burette pour réduire tous les chlorates présents et un excès de 2-3 ml (une quantité totale de 10-15 ml est habituellement suffisante si on prélève une partie aliquote appropriée à la gamme de concentrations de chlorate de la solution).

Porter la solution presque à sa température d'ébullition pendant 15 minutes. Refroidir, ajouter 5 ml d'acide phosphorique et deux gouttes de diphénylamine sulfonate. Titrer avec une solution étalon de bichromate de potassium N/10 jusqu'au point de virage pourpre.

S'il faut effectuer uniquement des dosages occasionnels, l'équivalent en bichromate de la solution étalon de sulfate ferreux peut être déterminé simultanément au cours du titrage de l'échantillon. Dans un deuxième bécher de 250 ml, placer un volume de sulfate ferreux équivalent au même volume utilisé pour l'échantillon.

Ce volume de titrant représente "l'équivalent en bichromate" du sulfate ferreux et est utilisé dans le calcul du pouvoir oxydant comme indiqué au paragraphe "calculs". Il est aussi possible de calculer l'équivalent en bichromate de la solution étalon de sulfate ferreux en utilisant le facteur déterminé avec la méthode décrite au paragraphe "Réactifs": $V \times X$, où V est le volume de solution de sulfate ferreux additionné à l'échantillon.

- 1) Tableau 2
- 2) Détermination du pouvoir oxydant - parties aliquotes de solution d'échantillon suggérées
- 3) Teneur approximative en chlorate de sodium (g de NaClO_3 /l)
- 4) Parties aliquote d'échantillon (ml)

CALCULS

A. Fer total

$$\text{g de Fe/l} = \frac{V_1 \times 0.0056 \times 1000}{\text{partie aliquote d'échantillon prélevée (ml)}}$$

B. Pouvoir réducteur

$$\text{g de Fe } ++/\text{l} = \frac{(V_1 - \text{volume de titrant utilisé pour le blanc}) \times 0.00056 \times 1000}{\text{partie aliquote prélevée (ml)}}$$

determination using 100 ml of water and adding all the reagents. Deduct this blank titration from the sample titration, and calculate the reducing power as Fe. Report the result as reducing power (Fe⁺⁺, gm/l).

C. Oxidizing Power

Pipette an aliquot portion into a 250-ml beaker. Add 10 ml of 1:1 sulphuric acid, and dilute to 50 ml. Add a drop of diphenylamine sulphonate indicator. If the solution turns purple, chlorate may be present. If the solution does not turn purple, chlorates are absent.

If the solution turns purple, add a measured amount of standard N/10 ferrous sulphate solution from a burette to reduce all the chlorates present, plus a 2-3 ml excess (10-15 ml total is usually sufficient if the proper aliquot is taken for the chlorate concentration range of the solution).

Heat the solution just below boiling for 15 minutes. Cool, add 5 ml of phosphoric acid and 2 drops of diphenylamine sulphonate indicator. Titrate with standard N/10 potassium dichromate solution to the purple end-point.

If only an occasional determination is required, the dichromate equivalent of the standard ferrous sulphate solution may be determined simultaneously with the sample titration. Transfer the same volume of the ferrous sulphate solution used for the sample, to a second 250-ml beaker. Dilute and continue the procedure in the same manner as with the sample. This titration is the "dichromate equivalent" of the ferrous sulphate, and is used in calculating the oxidizing power, as given under "Calculations". The dichromate equivalent of the standard ferrous sulphate solution may also be calculated using the factor determined by the procedure given under "Reagents", as $V \times X$ where V is the volume of the ferrous sulphate solution added to the sample.

① Table 2

② Suggested Aliquots of Sample Solution, Oxidizing Power Determination

③ Estimated Sodium Chlorate Content gm/l NaClO ₃	④ Sample Solution Aliquot, ml
0.1-2	10
2-5	5

CALCULATIONS

A. Total Iron

$$\rightarrow \text{gm/l Fe} = \frac{T_1 \times 0.0056 \times 1000}{\text{sample aliquot taken, ml}}$$

B. Reducing Power

$$\text{gm/l Fe}^{++} = \frac{(T_1 - \text{blank}) \times 0.0056 \times 1000}{\text{sample aliquot taken, ml}}$$

C. *Pouvoir oxydant*

$$\text{g de NaClO}_3/1 = \frac{(V_2 - V_1 \times 0.0018 \times 1000)}{\text{partie aliquote prélevée (ml)}}$$

ou V_1 = volume de titrant, ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ N/10

V_2 = équivalent en bichromate du FeSO_4
ajouté

Références

1. Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F.m Bright, J. L.:
"Applied Inorganic Analysis", 2nd ed., New York,
John Wiley and Sons, 1953.
2. Main, A. R.: *Radioactivity div., Mines Br., Ottawa,*
unpublished work, dec. 1953.
3. Main, A. R.: *Anal. Chem.* 26, 1507, 1954.
4. Furman, N. H.: *Ind. Eng. Chem.* 17, 314, 1925.
5. Toohey, J. G., and Kaufman, D.: ACCO 60; USAEC
Raw Materials Development Laboratory, Winchester, Mass.

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU FER DANS LES MINÉRAIS
ET LES PRODUITS DU TRAITEMENT DES MINÉRAIS

MÉTHODE Fe-3

PORTÉE

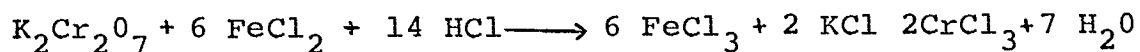
La méthode s'applique à tous les minerais, solutions et précipités.

DOMAINE D'APPLICATION

Il est possible de doser de 5 à 150 mg de fer avec une précision d'environ ± 0.2 %.

PRINCIPE

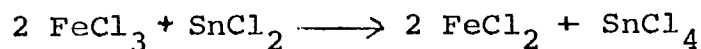
Le fer peut être dosé par volumétrie en traitant une solution où il a été réduit en fer ferreux par une solution de bichromate de potassium.



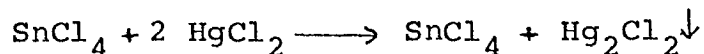
Pour déceler le point d'équivalence, on utilise comme indicateur interne le diphénylamine sulfonate de sodium; par addition d'acide phosphorique, on abaisse le potentiel d'oxydo-réduction du système fer ferreux - fer ferrique à une valeur comprise dans la gamme des potentiels correspondant à cet indicateur. L'acide phosphorique affaiblit également la couleur du fer rendant ainsi le point d'équivalence plus facilement décelable.

Il faut également que le milieu renferme des traces de fer ferrique pour catalyser l'oxydation de l'indicateur. Ceci se produit bien entendu au cours du titrage, mais si les quantités de fer à titrer sont faibles, il est recommandé d'ajouter au début une petite quantité de chlorure ferrique pour éviter de dépasser le point d'équivalence à cause de la lenteur du changement de couleur de l'indicateur.

On effectue la réduction à l'aide d'un excès de solution de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique.



L'excès de chlorure stanneux est alors oxydé par le chlorure mercurique.



L'ion mercurieux formé n'est pas titré par le bichromate (1, 2, 3, 4, 5).

Il est également possible d'utiliser le réducteur de Jones pour réduire le fer (2), mais cette dernière technique ne fait pas partie de la présente méthode.

Les autres éléments qui peuvent être réduits par le chlorure stanneux et titrés par le bichromate de potassium créent des interférences. Ce sont entre autres l'uranium, le cuivre, l'arsenic, l'antimoine, le molybdène, le tungstène et l'or. Parmi eux, il faut mentionner particulièrement l'uranium, car certains auteurs (2) affirment qu'il ne crée pas d'interférence durant le dosage. Les essais réalisés ici ont révélé qu'en pratique il est titré complètement, en particulier en présence de phosphate (6,7). La vanadium ne crée pas d'interférence; il est réduit en vanadyle par le chlorure stanneux et n'est pas titré par le bichromate en raison du potentiel d'oxydo-réduction élevé du système vanadate-vanadyle (8).

Parmi les ions interférents, le tungstène (en même temps que le vanadium, le chrome et le phosphate) et la majeure partie de l'arsenic, de l'antimoine et de l'uranium sont éliminés par une séparation par l'hydroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène ou par le carbonate de sodium et le peroxyde d'hydrogène. Le cuivre, le plomb, le platine, le bismuth et le reste de l'arsenic, de l'antimoine et du chrome sont éliminés par une séparation par l'hydrogène sulfuré. Toute trace de manganèse est d'abord réduite par du sulfite de sodium pour éviter qu'il n'oxyde l'hydrogène sulfuré et ne libère du soufre. Il réduit également l'arsenic et l'antimoine qui, bien que ce ne soit pas essentiel, accélère la précipitation. On peut chasser l'excès d'anhydride sulfureux par ébullition pour éviter qu'il ne produise une interaction avec l'hydrogène sulfuré et de nouveau la formation de soufre.

On extrait le zirconium, l'hafnium et le titane et une partie du manganèse et du nickel par une séparation par le sulfure d'ammonium et le tartrate d'ammonium. Cette séparation permet d'éliminer également l'uranium restant. La quantité restante de manganèse, de nickel et de cobalt est extraite par une séparation par l'hydroxyde d'ammonium. Le fluor présent sera éliminé par évaporation en présence d'acide sulfurique. Cette séparation est effectuée tout juste avant le début de l'analyse pour éviter une coprécipitation des éléments interférents sous forme de fluorures. On effectue des séparations en double avec les grandes quantités

d'éléments interférents ou pour les travaux très précis.

De nombreux minéraux ferrifères peuvent être mis en solution par attaque acide. L'acide chlorhydrique décompose presque complètement la magnétite et l'hématite argileuse, même si le résidu blanc formé n'est peut être pas absolument exempt de fer. Avec les sulfures et les arséniures et certains minerais complexes, il peut être préférable d'utiliser la fusion alcaline, puisque durant le traitement du produit fondu avec de l'eau renfermant du peroxyde d'hydrogène, le fer est en même temps séparé du soufre, de l'arsenic, du phosphore, du vanadium, du molybdène et d'une certaine quantité d'uranium, de chrome, de titane et d'acide terreux.

En général, il est toutefois préférable d'utiliser si possible une attaque initiale par un acide suivie d'une fusion du résidu pour réduire ainsi la corrosion du creuset en platine.

Les modes opératoires décrits plus loin peuvent aussi être employés pour purifier le fer employé dans des méthodes de dosage autres que la volumétrie. Ainsi, on peut doser par colorimétrie de petites quantités de fer dans la solution du précipité d'hydroxyde d'ammonium, en utilisant de la o-phénanthroline après réduction par l'hydroxylamine ou du "Ferron" après oxydation par le peroxyde d'hydrogène (Méthode Fe-2). On peut également compléter le dosage par gravimétrie en brûlant le précipité d'hydroxyde d'ammonium avec de grandes quantités de fer, ce qui nécessite toutefois des précipitations en double de même qu'une double séparation par l'hydroxyde d'ammonium.

APPAREILLAGE

Béchers, Griffin	
forme basse:	250 ml, 400 ml
Pipettes:	5, 10, 25 et 50 ml.
Fioles jaugées:	250 ml, 500 ml, 1000 ml
Creusets en platine:	25 ou 30 ml
Pincés à creuset:	
Pincés à bécber:	Fisher n° 2-620
Ampoules à décanter:	Tige longue, 65 et 75 mm de diamètre

Burettes:	50 ml
Flacons à réactifs:	
Flacons compte-goutte:	25-30 ml
Support pour burettes:	Fisher n° 14-688
Brûleur Méker (pour le genre de gaz utilisé):	
Trépied en fer:	Fisher n° 15-300
Triangles:	Fisher n° 15-265 ou 15-280
Papier-filtre:	Whatman nos 41H, 30 et 42; dimensions 11 et 12.5 cm

RÉACTIFS

Acide chlorhydrique

concentré:

Acide chlorhydrique

dilué:

1:1, v/v

Acide nitrique

concentré:

Acide sulfurique

concentré:

Acide sulfurique

dilué:

1:1, v/v

Acide perchlorique:

Acide bromhydrique:

Acide phosphorique:

Sulfate de sodium:

Acide fluorhydrique:

Pastilles d'hydroxyde
de sodium:

Carbonate de sodium:

Pyrosulfate de potassium:

Brome:

Eau de brome:

Solution saturée de brome dans de l'eau distillée

Peroxyde d'hydrogène

30 %:

Chlorure stanneux:

Solution de chlorure stanneux:

Dissoudre 50 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans 100 ml de HCl chaud, diluer à un litre avec de l'eau distillée. Ajouter quelques fragments d'étain et conserver dans un flacon foncé.

Solution de chlorure mercurique:

Solution saturée de HgCl_2 dans de l'eau distillée. Conserver dans un flacon foncé.

Solution de lavage (sel d'ammonium):

Ajouter 5 ml de NH_4OH et 5 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à 500 ml d'eau. Y faire barbotter du H_2S pendant 5 minutes. Ajouter quelques gouttes de NH_4OH et mélanger.

