

NOTES TECHNIQUES

**LABORATOIRE COMMUN
D'ANALYSES**

N° 6

1993

LES MÉTHODES D'ANALYSE

**Tome 2
Analyses d'eaux**

Jean PETARD

Document de travail

**L'INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE
POUR LE DÉVELOPPEMENT EN COOPÉRATION**

CENTRE DE NOUMÉA

ORSTOM

NOTES TECHNIQUES

**LABORATOIRE COMMUN
D'ANALYSES**

N° 6

1993

LES MÉTHODES D'ANALYSE

**Tome 2
Analyses d'eaux**

Jean PETARD



**L'INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE
POUR LE DÉVELOPPEMENT EN COOPÉRATION**

CENTRE DE NOUMÉA

© ORSTOM, Nouméa, 1993

/Pétard, J.

Les méthodes d'analyse. Tome 2. Analyses d'eaux

Nouméa : ORSTOM. Novembre 1993. 87 p.

Notes Tech. : Lab. commun Anal. ; 6

Ø62MECEAUØ4 ; Ø20PHYCHI

METHODE D'ANALYSE ; EAU ; DOSAGE ; PH ; ALCALINITE ; AZOTE ; PHOSPHORE ; FER ;
NICKEL ; CATION

Imprimé par le Centre ORSTOM
Novembre 1993



TABLE DES MATIÈRE

PREPARATION DES EXTRAITS AQUEUX	3
Extrait au 1/2	3
CONDUCTIVITE	5
Mesure avec un appareil sans correction de température	5
Mesure avec un appareil à correction de température	9
pH	11
ALCALINITE	13
CHLORURES	20
Titrimétrie	20
Colorimétrie	26
SULFATES	33
PHOSPHATES SOLUBLES	39
NITRATES	44
SILICE DISSOUTE	50
ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX	54
AMMONIUM	65
METAUX	70
FER	83

ANALYSES D'EAUX, DE PERCOLATS ET D'EXTRAITS AQUEUX

Les échantillons sont conservés dans un endroit frais, au congélateur ou au réfrigérateur, à l'abri de la lumière.

Les mesures de pH et de conductivité sont faites chaque fois que cela est possible, sur le terrain, au moment du prélèvement.

Un prélèvement est effectué séparément pour l'analyse des métaux. L'échantillon est alors acidifié et le pH abaissé en dessous de deux par addition de deux millilitres d'acide nitrique concentré P.A. pour 100 ml d'échantillon. (Dans le cas d'échantillons fortement alcalins, compenser la consommation d'acide ayant réagit avec les carbonates et bicarbonates.).

Le dosage effectué est assimilé au dosage du métal dissous.

Toutes les mesures spectrométriques (absorption atomique, émission, absorption moléculaire) sont effectuées sur des échantillons filtrés à 0.45 µm.

PREPARATION DES EXTRAITS AQUEUX

Les sels sont extraits par l'eau dans un rapport sol/solution égal à 1/2. Ce mode d'extraction convient pour l'ensemble des sols.

En présence de gypse⁽¹⁾, celui-ci se dissout en partie (ou en totalité si la concentration est faible). Le calcium et le sulfate libérés déplacent les équilibres et peuvent favoriser les réactions d'hydrolyse ou d'échange avec le complexe absorbant. Afin d'éviter la dissolution du gypse, il est préférable d'extraire les sels par une solution d'éthanol à 70 %. La concentration totale du gypse sera déterminée par le dosage de l'ion sulfate dans un extrait aqueux, après s'être assuré que le gypse ait été totalement extrait (en effectuant plusieurs extraits dans des rapports sol/solution décroissants).

EXTRAIT AU 1/2

1 - APPAREILS

- Centrifugeuse 8 x 250 ml
- Système de filtration sous pression volume 250 ml, pression maximum : 5 kg cm⁻²
- Seringues de 20 et 50 ml
- Supports filtres Ø 25 mm, pour seringue
- Préfiltres Millipore AP 15 (porosité 0.2 à 0.6 µm) et AP 25 (porosité 0.8 à 8.0 µm), Ø 25 et 47 mm
- Membranes de porosité 0.45 µm, Ø 25 et 47 mm. Selon le type de détermination à effectuer, une attention particulière sera apportée à la nature du matériau composant la membrane

2 - REACTIFS

a. Eau distillée bouillie.

- Faire bouillir, dans un erlen, de l'eau déminéralisée en quantité suffisante (pour la série d'échantillons), pendant 20 minutes.
- Laisser refroidir en mettant en place le piège à CO₂.

(1) La solubilité du gypse dans l'eau est de 2.4 g l⁻¹.

3 - EXTRACTION

- Homogénéiser l'échantillon de sol séché à l'air et tamisé à 2.00 mm, puis prélever 50 g (± 0.01 g) ; introduire la prise dans un flacon de centrifugeuse de 250 ml, en plastique, (taré : p_0).
- Effectuer une mesure d'humidité sur une autre prise d'échantillon de deux à trois grammes de sol.
- Peser le flacon et l'échantillon (p_1).
- Ajouter 100 ml d'eau distillée bouillie et peser l'ensemble (p_2).
- Agiter une heure sur un agitateur va et vient, puis centrifuger à 2200 tours minute⁻¹ pendant 15 minutes.
- Transvaser la suspension dans un appareil à filtration, filtrer sous pression (1 kg cm⁻²), et recueillir le filtrat dans des flacons en plastique de 50 ml.
- On utilisera habituellement une membrane de 0.45 μ m protégée par un préfiltre AP 25. Si les extraits sont très chargés, filtrer la suspension avec un préfiltre AP 15.
Si la solution est limpide, filtrer directement sur une membrane de 0.45 μ m. Toujours verser la solution en décantant.
Si malgré la centrifugation, la solution est très chargée, il est préférable d'attendre que la suspension s'éclaircisse (sédimentation). La solution claire sera alors prélevée à l'aide d'une seringue.
- Après filtration, peser le flacon et l'échantillon humide (p_3). L'échantillon pourra être éventuellement séché dans un tunnel de séchage à 35 °C, puis tamisé à 2 mm. Une mesure d'humidité sur l'échantillon après tamisage peut être nécessaire.

Il est possible d'opérer avec plus de précision, en utilisant un préfiltre Millipore AP 40, préalablement taré. Après filtration, il sera ainsi possible d'estimer la quantité d'échantillon retenu par le préfiltre.

Selon la rétention des sols, il peut être nécessaire de traiter les échantillons en double, pour obtenir une quantité suffisante de solution pour analyse.

CONDUCTIVITE

Les échantillons sont placés dans la salle d'analyse 24 heures avant d'effectuer les mesures.

MESURE AVEC UN APPAREIL SANS CORRECTION DE TEMPERATURE

1 - APPAREILS

- Conductimètre SOLEA-TACUSSEL Type CD 60
- Cellule de mesure Type CM01/G

Cet appareil permet d'effectuer la mesure de la résistance à deux fréquences :

- 1 kHz pour les gammes de : 20 à 2 k Ω
- 60 Hz 20 k Ω à 20 M Ω

Conserver la cellule de mesure dans de l'eau distillée.

2 - REACTIFS

a. Eau distillée bouillie

- Faire bouillir, dans un erlen, de l'eau déminéralisée en quantité suffisante (pour la série d'échantillons), pendant 20 minutes.
- Laisser refroidir en mettant en place le piège à CO₂.

b. Solution de chlorure de potassium 1 mol l⁻¹

- Dissoudre dans une fiole jaugée de 100 ml, 7.456 g (\pm 1 mg) de chlorure de potassium (KCl) P.A. (préalablement séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur) avec de l'eau déminéralisée bouillie.
- Compléter le volume à 100 ml avec l'eau déminéralisée bouillie et homogénéiser.

c. Solution de chlorure de potassium 0.5 mol l⁻¹

- Dissoudre, dans une fiole jaugée de 100 ml, 3.728 g (\pm 1 mg) de chlorure de potassium P.A. (préalablement séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur) avec de l'eau déminéralisée bouillie.
- Compléter le volume et homogénéiser.

d. Solution de chlorure de potassium 0.2 mol l⁻¹

- Dissoudre dans une fiole jaugée de 100 ml 1.491 g (± 1 mg) de chlorure de potassium P.A. (préalablement séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur) avec de l'eau déminéralisée bouillie.
- Compléter le volume et homogénéiser.

e. Solution de chlorure de potassium 0.1 mol l⁻¹

- Dissoudre dans une fiole jaugée de un litre 7.456 g (± 1 mg) de chlorure de potassium P.A. (préalablement séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur) avec de l'eau déminéralisée bouillie
- Compléter le volume et homogénéiser.

A l'aide du diluteur, préparer les dilutions suivantes :

Solution de chlorure de potassium	0.05 mol l ⁻¹
	0.02
	0.01
	0.005
	0.002
	0.001
	0.0005
	0.0001

3 - MESURES

3.1 - ETALONNAGE

Les solutions préparées ci-dessus permettent la détermination du coefficient de cellule K_{vs} . Cette détermination sera faite chaque fois que nous aurons à effectuer des mesures de conductivité.

En règle générale, le coefficient de cellule croît avec la charge ionique, cependant dans le domaine des concentrations < 0.01 mol l⁻¹, la variation est pratiquement nulle et l'on peut dans ce cas effectuer une seule mesure de calibrage avec une solution de chlorure de potassium 0.01 mol l⁻¹.

La cellule est rincée avec de l'eau déminéralisée à l'aide d'une pissette, puis séchée avec du papier joseph. Une très grande attention doit être apportée à cette opération, il ne faut absolument pas toucher ni même effleurer les deux électrodes platinées. On se contentera de sécher la cellule en essuyant l'extérieur, l'eau pouvant se trouver entre les électrodes sera absorbée par le papier joseph.

- Verser la solution étalon dans un godet en plastique (capacité 7 à 10 ml, \varnothing 16 mm), plonger la cellule dans la solution et agiter doucement le godet.
- Retirer la cellule, jeter la solution contenue dans le godet et le remplir à nouveau avec la même solution.
- Immerger la cellule dans la solution, agiter doucement le godet et effectuer la mesure. (Ne pas toucher au godet pendant la mesure).
- Retirer la cellule et mesurer immédiatement la température avec un thermomètre de précision (1/10^{ème} °C).
- Rincer la cellule à l'eau déminéralisée et la sécher, puis procéder aux autres mesures.

3.2 - MESURE DES ECHANTILLONS

- Procéder pour les échantillons de la même matière que pour les solutions étalons.

4 - CALCULS

R	$\rho * l/s$
R	Résistance en Ω
ρ	Résistivité en $\Omega^{-1} \text{ cm}$ (résistance spécifique)
l	Distance entre les électrodes en cm
s	Surface de la section de la cellule en cm^2
γ	Conductivité en micro mho cm^{-1} ou micro S cm^{-1}

$$R = \rho * K_{1/h} \text{ ou } K_{1/h} = R/\rho$$

$K_{1/h}$ étant le coefficient de cellule en cm^{-1} et γ la conductivité en mho cm^{-1}

La conductivité de l'étalon à 25 °C, γ_{25° , est donnée dans le tableau ci-dessous.