Hydrogène sulfuré:

Thioacétamide:

Sulfate d'ammonium:

Acide tartrique:

Hydroxyde d'ammonium:

Bichromate de potassium:

Étalon primaire

Solution de bichromate de potassium N/10:

Dissoudre 4.9035 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans de l'eau distillée et diluer à 1 litre dans une fiole jaugée. Avec du $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ pur, pesé avec précision et dilué, il n'est pas nécessaire d'étalonner.

Si on le désire, il est possible d'étalonner la solution par rapport à du fil de fer pur ou par rapport à un minerai de fer du Bureau of Standards. Le $K_2Cr_2O_7$ devrait être séché à $105^\circ C$ pendant 1 heure avant d'être pesé. 1 ml de bichromate de potassium N/10 = 0.005584 g de fer.

Solution de bichromate de potassium N/20:

Dissoudre 2.4519 g de bichromate de potassium pur et sec dans de l'eau distillée et diluer à 1 litre. Etalonner s'il le faut, par rapport à du fil de fer pur ou par rapport à un minerai de fer du Bureau of Standards. 1 ml = 0.002792 g de fer.

Indicateur

(Diphénylamine):

Dissoudre 1.6 g de diphénylamine sulfonate de baryum dans 500 ml d'eau distillée et ajouter 5 ml d'acide sulfurique. Laisser le sulfate de baryum se déposer et décanté sur un papier-filtre Whatman n^o 42. Conserver dans un flacon à réactif foncé.

Solution de chlorure ferrique (catalyseur):

5 g de $FeCl_3$ et 6 ml d'acide sulfurique concentré dilué à 100 ml avec de l'eau.

MODE OPERATOIRE

A. Décomposition et traitement préalable.

I. *Échantillons solides*

(a) *Minerais, résidus, précipités et alliages* - Peser entre 0.5 et 2.0 g d'échantillon (renfermant 40 à 150 mg de Fe) et placer dans un bécher de 250 ml. Ajouter 15 à 20 ml d'eau, 15-20 ml d'acide chlorhydrique et 5-10 ml d'acide bromhydrique. Porter à l'ébullition et faire bouillir pendant 15-20 minutes. Refroidir, ajouter avec soin 10 ml d'acide sulfurique 1:1 et évaporer aux fumées épaisses d'anhydride sulfurique. Refroidir et rincer les

parois du bécher. Si l'échantillon renferme des quantités appréciables de magnétite ou d'arsenic, reprendre le traitement dans les acides chlorhydrique et bromhydrique et évaporer de nouveau aux fumées épaisses d'anhydride sulfurique. Refroidir, rincer les parois du bécher, ajouter 5-10 ml d'acide nitrique et évaporer pour chasser la majeure partie de l'acide libre. Refroidir, reincer les parois du bécher et évaporer tout juste à siccité. Ne pas calciner. Refroidir, ajouter 30 ml d'eau distillée, 5 ml d'acide chlorhydrique 1:1 et 2-3 ml de peroxyde d'hydrogène à 3 %. Laisser macérer jusqu'à dissolution complète des sels solubles et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30. Rincer le résidu soigneusement avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 1 % et avec de l'eau chaude. Conserver le filtrat. Transvaser le résidu et le papier dans un creuset en platine. Sécher, carboniser et calciner le papier et le résidu. Dans le creuset en platine, imprégner le résidu de quelques gouttes d'acide sulfurique 1:1, ajouter 4-5 ml d'acide fluorhydrique et évaporer à siccité pour volatiliser la silice. Répéter le traitement si les quantités de silice sont élevées. Faire fondre le résidu dans le creuset avec une petite quantité de carbonate de sodium ou de bisulfate de potassium. Placer le creuset et le produit fondu dans le bécher initial et laisser macérer le produit fondu dans une solution faible d'acide chlorhydrique. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat initial. Jeter le résidu. Amener le filtrat près du point de neutralisation avec une solution d'hydroxyde de sodium à 5 % et diluer à 50-75 ml.

(b) *Minerais, résidus et précipités, faible teneur en magnétite-* Placer entre 0.5 et 2.0 g d'échantillon (renfermant 40 à 150 mg de Fe) dans un creuset en platine. Ajouter une quantité environ cinq fois plus grande de carbonate de sodium et mélanger soigneusement. Couvrir de carbonate de sodium et d'environ un demi-gramme de nitrate de potassium. Faire fondre au-dessus du brûleur jusqu'à décomposition de l'échantillon. Refroidir, transvaser le creuset et son contenu dans un bécher de 250 ml et laisser macérer le produit fondu dans de l'eau renfermant 1-2 ml de peroxyde d'hydrogène pour le dissoudre complètement. Filtrer sur un papier-filtre n° 41 H et laver avec une solution chaude de carbonate de sodium à 1 %. Jeter le filtrat et les eaux de lavage. Tout en lavant, entraîner de nouveau la majeure partie du précipité dans le bécher initial et dissoudre le précipité par de l'acide chlorhydrique. Diluer à 50-60 ml et amener la solution près du point de neutralisation avec une solution d'hydroxyde de sodium à 5 %.

2. Solutions échantillon

Pipetter une partie aliquote renfermant entre 40 et 150 mg de fer dans un bécher de 250 ml. Ajouter 5-10 ml d'acide nitrique et 5 ml d'acide sulfurique 1:1. Evaporer aux fumées épaisses pour détruire toute matière organique.

Refroidir, diluer entre 50 et 75 ml et laisser macérer pour dissoudre de nouveau la substance. Amener la solution presque au point de neutralisation avec une solution d'hydroxyde de sodium à 5 %.

B. Séparations

Verser lentement la solution dans un bécher de 400 ml renfermant 50-60 ml d'eau chaude, 5 g d'hydroxyde de sodium, 5 g de carbonate de sodium et 2-3 ml de peroxyde d'hydrogène. Laisser macérer sur la plaque chauffante pendant 15-20 minutes et filtrer sur un papier-filtre Whatman n^o 41 H. Laver le précipité avec une solution de lavage constituée d'hydroxyde de sodium à 1 % et de sulfate de sodium à 1 %. Jeter le filtrat et les eaux de lavage. Par lavage, entraîner la majeure partie du précipité dans le bécher. Dissoudre le précipité avec de l'acide chlorhydrique, précipiter de nouveau et rincer comme indiqué précédemment. Jeter le filtrat et les eaux de lavage. Dissoudre le précipité dans 100 ml d'acide chlorhydrique à 10 % et neutraliser la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium jusqu'à ce que le précipité formé se dissolve difficilement. Faire disparaître toute turbidité avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Ajouter 1 g de sulfate de sodium et porter à l'ébullition

pour chasser complètement l'excès d'anhydride sulfuré. Diluer à 150 ml, ajouter 5-7 ml d'acide chlorhydrique et 5-6 g d'acide tartrique. Chauffer tout juste au point d'ébullition et faire barboter du H_2S dans la solution pour précipiter les métaux du groupe du cuivre. Diluer à environ 200 ml et maintenir l'arrivée de gaz dans la solution pendant 10-15 minutes. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42 en recueillant le filtrat dans un bécher de 400 ml. Rincer le précipité avec une solution (de lavage) légèrement acidulée renfermant de l'hydrogène sulfuré (solution d'acide chlorhydrique à 1 % saturée d'hydrogène sulfuré). Conserver le filtrat et les eaux de lavage. Si la masse de précipité sulfuré est élevée, la dissoudre en versant sur le papier une solution d'acide nitrique à 10 % renfermant environ 5 ml d'eau de brome. Rincer le papier avec de l'eau chaude. Recueillir le filtrat et les eaux de lavage dans le bécher initial, ajouter 10 ml d'acide sulfurique 1:1 et évaporer tout juste à siccité. Dissoudre le résidu avec 100 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 5 % et précipiter de nouveau les sulfures comme précédemment dans le bécher renfermant le filtrat initial. Jeter le précipité. Neutraliser le filtrat initial avec de l'hydroxyde d'ammonium et ajouter 2-3 ml en excès. Faire barboter de l'hydrogène sulfuré pendant quelques minutes et faire tiédir

pour coaguler le précipité. Refroidir, filtrer à travers un papier-filtre Whatman n^o 30 et rincer le précipité avec une solution de lavage au sel d'ammonium. Jeter le filtrat et les eaux de lavage. Si la masse de précipité est élevée ou s'il renferme des grandes quantités de manganèse, d'uranium ou de titane, il est recommandé de répéter la séparation par le tartrate et le sulfure d'ammonium. Dans ce cas, dissoudre le précipité dans 100 ml d'acide chlorhydrique à 5 % et laver le papier avec de l'eau distillée. Recueillir le filtrat et les eaux de lavage dans le bécher initial, ajouter 2 g d'acide tartrique et faire barboter de l'hydrogène sulfuré dans la solution pendant 10-15 minutes. Neutraliser la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium, ajouter 2-3 ml en excès et maintenir l'arrivée d'hydrogène sulfuré dans la solution pendant 3-4 minutes. Tiédir pour coaguler le précipité. Refroidir, filtrer et laver le précipité soigneusement avec une solution de sel d'ammonium. Jeter le filtrat et les eaux de lavage. Dissoudre le précipité dans 10-15 ml d'acide sulfurique 1:1 et 1-2 ml d'acide nitrique. Rincer le papier avec un peu d'eau. Recueillir le filtrat et les eaux de lavage dans le bécher initial, ajouter 5 ml d'acide nitrique et évaporer aux fumées épaisses pour détruire l'acide tartrique restant. Refroidir, diluer avec 100-150 ml d'eau distillée et chauffer

pour dissoudre les sels solubles. Ajouter 5-6 g de chlorure d'ammonium et neutraliser avec de l'hydroxyde d'ammonium. Ajouter un léger excès. Chauffer pour coaguler le précipité et filtrer sur un papier-filtre n° 41 H. Rincer le précipité avec de l'eau chaude. Jeter le filtrat et les eaux de lavage. Dissoudre le précipité dans 20-30 ml d'acide chlorhydrique à 5 %.

- 6 -

C. Réduction et titrage

Chauffer la solution échantillon et ajouter goutte à goutte une solution de chlorure stanneux tout en agitant pour faire disparaître la couleur jaune verdâtre. Ajouter 1 ou 2 gouttes en excès, refroidir et verser rapidement 20 ml de chlorure mercurique. Diluer à 100-125 ml avec de l'eau distillée, verser 10 ml d'acide sulfurique 1:1 et 5 ml d'acide phosphorique. Ajouter 3 ou 4 gouttes de diphénylamine (en présence de petites quantités de fer, 1 ml de la solution catalytique au chlorure ferrique) et titrer avec une solution étalon de bichromate de potassium jusqu'au point de virage bleu-violet. Près du point de virage, la solution devient verte puis bleu-vert ou, en présence de grandes quantités de fer, bleu grisâtre. À ce moment, ajouter goutte à goutte

du bichromate jusqu'au point d'équivalence. Pour éviter de dépasser le point d'équivalence, titrer d'abord la solution, sans acide phosphorique jusqu'à l'apparition de la couleur vert foncé (1.5 % avant le point de virage) puis ajouter de l'acide phosphorique en titrer jusqu'au point de virage. Enregistrer le volume de titrant en ml, noter la normalité de la solution de bichromate utilisée et calculer la teneur en Fe.

CALCULS

$$\% \text{ de Fe} = \frac{V \times N \times 55.84 \times 100}{1000 \times \text{masse d'échantillon}}$$

$$\text{g de Fe/l} = \frac{V \times N \times 55.84 \times 1000}{1000 \times \text{partie aliquote utilisée}}$$

V = volume de titrant (ml)

N = normalité du bichromate de potassium

Si aucun volume de titrant n'a été obtenu, considérer le résultat comme "inférieur" au minimum décelable plutôt que d'utiliser l'expression "non décelable". Avec du bichromate de potassium N/20, prendre 0.00028 g comme

minimum décelable et les valeurs enregistrées devraient être:

% de Fe = inférieur à $\frac{0.00028 \times 100}{\text{masse d'échantillon}}$

g de Fe/l = inférieur à $\frac{0.00028 \times 1000}{\text{partie aliquote utilisée}}$

Références

1. Kolthoff, I.M., and Furman, N.H.: "Volumetric Analysis, Vol. II, Practical Methods" page 485-487, New York, John Wiley and Sons Inc., 1929
2. Hillebrand, W.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A., and Hoffman, J.I.: "Applied Inorganic Analysis", 2nd ed., pages 387-388, New York, John Wiley and Sons Inc., 1953.
3. Furman, N.H., Ed.: "Scott's Standard Methods of Chemical Analysis", 5th ed., Vol. I pages 470-471, New York, D. Van Nostrand Co., Inc., 1939.