Conductivité spécifique : γ_{25°
des solutions de Chlorure de Potassium à 25 °C : (2)

Concentration mol l^{-1}	Conductance mho cm eq^{-1}	Conductivité $\mu\text{mho cm}^{-1}$
0	149.85	
0.0001	149.43	14.94
0.0005	147.81	73.90
0.001	146.95	147.0
0.002	146.00 (Metrohm)	292.0
0.005	143.55	717.8
0.01	141.27	1413.0
0.02	138.34	2767.0
0.05	133.37	6668.0
0.1	128.96	12896
0.2	124.08	24816
0.5	117.27	58635
1.0	111.87	111870

(2) Standard methods for the examination of water and wastewater. 15 th ed. 1980. Data drawn from Robinson R.A. and R.H. Stokes : Electrolyte solution 2d ed. 1959. Academic Press N.Y. p. 466.

Si R_s est la résistance de l'étalon mesurée à $t^\circ\text{C}$, il est alors possible de calculer $K_{1/s}$ à partir de l'équation :

$$\gamma_{s25} = 10^6 * K_{1/s} / \{R_s * [1 + a_{25}(t-25)]\}$$

a_{25} est un coefficient de température exprimé en % par $^\circ\text{C}$. Ce coefficient dépend de l'ion considéré, dans le cas d'une solution de chlorure de potassium, $a_{25} \approx 1,9 \text{ \% } ^\circ\text{C}^{-1}$ ou : $0.019 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

$$K_{1/s} = 10^6 * \gamma_{s25} * R_s * [1 + a_{25}(t-25)]$$

Si R_{et} est la résistance, en ohm, de l'échantillon, mesurée à $t^\circ\text{C}$, la conductivité de l'échantillon à 25° sera :

$$\gamma_{e25} = 10^6 * K_{1/s} / \{R_{et} * [1 + a_{25}(t-25)]\}$$

MESURE AVEC UN APPAREIL A CORRECTION DE TEMPERATURE

1 - APPAREILS

- Conductimètre : METROHM 660
- Cellule de mesure : cellule à immersion avec capteur de température (sonde Pt), constante $K_{\text{cell}} < 0,8 \text{ cm}^{-1}$
- Fréquence de mesure :
 - 2 kHz : 100 μ < conductivité en S cm^{-1} < 1999 milli
 - 300 kHz : conductivité en S cm^{-1} < 1 milli

En cas de fréquentes utilisations, conserver la cellule dans l'eau déminéralisée. Dans le cas d'une longue période de non utilisation, conserver la cellule sèche.

Après une période prolongée de non utilisation de la cellule, plonger celle-ci dans l'éthanol pendant une à deux heures, puis la laisser dans l'eau déminéralisée pendant 12 à 24 heures.

2 - REACTIFS

a. Eau distillée bouillie

- Faire bouillir, dans un erlen, de l'eau déminéralisée en quantité suffisante (pour la série d'échantillons), pendant 20 minutes.
- Laisser refroidir en mettant en place le piège à CO_2 .

b. Solution de chlorure de potassium 1 mol l⁻¹

- Dissoudre dans une fiole jaugée de 100 ml, 7.456 g (± 1 mg) de chlorure de potassium (KCl) P.A. (préalablement séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur) avec de l'eau déminéralisée bouillie.
- Compléter le volume à 100 ml avec l'eau déminéralisée bouillie et homogénéiser.

c. Solution de chlorure de potassium 0.1 mol l⁻¹

- Dissoudre dans une fiole jaugée de un litre 7.456 g (± 1 mg) de chlorure de potassium P.A. (préalablement séché à l'étuve et refroidi au dessiccateur) avec de l'eau déminéralisée bouillie
- Compléter le volume et homogénéiser.

d. Solution de chlorure de potassium 0.01 mol l⁻¹

- Diluer dix fois la solution précédente avec de l'eau déminéralisée bouillie. Utiliser le diluteur.

3 - MESURE

3.1 - ETALONNAGE

- Rincer la cellule avec de l'eau déminéralisée et l'essuyer avec du papier Joseph. Laisser en contact le papier Joseph avec l'extrémité inférieure de la cellule pour absorber le maximum d'eau. Ne jamais tenter d'essuyer les électrodes platinées.
- Introduire 2 à 3 ml de solution étalon (solution de chlorure de potassium 0.01 mol l⁻¹) dans deux tubes à essais de 16 mm de diamètre extérieur et de 100 mm de hauteur.
- Plonger la cellule dans la solution de chlorure de potassium à 0.01 mol l⁻¹, s'assurer que la sonde thermométrique est immergée.
- Faire circuler la solution dans la cellule par plusieurs agitations verticales du tube. Retirer le premier tube, puis sécher la cellule avec le papier Joseph (opérer selon la procédure précédente).
- Plonger la cellule dans le deuxième tube, faire circuler la solution dans la cellule (toujours vérifier que la sonde thermométrique est immergée).
- Mettre l'appareil en position de mesure, ajuster la constante de cellule pour obtenir une lecture de 1413 μ S cm⁻¹ (conductivité spécifique d'une solution de chlorure de potassium 0.01 mol l⁻¹, à 25 °C).

Attention au réglage de la décade de la constante de cellule, cette valeur ne doit pas être modifiée après l'étalonnage.

La constante de cellule étant déterminée, l'appareil est alors réglé pour la détermination de la conductivité des solutions à analyser.

3.2 - MESURE DES ECHANTILLONS

Procéder de la même façon que pour l'étalonnage de la cellule :

- plonger la cellule dans le premier tube d'échantillon à analyser, agiter verticalement le tube pendant quelques instants (4 à 5 mouvements).
- retirer la cellule et l'essuyer.
- plonger la cellule dans le second tube d'échantillon, agiter quelques instants, mettre le commutateur en position de mesure et relever la valeur de la conductivité.
- entre chaque mesure, mettre l'appareil en position "Stand by".

NOTES :

Les échantillons et les solutions étalons doivent être placés dans la pièce où sera faite l'analyse, au moins douze heures avant d'effectuer les mesures.

S'assurer qu'il n'y a aucune bulle d'air dans la cellule, pendant la mesure.

Si l'on doit travailler dans une large gamme de mesure (de 0.1 à 50 milli S cm⁻¹), il peut être utile de vérifier d'autres valeurs étalons (se reporter au tableau page 7). La conductivité des étalons, mesurée à 25 °C (cond.m), varie de ± 1 % par rapport à la conductivité spécifique de ces étalons (cond.s).

$$0.992 < \text{cond.s}_{25} / \text{cond.m}_{25} < 1.008$$

Ne jamais tenter de sécher les électrodes avec le papier Joseph, les caractéristiques en seraient affectées.

pH

Les échantillons et les étalons pH seront placés dans la salle d'analyse 24 heures avant d'effectuer les mesures.

On utilisera uniquement de l'eau déminéralisée bouillie.

1 - APPAREILS

- pH mètre
- électrode combinée

2 - REACTIFS

a. Eau distillée bouillie

- Faire bouillir, dans un erlen, de l'eau déminéralisée en quantité suffisante (pour la série d'échantillons), pendant 20 minutes.
- Laisser refroidir en mettant en place le piège à CO₂.

b. Solution tampon pH 7.0

- Verser le contenu d'une ampoule "Titrisol" pH 7.0 dans une fiole jaugée de 500 ml.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servie à percer l'ampoule avec de l'eau déminéralisée bouillie.
- Compléter le volume à 500 ml et homogénéiser.

c. Solution tampon pH 4.0

- Verser le contenu d'une ampoule "Titrisol" pH 4.0 dans une fiole jaugée de 500 ml.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servie à percer l'ampoule avec de l'eau déminéralisée bouillie.
- Compléter le volume à 500 ml et homogénéiser.

NOTES :

Pour la préparation de ces solutions, opérer dans une pièce à température constante, proche de 20 °C. La verrerie et l'eau déminéralisée bouillie auront été déposées dans la pièce 24 heures avant la préparation des solutions.

Conserver les solutions au réfrigérateur.

Pour l'utilisation quotidienne, transvaser 50 ml de tampon dans un flacon plastique de 100 ml, ajouter 1 g environ de thymol. Ces solutions seront conservées à la température ambiante et seront utilisées pour l'étalonnage des pH mètres.

3 - MESURE

a. Etalonnage du pH mètre

Après avoir allumé le pH mètre :

- rincer l'électrode avec de l'eau déminéralisée bouillie (à l'aide d'une pissette) et la sécher avec du papier joseph (ne jamais toucher la sphère de verre avec les doigts).
- Vérifier le 0 électrique de l'appareil, puis plonger l'électrode dans la solution tampon pH 7.0.
- Placer le sélecteur de mode en position pH, puis avec le bouton de standardisation, ajuster la lecture sur pH 7.00. - Replacer le sélecteur de mode sur "Stand by", retirer la solution tampon (7.0), laver l'électrode avec de l'eau déminéralisée et la sécher.
- Plonger ensuite l'électrode dans la solution tampon pH 4.00, placer le sélecteur de mode en position pH et ajuster la lecture sur pH 4.0 avec le bouton de calibrage.
- Vérifier l'étalonnage du pH 7.0 (toujours laver l'électrode après chaque mesure et la sécher avant de passer à l'étalon suivant).

b. Mesure des échantillons

Le pH mètre étant étalonné,

- immerger l'électrode dans la solution à analyser.
- Agiter doucement la solution et laisser en contact pendant 20 à 30 secondes.
- Renouveler la solution et répéter l'opération précédente.
- Renouveler la solution une troisième fois et effectuer la lecture, attendre que le pH soit stable (entre 30 secondes et une minute).

Remarques :

Cette façon de procéder permet d'établir un équilibre entre l'électrode et la solution, elle est particulièrement utile pour les solutions faiblement chargées.

Utiliser des petits godets en plastique (capacité 7 à 10 ml, Ø 2 cm).

Il est également possible d'utiliser des godets de "Technicon" de 1,5 ml, mais dans ce cas, utiliser une électrode du type micro.

ALCALINITE

1 - APPAREILS

- "Titroprocesseur Metrohm 682"
- "Dosimat Metrohm 655"
- Burette 5, 10 ml
- Electrode de verre combinée

2 - REACTIFS

a. Eau distillée bouillie

- Faire bouillir, dans un erlen, de l'eau déminéralisée en quantité suffisante (pour la série d'échantillons), pendant 20 minutes.
- Laisser refroidir en mettant en place le piège à CO₂.

b. Solution tampon pH 7.0

- Verser le contenu d'une ampoule "Titrisol" pH 7.0 dans une fiole jaugée de 500 ml.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servie à percer l'ampoule avec de l'eau déminéralisée bouillie.
- Compléter le volume à 500 ml et homogénéiser.

c. Solution tampon pH 4.0

- Verser le contenu d'une ampoule "Titrisol" pH 4.0 dans une fiole jaugée de 500 ml.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servie à percer l'ampoule avec de l'eau déminéralisée bouillie.
- Compléter le volume à 500 ml et homogénéiser.

NOTES :

Pour la préparation de ces solutions, opérer dans une pièce à température constante, proche de 20 °C. La verrerie et l'eau déminéralisée bouillie auront été déposées dans la pièce 24 heures avant la préparation des solutions.

Conserver les solutions au réfrigérateur.

Pour l'utilisation quotidienne, transvaser 50 ml de tampon dans un flacon plastique de 100 ml, ajouter 1 g environ de thymol. Ces solutions seront conservées à la température ambiante et seront utilisées pour l'étalonnage des pH mètres.

d. Solution d'acide sulfurique à 0.025 mol l⁻¹ (0.05 N)

A partir d'une ampoule "Titrisol" 0.05 mol l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de 2 litres.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer avec de l'eau déminéralisée
- Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

e. Solution d'acide chlorhydrique 1 mol l⁻¹ (1 N)

A partir d'une ampoule "Titrisol" 1 mol l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servies à la percer avec de l'eau déminéralisée
- Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

f. Solution d'acide chlorhydrique 0.02 mol l⁻¹ (0.02 N)

- Diluer 20 ml (prélevés à la pipette de précision) d'acide chlorhydrique 1 mol l⁻¹, dans une fiole jaugée de un litre.
- Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

g. Solution de carbonate de sodium 0.025 mol l⁻¹ (0.05 N)

A partir d'une ampoule "Titrisol" 0.05 mol l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de 2 litres.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servie à la percer avec de l'eau déminéralisée
- Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

3 - ETALONNAGE DU pH METRE

- Mettre le titroprocesseur en mode "pH ***". Appuyer sur la touche "PREP.STEPS"
:

Les opérations de calibrage se feront suivant la séquence ci-dessous :

AFFICHAGE	COMMANDE	AFFICHAGE	COMMANDE
<i>t(print)</i>	Appuyer sur "CLEAR"	<i>off</i>	"ENTER"
<i>el cal 0/1</i>	Calibrage : "1" = <i>oui</i> "0" = <i>non</i>	<i>1</i>	"ENTER"
<i>t Cal</i>	Introduire la température des solutions ⁽³⁾	<i>t°</i>	"ENTER"
<i>pHS₁</i>	Afficher la valeur du 1er point	<i>7.00</i>	

- Plonger l'électrode dans la solution tampon pH 7.00, agiter doucement la solution, attendre 30 secondes puis presser "Enter".

<i>U Cal.1</i>	Affichage de la tension de Calibrage du point 7.00 ⁽⁴⁾	<i>xxx mv</i>
<i>pHS₂</i>	Afficher la valeur du 2ème point	<i>4.00</i>

- Plonger l'électrode dans la solution tampon pH 4.0, agiter doucement la solution, attendre 30" puis presser "Enter".

<i>U Cal.2</i>	Affichage de la tension de Calibrage du point 4.00	<i>yyy mv</i>
----------------	---	---------------

L'appareil imprime alors les résultats de la calibrage :

<i>pH₁</i>	<i>7.00</i>
<i>pH₂</i>	<i>4.00</i>
<i>Température</i>	<i>t°</i>
<i>Slope (rel)</i>	Pente (relative) de l'électrode
<i>U (as)</i>	Potentiel d'asymétrie.

La valeur de la pente doit être voisine de 1, si cette valeur est inférieure à 0.95, il faut alors vérifier l'électrode.

(3) Si une sonde de température est connectée à l'appareil, la température mesurée sera alors affichée.

(4) La tension indiquée est voisine de 0.

4 - CONTROLE DES TITRES

La solution de carbonate de sodium $0,025 \text{ mol l}^{-1}$ sera considérée comme solution de référence.

- Mettre le titroprocesseur en mode "GET pH", puis à l'état initial en pressant la touche "Enter".
- Utiliser la touche "USER" pour appeler la méthode désirée "RECALL" 1- 010

a. Contrôle de l'acide sulfurique 0.025 mol l^{-1} (0.05 N)

- Doser 5 fois 3 ml (utiliser une pipette de précision ; vérifier de temps en temps l'étalonnage de la pipette) de solution de carbonate $0,025 \text{ mol l}^{-1}$. Soit V_m le volume moyen d'agent titrant nécessaire pour obtenir le second point équivalent ($\text{pH} \pm 4.5$). Le titre de la solution sera : $t = 3 \cdot 0.050 / V_m$.

b. Contrôle de l'acide chlorhydrique 0.02 mol l^{-1} (0.02 N)

- Doser 5 fois 1 ml (utiliser une micropipette régulièrement contrôlée) de solution de carbonate $0,025 \text{ mol l}^{-1}$. Soit V_m le volume moyen d'agent titrant nécessaire pour obtenir le second point équivalent ($\text{pH} \pm 4.5$). Le titre de la solution sera $t = 1 \cdot 0.050 / V_m$.

5 - MESURES

Utiliser la méthode GET pH 1- 0222.

a. Eaux naturelles et percolats

Nous disposons en général d'un volume d'échantillon suffisant (entre 500 ml et un litre) pour pouvoir prélever une aliquote de 50 ml.

- Si le pH est voisin de la neutralité : $\text{pH} < 7.5$, utiliser la solution d'acide chlorhydrique $0,02 \text{ mol l}^{-1}$ (0,02 N).

- Si le pH est supérieur à 7.5, utiliser la solution d'acide sulfurique $0,025 \text{ mol l}^{-1}$ (0.05 N).

Il conviendra de choisir une aliquote et le titre de l'acide pour que le volume d'agent titrant soit au moins égal à 1 ml.

b. Extraits aqueux

Les volumes d'échantillons sont généralement faibles, 20 ml environ.

- Utiliser les vases de titrage de capacité de 1 à 10 ml et une micro-électrode combinée.

- Utiliser la solution d'acide chlorhydrique $0,02 \text{ mol l}^{-1}$.

NOTE :

Si le volume de prélèvement est faible, utiliser des micropipettes étalonnées.

6 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

<i>programme</i>	GET pH	1 - 0110
	pause	5 s
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	1 ml/min
	anticip.	8
	stop V	10.00 ml
	stop pH	3.50
	stop EP A pH	8.30
	stop EP B pH	4.30
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
<i>formule de calcul</i>	GET pH	1 - 0110
	EP1 =	Volume de solution d'acide sulfurique (ou chlorhydrique) délivré au point équivalent
	F1 =	(C01*C00)/EP1;4;
sodium	C00 =	Volume de solution de carbonate de sodium
	C01 =	Titre de la solution de carbonate de sodium
	RS1 =	Résultat exprimé en eq l ⁻¹
<i>programme</i>	GET pH	1 - 0222
	pause	5 s
	titr. dosimat	1
	electr. input	1
	titr.rate	.50 ml/min
	anticip.	10
	stop V	10.00 ml
	stop pH	3.50
	stop EP A pH	4.80
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
<i>formule de calcul</i>	GET pH	1 - 0222
	EP1 =	Volume de solution d'acide sulfurique (ou chlorhydrique) délivré au point équivalent
	F1 =	(C01*C02*EP1/C00;2;mmol
	C00 =	Volume d'échantillon
	C01 =	Titre de la solution d'acide sulfurique (ou chlorhydrique)
	C02 =	1000 (coefficient de conversion)
	RS1 =	Résultat exprimé en me l ⁻¹

Ce calcul n'est applicable qu'à pH < 8.3 ; en présence de bicarbonate uniquement.

7 - CALCULS

Soit en ml :

V_1	Volume d'agent titrant au point équivalent pH \approx 8,3
V_2	Volume d'agent titrant au point équivalent pH \approx 4.5
a	Volume (en ml) de l'aliquote

Soit en eq l⁻¹

t	Titre de la solution d'acide
---	------------------------------

a. Eaux naturelles et percolats

La concentration en me l⁻¹ est déterminée selon le calcul suivant :

$$\text{me l}^{-1} = V * t * 1000/a$$

pour exprimer les concentrations des espèces dosées (hydroxyde, carbonate et/ou bicarbonate), définissons un coefficient K

$$K = t * 1000/a$$

Relations entre les anions hydroxydes, carbonates et bicarbonates.

Volume d'acide H ⁺ ml	Hydroxyde OH ⁻ me l ⁻¹	Carbonate CO ₃ ⁼ me l ⁻¹	Bicarbonate HCO ₃ ⁻ me l ⁻¹
$V_1 = 0$	0	0	KV_2
$V_2 > 2V_1$	0	$2KV_1$	$K(V_2 - 2V_1)$
$V_2 = 2V_1$	0	$2KV_1$	0
$V_2 < 2V_1$	$K(2V_1 - V_2)$	$2K(V_2 - V_1)$	0
$V_2 = V_1$	KV_1	0	0

L'expression des résultats, selon ce tableau, peut être considérée comme juste, en l'absence d'autres acides faibles, organiques ou inorganiques tels que siliciques, phosphoriques et boriques.

b. Extraits aqueux:

soit :

Fh : facteur d'humidité = $(100 + H \%) / 100$.

pour les extraits au 1/2, nous aurons :

$E_{1/2}$: CO_3^{2-} ou HCO_3^-

$$\text{me } \% = (\text{me l}^{-1} / 1000) * (100/50) * 100 * \text{Fh}$$

ou :

$$\boxed{E_{1/2} \text{ me } \% = 0.2 * \text{Fh} * \text{me l}^{-1}}$$

de la même manière, nous aurons pour les autres extraits :

$$\boxed{E_{1/5} \text{ me } \% = 0.5 * \text{Fh} * \text{me l}^{-1}}$$

$$\boxed{E_{1/10} \text{ me } \% = \text{Fh} * \text{me l}^{-1}}$$

CHLORURES

TITRIMETRIE

1 - APPAREILS

- "Titroprocesseur Metrohm 682"
- "Dosimat Metrohm 655"
- Burette 5,10ml
- Electrode d'argent combinée. (la solution de remplissage est une solution saturée de nitrate de potassium).

2 - REACTIFS

a. Solution de nitrate d'argent 0.05 mol l^{-1} (0.05 N)

A partir d'une ampoule "Titrisol" 0.1 mol l^{-1} :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de 2 litres.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer avec de l'eau déminéralisée
- Ajouter (sous une hotte ; porter des gants et des lunettes de protection) 17 ml d'acide nitrique concentré P.A.
- Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Solution de nitrate d'argent 0.02 mol l^{-1} (0.02 N)

- Dissoudre $3.404 \text{ g} \pm 1 \text{ mg}$ de nitrate d'argent P.A. avec de l'eau déminéralisée
- Transvaser la solution dans une fiole jaugée de un litre puis ajouter (sous une hotte ; porter des gants et des lunettes de protection) 17 ml d'acide nitrique au 1/2.
- Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Solution de chlorure de potassium 0.05 mol l^{-1}

- Dissoudre dans une fiole de un litre $3.728 \text{ g} \pm 1 \text{ mg}$ de chlorure de potassium P.A. avec de l'eau distillée bouillie
- Compléter le volume et homogénéiser.

d. Solution de chlorure de potassium 0.02 mol l^{-1}

- Dissoudre dans une fiole de un litre, $1.4912 \text{ g} \pm 1 \text{ mg}$ de chlorure de potassium P.A. avec de l'eau déminéralisée bouillie
- Compléter le volume et homogénéiser.

e. Solution d'acide nitrique au 1/2 (6N)

- Sous une hotte, (porter des lunettes et gants de protection)
- Verser 100 ml, d'acide nitrique concentré, dans un erlen contenant 100 ml d'eau déminéralisée homogénéiser.

3 - CONTROLE DES TITRES

- Mettre le titroprocesseur en mode "GET U", puis à l'état initial en pressant la touche "Enter".
- Utiliser la touche "USER" pour appeler la méthode désirée : "RECALL" 2- 0111

Les solutions de chlorure de potassium à 0,05 et 0,02 mol l⁻¹ seront contrôlées par spectrométrie d'absorption atomique.

Les solutions de nitrate d'argent seront contrôlées par les solutions de chlorure de potassium et d'acide chlorhydrique.

- Prélever 2 ml de la solution de chlorure de potassium de titre équivalent au titre de la solution de nitrate d'argent à déterminer.
- Avant le titrage, ajouter 2,5 ml d'acide nitrique au 1/2.
- Effectuer plusieurs fois (3 à 5) ce dosage et calculer la valeur moyenne du titre de la solution de nitrate d'argent.

4 - MESURES

Utiliser la méthode GET U 2- 0111 pour le dosage du blanc et la méthode GET 2 - 0112 pour doser les échantillons.

a. Eaux naturelles et percolats

Nous disposons en général d'un volume d'échantillons suffisant (entre 500 ml et un litre) pour pouvoir prélever une aliquote de 50 ml.