4. A.S.T.M. Methods of Chemical Analysis of Metals,
Philadelphia, The American Society for Testing
Materials, 1950.
5. Kelley, G.L., Spencer, M.G., Illingworth, C.B., and
Gray, T.J.: Ind. Eng. Chem. 10, 19, 1918.
6. Main, A.R.: Mines Br., Ottawa, unpublished work, 1953.
7. Main, A.R.: Anal. Chem. 26, 1507, 1954.
8. Furman, N.H.: Ind. Eng. Chem., 17, 314, 1925.

DOSAGE DU FER DANS LES MATÉRIAUX
URANIFÈRES :
EXTRACTION PAR L'ACÉTATE D'ÉTHYLE
ET DOSAGE FINAL PAR
COLORIMÉTRIE À LA BATHOPHÉNANTHROLINE
Méthode Fe-4

PORTEE

La présente méthode s'applique principalement aux matériaux uranifères à très faible teneur en fer. Les échantillons renfermant de plus grandes quantités de fer doivent être analysés par colorimétrie au Ferron (1,2) ou par titrage par le bichromate (3), bien que l'extraction par l'acétate d'éthyle décrite ici puisse être employée comme étape préliminaire avant d'utiliser ces techniques.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de déterminer des concentrations de fer comprises entre 0.001 % et 0.1 % dans les échantillons solides et 0.001 g/l et 0.1 g/l pour les échantillons de solution.

PRINCIPE

Le réactif 4,7-diphényl-1,10-phénanthroline (bathophénanthroline) forme avec le fer ferreux un complexe coloré sur lequel repose la méthode colorimétrique (4). Il s'agit d'un nouveau réactif, la 1,10-phénanthroline substituée très sensible au fer. Le coefficient d'extinction molaire de l'ion bathophénanthroline ferreux a été évalué à 22 400, valeur bien plus supérieure au 11 100 de l'ion 1,10-phénanthroline ferreux (4). Ce nouveau réactif présente aussi l'avantage de former un complexe qui peut être extrait des solutions aqueuses par certains solvants non miscibles comme l'alcool isoamylique. Le pH de formation optimale du complexe se situe dans une gamme assez étendue et varie entre 2 et 7 approximativement.

Bien que la bathophénanthroline soit presque spécifique au fer, on a également noté certaines interférences dues au cuivre. Nous décrivons ici une méthode générale de séparation du fer de la plupart des contaminants grâce à une extraction par l'acétate d'éthyle à partir de solutions concentrées d'acide chlorhydrique 6.5N (5). Ce mode opératoire représente une variante de la méthode d'extraction habituelle du fer par l'éther diéthylique à partir d'une solution d'acide chlorhydrique (6). On note que le coefficient de partage réel varie de 10 à

>100 selon la concentration du fer, et atteint un maximum dans l'acide chlorhydrique 6.5N avec environ 10 g/l de fer total dans la solution aqueuse employée pour l'extraction. En guise d'exemple, on a noté qu'il était possible d'extraire à environ 99 %, 20 g de fer d'une solution d'acide chlorhydrique 6.5N par une seule extraction par 35 ml d'acétate d'éthyle. On a également observé qu'il était possible de séparer efficacement le fer de la couche organique par de l'eau. Ces eaux de dépouillage peuvent servir directement par la suite au dosage du fer par colorimétrie au Ferron ou par titrage par le bichromate. Cette extraction permettra de séparer le fer du cuivre et aussi d'un grand nombre d'autres contaminants qui pourraient créer des interférences dans un dosage final différent de la colorimétrie à la bathophénanthroline (2,3). L'arsenic et le molybdène sont extraits par l'acétate d'éthyle dans les conditions décrites dans ce mode opératoire, mais aucun de ces contaminants ne créent, croit-on, d'interférences soit dans la méthode à la bathophénanthroline (4,5) ou au Ferron (2).

- 2 -

Le paragraphe "Principe" de la méthode U-4 de ce manuel présente une discussion sur la théorie de l'extraction par solvant.

APPAREILLAGE

Spectrophotomètre

Beckman, modèle B: avec cuves semblables de
1 cm.

Ampoules à décanter,

Squibb, forme poire: 60, 125 et 250 ml

Bouchons en caoutchouc n° 0

et n° 1:

(pour ampoules à
décanter) faire
bouillir deux fois
dans l'acétate
d'éthyle, 10 minutes
chaque fois.

ou

Bouchons en polyéthylène:

Fioles jaugées: 25 à 1000 ml

Pipettes: 1 à 25 ml

Centrifuge: (et tubes à centri-
fuge appropriés).

pHmètre, Beckman

RÉACTIFS

Solution de

bathophénanthroline 0.001M: Dissoudre 0.0835 g de bathophénanthroline dans 125 ml d'alcool éthylique à 95 % et diluer dans 250 ml avec de l'eau distillée.

Solution de chlorhydrate

d'hydroxylamine (exempt de fer)

à 10 %.: :

Dissoudre 25 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dans de l'eau distillée et transvaser dans une ampoule à décanter de 125 ou 250 ml munie d'un bouchon en verre. Amener le pH entre 3,5-4.0 avec une solution d'hydroxyde de sodium 1N, ajouter 5 ml de solution de bathophénanthroline et mélanger avec soin

Verser 10 ml d'alcool isoamylique et agiter le mélange pendant 30 secondes environ. Faire couler la couche aqueuse dans une deuxième ampoule à décanter et reprendre l'extraction jusqu'à ce que la couche organique devienne incolore. Effectuer un rinçage additionnel de la couche aqueuse exempte de fer avec de l'alcool isoamylique pour éliminer toute trace de bathophénanthroline et diluer la couche aqueuse à 250 ml avec de l'eau distillée. Préparer une nouvelle solution toutes les semaines et conserver dans un contenant fermé.

Solution d'hydroxyde de

sodium 1M:

Dissoudre 40 g d'hydroxyde de sodium, qualité réactif, dans de l'eau distillée et diluer à 1000 ml.

Solution d'acétate de

sodium (exempte de fer)

à 10 %:

Dissoudre 10 g d'acétate de sodium, qualité réactif, dans de l'eau distillée et transvaser la solution dans une ampoule à décanter de 125 ou 250 ml. Amener le pH entre 3.5 et 4.0, ajouter 5 ml de bathophénanthroline et agiter soigneusement. Verser 10 ml d'alcool isoamylique et agiter le mélange pendant 30 secondes environ. Faire couler la couche aqueuse dans une deuxième ampoule à décanter et répéter l'extraction jusqu'à ce que la couche organique devienne incolore. Effectuer un lavage additionnel de la couche aqueuse exempte de fer par l'alcool isoamylique pour éliminer toute trace de

bathophénanthroline et diluer la
fraction aqueuse à 250 ml avec de
l'eau distillée.

Alcool isoamylique

(Mallinckrodt, qualité
réactif):

Acétate d'éthyle

(Merck, qualité réactif):

Eau de brome:

Solution saturée de brome dans de l'eau distillée.

Acide chlorhydrique
(qualité réactif,
exempt de fer)
concentré:

Faire passer l'acide chlorhydrique concentré dans une colonne en verre renfermant une résine échangeuse d'ions IRA-400 (Rohm and Haas). Jeter le volume équivalent aux trois premiers volumes de lit.

Acide chlorhydrique
(exempt de fer)
6.5N:

Diluer 560 ml d'acide chlorhydrique concentré exempt de fer à 1000 ml avec de l'eau distillée.

Solution étalon de fer:

Dissoudre une quantité appropriée de fil de fer (99 % de pureté) dans de l'acide chlorhydrique et diluer au volume voulu avec de l'eau distillée. Le titre approximatif de cette solution est: 1 ml de solution ; environ 2.0 microgrammes de fer.

MODE OPÉRATOIRE

A. Traitement initial

1. *Echantillons solides*

Peser une portion appropriée (Tableau 1) d'échantillon sur une balance à plateau et transvaser dans un bécher de 250 ml. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré et 20 ml d'eau

distillée. Couvrir et porter à l'ébullition pendant 20 minutes. Refroidir, enlever le verre de montre et rincer les parois du bécher. Ajouter 5 ml d'acide nitrique concentré et 10 ml d'acide sulfurique 1:1. Evaporer l'échantillon à siccité sur la plaque chauffante. Si l'échantillon se dissout difficilement, verser quelques gouttes d'acide fluorhydrique à 40 % en même temps que les acides nitrique et sulfurique. Dans ce cas, faire chauffer deux fois l'échantillon aux fumées d'acide sulfurique et finalement à siccité en présence d'acide sulfurique.

Laisser macérer le résidu dans environ 5 ml d'acide chlorhydrique concentré, diluer à 100 ml avec de l'eau distillée et porter à une température légèrement inférieure au point d'ébullition pendant 10 minutes ou jusqu'à la dissolution des sels solubles. Diluer la solution au volume approprié en utilisant une fiole jaugée (Tableau 1). Si après ce traitement l'échantillon ne semble pas dissous complètement, effectuer une fusion au peroxyde de sodium dans une bombe (7), et neutraliser le produit fondu lixivié avec de l'acide chlorhydrique uniquement au lieu de l'acide nitrique.

2. *Echantillons de solution*

Pipetter une partie aliquote d'échantillon dans un erlenmeyer de 125 ml et diluer à 25 ml environ. Ajouter 2-3 ml d'eau de brome et faire bouillir pour chasser l'excès de brome. S'il se forme un précipité, ajouter quelques gouttes d'acide chlorhydrique. Refroidir. Filtrer si nécessaire en recueillant le filtrat dans un bécher si aucune autre dilution n'est requise. En présence d'une forte concentration de fer, filtrer dans une fiole jaugée de dimension convenable (Tableau 2) et prélever une partie aliquote pour l'extraction par l'acétate d'éthyle.

S'il faut effectuer une extraction préalable des contaminants, transvaser une partie aliquote appropriée (Tableau 1 et 2) d'échantillon dans une ampoule à décanter de 125 ou de 250 ml et ajouter de l'acide chlorhydrique concentré pour que l'acidité de la solution atteigne environ 6.5 N. A ce moment, le volume de la solution échantillon devrait être d'environ 50 ml. Refroidir et ajouter 35-40 ml d'acétate d'éthyle. Placer un bouchon en polyéthylène dans le col de l'ampoule à décanter et agiter le mélange pendant 60 secondes environ. Laisser les couches se séparer (il peut se produire une certaine hydrolyse de l'acétate d'éthyle) et faire couler puis jeter la couche aqueuse. Rincer la tige de l'ampoule avec de l'eau. Laver la phase organique avec 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique 6.5 N en agitant le mélange pendant 30 secondes environ puis en jetant la couche aqueuse.

- 4 -

Extraire le fer de la couche aqueuse en ajoutant environ 15 ml d'eau distillée puis en agitant le mélange pendant 20-30 secondes. Faire couler la couche aqueuse dans une fiole jaugée appropriée (Tableaux 1 et 2) et laver la couche organique deux fois de plus avec des portions de 5 à 10 ml d'eau contenue dans un flacon laveur. Combiner les eaux de lavage, amener le pH dans la gamme voulue avant de diluer au trait de jauge puis diluer la solution au volume désiré avec de l'eau distillée. Prélever une partie aliquote de la solution en fonction du mode opératoire à utiliser pour le dosage final du fer (Tableaux 1 et 2).

B. Dosage colorimétrique complémentaire à la bathophénanthroline

1. *Application sans séparation préalable des contaminants*

Placer une partie aliquote appropriée dans un bécher de 50 ml, ajouter 5 ml de solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 % et 5 ml d'une solution d'acétate de sodium à 10 %. Sur

une plaque chauffante, amener la solution à l'ébullition pendant 1-2 minutes. Refroidir et amener le pH entre 3.5 et 4.0 à l'aide d'un pHmètre. Verser la solution échantillon dans une ampoule à décanter de 60 ml, en mesurant le volume de liquide présent. (Il faut que le volume total soit soigneusement contrôlé parce que l'alcool isoamylique et l'eau sont miscibles dans une certaine mesure). Amener les volumes de solution aqueuse au même niveau pour les échantillons et les étalons analysés comme les échantillons. A l'aide d'une pipette, ajouter 5 ml de bathophénanthroline 0.001 M et agiter. Puis ajouter à l'aide d'une pipette 10 ml d'alcool isoamylique et boucher l'ampoule en utilisant un bouchon en verre. Agiter le mélange pendant 60 secondes environ et laisser les couches se séparer. Faire couler et jeter la couche aqueuse puis transvaser la couche organique dans un tube à centrifuge. Après avoir centrifugé l'échantillon pendant 30 secondes environ, lire l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman "B", en utilisant une cuve de 1 cm et une longueur d'onde de 535 m μ .

Corriger la lecture de l'absorbance ainsi obtenue en soustrayant l'absorbance donnée par l'essai à blanc. Déterminer la quantité de fer correspondant à l'absorbance corrigée à l'aide d'une courbe d'étalonnage préalablement tracée et donnant le nombre de μ g de Fe par 10 ml d'alcool isoamylique en ordonnées et l'absorbance en abscisses. Vérifier le degré d'extraction en analysant des étalons parallèlement aux échantillons. Enregistrer la valeur corrigée de la teneur en fer de l'extrait.