- Choisir une aliquote et le titre du nitrate d'argent pour que le volume d'agent titrant soit au moins égal à 1 ml.
- Ajouter 2.5 ml d'acide nitrique au 1/2.

Si U est le potentiel au point équivalent, pour les échantillons ayant un potentiel initial $< U - 100$ mv , on peut introduire un "start U " = $U - 100$. Ceci permettra une approche plus rapide du point équivalent et une réduction importante du temps de titrage sans affecter la précision du dosage.

Dans les percolats, les concentrations sont souvent très faibles et en dessous du seuil de détection,

- Ajouter dans chaque échantillon 1 ml de solution de chlorure de même titre que celui du nitrate d'argent utilisé (généralement AgNO_3 0.02 mol l^{-1}).
- Effectuer plusieurs blancs dans les mêmes conditions. Retrancher la valeur moyenne des blancs des valeurs obtenues pour les échantillons.

b. Extraits aqueux

Les volumes d'échantillons sont généralement faibles, 20 ml environ.

- Utiliser les vases de titrage de capacité de 1 à 10 ml et une micro-électrode combinée.
- Utiliser la solution de nitrate d'argent $0,02 \text{ mol l}^{-1}$.
- Ajouter 1 ml d'acide nitrique au 1/2.

Dans le cas de très faibles teneurs, opérer par la méthode des ajouts.

Si les prélèvements sont inférieurs à 1 ml, utiliser des micropipettes étalonnées.

NOTE :

Nettoyer régulièrement l'électrode d'argent combinée. Utiliser de la poudre à recurer pour la partie métallique et rincer abondamment avec de l'eau déminéralisée. Vérifier la présence de cristaux de nitrate de potassium dans l'électrolyte interne.

5 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

<i>programme</i>	GET U	2 - 0111
	pause	5 s
	titr. dosimat	2
	electr. input	2
	titr.rate	1.00 ml/min
	anticip.	6
	stop U	130 mv
	stop EP #	1
	EP A U	42 mv
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
<i>formule de calcul</i>	GET U	2 - 0111
	EP1 =	Volume de solution délivré au point équivalent

Détermination du titre de la solution de nitrate d'argent

F1 =	$(C01 * C00) / EP1;4;$
C00 =	Volume de la solution de chlorure de potassium
C01 =	Titre de la solution de chlorure de potassium
RS1 =	Résultat exprimé en eq l ⁻¹ ou N

<i>programme</i>	GET U	2 - 0112
	pause	5 s
	titr. dosimat	2
	electr. input	2
	titr.rate	1.40 ml/min
	anticip.	6
	stop U	130 mv
	stop EP #	1
	EP A U	42 mv
	temp.	xx.x °C
	EP crit.	3
<i>formule de calcul</i>	GET U	2 - 0112
	EP1 =	Volume de solution délivré au point équivalent
	F1 =	$(EP1 - C02) * C01 * C03 / C00;2;mmol$
	C00 =	Volume d'échantillon
	C01 =	Titre de la solution de nitrate d'argent
	C02 =	Volume de nitrate d'argent utilisé pour le dosage du blanc
	C03 =	1000 (coefficient de conversion)
	RS1 =	Résultat exprimé en me l ⁻¹

6 - CALCULS

a. Eaux et percolats

soit en ml :

V_e	Volume de nitrate d'argent utilisé pour l'échantillon
V_b	Volume de nitrate d'argent nécessaire pour le blanc ou pour l'ajout
a	Volume de l'aliquote
t	Titre du nitrate d'argent utilisé

Soit en eq l⁻¹

$$\text{Cl}^- \text{ me l}^{-1} = (V_e - V_b) t * 1000/a$$

ou

$$\text{Cl}^- \text{ me l}^{-1} = \text{RS1}$$

b. Extraits aqueux

soit :

Fh : Facteurs d'humidité = $(100 + H \%) / 100$

pour les extraits au 1/2, nous aurons :

$$E_{1/2} \text{ Cl} \cdot \text{me } \% = (\text{me l}^{-1} / 1000) * (100/50) * 100 * \text{Fh}$$

$$E_{1/2} \text{ Cl} \cdot \text{me } \% = [(V_e - V_s) t * 1000/a] * 0,2 \text{ Fh}$$

$$\boxed{E_{1/2} \text{ Cl} \cdot \text{me } \% = \text{me l}^{-1} * 0.2 \text{ Fh}}$$

ou

$$\boxed{E_{1/2} \text{ Cl} \cdot \text{me } \% = \text{RS1} * 0.2 \text{ Fh}}$$

de la même manière, nous aurons pour les autres extraits :

$$\boxed{E_{1/5} \text{ Cl} \cdot \text{me } \% = \text{me l}^{-1} * 0.5 \text{ Fh}}$$

ou

$$\boxed{E_{1/5} \text{ Cl} \cdot \text{me } \% = \text{RS1} * 0.5 \text{ Fh}}$$

$$\boxed{E_{1/10} \text{ Cl} \cdot \text{me } \% = \text{me l}^{-1} * \text{Fh}}$$

ou

$$\boxed{E_{1/10} \text{ Cl} \cdot \text{me } \% = \text{RS1} * \text{Fh}}$$

COLORIMETRIE

Cette méthode est particulièrement bien adaptée lorsque l'on dispose d'un faible volume d'échantillon (moins de 1,5 ml suffisent) ou si le nombre d'échantillons à analyser est élevé.

1 - APPAREILS

- Autoanalyseur "Technicon" II
- Micro-ordinateur
- "Dosimat Metrohm 655"
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

a. Solution d'acide nitrique au demi (6 eq l⁻¹)

- Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection), verser dans un erlen contenant 500 ml d'eau déminéralisée, en agitant (agitateur magnétique), et par petites portions, 500 ml d'acide nitrique concentré.
- Laisser refroidir à température ambiante et compléter le volume à un litre si nécessaire.

b. Solution de thiocyanate mercurique

- Dissoudre 4.17 g de mercure (II) thiocyanate, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ dans 500 ml de méthanol P.A.
- Compléter le volume à un litre avec le méthanol, bien homogénéiser et filtrer.
- Conserver la solution au réfrigérateur, dans un flacon brun.

Ce produit est très toxique, il doit être manipulé avec précaution. Après usage les solutions seront récupérées dans un récipient dans lequel on ajoutera une quantité équivalente (3.5 g) de sulfure de sodium ($\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$). Le mercure sera précipité sous forme de sulfure de mercure insoluble (noir), les solutions pourront alors être rejetées à l'égout.

c. Solution de nitrate ferrique

Travailler sous une hotte, porter des gants et des lunettes de protection.

- Dans un erlen de un litre contenant 270 ml d'acide nitrique au 1/2, ajouter 100 ml d'eau déminéralisée.
- Verser par petites quantités, 28 g de fer pur en poudre. Opérer lentement, en agitant (utiliser un agitateur magnétique) jusqu'à complète dissolution.
- Il peut être utile d'ajouter quelques ml d'acide nitrique au 1/2 pour obtenir la dissolution totale.
- Ajouter ensuite 42 ml d'acide nitrique au demi.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et filtrer si nécessaire.
- Conserver dans un flacon brun.

d. Réactif de coloration

- Verser 150 ml de la solution de mercure (II) thiocyanate dans 150 ml de solution de nitrate ferrique.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée.
- Ajouter 0.500 ml de Levor IV et homogénéiser.

3 - GAMME ETALON

a. Solution de chlorure de sodium (NaCl) 1 eq l⁻¹

- Utiliser une solution prête à l'emploi.

b. Solution de chlorure de sodium à 100 me l⁻¹

- Diluer dix fois la solution précédente, avec de l'eau déminéralisée.

c. Gamme étalon

- préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de chlorure de sodium à 100 me l⁻¹, les points étalons suivants :

utiliser le diluteur, programme 16

Syr : 5000 µl
Asp.speed : 10
Dis.speed : 20
AA : 1750

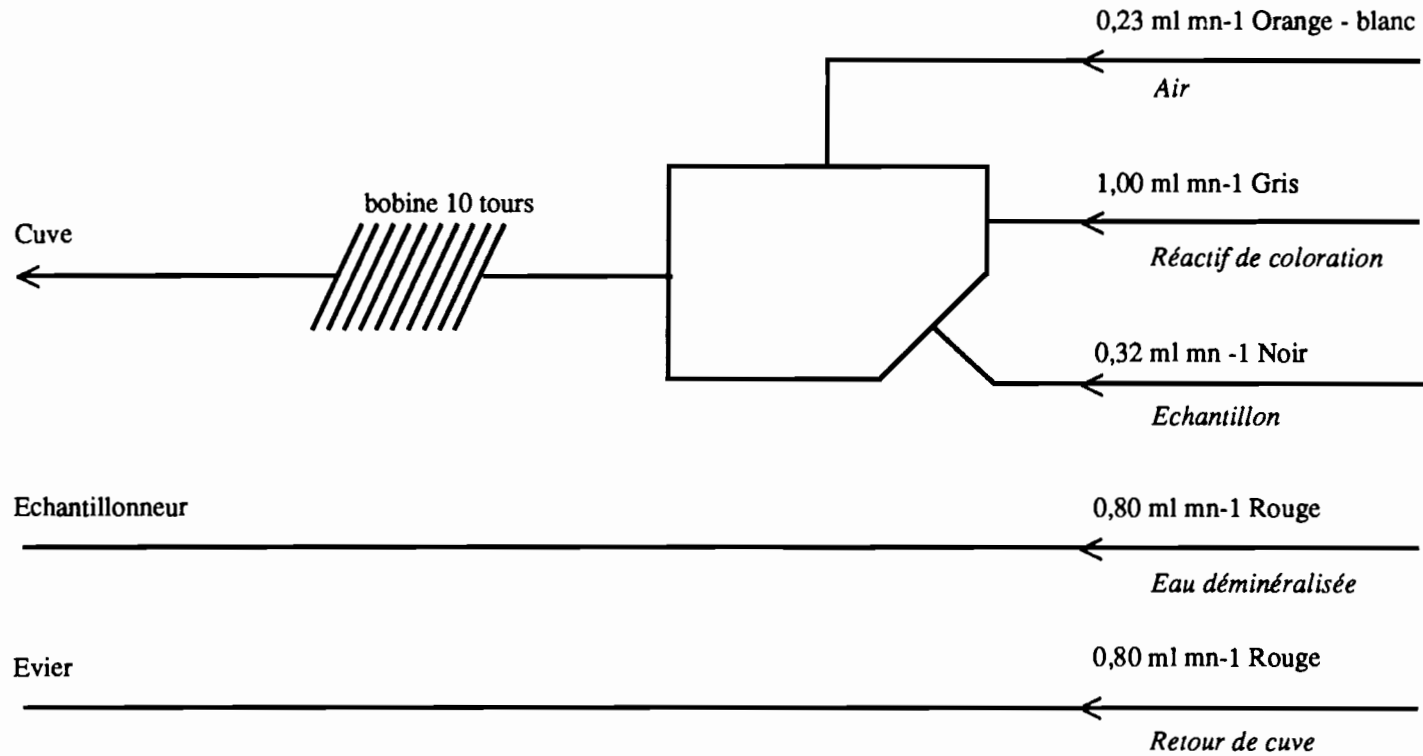
mode	µl NaCl 100 me l ⁻¹	Concentration me l ⁻¹	Fiole ml
D. :	500	1.00	50
D. :	400	0.80	"
D. :	300	0.60	"
D. :	200	0.40	"
D. :	150	0.30	"
D. :	100	0.20	"
D. :	100	0.10	100

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée.