2. *Application après extraction par l'acétate d'éthyle*

Placer une partie aliquote appropriée dans un bécher de 50 ml, ajouter du chlorhydrate d'hydroxylamine et de l'acétate de sodium et suivre le mode opératoire de la section A "traitement final" en omettant le réglage du pH s'il a déjà été effectué après l'extraction par l'acétate d'éthyle.

Strip the iron from the organic layer by adding about 15 ml of distilled water and shaking the mixture for 20-30 seconds. Drain off the aqueous layer into an appropriate volumetric flask (Tables 1 and 2) and wash the organic layer twice more with 5- to 10-ml portions of water from a wash bottle. Combine the washings, adjust the pH to the required range before diluting to volume and make up the solution to volume with distilled water. Aliquot the solution according to the procedure to be used for final iron determination (Tables 1 and 2).

→ B. Bathophenanthroline Colorimetric Finish

1. Application Without Preliminary Separation of Contaminants

Place an appropriate aliquot in a 50-ml beaker, add 5 ml of 10% hydroxylamine hydrochloride solution and 5 ml of 10% sodium acetate solution. Bring the solution to a boil for 1-2 minutes on a hot plate. Cool and adjust the pH to 3.5 to 4.0 by means of a pH meter. Place the sample solution in a 60-ml separatory funnel, measuring the volume of liquid present. (Because isoamyl alcohol and water are soluble in each other to some degree, the total volume should be carefully controlled.) Adjust the aqueous volume to the same level for samples and standards, which are carried along at the same time as the samples. Add by pipette 5 ml of 0.001 M bathophenanthroline reagent and mix. Then add by pipette 10 ml of isoamyl alcohol and stopper the funnel, using a glass stopper. Shake the mixture for about 60 seconds and allow the layers to settle. Drain off and discard the aqueous layer and transfer the organic layer to a centrifuge tube. After centrifuging the sample for about 30 seconds, read the absorbance on a Beckman "B" spectrophotometer using a 1-cm cell and a wave length of 535 m μ .

Correct the absorbance reading so obtained by subtracting the absorbance of a blank determination carried through the procedure. Determine the amount of iron corresponding to the corrected absorbance reading by means of a previously prepared calibration graph in which μ gm Fe per 10 ml of isoamyl alcohol has been plotted as ordinate against absorbance as abscissa. Verify recovery by carrying standards through the determination with the samples. Record the corrected value for the iron content of the extract.

2. Application Following Ethyl Acetate Extraction

Place an appropriate aliquot in a 50-ml beaker, add hydroxylamine hydrochloride and sodium acetate, and follow the procedure as in Section A, "Initial Treatment" omitting the pH adjustment step if the pH of the solution has been adjusted following the ethyl acetate extraction.

① Table 1

② Suggested Dilutions for Solids

⑥ Range %	⑦ Take gm	③ For extraction		④ Bathophenanthroline finish		⑤ Iron present in final aliq. μ grams Fe
		⑧ Dil. to ml	Take aliq. ml ⑨	Dil. to ml ⑩	Take aliq. ml ⑪	
<0.001	5	-	-	100	20	<10
<0.001	5	100	50	50	20	<10
0.001 - 0.005	2	-	-	100	20	4 - 20
0.001 - 0.005	2	100	50	50	20	4 - 20
0.005 - 0.020	2	-	-	100	5	5 - 20
0.005 - 0.020	2	100	25	100	20	5 - 20
0.020 - 0.10	1	-	-	100	2	4 - 20
0.020 - 0.10	1	100	20	100	10	4 - 20

205

- 1 Tableau 1
- 2 Dilutions proposées pour les solides
- 3 Pour l'extraction
- 4 Dosage final par la bathophénanthroline
- 5 Quantité de fer présent dans la partie aliquote finale
(μg de Fe)
- 6 Gamme (%)
- 7 Nombre de grammes prélevés
- 8 Diluer à (millilitre)
- 9 Partie aliquote prélevée (millilitre)
- 10 Diluer à (millilitre)
- 11 Partie aliquote prélevée (millilitre)

5 -

- 1 Tableau 2
- 2 Dilution suggérée pour les solutions
- 3 Gamme (g/l)
- 4 Nombre de millilitres prélevés
- 5 Extraction par l'acétate d'éthyle
- 6 Diluer à (millilitre)
- 7 Partie aliquote prélevée (millilitre)
- 8 Fer présent dans la partie aliquote finale (μg de Fe)

CALCULS

$$\% \text{ de fer} = \frac{\mu\text{g de Fe extrait du graphique (corrigé)} \times 1^{\text{er}} \text{ dilution}}{10^6} \times \frac{\text{partie aliquote prélevée}}{\text{partie aliquote prélevée}}$$

$$\times \frac{2^{\text{e}} \text{ dilution}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échantillon (g)}}$$

Si la lecture de l'absorbance est très faible, considérer la teneur en fer comme "inférieure" à la limite inférieure de

détection. Prendre comme limite de détection 0.5 μ g de Fe dans l'extrait final de 10 ml d'alcool isoamylique et la valeur à enregistrer peut être calculée en conséquence.

Références

1. METHOD Fe-1
2. Swank, H. W. and Mellon, M. G.: Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 9, 406-9, 1937.
3. METHOD Fe-3
4. Smith, G. Frederick, McCurty, W.H., Jr., and Diehl, Harvey: Analyst, 77, 418-22, 1952.
5. Guest, R.J., and Roloson, F.P.: Radioactivity Division, Mines Br., Ottawa. Topical Report No. TR-137/57, Dec. 10, 1956.
6. Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F., Bright, H. A. and Hoffman, J. I.: Applied Inorganic Analysis, pp. 134-7, New York, John Wiley and sons, 1953.
7. Ingles, J.C.: Radioactivity Division, Mines Br., Ottawa, Topical Report No. TR-131/55, Aug.22, 1955. (see METHOD U-1)

① Table 2
② Suggested Dilution for Solutions

③ Range gm/l	④ Take ml	⑤ Ethyl acetate extraction	⑥ Dil. to ml	⑦ Take aliq. ml	⑧ Iron present in final aliquot μ grams Fe
<0.001	20	—	—	—	<20
<0.001	50	✓	50	20	<20
0.001-0.005	4	—	—	—	5-20
0.001-0.005	20	✓	100	20	4-20
0.005-0.020	10	—	100	10	5-20
0.005-0.020	25	✓	250	10	5-20
0.020-0.10	2	—	100	10	4-20
0.020-0.10	2	✓	100	10	4-20

CALCULATIONS

$$\% \text{ Fe} = \frac{\mu \text{ gm Fe, from graph (corr.)}}{10^6} \times \frac{\text{1st dilution}}{\text{aliquot taken}} \times \frac{\text{2nd dilution}}{\text{aliquot taken}} \times \frac{100}{\text{sample wt., gm}}$$

If the absorbance reading is very low, report the iron content as "less than" the lower limit of detection. The limit of detection may be taken as 0.5 μ gm Fe in the final 10-ml isoamyl alcohol extract and the value to report may be calculated on this basis.

References

1. METHOD Fe-1.
2. Swank, H. W. and Mellon, M. G.: *Ind. Eng. Chem., Anal. ed.*, 9, 406-9, 1937.
3. METHOD Fe-3.
4. Smith, G. Frederick, McCarty, W. H., Jr., and Diehl, Harvey: *Analyst*, 77, 418-22, 1952.
5. Guest, R. J., and Roloson, F. P.: Radioactivity Division, *Mines Br., Ottawa*. Topical Report No. TR-137/57, Dec. 10, 1956.
6. Hillebrand, W. F., Lundell, G. E. F., Bright, H. A., and Hoffman, J. I.: *Applied Inorganic Analysis*, pp. 134-7, New York, John Wiley and Sons, 1953.
7. Ingles, J. C.: Radioactivity Division, *Mines Br., Ottawa*, Topical Report No. TR-131/55, Aug. 22, 1955. (see METHOD U-1)

DOSAGE VOLUMÉTRIQUE DU FLUORURE DANS LES MINÉRAIS
APRÈS DISTILLATION SOUS FORME D'ACIDE FLUOSILICIQUE

Méthode F-1

PORTEÉE

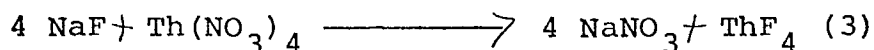
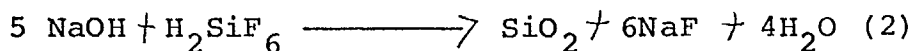
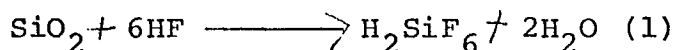
La présente méthode s'applique au dosage du fluorure dans les liqueurs de lixiviation, les concentrés et les minerais uranifères.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet de doser des échantillons renfermant plus de 0.001 % de F.

PRINCIPE

Lorsqu'un minerai renfermant du fluorure est traité par une solution aqueuse d'acide perchlorique ou sulfurique puis soumise à une distillation à la vapeur, le fluorure est libéré sous forme d'acide hydrofluosilicique (1). Cet acide est absorbé par une solution d'hydroxyde de sodium qui est titrée, en tout ou en partie, par une solution de nitrate de thorium jusqu'au point de virage du rouge d'alizarine S après la neutralisation de l'excès d'hydroxyde de sodium et l'addition d'une solution tampon de chloracétate pour amener le pH dans la gamme 2.9 - 3.2 (2).



Au point de virage, un pigment formé de thorium et de rouge d'alizarines sert d'indicateur. Tant que subsiste l'excès de fluorure, il se lie au thorium et la couleur du pigment n'apparaît pas. La couleur de la solution change graduellement passant du jaune au rose; toutefois le point de virage n'est pas net, mais il est possible d'avoir des résultats assez reproductibles en titrant toujours jusqu'à l'obtention d'une même coloration. On effectue un titrage à blanc qui permet d'apporter une correction.

Il est possible qu'il se produise des interférences dues aux substances qui peuvent former un composé légèrement soluble ou un complexe stable avec le fluorure ou le thorium. Ces substances comprennent entre autres le sulfate, l'arséniate, le phosphate, des quantités considérables d'autres composés, halogénés, des nitrates, l'uranium, l'aluminium, le bore, le silicium, le fer, le titane, le zirconium, les terres alcalines, le magnésium et les terres rares (3).

La présence de borates, d'acide borique ou de silice gélatineuse retarde la distillation; la récupération peut donc être incomplète. De plus, il peut se produire un dégagement de chlore dû à la décomposition de l'acide perchlorique, à de grandes quantités de chlorure ou plus particulièrement de chlorate. On peut éviter les interférences dues au chlorure en versant dans l'appareil de distillation un excès de perchlorate d'argent. L'effet du chlorate peut être en partie annihilé par l'addition d'un excès de sulfate ferreux avant le début de la distillation.

Il n'est pas, croit-on, possible d'effectuer la distillation du fluor à partir d'échantillons renfermant du silicate d'aluminium, mais les degrés d'extraction à partir de solutions qui contiennent l'ion aluminium sont normaux. Des rapports rédigés par McKenna (4, 5, 6) donnent énormément de détails supplémentaires sur cette méthode.

APPAREILLAGE

Appareillage de distillation du fluorure:	Ace Glass n ^o 3445
Fioles de distillation à la vapeur:	2 litres, à fond rond
Manchons chauffants Glas-Col:	250 et 2 000 ml
Autotransformateurs variables:	Autotransformateurs "Powerstat" modèle 116 Superior Electric Co., Bristol (Conn.,) E.-U.
Burette:	micro, 5 ml
Balance:	précision de ± 0.05 mg
Accessoires pour le montage de l'appareil de distillation:	Tiges, accessoires de fixation
Béchers:	
Pipettes:	
Fioles jaugées:	
Cylindres gradués:	

RÉACTIFS

Acide perchlorique:	70-72 %, qualité réactif
---------------------	--------------------------

Solution-étalon de fluorure:	2.210 g de fluorure de sodium par litre (1 ml = 1 mg de F).
Nitrate de thorium:	0.1N (13.8 g de nitrate de thorium tétrahydraté par litre) 1 ml = 1.09 mg de F. Etalonner à l'aide d'une solution étalon de fluorure en utilisant le même mode de titrage que pour les échantillons, mais en omettant l'étape de distillation. Distiller un étalon de temps à autre pour vérifier le degré d'extraction.
Solution tampon:	9.45 g d'acide monochloracétique et 2.00 g d'hydroxyde de sodium par 100 ml.
Indicateur:	0.05 g d'alizarinesulfonate de sodium (rouge d'alizarine S) dissous dans 100 ml d'eau.
Acide chlorhydrique:	12M, qualité réactif.
Acide chlorhydrique:	Diluer 1 ml d'acide chlorhydrique 12M à 100 ml avec de l'eau.
Hydroxyde de sodium 0.5M:	2 g dans 100 ml.
Chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %:	50 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ dans 500 ml.