4 - MANIFOLD

2 filtres :	480 nm
2 cellules :	199-BO21-01
Cuve :	15 mm
Prélèvement :	60 3/1
Expansion :	1

CHLORURE



5 - MESURES

a. Eaux et percolats

- Analyser les échantillons directement après filtration à 0.45 μm , effectuer les dilutions jugées nécessaires. Il est bon d'effectuer préalablement quelques tests et de se reporter à la conductivité des échantillons.

b. Extraits aqueux

- Utiliser directement la solution si celle-ci est limpide.
- Il est possible que des colloïdes se soient développés depuis la dernière filtration des extraits. Dans ce cas opérer comme suit :
 - Prélever 2 ml d'échantillon dans un tube de 10 ml.
 - Ajouter 20 μl d'acide nitrique au 1/5.
 - Homogénéiser et laisser reposer 30 minutes.
 - Puis centrifuger 15 mn à 2000 tours minute⁻¹.
 - Prélever la solution limpide pour remplir les godets de 1.5 ml.

NOTE :

Effectuer les dilutions dans des godets de 2.5 ml.

6 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en me l^{-1} .

C_b : Concentration du blanc.
 C_e : Concentration de l'échantillon.
 d : Dilution = $1/x$.

a. Eaux et percolats

$$\text{Cl}^{-} \text{ me l}^{-1} = (C_e * x) - C_b$$

b. Extraits aqueux

soit :

Fh : facteur d'humidité = $(100+H\%)/100$

Pour les extraits au 1/2, nous aurons :

$$E_{1/2} \text{ Cl}^{-} \text{ me } \% = (\text{me l}^{-1}/1000) * (100/50) * 100 * Fh$$

$$E_{1/2} \text{ Cl}^{-} \text{ me } \% = \text{me l}^{-1} * 0.2 * Fh$$

de la même manière, nous aurons pour les autres extraits :

$$E_{1/5} \text{ Cl}^{-} \text{ me } \% = \text{me l}^{-1} * 0.5 * Fh$$

$$E_{1/10} \text{ Cl}^{-} \text{ me } \% = \text{me l}^{-1} * Fh$$

Si les extraits ont subi un traitement avec l'acide nitrique, pour clarification, il faut alors tenir compte d'un facteur de correction : $(2 + 0.020)/2 = 1.01$

$$E_{1/2} \text{ Cl}^{-} \text{ me } \% = \text{me l}^{-1} * 1.01 * 0.2 * Fh$$

$$E_{1/5} \text{ Cl}^{-} \text{ me } \% = \text{me l}^{-1} * 1.01 * 0.5 * Fh$$

$$E_{1/10} \text{ Cl}^{-} \text{ me } \% = \text{me l}^{-1} * 1.01 * Fh$$

SULFATES

1 - APPAREILS

- Autoanalyseur "Technicon I"
- "Dosimat Metrohm 655" avec clavier et burette de 5 ml
- Micropipette de 0,200 ml
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

a. Solution d'acide chlorhydrique à 3 %

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- diluer 30 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

b. Solution de chlorure de baryum à 3 % en milieu chlorhydrique à 2 %

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- diluer 20 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. avec 700 ml d'eau déminéralisée.
- Dissoudre dans cette solution 30 g de chlorure de baryum P.A. ($BaCl_2$).
- Dissoudre 10 g de P.V.P. (Polyvinylpyrrolidone) dans 200 ml d'eau déminéralisée
- Mélanger les deux solutions, Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

c. Solution d'EDTA à 8 % dans la soude à 1.5 mol l⁻¹

- Dissoudre 60g de sodium hydroxyde P.A. (NaOH) avec 800 ml d'eau déminéralisée bouillie. porter des lunettes de protection.
- Dissoudre dans cette solution 80 g d'EDTA P.A. (Acide éthylène diamine tétraacétique, sel disodique).
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

3 - GAMME ETALON

a. Solution d'acide sulfurique 0.025 mol l⁻¹ (0.05 N)

A partir d'une ampoule "Titrisol" 0.05 mol l⁻¹

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de 2 litres.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

Effectuer les points de gamme suivants :

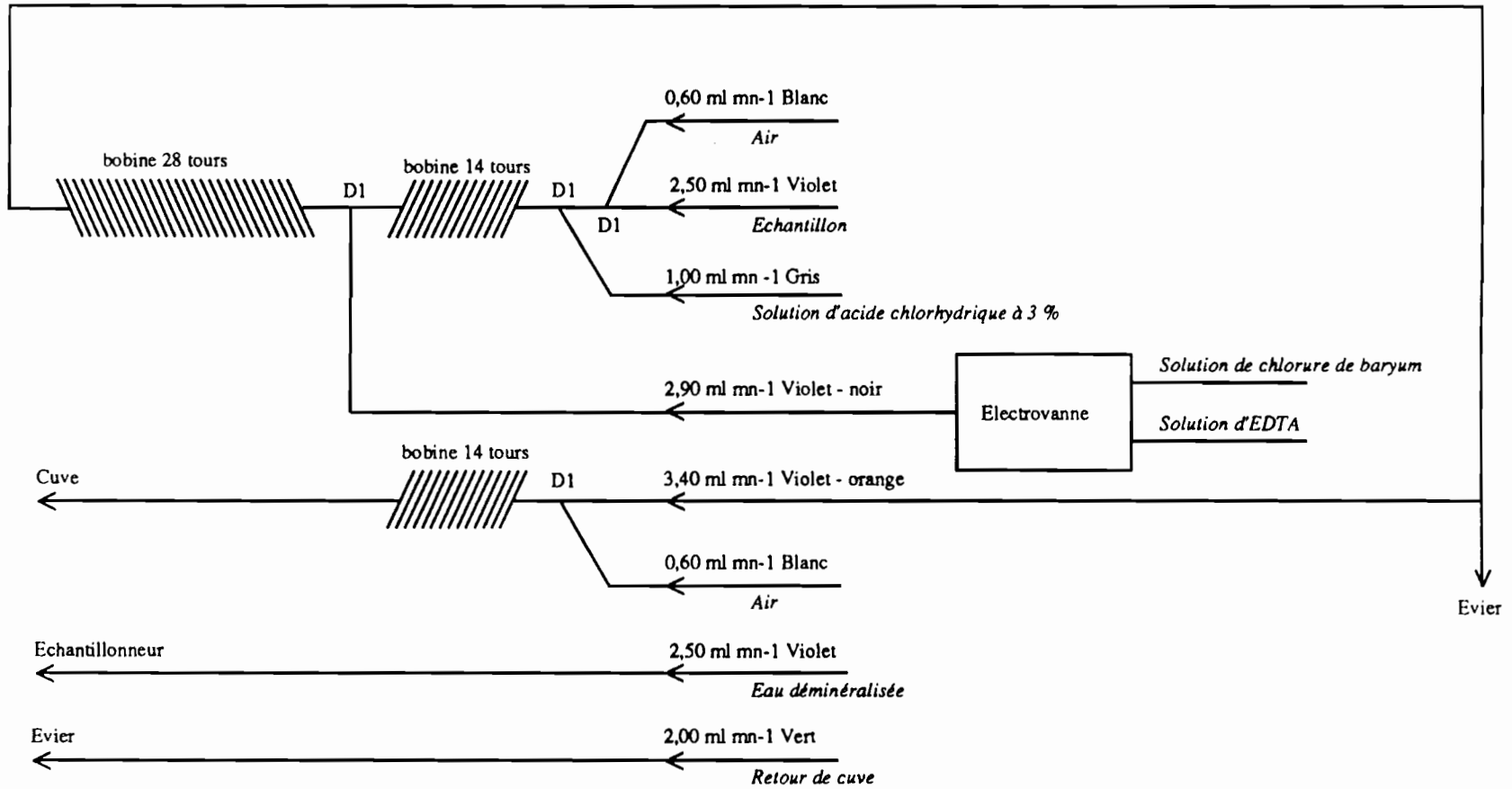
H ₂ SO ₄ me l ⁻¹	ml H ₂ SO ₄ 0.025 mol l ⁻¹	fiole 100 ml
0.00	0.00	Eau déminéralisée
0.40	0.80	
0.60	1.20	
0.80	1.60	
1.00	2.00	q.s.p
1.50	3.00	
2.00	4.00	100 ml
3.00	6.00	
4.00	8.00	

Cette gamme peut être préparée à l'aide du "Dosimat 655".

4 - MANIFOLD

Filtre	625 nm
Cuve	50 mm
Electrovanne	
Prélèvement	20 4/5

SULFATE



5 - MESURES

a. Eaux et percolats

Les échantillons sont filtrés à 0,45 μm .

Les dosages des sulfates sont effectués après avoir analysé les chlorures, les carbonates et bicarbonates, éventuellement les nitrates si ceux-ci sont présents en grande quantité (percolats). Connaissant les concentrations des anions d'une part et la conductivité d'autre part, il est possible d'apprécier les concentrations en SO_4^{2-} .

Il faut avoir en mémoire qu'une forte concentration de sulfate entraîne un précipité important qui peut obstruer en partie ou totalement le circuit, ou encore se déposer dans la cellule de mesure. Il faut alors interrompre l'analyse et laver entièrement le circuit, cuve comprise. Il est préférable d'éviter cette situation. Le choix de la dilution est donc très important.

Le dosage par néphélométrie au "Technicon" ne permet de mesurer avec précision que les teneurs comprises entre 0,80 et 2,00 me l^{-1} . Les points extrêmes de la gamme sont nécessaires pour le tracé de la courbe.

Du fait des limites de la lecture, les dilutions seront effectuées pour obtenir des concentrations dans cet intervalle de 0,80 à 2,00 me l^{-1} .

Pour les échantillons de concentration inférieure à 0,80 me l^{-1} , la méthode des ajouts sera utilisée :

- Introduire dans un tube à essai 10 ml d'échantillon (prélever à la pipette de précision)
- puis ajouter, à l'aide du Dosimat 655 et du clavier (Mode DIS.R) ou avec une micropipette (étalonnée), 0,200 ml de solution d'acide sulfurique 0,025 mol l^{-1} .
- boucher le tube et homogénéiser.
- Effectuer plusieurs "ajouts" dans 10 ml d'eau déminéralisée. Cet "ajout" sera utilisé comme point zéro pour toute la série analysée selon cette procédure.

b. Extraits aqueux

On procédera comme pour les eaux et les percolats ; toutefois si des colloïdes se sont développés dans les extraits, il faudra alors opérer comme suit :

- Prélever 10 ml d'échantillon dans un tube à essai de 10 ml.
- Ajouter, à l'aide d'une micropipette étalonnée, 250 μl d'acide chlorhydrique au 1/2, homogénéiser.
- Laisser reposer 30 minutes et centrifuger 15 minutes à 2000 tours minute^{-1} .

Si les conductivités sont faibles, on peut effectuer immédiatement l'ajout.

- Prélever dans un tube de 10 ml, à l'aide d'une micropipette (étalonnée) de 1 ml, 5 ml (5 x 1 ml) d'échantillon acidifié.
- Ajouter, avec le Dosimat, 0.100 ml (ou 100 µl) d'acide sulfurique 1/20 eq l⁻¹ (0.05 N).
- Homogénéiser et effectuer la mesure.

Les 5 ml d'échantillon acidifié, restant, peuvent être utilisés pour être dosés dilués ou non.