MODE OPÉRATOIRE

Dans une fiole à distillation, placer un échantillon de 1 à 5 g pesé avec précision ou une partie aliquote de solution de 5 à 25 ml. Placer plusieurs perles de verre dans la fiole. Si le volume des échantillons liquides est inférieur à 25 ml, ajouter suffisamment d'eau pour que le volume atteigne environ 25 ml. Utiliser 25 ml d'eau à chacun des échantillons solides. Si l'échantillon renferme une grande quantité de chlorure, ajouter un excès de perchlorate d'argent. Si l'échantillon renferme du chlorate, ajouter un excès de sulfate ferreux. Dans le titrage final, il peut aussi être nécessaire d'ajouter une solution indicatrice après chaque addition de nitrate de thorium pour obtenir un point de virage visible, car la couleur de l'indicateur peut s'affaiblir.

Monter le dispositif de distillation et lubrifier les raccords en verre avec de l'acide perchlorique à 70 %. Placer un bécher de 600 ml renfermant de l'hydroxyde de sodium dilué sous le réfrigérant dont l'extrémité doit plonger dans la solution.

Verser 30 ml d'acide perchlorique à 70-72 % dans la fiole d'échantillon et chauffer jusqu'à 125 °C environ. Une fois cette température atteinte, faire passer la vapeur et régler les autotransformateurs variables pour que la température se maintienne par la suite à 135 °C ± 5 °C. Il ne faut pas que la température s'élève au-dessus de 140 °C, car l'acide perchlorique se décompose alors trop rapidement, et il se forme une trop grande quantité de chlore.

Poursuivre la distillation jusqu'à ce qu'environ 300-400 ml de distillat aient été recueillis. Garder la solution dans le contenant, la rendre basique en ajoutant de l'hydroxyde de sodium si nécessaire. Une fois la distillation terminée, détacher le générateur de vapeur et éteindre les manchons chauffants. Enlever les tubes de raccord, rincer le réfrigérant avec de l'eau en recueillant les eaux de rinçage dans le bécher de 600 ml.

Verser le distillat dans une fiole jaugée de 500 ml et diluer au trait de jauge avec de l'eau. Pipetter une partie aliquote de 100 ml dans un bécher de 250 ml (on peut utiliser une faible quantité et diluer à 100 ml) et ajouter 8 gouttes d'indicateur. En présence de chlore, ajouter 2 ml d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %. Neutraliser en ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué ou une solution d'hydroxyde de sodium (disparition de la couleur rose). Ajouter 1 ml de la solution tampon de chloracétate et titrer avec une solution de nitrate de thorium 0.1N jusqu'au point de virage rose. Effectuer un essai à blanc et apporter une correction qui en tient compte.

CALCULS

Échantillons solides:

$$\% \text{ de F} = \text{Volume de titrant} \times \text{équivalent} \times \frac{\text{volume final de distillat}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{100}{\text{masse d'échan.}}$$

Solutions:

$$\text{g de F/l} = \text{Volume de titrant} \times \text{équivalent} \times \frac{\text{volume final de dist.}}{\text{partie aliquote prélevée}} \times \frac{1000}{\text{vol. d'éch.}}$$

EXEMPLE A

1. Échantillon solide - masse 2.000 g
2. Le distillat est dilué à 500 ml et une partie aliquote de 100 ml prélevée pour analyse.
3. Volume de la solution de nitrate de thorium nécessaire au titrage = 0.67 ml
4. Volume de la solution de nitrate de thorium nécessaire au titrage du blanc = 0.02 ml
5. Volume net de nitrate de thorium = 0.65 ml
6. 1 ml de solution de nitrate de thorium = 1.09 mg de F.

Calculs:

$$\frac{0.65 \times 1.09 \times 500 \times 100}{2.000 \times 1\ 000 \times 100} = 0.177\% \text{ de F}$$

-4-

EXEMPLE B

1. Échantillon liquide - volume = 25.0 ml
2. Distillat dilué à 500 ml et 100 ml prélevés pour analyse.
3. Volume de la solution de nitrate de thorium nécessaire au titrage = 1.30 ml
4. Volume de la solution de nitrate de thorium nécessaire au titrage du blanc = 0.02 ml.
5. Volume net de nitrate de thorium = 1.28 ml.
6. 1 ml de nitrate de thorium = 1.09 mg de F.

Calculs:

$$\frac{1.28 \times 1.09 \times 500 \times 1\ 000}{25 \times 1\ 000 \times 100} = 0.279 \text{ g de F/l.}$$

Si aucun volume de titrant n'a été obtenu, considérer la quantité de fluorure comme "inférieure" à la limite de détection (valeur calculée d'après la masse d'échantillon et les volumes employés) plutôt que d'utiliser l'expression "non décelé". On peut considérer 0.2 ml de titrant comme limite de détection, c'est-à-dire 0.2 mg de F dans le cas du nitrate de thorium 0.1N. Le résultat enregistré dans ce cas sera par exemple de:

$$\% \text{ de F} = \frac{\text{inférieur à } 0.2}{1\ 000} \times 1.09 \times \frac{\text{vol. de sol. finale}}{\text{partie aliquote}} \times \frac{100}{\text{masse d'éch. prélevée}}$$

Références

1. Willard, H.H., and Winter, O.B.: Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 5, 7, 1933.
2. Rowley, R.J., and Churchill, H.V.: Ind. Eng. Chem., Anal. ed., 9, 551, 1937.
3. Kolthoff, I.M., and Stenger, V.A.: "Volumetric Analysis" Volume II, p. 321-322, New York, John Wiley and Sons, 1947.
4. McKenna, F.E.: Nucleonics, 8. No. 6, 24-33, 1951.
5. McKenna, F.E.: ibid, 9, No. 1, 40-48, 1951.
6. McKenna, F.E.: ibid, 9. No. 2, 51-58, 1951.

Dosage de l'humidité dans les produits et les pulpes de
minerais à l'aide d'un four et d'un humidimètre,

Perte de poids (%) durant la
détermination du poids :

Méthode M-1

POREE

La présente méthode s'applique à la détermination de l'humidité dans les minerais et les produits qui ne se décomposent ou ne s'oxydent pas à 105⁰ C. Puisqu'il existe parfois une certaine incertitude, les résultats doivent être exprimés de préférence en "% de perte de poids".

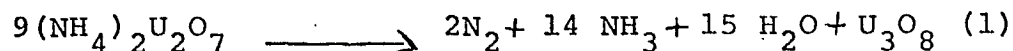
DOMAINE D'APPLICATION

La limite inférieure de perte de poids est de 0.05 % dans le cas de la méthode utilisant le four et de 0.2 % avec l'humidimètre. Ces quantités indiquent également de façon approximative la précision éventuelle de la détermination de la perte de poids.

PRINCIPE

Avec le four, il est possible de doser tous les constituants d'un échantillon volatil à 105⁰ C. L'eau représente le principal constituant volatil à cette température. Dans certains matériaux, le diuranate d'ammonium par exemple,

d'autres constituants se volatilisent lentement à cette température et plus rapidement lorsqu'elle augmente.



Pour cela, il faut contrôler la température le plus soigneusement possible et vérifier la véritable température du plateau où sont placés les échantillons. A cette fin, il est pratique d'utiliser un thermomètre enregistreur portatif (par exemple le Tag Fahrenheit D 217399 80-220 °F-Weston Electric Instrument Corp., Newark 5, (N.J)).

Certaines substances comme le précipité de phosphate uraneux et les minerais de pyrites tendent à s'oxyder, leur masse augmente donc. Leur teneur en humidité doit être déterminée par pesées à intervalles répétés ou après un intervalle de temps fixe qui donne, d'après la pratique, des résultats reproductibles.

On note que les minerais perdent 90 % de leur humidité en 4 heures et 95 % en 24 heures, à 105 °C. Une période de séchage de 48 heures convient amplement.

Nous présentons également une autre méthode rapide qui met en oeuvre un appareil combinant une balance et un dispositif de chauffage à infrarouge appelé "Cenco Moisture Meter". Il existe d'autres dispositifs semblables qui peuvent être utilisés de la même façon. Ils permettent de chauffer l'échantillon très rapidement. La température augmente très vite à 100 °C et demeure stable durant la volatilisation de l'eau. Une fois l'eau éliminée, la température continue à

augmenter et peut atteindre 245°C en 15 minutes (avec une ampoule IR de 250 watts). A une température aussi élevée, les effets de la décomposition et de l'oxydation se manifestent plus rapidement, et l'humidité enregistrée peut être entachée d'un certain pourcentage d'erreur. Il est possible de contourner cette difficulté, croit-on, en notant l'humidité à intervalles réguliers, puis en enregistrant le résultat supérieur obtenu durant les premières minutes et en négligeant les variations lentes (positives ou négatives) qui surviennent par la suite. Les minerais à 10-15 % d'humidité atteignent ces valeurs en 2 minutes avec l'ampoule de 250 watts; on ne doit jamais dépasser une période de 10 minutes.

APPAREILLAGE

Four: Pouvant contenir 20 coupelles pour détermination d'humidité et dont les plateaux portant ces coupelles demeurent à une température de $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Il doit aussi être convenablement ventilé pour qu'un léger courant d'air circule au-dessus des échantillons.

Coupelles (pesée): Forme basse, avec bouchons en verre rodé.

Dessicateur:

Agent déshydratant

Balance: précision 1 mg

"Cenco Moisture Meter": de cat. no 26675, Central Scientific
Co., Chicago

Plateaux supplémentaires pour la balance précédente:

no de cat. 26678

Autotransformateur "Powerstat": n^o de cat. 80297a.

MODE OPERATOIRE

A. *Utilisation du four*

Placer sans leur couvercle deux pèse-substances (par échantillon) dans un four à 105 °C pendant 24 heures. Incliner les couvercles des coupelles pour ne pas les fermer et laisser pendant 30 minutes dans un dessiccateur renfermant un agent déshydratant frais. Couvrir les coupelles refroidies et peser. Enlever les couvercles, verser le plus rapidement possible environ 5 grammes d'échantillon dans chacune des coupelles, couvrir et peser de nouveau. (Remarque: ne pas laisser les pèse-substances sans couvercle plus longtemps qu'il ne le faut). La différence entre la masse de la coupelle avec l'échantillon et la masse de la coupelle vide représente "la masse initiale de l'échantillon". Enlever alors soigneusement les couvercles pour éviter toute perte d'échantillon et placer les coupelles et leur couvercle dans le four à 105 °C pendant 24 heures. (Vérifier la température à l'aide de thermomètres placés sur les

plateaux au-dessus et au-dessous de celui qui porte les coupelles). Placer la coupelle ouverte et son couvercle dans un dessiccateur (autrement après refroidissement le couvercle peut être difficile à enlever) puis couvrir et peser. Enlever le couvercle et placer la coupelle et son couvercle dans le four comme précédemment pendant 24 heures additionnelles. Poursuivre jusqu'à masse constante. En soustrayant la masse finale de la coupelle et de l'échantillon sec de la masse initiale de la coupelle et de l'échantillon reçu, on obtient "la perte de masse".

B. *Méthode utilisant la balance*

Voir les figures 1, 2, et 3 pour les parties désignées par les lettres. Mettre l'instrument en marche comme indiqué dans les instructions.

Pour utilisation, soulever le logement de la lampe (m) à l'aide de la poignée (n) située directement sous la fenêtre. Ceci permet d'atteindre le support des plateaux.

Placer un plateau vide sur le support (a), amener la graduation de l'échelle d'humidité (f) à 100 % du repère (g) en utilisant le bouton moleté (e) à droite de l'instrument. Serrer le bouton de réglage du zéro (k) (à gauche de l'instrument) en le tournant dans le sens des aiguilles d'une montre, le soulever ou l'abaisser pour amener l'index (h) en face du repère (g). Si on déplace le bouton de réglage

du zéro vers le bas jusqu'à sa position inférieure et si l'index demeure au-dessus de la ligne du repère, desserrer le bouton en faisant un tour dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Soulever le bouton le plus possible, serrer, puis l'abaisser pour amener l'index en face du repère. Répéter si nécessaire. De la même façon, si l'index demeure sous la ligne du repère lorsque le bouton se trouve en position supérieure, desserrer le bouton et déplacer le levier vers sa position la plus basse. Serrer puis soulever pour amener l'index en face du repère.

- 4 -

Pour terminer, desserrer le bouton et l'abaisser pour éviter de dérégler la balance. Lorsque l'index, le repère et l'échelle sont alignés comme l'indique la figure 3 (A), la balance est prête pour utilisation.

Maintenant tourner le bouton moleté (e) pour placer la graduation 0 % de l'échelle (f) face au repère (g). L'index se déplacera alors au-dessus du repère. Placer avec soin la substance sur le plateau, en en ajoutant tout juste suffisamment pour amener l'index en face du repère comme l'indique la figure 3 (B). Il faut environ 5 grammes d'échantillon; il est inutile de connaître la quantité exacte puisqu'on en a tenu compte dans la construction de l'échelle.