Si les échantillons ont été acidifiés, il faudra dans ce cas préparer une gamme étalon en milieu acide chlorhydrique 0.15 eq l⁻¹. Ajouter dans les fioles jaugées de 100 ml, 2,5 ml d'acide chlorhydrique au 1/2 et compléter au volume avec de l'eau déminéralisée.

Pour le dosage à l'autoanalyseur, remplacer la solution d'acide chlorhydrique à 3 % par de l'eau déminéralisée.

6 - CALCULS

- Relever la hauteur des pics des points de la gamme étalon et des échantillons.
- Tracer la courbe étalon.
- Mesurer les concentrations des échantillons et des blancs en me l⁻¹.

C _b :	Concentration du blanc
C _e :	Concentration de l'échantillon sans ajout
C _a :	Concentration de l'ajout
C _{ea} :	Concentration de l'échantillon avec ajout
d :	Dilution = 1/x
H % :	Humidité
Fh :	Facteur d'humidité = (100 + H %)/100

a. Eaux et percolats

* Echantillons sans ajout

$$\text{SO}_4^- \text{ me l}^{-1} = (C_e/d) - C_b$$

$$\text{SO}_4^- \text{ me l}^{-1} = (C_e * x) - C_b$$

* Echantillons avec ajout

Facteur de correction : 10.200/10 = 1.02

$$\text{SO}_4^- \text{ me l}^{-1} = (C_{ea} - C_a) * 1.02$$

b. Extraits aqueux

* Echantillons sans ajout

Echantillon non dilué :

Facteur de correction : $F_d = 10.250/10 = 1.025$

$$F_d = 1.025$$

Si les extraits n'ont pas été acidifiés,

$$F_d = 1$$

Echantillon dilué :

Facteur de dilution : $F_d = 10.250/10 * x$

$$F_d = 1.025 * x$$

Si les extraits n'ont pas été acidifiés,

$$F_d = x$$

$$E_{1/2} \text{ SO}_4^- \text{ me } \% = ((C_e * F_d) - C_b)/1000 * (100/50) * 100 * Fh$$

$$E_{1/2} \text{ SO}_4^- \text{ me } \% = ((C_e * F_d) - C_b) * 0.2 * Fh$$

De la même manière, nous aurons :

$$E_{1/5} \text{ SO}_4^- \text{ me } \% = ((C_e * F_d) - C_b) * 0.5 * Fh$$

$$E_{1/10} \text{ SO}_4^- \text{ me } \% = ((C_e * F_d) - C_b) * Fh$$

* Echantillons avec ajout

Facteur de correction : $(10.250/10) * (10.200/10) = 1.0455$

$$E_{1/2} \text{ SO}_4^- \text{ me } \% = (C_{ea} - C_b) * 1.0455 * 0.2 * Fh$$

De la même manière, nous aurons :

$$E_{1/5} \text{ SO}_4^- \text{ me } \% = (C_{ea} - C_b) * 1.0455 * 0.5 * Fh$$

$$E_{1/10} \text{ SO}_4^- \text{ me } \% = (C_{ea} - C_b) * 1.0455 * Fh$$

PHOSPHATES SOLUBLES

1 - APPAREILS

- Autoanalyseur "Technicon" II"
- Micro-ordinateur
- "Dosimat Metrohm 655"
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

Tous les réactifs seront préparés avec de l'eau distillée.

a. Acide sulfurique à 5 eq l⁻¹ (5 N)

- Verser (sous une hotte ; porter des gants et des lunettes de protection) lentement et en agitant 140 ml d'acide sulfurique concentré P.A. dans 700 ml d'eau.
- Laisser refroidir à température ambiante et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.

b. Ammonium heptamolybdate à 40 g l⁻¹

- Dissoudre 4 g d'ammonium heptamolybdate, 4 H₂O P.A. ((NH₄)₆Mo₇O₂₄, 4 H₂O) avec 80 ml d'eau distillée (chauffer légèrement pour accélérer la dissolution).
- Laisser refroidir et compléter le volume à 100 ml.
- Conserver en flacon de verre brun et filtrer avant chaque utilisation.

c. Potassium et antimoine oxytartrate (émétique) à 2.612 g l⁻¹

- Dissoudre 261.2 mg de potassium et antimoine oxytartrate P.A. avec 100 ml d'eau distillée.

Une grande attention doit être apportée à la manipulation de ce produit très toxique, utiliser des gants. Ajouter du sulfure de sodium à l'excès de réactif inutilisé, avant son élimination.

d. Réactif sulfomolybdique

- Mélanger dans l'ordre :
 - 71.6 ml d'acide sulfurique à 5 eq l⁻¹.
 - 20.8 ml de solution d'heptamolybdate d'ammonium à 40 g l⁻¹.
 - 6.8 ml de potassium et antimoine oxytartrate.
 - Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.
 - Conserver en flacon de verre brun.
 - Avant utilisation, filtrer sur coton de verre, si nécessaire.

e. Solution d'acide ascorbique à 7.5 g l⁻¹

Solution à préparer extemporanément.

- Dissoudre 0.750 g d'acide ascorbique P.A. dans de l'eau distillée puis compléter le volume à 100 ml. Il peut être utile d'ajouter 20 µl de Levor IV.

3 - GAMME ETALON

a. Solution de phosphore à 1 g l⁻¹ de P

- Peser dans un bécher de 100 ml, 4.415 g (± 1 mg) de potassium dihydrogénophosphate P.A. séché à l'étuve à 105 °C et refroidi dans un dessiccateur.
- Dissoudre le sel avec de l'eau distillée, puis transvaser la solution dans une fiole jaugée de un litre.
- Compléter et ajuster le volume avec de l'eau distillée.

b. Solution de phosphore à 100 mg l⁻¹ de P

- Diluer 10 fois, avec de l'eau distillée, la solution précédente .

c. Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de P à 100 mg l⁻¹, les points étalons suivants :

utiliser le diluteur, programme 9

Syr : 5000µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 20
AA : 1550

mode	µl P 100 mg l ⁻¹	Conc. mg l ⁻¹	fioles ml
D. :	500	1.00	50
D. :	350	0.70	"
D. :	250	0.50	"
D. :	150	0.30	"
D. :	100	0.20	"
D. :	100	0.10	100
D. :	100	0.05	200

Compléter le volume avec de l'eau distillée.

NOTE :

Les essais effectués avec une gamme étalon de 0 à 0.70 mg l⁻¹ de P donnent une courbe étalon plus linéaire, la précision des mesures est meilleure.

4 - MANIFOLD

2 filtres :	880 nm
2 cellules :	199-B021-04
Cuve :	30 mm
Prélèvement :	40 l/l
Damp :	1
Expansion :	1

NOTE :

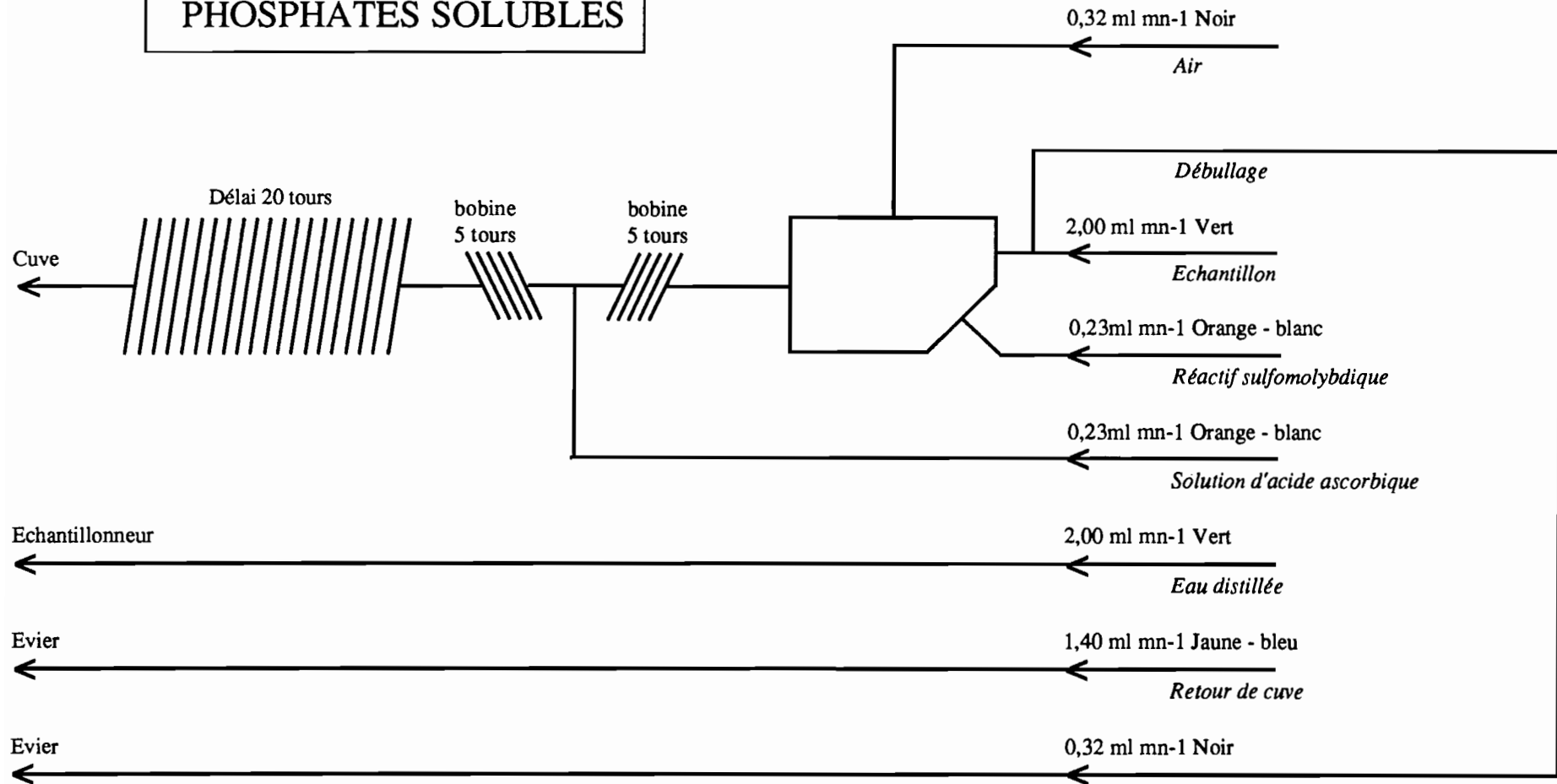
A la fin de l'analyse, laver le manifold avec de l'eau distillée pendant 30 minutes.

Pomper ensuite successivement, pendant 15 minutes, par les tubes de réactif sulfomolybdique et d'acide ascorbique,

- une solution d'ammoniaque à 10 %
- de l'eau distillée
- une solution d'acide chlorhydrique à 10 %.

Puis rincer avec de l'eau distillée pendant 30 minutes.

PHOSPHATES SOLUBLES



5 - MESURES

Les phosphates ne sont dosés que dans les percolats.
Les échantillons sont filtrés sur membrane de 0.45 µm.
Utiliser les godets de 2.5 ml.

Si l'on veut accroître la sensibilité de la mesure, on peut opérer par la méthode des ajouts :

- Prélever à la pipette de précision 10 ml d'échantillon.
- Ajouter, à l'aide d'une micropipette (étalonnée), 50 µl de solution de P à 100 mg l⁻¹ (la solution contient maintenant : (0.50 + x)* 10/10.05 mg l⁻¹ de P).
- Homogénéiser.
- Effectuer plusieurs "ajouts" avec de l'eau distillée. Cet "ajout" sera utilisé comme point zéro pour tous les échantillons analysés selon cette procédure.

6 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l⁻¹ de P.

C _b	Concentration du blanc
C _e	Concentration de l'échantillon
C _a	Concentration de l'ajout
C _{ea}	Concentration de l'échantillon avec ajout
d	Dilution = 1/x

a. Echantillons sans ajout

$$P \text{ mg l}^{-1} = (C_e - C_b) / d$$

ou

$$P \text{ mg l}^{-1} = (C_e * x) - C_b$$

b. Echantillons avec ajout

$$P \text{ mg l}^{-1} = (C_{ea} - C_e) 10.050/10$$

$$P \text{ mg l}^{-1} = 1.005 (C_{ea} - C_e)$$

NITRATES

1 - APPAREILS

- Autoanalyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

Tous les réactifs seront préparés avec de l'eau distillée.

a. Solution de sulfate de cuivre à 2 %

- Dissoudre 20 g de sulfate de cuivre P.A. ($\text{SO}_4\text{Cu}, 5\text{H}_2\text{O}$) dans 500 ml d'eau distillée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

b. Solution d'acide chlorhydrique au 1/2

- Diluer (Travailler sous hotte ; porter des gants et des lunettes de protection) 100 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. ($\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}$) dans 100 ml d'eau distillée.

c. Cadmium amalgamé

- Utiliser du cadmium P.A. en poudre, de granulométrie comprise entre 0.3 et 0.8 mm.
- Laver environ 10 g de cadmium avec la solution d'acide chlorhydrique au 1/2 puis rincer à l'eau distillée.
- Transvaser le cadmium lavé, dans une ampoule à décanter.
- Remplir l'ampoule à décanter avec la solution de sulfate de cuivre à 2 % (éviter la présence de bulles d'air dans l'ampoule ; l'oxygène de l'air réagit immédiatement avec le cadmium amalgamé) et agiter doucement par plusieurs retournement, jusqu'au début de décoloration de la solution.
- Siphonner la solution tout en conservant le cadmium submergé. Répéter l'opération précédente jusqu'à formation d'un précipité colloïdal de cuivre.
- Laver plusieurs fois le cadmium amalgamé (Cd/Cu) avec de l'eau distillée, jusqu'à élimination du cuivre colloïdal (en siphonnant la solution après lavage).
- Conserver le cadmium amalgamé ainsi préparé, dans l'ampoule à décanter pleine d'eau distillée ; veiller à éliminer l'air en bouchant l'ampoule.

d. Solution de chlorure d'ammonium à 8.5 %

- Dissoudre 85 g de chlorure d'ammonium P.A. (NH_4Cl) avec de l'eau distillée
- Compléter le volume à un litre.

NOTE :

La solution de chlorure d'ammonium qui arrive après la colonne de réduction contient 0.500 ml de Brij 35 par litre.

e. Réactif de diazotation

- Dans 800 ml d'eau distillée, ajouter tout en agitant (agitateur magnétique) 100 ml d'acide ortho-phosphorique concentré P.A. (H_3PO_4) (utiliser les lunettes et les gants de protection).
- Ajouter 40 g de sulfanilamide (aminobenzènesulfamide) et 2 g de N (1-naphtyl) éthylènediamine dichlorhydrate.
- Agiter jusqu'à complète dissolution et Compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.
- **Conserver la solution dans un flacon brun, à l'abri de la lumière.**
- Filtrer si nécessaire.

3 - GAMME ETALON

a. Solution de nitrate à 100 me l⁻¹ de NO₃⁻

- Dissoudre avec de l'eau distillée, 1.0111 g de nitrate de potassium P.A. (KNO₃) préalablement séché à 105 °C et refroidi dans un dessiccateur.
- Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Compléter le volume avec l'eau distillée et homogénéiser.

b. Solution de nitrate à 10 me l⁻¹ de NO₃⁻

- Diluer au 1/10^{ème} la solution à 100 me l⁻¹ de NO₃⁻.

c. Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées de 50 ml, à partir de la solution de NO₃⁻ à 10 me l⁻¹, les points étalons suivants :

utiliser le diluteur, programmes 39 et 40

Syr :	5000 µl	
Asp.speed :	10	
Dis.speed :	20	
AA :	4500	prg 39
AA :	3375	prg 40

mode	µl NO ₃ ⁻ 10 me l ⁻¹	Conc. me l ⁻¹	programme
D. :	2500	0.500	39
D. :	2000	0.400	39
D. :	1500	0.300	40
D. :	1000	0.200	40
D. :	500	0.100	40
D. :	250	0.050	40
D. :	125	0.025	40

Compléter le volume avec de l'eau distillée.

Ces solutions étalons doivent être préparées extemporanément.

4 - MESURES

Préparation de la colonne de cadmium amalgamé :

- Préparer un tube de verre en U (\emptyset intérieur 2 mm) prêt à être raccordé aux tubes du manifold.
- Garnir une extrémité avec de la laine de verre (sans tasser).
- Plonger le tube de verre dans un bécher de 250 ml rempli d'eau distillée.
- Raccorder l'extrémité inférieure de l'ampoule à décanter au tube en U et verser le cadmium amalgamé dans le tube de verre en ouvrant le robinet de l'ampoule mais en conservant fermé l'orifice supérieur (éviter les contacts avec l'air et la formation de bulles dans la colonne de Cd/Cu).
- Mettre un petit bouchon de laine de verre à la seconde extrémité du tube (ne pas tasser) puis boucher.
- plonger les tubes de liaison dans les réactifs et mettre la pompe en marche.
- Attendre l'arrivée des réactifs avant de raccorder la colonne Cd/Cu avec le manifold (toujours conserver en mémoire que l'oxygène de l'air oxyde le cadmium amalgamé). Connecter d'abord l'arrivée.

Avant de commencer les mesures, conditionner la colonne⁽⁵⁾.

- Prélever le point étalon 0.50 me l⁻¹ pendant 2 à 3 minutes.
- Ajuster la ligne de base et contrôler la constance des hauteurs de pic en prélevant 3 à 4 fois le point étalon 0.50 me l⁻¹.
- Utiliser la came 20 1/1.

La colonne peut servir plusieurs fois, aussi longtemps que le cadmium amalgamé sera actif. Il conviendra en fin de dosage, de retirer la colonne tout en maintenant le flux de réactif et de fermer immédiatement les deux extrémités en évitant d'introduire des bulles d'air.

Les mesures seront effectuées sur des solutions non filtrées ⁽⁶⁾.

Si l'analyse ne peut pas être effectuée immédiatement :

- Ajouter de l'acide sulfurique pour abaisser le pH en dessous de 2 (1 ml d'acide sulfurique concentré P.A. pour 100 ml d'échantillon suffit).
- Doser dans les 48 heures.

(5) Afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures, il est nécessaire de conditionner la colonne de cadmium amalgamé.

(6) La filtration sur filtre ou sur membrane entraîne une contamination non négligeable (JAY P.C., 1985. Anal. Chem. 1985, 57. 780 - 6).

5 - MANIFOLD

Filtres :	540 nm et Réf.
2 cellules :	199-B021-01
Cuve :	15 mm
Prélèvement :	20 3/2
Damp :	1
Expansion :	0.7

6 - CALCULS

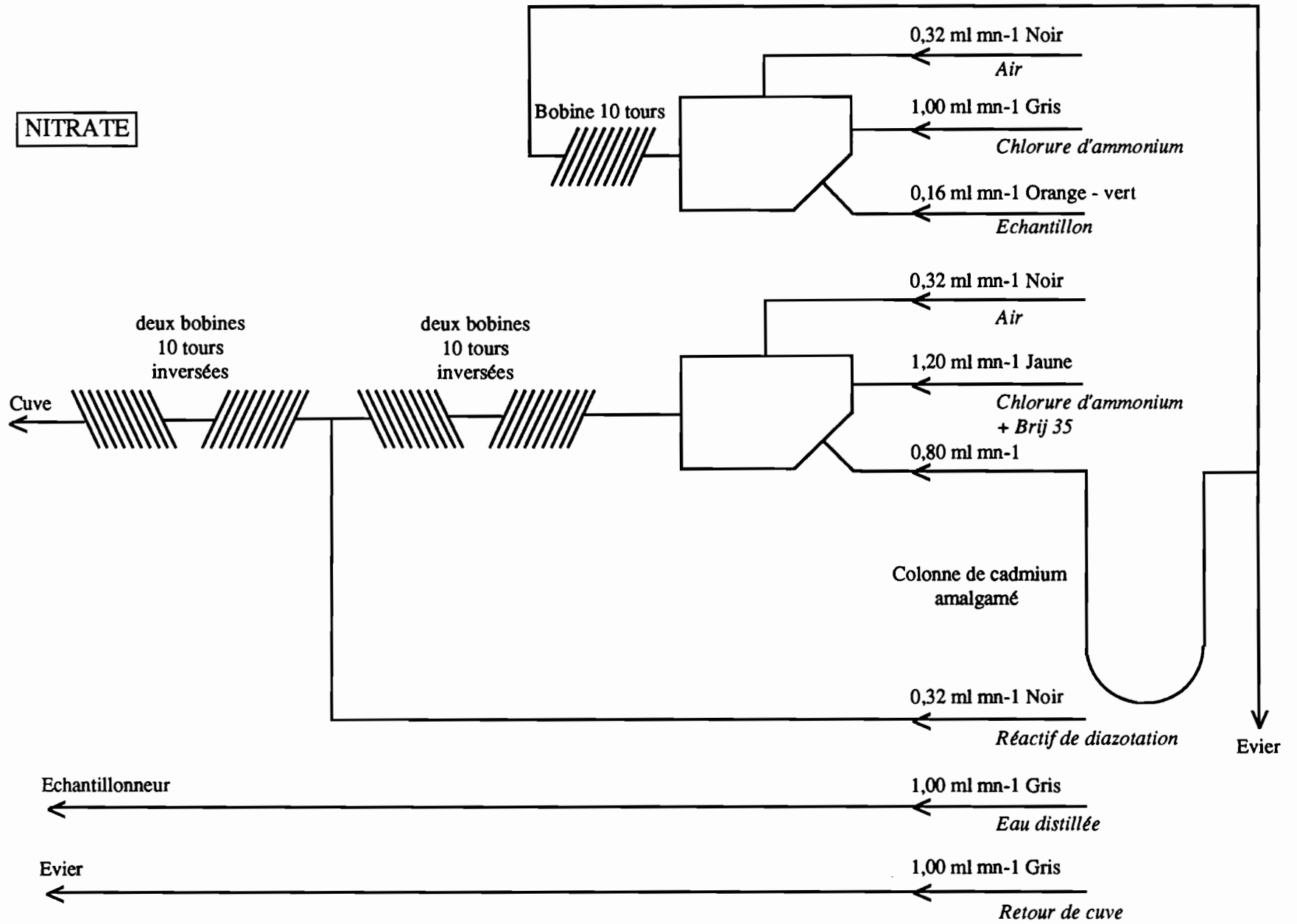
L'appareil nous donne les résultats exprimés en me l^{-1} de NO_3^- .