- 5 -

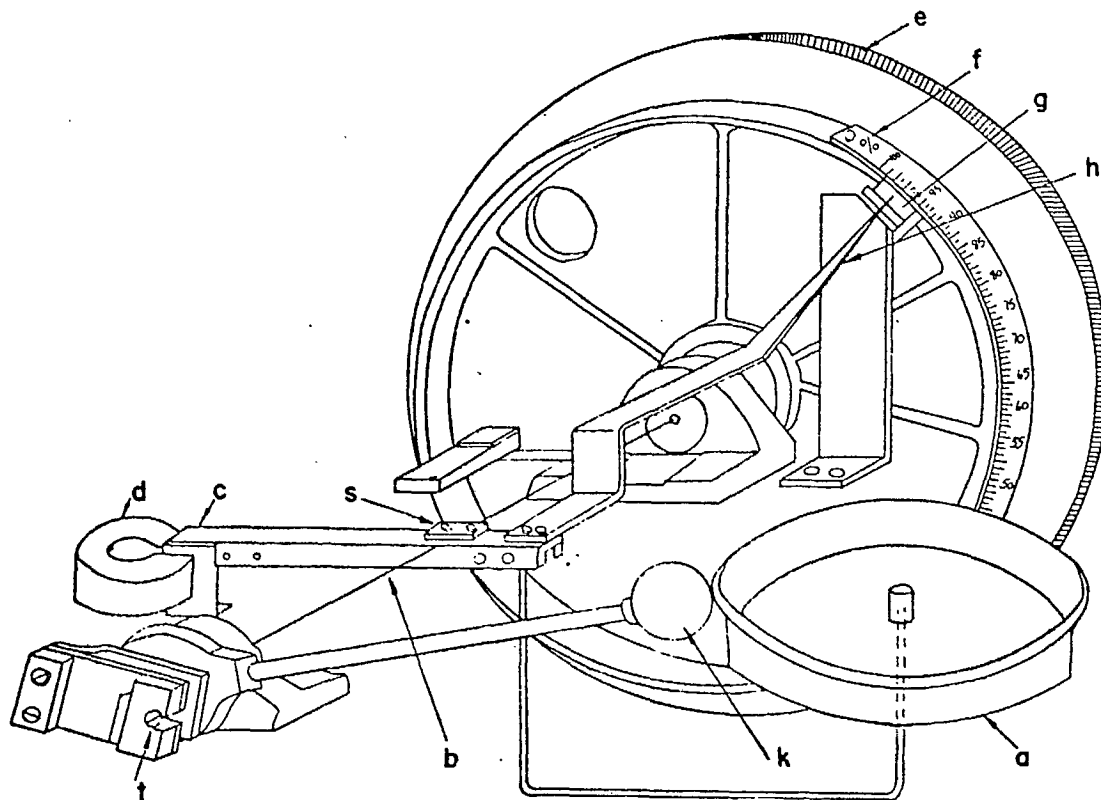
Figure 2

- | | |
|----------------------|---------------------------------------|
| 1) a plateau | 9) k bouton de réglage du zéro |
| 2) b fil de torsion | 10) s vis de serrage |
| 3) c contrepoids | 11) t vis de détente |
| 4) d aimant | 12) FIGURE 2 |
| 5) e bouton moleté | 13) MÉCANISME INTERNE DE |
| 6) f échelle graduée | LA BALANCE CENCO n ^o 26675 |
| 7) g repère | POUR DÉTERMINATION |
| 8) h index | D'HUMIDITÉ. |

knob in its uppermost position the pointer remains below the index line, loosen the knob and move the arm down to its lowest position. Then tighten and raise it to bring the pointer in line with the index.

Finally, loosen the knob and lower it to prevent the balance being put out of adjustment. When pointer, index and scale are lined up as in Figure 3 (A), the balance is ready to use.

Now rotate the knurled wheel (e) until the 0% line of scale (f) is aligned with the index (g). The pointer will move above the index. Carefully distribute the material on the pan, adding just sufficient material to bring the pointer in



- | | |
|---------------------|----------------------------|
| a Sample pan ① | g Index ⑦ |
| b Torsion wire ② | h Pointer ⑧ |
| c Counter weight ③ | k Zero Adjusting Knob ⑨ |
| d Magnet ④ | s Clamping screws ⑩ |
| e Knurled wheel ⑤ | t Tension Release Screws ⑪ |
| f Graduated Scale ⑥ | |

Figure 2 ⑫

NO. 26675 CENCO MOISTURE BALANCE ⑬
INTERNAL MECHANISM

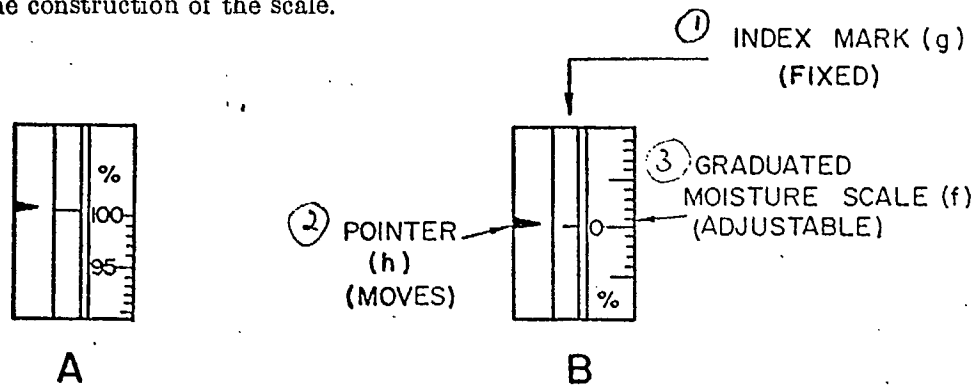
140

- 1) repère (g)
(fixe)
- 2) index (h) (mobile)
- 3) échelle graduée d'humidité (f) (réglable)
- 4) FIGURE 3 ÉCHELLE D'HUMIDITÉ, REPÈRE ET INDEX DU
DISPOSITIF DE DÉTERMINATION DE L'HUMIDITÉ

Après avoir placé la quantité voulue d'échantillon sur le plateau, abaisser le logement de la lampe et placer l'interrupteur (p) à "on". L'échantillon perdra une certaine quantité d'humidité et l'index se déplacera vers le haut. Amener l'index en face du repère en tournant le bouton moleté. Si l'index se trouve en face du repère, la lecture donnée par l'échelle représente la quantité d'humidité perdue jusqu'à ce moment. Poursuivre jusqu'à ce que l'index cesse de se déplacer et qu'il ne se produise aucun changement de position pendant plusieurs minutes. (De petites variations après un résultat constant révèlent une décomposition ou une oxydation). La valeur indiquée sur l'échelle face au repère représente le pourcentage d'humidité de l'échantillon, et aucun calcul n'est nécessaire.

Si l'échantillon est chauffé trop rapidement, relier la lampe à un autotransformateur "Powerstat" pour abaisser la tension ou encore, utiliser une ampoule moins puissante.

line with the index as in Figure 3 (B). About 5 grams of sample is required; but the exact amount need not be known since it has been taken into account in the construction of the scale.



④ Figure 3

MOISTURE SCALE, INDEX AND POINTER OF MOISTURE METER

With the correct amount of sample on the pan, lower the lamp housing and turn on the switch (p). The sample will begin losing moisture and the pointer will move upward. Bring the pointer back in line with the index by turning the knurled wheel. The reading on the scale opposite the index represents the moisture lost up to that moment, if the pointer is in line. Continue the procedure until the pointer stops moving and no further change in its position occurs for several minutes. (Further small changes after a steady result has been obtained indicate decomposition or oxidation.) The reading of the scale opposite the index line is the percentage moisture content of the sample and no calculation is needed.

If there is too rapid heating of the sample the lamp can be plugged into a Powerstat and the voltage reduced, or a less powerful bulb can be used.

CALCULATION

A. Oven Method

$$\% \text{ Loss in Weight (105}^\circ\text{C)} = \frac{\text{loss in weight}}{\text{original weight of sample}} \times 100$$

B. Moisture-Meter Method

$$\% \text{ Loss in Weight} = \text{as read from the dial (f) of the instrument.}$$

References

1. Mellor, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. XII pp. 65-9, London, Longmans Green and Co. Ltd., 1947.
2. Directions for Cat. No. 26675, Cenco Moisture Balance, Chicago, Central Scientific Co., undated.

CALCUL

A. *Méthode utilisant le four*

$$\% \text{ de perte de poids (105 } ^{\circ}\text{C)} = \frac{\text{perte de poids}}{\text{poids initial de l'échantillon}} \times 100$$

B. *Méthode employant l'humidimètre*

% de perte de poids = valeur lue sur l'échelle (f) de l'instrument.

Références

1. Mellor, J.W.: A comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. XII pp. 65-9, London, Longmans Green and Co. Ltd., 1947.
2. Directions for Cat. No. 26675, Cenco Moisture Balance, Chicago, Central Scientific Co., undated.

DOSAGE ABSORPTIOMETRIQUE INFRAROUGE DU KÉROSÈNE ET D'AUTRES

SOLVANTS ALIPHATIQUES DANS LES RAFFINATS

MÉTHODE Ke - 1

PORTEE

La présente méthode permet d'estimer rapidement et de façon reproductible les pertes en solvant dans les raffinats obtenus après l'extraction par solvant, avec des diluants aliphatiques comme le kérosène pour entraîner le solvant actif.

DOMAINE D'APPLICATION

Cette analyse finale par absorptiométrie infrarouge couvre la gamme de 0.0005 ml à 0.05 ml de kérosène dans 10 ml d'une solution de tétrachlorure de carbone. En supposant qu'on puisse extraire un échantillon de 500 ml de raffinat, cela correspond à une limite inférieure de 1 ppm de kérosène.

PRINCIPE

L'échantillon est recueilli directement du point de décharge de l'unité d'extraction par solvant dans le contenant utilisé pour l'extraction du kérosène pour qu'il ne se produise pas de séparation. Le kérosène est alors extrait par de petites portions de tétrachlorure de carbone et les diverses fractions successives de tétrachlorure (rendues anhydre pour éviter l'endommagement des ouvertures pour cuves en sel gemme du spectromètre infrarouge) sont combinées et diluées au trait de jauge. La solution de tétrachlorure de carbone renfermant tout le kérosène de l'échantillon est alors soumise au dosage infrarouge, basé sur les mesures des densités optiques de l'extrait aux fréquences d'étirement du CH_3 , du CH_2 , et du CH dans la région de 3.4 microns.

APPAREILLAGE

Flacons de réactifs, ouverture étroite avec bouchon T	1000 ml.
Pipette:	5 ml.
Cylindres gradués	5 et 500 ml.
Agitateur mécanique type alternatif:	Par exemple: N° 8915 du cat. A.H. Thomas
Béchers, Pyrex, Griffin:	10 ml.
Fioles jaugées:	10 ml.

REACTIFS

Tétrachlorure de carbone, chimiquement pur:

Sulfate cuivrique anhydre:

2 . MODE OPÉRATOIRE

Recueillir un échantillon de grosseur appropriée (100-600 ml) dans un flacon taré de 1 litre avec bouchon en verre T. Peser le flacon pour déterminer la masse de l'échantillon. Ajouter 3 ml de tétrachlorure de carbone et agiter vigoureusement pendant 15 minutes environ à l'aide d'un agitateur mécanique. Enlever, laisser déposer et extraire la couche de tétrachlorure de carbone le plus complètement possible avec une pipette de 5 ml. Transvaser dans un bécher de 10 ml renfermant 0.5 gramme de sulfate cuivrique anhydre puis décanté dans une fiole jaugée de 10 ml. Répéter l'extraction 2 fois de plus, en rendant chaque extrait de tétrachlorure de carbone anhydre avec une portion fraîche de sulfate cuivrique anhydre dans un autre bécher de 10 ml, puis en décantant dans le bécher utilisé pour le premier extrait et finalement dans la fiole jaugée. Rincer les béchers successivement avec des portions de 2 ml de tétrachlorure de carbone. Transvaser dans la fiole jaugée et diluer au trait de jauge (la perte en tétrachlorure de carbone par vaporisation est assez élevée). Pour terminer, mesurer le volume de la couche aqueuse en utilisant un cylindre gradué ou mesurer sa densité approximativement et calculer le volume prélevé à partir de la masse.

En même temps, prélever une partie convenable de tétrachlorure de carbone qui servira dans un essai à blanc et pour la préparation d'étalons. Préparer des étalons appropriés en diluant 0.1 ml de kérosène à 50 ml et en diluant de nouveau des portions de 1, 2 et 5 ml de cette solution à 10 ml avec du tétrachlorure de carbone. Remettre les échantillons et les solutions convenablement étiquetés au laboratoire d'infrarouge pour le dosage quantitatif du kérosène (ml par 10 ml de tétrachlorure de carbone).

Le document de référence (1) donne des détails sur méthode à l'infrarouge.

CALCULS

$$\text{ppm de kérosène} = \frac{\text{ml de kérosène par 10 ml d'extrait}}{\text{volume de solution (ml)}} \times 1000$$

REFERENCE

1. Simard, R.G., Hasegawa, I., Bandaruk, W., and Headington, C.E.: Anal. Chem., 10, 1384, 1951

Mg-1

Dosage gravimétrique du magnésium sous
forme de pyrophosphate

Méthode Mg-1

PORTÉE

La méthode s'applique à tous les minerais et produits du traitement des minerais renfermant du magnésium en quantité suffisante pour être dosées par gravimétrie (5).

DOMAINE D'APPLICATION

La gamme couverte s'étend de 0.0005 à 0.2 g. Il est possible de doser de plus grandes quantités, mais les masses de précipités sont alors plus difficiles à calciner.

PRINCIPE

On précipite la magnésium d'une solution ammoniacale sous forme de phosphate de magnésium. Le précipité est calciné puis pesé (en pyrophosphate de magnésium). Habituellement on dose le magnésium dans le filtrat obtenu après précipitation par l'oxalate de calcium tel que décrit dans la méthode Ca-1. Les éléments interférents comme le baryum, le calcium ou le strontium qui n'ont pas été extraits durant la précipitation des oxalates, sont éliminés sous forme de

sulfates. Puisque de nombreux autres éléments forment également des phosphates insolubles, on effectue habituellement la précipitation du magnésium après l'extraction de ces éléments interférents par un traitement par l'hydrogène sulfuré, l'hydroxyde d'ammonium, le sulfure d'ammonium et l'oxalate d'ammonium.

APPAREILLAGE

Brûleur Méker:

Plaque chauffante:

Balance analytique:

Creusets en platine: 25 ou 30 ml

Trépied:

Triangles: revêtus de silice

Pinces à creusets avec bouts en platine:

Béchers Griffin: 250, 400, 600, 800 ml

Béchers Berzelius: 300, 400 ml

Couvercles de bécher: Speedyvap

Couvercles de bécher en forme

de verre de montre:

Pinces à bécher:

Papier-filtre: Whatman no 41H, no 30 et no 42

Entonnoirs Bunsen,
tige longue: 65 et 75 mm
Pipettes jaugées: 5, 10, 25, et 50 ml
Flacons laveurs: 1 litre
Flacons à réactif:
Flacons compte-gouttes:
Creusets en verre fritté: porosité moyenne
Fioles à filtration avec
tubulure latérale: 500 ml
Creusets en alundum:
Dessicateur:

REACTIFS

Carbonate de sodium:
Nitrate de potassium:
Acide oxalique:
Oxalate d'ammonium:
Acide nitrique:
Acide sulfurique:
Acide chlorhydrique:
Acide perchlorique:
Hydrogène sulfuré: bouteille ou bouteille métallique
Hydroxyde d'ammonium:
Sulfite de sodium:
Chlorure d'ammonium:

Hydroxyde de sodium:

Peroxyde d'hydrogène:

Carbonate de calcium:

Silice pure, fine:

Indicateur rouge de

méthyle:

Dissoudre 0.02 g de l'indicateur dans 100 ml d'eau chaude, laisser refroidir la solution puis filtrer.

Solution de sulfure

d'ammonium:

Saturer une solution d'hydroxyde d'ammonium à 10 % (1:9, v/v) avec de l'hydrogène sulfuré.

Solution de lavage au

sulfure d'ammonium:

Verser 10 ml d'une solution de sulfure d'ammonium dans un litre d'eau renfermant 10 g de chlorure d'ammonium et quelques gouttes d'hydroxyde d'ammonium.

Solution étalon de

calcium:

Dissoudre 1.79 g de carbonate de calcium dans une quantité minimale d'acide chlorhydrique et diluer à un litre. 1 ml = 1 mg de CaO.

Acide tartrique:

Phosphate d'ammonium bibasique:

Alcool éthylique:

Acide citrique:

Acide bromhydrique:

Brome:

Eau de brome:

solution saturée de brome dans
de l'eau distillée.

MODE OPÉRATOIRE

A. Méthode générale

1. *Traitement préalable*

(a) *Echantillons de minerais, précipités et autres solides.*
Décomposition acide et séparation par le carbonate - Dans un bécher de 250 ml, placer une fraction d'échantillon renfermant de préférence 0.005 à 0.2 g de magnésium. Verser 20 ml d'acide chlorhydrique, 20 ml d'eau et entre 5 et 10 ml d'acide bromhydrique. Porter à l'ébullition et faire bouillir pendant 20-30 minutes. Si les teneurs en arsenic ou en antimoine sont élevées, répéter le traitement par les acides chlorhydrique et bromhydrique. Ajouter avec soin 5-10 ml d'acide nitrique et faire bouillir pour chasser l'excès de brome. Ajouter 8-10 ml d'acide perchlorique. Si l'échantillon est riche en fluorures et pauvre en silice, ajouter quelques milligrammes de silice pure, fine. Evaporer aux fumées épaisses, couvrir le bécher et traiter au reflux pendant 15-20 minutes. Refroidir, rincer les parois du bécher avec de l'eau distillée, diluer à 30-40 ml et laisser macérer pour dissoudre les sels solubles. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n^o 30 et rincer le papier et le résidu soigneusement avec de l'eau distillée. Conserver le filtrat. Si la teneur en fluorure est négligeable ou si la teneur en silice est élevée, il est possible de déshydrater la silice en évaporant la solution à siccité en présence d'acide chlorhydrique au lieu de la traiter au reflux avec de l'acide perchlorique. Transvaser le papier et le résidu dans un creuset en platine, sécher, brûler et calciner le papier-filtre. Faire fondre le résidu avec une quantité de carbonate de sodium égale à environ six à sept fois sa masse.

Si les quantités de phosphate sont négligeables ou si les concentrations d'éléments comme le fer, l'aluminium et le titane dépassent largement celle du phosphate, omettre la séparation subséquente par l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium.

Dissoudre le produit fondu directement dans de l'acide chlorhydrique et évaporer à siccité pour déshydrater la silice. Laisser macérer le résidu dans de l'eau, filtrer combiner le filtrat au reste de la solution. Diluer le mélange de filtrats à 200-250 ml.

En présence de phosphates ou d'une faible teneur en fer ou en titane, transvaser le produit fondu refroidi dans le bécher initial, ajouter 50-60 ml d'eau et laisser macérer sur une plaque chauffante pour dissoudre complètement la masse. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 et rincer le papier et le résidu avec une solution chaude de carbonate de sodium à 5 %. Jeter le filtrat et les eaux de rinçage. Placer le bécher renfermant le filtrat sous l'entonnoir et dissoudre le résidu retenu sur le papier avec un peu d'une solution chaude d'acide chlorhydrique 1:1. Rincer le papier avec de l'eau chaude. Si nécessaire, faire de nouveau fondre le résidu avec du carbonate de sodium et répéter l'extraction par l'eau. Diluer le mélange de filtrats à 100-150 ml.

b) *Échantillons solides, décomposition par fusion (en l'absence d'arséniures, de sulfures et de métaux facilement réductibles, en présence de phosphates)* - Dans un creuset en platine, placer une portion d'échantillon renfermant de préférence entre 0.005 et 0.2 g de magnésium. Ajouter une masse de carbonate de sodium équivalent à environ six à huit fois la masse d'échantillon, mélanger soigneusement et couvrir d'une petite quantité de carbonate de sodium et de 0.5 g de nitrate de potassium. Faire fondre jusqu'à l'obtention d'un produit clair, refroidir et laisser macérer le produit fondu dans 200-250 ml d'eau pour dissoudre complètement la masse. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 et rincer le papier et le précipité avec une solution chaude de carbonate de sodium à 5 %. Jeter le filtrat. Dissoudre le précipité dans de l'acide chlorhydrique. Si un résidu insoluble demeure, le séparer du mélange par filtration et le faire fondre avec du carbonate de sodium.

Laisser macérer le produit fondu dans de l'eau, filtrer et rincer comme précédemment. Dissoudre le précipité dans de l'acide chlorhydrique et combiner les solutions acides. Diluer le mélange de filtrats 100-150 ml.

4 - c) *Échantillons solides, décomposition par fusion (faible teneur en phosphate ou forte teneur en aluminium, en fer et en titane)* - Si la concentration de certains éléments comme le fer, l'aluminium ou le titane dépasse largement celle des phosphates, effectuer une fusion au carbonate tel que décrit au paragraphe b), mais omettre l'extraction du produit de la fusion avec le carbonate de sodium. Dans ce cas, dissoudre le produit fondu dans de l'acide chlorhydrique et évaporer à siccité pour déshydrater la silice. Laisser macérer le résidu dans de l'eau, filtrer, diluer le filtrat à 100-150 ml.

d) *Solutions* - Pipetter une partie aliquote d'échantillon dans un bécher de 250 ml. Ajouter 5-10 ml d'acide nitrique et évaporer à siccité. En présence de substances organiques, répéter le traitement par l'acide nitrique. Laisser macérer le résidu avec 20-30 ml d'eau et 4-5 ml d'acide chlorhydrique. Filtrer si nécessaire, diluer à 100-150 ml et effectuer les séparations par l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium, l'hydrogène sulfuré, l'hydroxyde d'ammonium, l'oxalate et le sulfure d'ammonium tel que décrit ci-après; ou par la méthode rapide à l'oxalate d'ammonium décrite à la section B, page 6.

2. *Séparation par le carbonate et l'hydroxyde (à effectuer seulement si la teneur en phosphate est élevée et la teneur en fer et en titane faible)*

Amener la solution presque au point de neutralisation avec de l'hydroxyde de sodium. Ajouter 3-4 g de carbonate de sodium et 3-4 ml de peroxyde d'hydrogène à 3 %. Laisser macérer sur une plaque chauffante pendant 15-20 minutes pour coaguler le précipité,

refroidir, laisser déposer et filtrer sur un papier-flitre Whatman n^o 30. Rincer le papier et le résidu avec une solution chaude de carbonate de sodium à 5 %. Jeter le filtrat et les eaux du rinçage. Entraîner la majeure partie du précipité dans le bécher avec l'eau de rinçage, placer le bécher sous l'entonnoir et dissoudre le précipité demeurant sur le papier avec une solution chaude d'acide chlorhydrique 1:1. Rincer le papier avec de l'eau chaude. Dissoudre le précipité qui demeure dans le bécher avec une certaine quantité d'acide chlorhydrique et ajouter 4-5 ml en excès.

Si la teneur en phosphate est faible et la teneur en titane et en fer élevée, omettre la séparation par le carbonate-hydroxyde. Amener la solution presque au point de neutralisation avec de l'hydroxyde d'ammonium, acidifier avec de l'acide chlorhydrique puis ajouter 4-5 ml d'acide chlorhydrique en excès.

3. *Séparation par l'hydrogène sulfuré*

Diluer la solution à 100-150 ml, ajouter 0.5 à 1 g de sulfite de sodium, chauffer et faire bouillir pour chasser l'excès d'anhydride sulfureux. Faire barboter de l'hydrogène sulfuré dans la solution pendant 15-20 minutes. Refroidir, filtrer sur un papier-filtre Whatman n^o 42 en recueillant le filtrat dans un bécher de 400 ml et rincer le papier et le précipité avec une solution acidulée de sulfure d'hydrogène (10 ml d'acide chlorhydrique dans 1 litre d'eau saturée d'hydrogène sulfuré). Éviter de laisser sécher le papier ou le précipité durant la filtration ou le lavage. Conserver le filtrat pour le dosage du cuivre si nécessaire.

4. *Séparation par l'hydroxyde d'ammonium*

Chauffer le filtrat et faire bouillir pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré. Ajouter 2-3 ml d'eau de brome et du chlorure ferrique en quantité suffisante pour se combiner à tous les phosphates présents. Maintenir l'ébullition pour chasser l'excès

de brome, diluer à 200 ml, ajouter 2 g de chlorure d'ammonium et quelques gouttes d'indicateur rouge de méthyle. Neutraliser la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium 1:1 plus 1 ml en excès et faire bouillir pendant 3-4 minutes. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 41H, et rincer le papier et le précipité avec une solution chaude de chlorure d'ammonium à 2 %. Conserver le filtrat. Dissoudre le précipité dans une solution chaude d'acide chlorhydrique 1:1, diluer à 150- 200 ml, ajouter 2 g de chlorure d'ammonium et quelques gouttes de rouge de méthyle. Précipiter de nouveau le fer et le titane, filtrer et rincer comme précédemment. Mélanger les filtrats et jeter le précipité.

- 5 -

5. *Séparation par le sulfure d'ammonium*

En présence d'éléments comme le manganèse, le nickel et le cobalt, faire barboter de l'hydrogène sulfuré dans le filtrat pendant 10-15 minutes et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42 en recueillant le filtrat dans un bécher propre. Rincer le papier et le précipité avec la solution de lavage au sulfure d'ammonium. Avec de l'acide chlorhydrique, neutraliser le filtrat obtenu après la séparation par l'hydroxyde d'ammonium ou le sulfure d'ammonium et porter à l'ébullition pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré. Verser 5-6 ml d'eau de brome et évaporer jusqu'à un volume de 150-200 ml. Filtrer si nécessaire en recueillant le filtrat dans un bécher propre de 400 ml et laver le papier et le précipité avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 1 %. Jeter le papier et le résidu.

6. *Séparation par l'oxalate d'ammonium*

Diluer le filtrat à 200-250 ml. Si la teneur en magnésium est élevée, ajouter (à l'aide d'une pipette) 10 ml de la solution étalon d'oxyde de calcium, 2-3 gouttes de rouge de méthyle et 15-20 ml d'une solution saturée d'acide oxalique. Si la teneur en magnésium est faible, il est inutile d'ajouter la solution

étalon d'oxyde de calcium. Porter la solution à l'ébullition puis tout en agitant, verser lentement de l'hydroxyde d'ammonium (1:1) pour que la solution devienne tout juste alcaline (c'est-à-dire qu'elle tourne au jaune). Ajouter 5 g d'oxalate d'ammonium et maintenir à une température légèrement inférieure au point d'ébullition pendant 20-30 minutes. Laisser refroidir la solution pendant 1 heure et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42. Laver le précipité plusieurs fois avec une solution froide d'oxalate d'ammonium à 0.1 %. Conserver le filtrat. Dissoudre ce précipité d'oxalate dans 15-20 ml d'une solution chaude d'acide chlorhydrique 1:1, diluer à 150-200 ml, ajouter 2-3 gouttes de rouge de méthyle, 5-10 ml d'une solution saturée d'acide oxalique, 1 g d'acide tartrique et porter à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition. Verser lentement de l'hydroxyde d'ammonium 1:1 pour que la solution devienne tout juste alcaline, ajouter 3 g d'oxalate d'ammonium et laisser macérer sur une plaque chauffante pendant 15-20 minutes. Refroidir pendant 1 heure et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42. Rincer le précipité trois ou quatre fois avec une solution froide d'oxalate d'ammonium à 0.1 % puis cinq ou six fois avec de l'eau chaude. Conserver le précipité pour le dosage du calcium. Combiner les filtrats et ajouter 50 ml d'acide nitrique. Couvrir le béccher, chauffer à feu doux jusqu'à ce que cesse le dégagement gazeux, puis évaporer jusqu'à l'obtention d'un faible volume. Refroidir, verser une quantité additionnelle d'acide nitrique si la teneur en sel d'ammoniaque est élevée puis évaporer à siccité. Refroidir, rincer les parois du béccher avec de l'eau distillée. Ajouter 10-15 ml d'acide chlorhydrique et évaporer à siccité. Refroidir, verser une plus grande quantité d'acide chlorhydrique et évaporer de nouveau à siccité. Laisser macérer le résidu dans 100-150 ml d'eau et 1 ml d'acide chlorhydrique pour dissoudre complètement les sels solubles.

7. *Précipitation du magnésium*

Diluer à 250-300 ml avec de l'eau distillée, refroidir et ajouter suffisamment de phosphate d'ammonium bibasique (sous forme de cristaux ou d'une solution à 10 % fraîchement préparée) pour avoir un excès au moins 10 fois supérieur à la quantité nécessaire et de préférence 1 g par 100 ml de solution. Tout en agitant vigoureusement, verser lentement de l'hydroxyde d'ammonium pour que la solution donne une réaction alcaline avec un papier de tournesol, ajouter alors 10 ml en excès par 100 ml de solution. Continuer à agiter pendant 5 minutes (éviter de froter les parois du bécher) et laisser reposer pendant au moins 4 heures. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42 puis rincer dix à douze fois avec une solution d'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Jeter le filtrat. Placer le bécher sous l'entonnoir, dissoudre le précipité dans une solution tiède d'acide chlorhydrique dilué (1:4) puis rincer les parois du bécher et la tige de verre avec l'acide. Si la quantité de magnésium est faible et si la teneur en baryum est négligeable, transvaser la solution dans un plus petit bécher, diluer à 50-150 ml, ajouter 0.1 à 0.3 g de phosphate d'ammonium bibasique, puis verser goutte à goutte de l'hydroxyde d'ammonium tout en agitant continuellement jusqu'à ce que le précipité se soit formé et que la solution devienne alcaline. Verser un excès de 5 ml d'hydroxyde d'ammonium par 100 ml de solution, agiter pendant 5 minutes et laisser reposer pendant au moins 4 heures. Filtrer à travers un papier-filtre propre Whatman n° 42, nettoyer le bécher et la tige de verre et rincer le papier et le précipité avec une solution froide d'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Transvaser le papier et le précipité dans un creuset taré en platine ou en alundum, carboniser lentement le papier sans le laisser se calciner et brûler graduellement le charbon. Pour terminer, calciner pendant 30 minutes à 1000-1050 °C. Refroidir dans un dessiccateur et peser. En présence de baryum, transvaser la solution du premier précipité de phosphate de magnésium dans l'acide chlorhydrique dans un bécher de 250 ml, ajouter 2-3 ml d'acide sulfurique 1:1 et évaporer aux fumées épaisses d'anhydride

sulfurique. Diluer à 100-150 ml et laisser macérer à 50-60 °C pendant quelques minutes. Ajouter 10-15 ml d'alcool éthylique ou un mélange d'alcool éthylique et méthylique, laisser reposer pendant 1 heure et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42. Rincer d'abord avec une solution chaude d'acide sulfurique à 1 % puis avec de l'eau chaude. Jeter le papier et le précipité. Porter le filtrat à l'ébullition et laisser bouillir pour chasser l'excès d'alcool. Refroidir, ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique et 2-3 g de phosphate d'ammonium bibasique. Ajouter goutte-à-goutte de l'hydroxyde d'ammonium en agitant, pour que la solution devienne neutre, puis verser 5 ml d'hydroxyde d'ammonium en excès par 100 ml de solution. Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42 puis rincer le précipité avec une solution froide d'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Jeter le filtrat. Dissoudre le précipité dans une solution tiède d'acide chlorhydrique dilué (1:4) et transvaser la solution dans un bécher de 250 ml. Diluer à 50-100 ml avec de l'eau distillée, ajouter 0,1 à 0,3 g de phosphate d'ammonium bibasique, neutraliser avec de l'hydroxyde d'ammonium, filtrer, rincer, calciner et peser comme précédemment. Enregistrer la masse du précipité.

B. Dosage rapide de la brucite et des calcaires dolomitiques (absence ou quantités négligeables de manganèse, de phosphates et d'éléments du groupe de l'hydrogène sulfuré)

Dans un bécher de 250 ml, placer une fraction d'échantillon renfermant de préférence 0.005 à 0.2 g de magnésium. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique et 5-10 ml d'acide bromhydrique. Chauffer et laisser bouillir pendant 10-20 minutes. Refroidir légèrement et ajouter avec soin 5 ml d'acide nitrique. Verser 5 ml d'acide perchlorique, évaporer aux fumées, couvrir le bécher et traiter au reflux pendant 15-20 minutes. Refroidir, rincer les parois du bécher, diluer à 30-40 ml avec de l'eau distillée et laisser macérer pour dissoudre les sels solubles.

Filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 30 en recueillant le filtrat dans un bécher de 400 ml et rincer le papier et le résidu avec une solution chaude d'acide chlorhydrique à 1 %. Diluer le filtrat à 200 ml, ajouter 4-5 g de chlorure d'ammonium et 10 ml d'une solution à 10 % d'acide citrique ou tartrique. Refroidir à 70-80 °C, ajouter 5 ml d'oxalate d'ammonium et 3-4 gouttes de rouge de méthyle. Si la teneur en magnésium est élevée, ajouter à l'aide d'une pipette) 10 ml d'une solution étalon d'oxyde de calcium puis soigneusement de l'hydroxyde d'ammonium à 1:1 jusqu'à ce que la solution tourne au jaune. Maintenir à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition pendant 15-20 minutes puis filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42. Rincer le précipité trois ou quatre fois avec une solution d'oxalate d'ammonium à 0.1 %. Conserver le filtrat et les eaux de lavage. Avec de l'eau distillée, entraîner la majeure partie du précipité dans le bécher de précipitation. Placer le bécher sous l'entonnoir. Dissoudre le précipité qui demeure sur le papier avec 10-15 ml d'une solution chaude d'acide chlorhydrique puis rincer le papier avec de l'eau chaude. Diluer la solution à 150-200 ml, ajouter 2 ml d'acide tartrique ou citrique, 3-4 g de chlorure d'ammonium, 5 g d'oxalate d'ammonium et 3 ou 4 gouttes de rouge de méthyle. Neutraliser la solution avec de l'hydroxyde d'ammonium 1:1 jusqu'à ce qu'elle tourne tout juste au jaune. Pendant 20-30 minutes, maintenir à une température légèrement inférieure à la température d'ébullition et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42. Rincer le papier et le précipité d'abord avec une solution tiède d'oxalate d'ammonium à 0.1 % puis six à huit fois avec de l'eau chaude. Conserver le précipité pour le dosage du calcium.

Mg-1

Combiner les filtrats provenant des séparations par l'oxalate. Évaporer à 300 ml, acidifier légèrement avec de l'acide chlorhydrique, refroidir à la température ambiante et ajouter suffisamment de cristaux de phosphate d'ammonium bibasique ou d'une solution à 10 % fraîchement séparée pour avoir un excès d'au moins 10 fois supérieur ou ajouter de préférence 1 g par 100 ml de solution. Tout en agitant vigoureusement la solution, verser de l'hydroxyde d'ammonium lentement pour que la solution soit tout juste alcaline puis ajouter un excès de 10 ml par 100 ml de solution. Agiter pendant 5 minutes, laisser reposer pendant 4 heures et filtrer sur un papier-filtre Whatman n° 42. Rincer le papier et le précipité avec une solution chaude d'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Jeter le filtrat et les eaux de lavage. Dissoudre le précipité dans une solution fiède d'acide chlorhydrique diluée (1:4), rincer le bécher et l'agitateur avec de l'acide et transvaser la solution dans un bécher de 250 ml. Diluer à 100-150 ml, ajouter 1 gramme d'acide tartrique et entre 0.1 et 0.3 g de phosphate d'ammonium bibasique. Verser goutte à goutte de l'hydroxyde d'ammonium tout en agitant continuellement jusqu'à ce qu'il se forme un précipité et que la solution devienne neutre. Ajouter 5 ml d'hydroxyde d'ammonium en excès par 100 ml de solution, agiter pendant 5 minutes et laisser reposer pendant au moins 4 heures. Filtrer sur un autre papier-filtre Whatman n° 42 et rincer avec une solution froide d'hydroxyde d'ammonium à 5 %. Transvaser le papier et le précipité dans un creuset taré en platine ou en alundum, sécher, carboniser et calciner. Noter la masse du précipité.

CALCULS

$$\% \text{ de MgO} = \frac{\text{masse de précipité}}{\text{masse de l'échantillon}} \times 0.36226 \times 100$$

$$\text{g de MgO/l} = \frac{\text{masse de précipité}}{\text{volume d'échantillon prélevé (ml)}} \times 0.36226 \times 1000$$

Si aucun précipité n'est obtenu, considérer la teneur en oxyde de magnésium comme "inférieure" au minimum décelable, valeur calculée d'après la masse ou le volume réel d'échantillon prélevé. En prenant environ 3 g comme minimum décelable, la valeur enregistrée sera donc de:

$$\text{pour les solides, \% de MgO} = \text{inférieur à } \frac{0.003 \times 0.3623 \times 100}{\text{masse d'échantillon}}$$

Références

1. Hillebrand, W.F.F., Lundell, G.E.F., Bright, H.A. et Hoffman, J.I.: Applied Inorganic Analysis, 2nd éd., pages 84, 133, 632-42, 880-884. New York, John Wiley and Sons Inc., 1953.
2. Lundell, G.E.F., Hoffman, J.I.: Outlines of Methods of Chemical Analysis, pages 83-5. New York, John Wiley and Sons Inc., 1953.
3. Furman, N.H., Ed.: Scott's Standards Methods of Chemical Analysis, 5^{ème} éd., volume I, pages 207, 530-533. New York, D. Van Nostrans Col Inc., 1939.
4. Treadwell, F.P., Hall, Wm. T.: Analytical Chemistry, 9^{ème} éd. volume II, Quantitative, pages 256-259. New York, John Wiley and Sons Inc., 1942.
5. Roloson, F.P.: Radioactivity Divi, Mines Branch, Ottawa, TR-48-50, 1950.