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = $1/x$

$$\text{NO}_3^- \text{ me l}^{-1} = (C_e/d) - C_b$$

$$\text{NO}_3^- \text{ me l}^{-1} = (C_e * x) - C_b$$

NITRATE



SILICE DISSOUTE

1 - APPAREILS

- Autoanalyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

Tous les réactifs seront préparés avec de l'eau distillée.

a. Acide sulfurique à 0.1 eq l⁻¹ (0.1 N)

- Diluer 2.8 ml d'acide sulfurique concentré P.A. (H₂SO₄) dans 800 ml d'eau distillée. Porter des gants et des lunettes de protection.
- Laisser refroidir à température ambiante et Compléter le volume à un litre.

b. Ammonium heptamolybdate à 10 g l⁻¹ en milieu sulfurique 0.1 eq l⁻¹

- Dissoudre 10 g d'ammonium heptamolybdate P.A. (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O) avec de l'acide sulfurique 0.1 eq l⁻¹, puis compléter le volume à un litre avec ce même acide.
- Filtrer sur filtre SS 589/2 (7).
- Conserver dans un flacon brun, à l'abri de la lumière.

c. Acide oxalique à 50 g l⁻¹

- Dissoudre 50 g d'acide oxalique (H₂C₂O₄) P.A. dans 900 ml d'eau distillée, puis compléter le volume à un litre avec l'eau distillée.

d. Acide ascorbique à 17.6 g l⁻¹

Solution à préparer extemporanément.

- Dissoudre 17.6 g d'acide ascorbique (C₆H₈O₆) P.A. dans 450 ml d'eau distillée. Compléter le volume à un litre avec l'eau distillée.
- Ajouter 0.5 ml de "Levor IV" et bien homogénéiser.

NOTE :

Conserver les réactifs dans des flacons de polyéthylène.

(7) Attention : certains filtres (en particulier les filtres plissés) donnent une coloration jaune au réactif molybdique.

3 - ETALON

a. Solution de Silicium (Si) à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" à 1 g l⁻¹ de Si.

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige ayant servi à la percer avec de l'eau distillée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.
- conserver la solution dans un flacon en polyéthylène, au congélateur.

b. Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de silicium à 1 g l⁻¹, les points étalons suivants :

Utiliser le diluteur, programme 7

Syr : 5000 µl
Asp.speed : 10
Dis.speed : 20
AA : 4050

mode	µl Si l g l ⁻¹	Conc. Si mg l ⁻¹	fiole ml
D. :	1250	25.00	50
D. :	1000	20.00	"
D. :	750	15.00	"
D. :	500	10.00	"
D. :	300	6.00	"
D. :	150	3.00	"
D. :	100	1.00	100

Compléter le volume avec de l'eau distillée.

4 - MESURES

Les échantillons sont filtrés à 0.45 µm

Avant d'effectuer les mesures, laver le système avec une solution d'acide sulfurique à 1 eq l⁻¹ (solution à 2.8 % ou N).

5 - MANIFOLD

2 filtres :	660 nm
2 cellules :	199-B021-01
Cuve :	15 mm
Prélèvement :	40 2/1
Damp :	?
Expansion :	0.6

6 - CALCULS

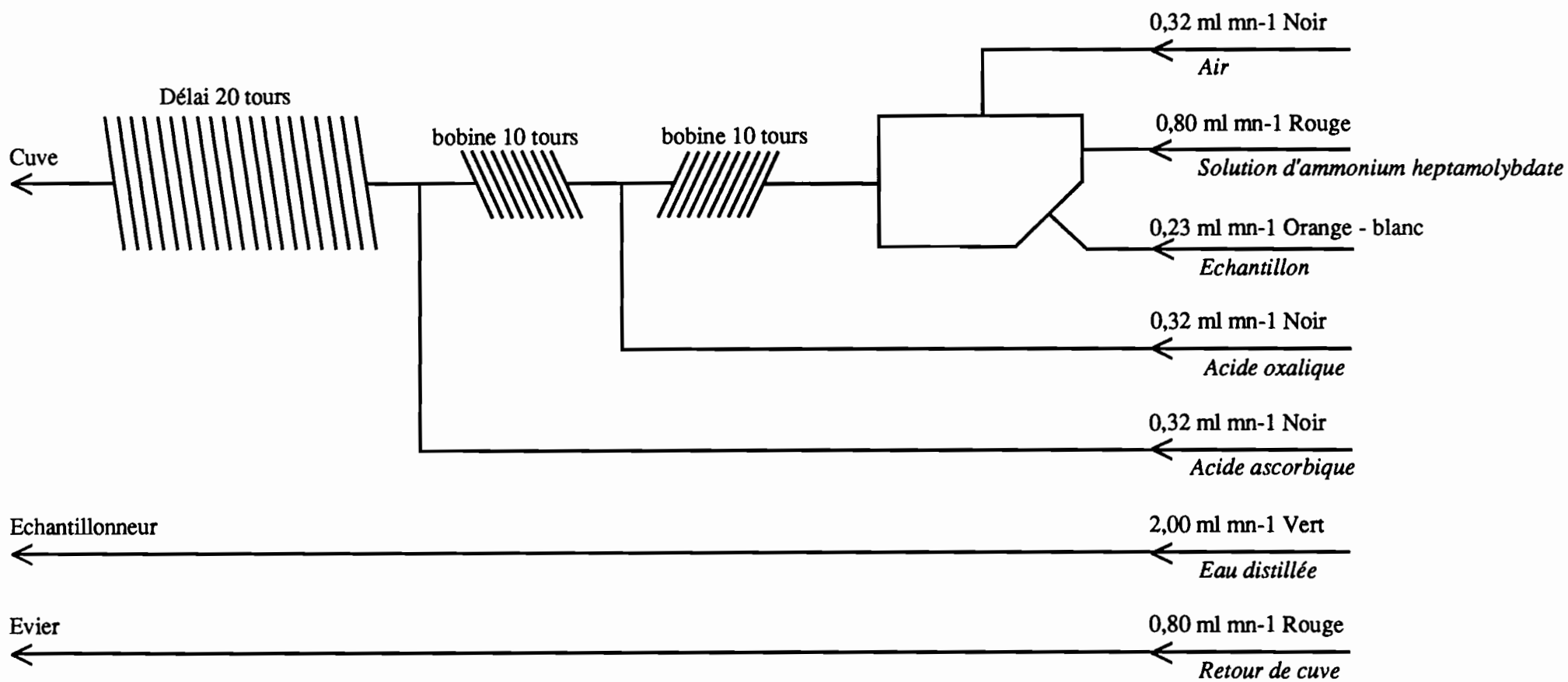
L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l⁻¹ de Si.

C _b	Concentration du blanc
C _e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = 1/x

$$\text{Si mg l}^{-1} = (C_e * x) - C_b$$

$$\boxed{\text{SiO}_2 \text{ mg l}^{-1} = 2.139 (C_e * x) - C_b}$$

SILICE DISSOUTE



ALCALINS ET ALCALINO-TERREUX

Les solutions sont filtrées sur membrane de porosité 0.45 μm . Effectuer un blanc avec de l'eau déminéralisée filtrée sur une membrane du même type.

1 - APPAREILS

- Spectromètre d'absorption atomique en flamme "Varian AA 300"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

a. Solution de lanthane à 25 % de La

- Peser dans un bécher de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La_2O_3), puis ajouter dans le bécher 300 ml d'eau déminéralisée.

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. (HCl , H_2O).
- Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Solution de lanthane à 20 % de La

- Dans une fiole de 50 ml, diluer 40 ml de solution de lanthane à 25 % avec de l'eau déminéralisée.

- Compléter le volume à 50 ml avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Solution de lanthane à 1 % en milieu perchlorique à 2 %

- Diluer 40 ml de solution de lanthane à 25 % avec de l'eau déminéralisée.

- Ajouter 20 ml d'acide perchlorique concentré P.A. (HClO_4).

- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

d. Solution d'acide perchlorique au 1/2

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer un volume d'acide perchlorique concentré P.A. avec un égal volume d'eau déminéralisée.

- Homogénéiser la solution.

e. Solution d'acide perchlorique à 40 %

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 40 ml d'acide perchlorique concentré P.A. avec de l'eau déminéralisée.

- Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

3 - GAMMES ETALONS

a. Calcium

* Solution de calcium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Ca 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de calcium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 37.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 8250

mode	µl Ca 1 g l ⁻¹	Ca mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	4000	20.00	200	4	8
D.	1500	15.00	100	2	4
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	500	5.00	100	2	4
D.	250	2.50	100	2	4

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Magnésium

* Solution de magnésium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Mg 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de magnésium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Mg 1 g l ⁻¹	Mg mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Potassium

* Solution de potassium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" K 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de potassium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl K 1 g l ⁻¹	K mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

d. Sodium

* Solution de sodium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Na 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de sodium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39.

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Na 1 g l ⁻¹	Na mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

4 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

a. Calcium

Programme	12
Mode	Absorbance
Position de la lampe	2
λ	422.7 nm
Intensité	10 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	235.8
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.75
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	10 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

b. Magnésium

Programme	11
Mode	Absorbance
Position de la lampe	1
λ	285.2 nm
Intensité	4 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	267.1
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

c. Potassium

Programme	14
Mode	Absorbance
Position de la lampe	4
λ	766.5 nm
Intensité	5 mA
Fente	1.0
Photomultiplicateur	313.9
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

d. Sodium

Programme	13
Mode	Absorbance
Position de la lampe	3
λ	589.6 nm
Intensité	5 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	248.3
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

5 - MESURES

a. Eaux et percolats

- Prélever 20 ml d'échantillon (avec une pipette de précision).
- Introduire la prise dans une fiole jaugée de 25 ml.
- Ajouter 1 ml de solution de lanthane à 25 % et 1 ml d'acide perchlorique au 1/2 (utiliser une micro pipette étalonnée).
- Compléter le volume et homogénéiser, filtrer si nécessaire, juste avant dosage (utiliser un filtre lent Ø 90 mm) ; ou mieux, centrifuger 15 minutes à 2000 tours minute⁻¹.

b. Extraits aqueux de sols

- Prélever 10 ml d'échantillon (utiliser une pipette de précision) et introduire la prise dans un tube de 10 ml (Ø extérieur 16 mm, hauteur 100 mm) que l'on peut utiliser dans une centrifugeuse.
- Ajouter 0.5 ml d'une solution de Lanthane à 20 % et 0.5 ml d'une solution d'acide perchlorique à 40 %.
- Boucher et homogénéiser.

Si 10 ml ne suffisent pas pour déterminer les quatre cations :

- Prélever 20 ml d'échantillon et introduire la prise dans un flacon en polyéthylène de 50 ml. Ajouter 1 ml de solution de lanthane à 20 % et 1 ml d'une solution d'acide perchlorique à 40 %.
- Boucher et homogénéiser.
- Laisser reposer 30 minutes.
- Centrifuger 15 minutes à 2000 tours minute⁻¹.

Milieu final : 1 % La et 2 % acide perchlorique.

6 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l^{-1} .

C_b	Concentration du blanc.
C_e	Concentration de l'échantillon.
d	Dilution = $1/x$

a. Eaux et percolats

Facteur de correction

$$K = 25/20$$

$$\boxed{K = 1.25}$$

* Calcium ou magnésium

$$\text{élément mg l}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) * k$$

$$\text{élément me l}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) * k / \text{poids moléculaire} / 2$$

$$\text{élément me l}^{-1} = \text{élément mg l}^{-1} / \text{poids moléculaire} / 2$$

$$\text{Ca}^{2+} \text{ me l}^{-1} = \text{Ca}^{2+} \text{ mg l}^{-1} / 40.08 / 2$$

$$\boxed{\text{Ca}^{2+} \text{ me l}^{-1} = \text{Ca}^{2+} \text{ mg l}^{-1} / 20.04}$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ me l}^{-1} = \text{Mg}^{2+} \text{ mg l}^{-1} / 24.312 / 2$$

$$\boxed{\text{Mg}^{2+} \text{ me l}^{-1} = \text{Mg}^{2+} \text{ mg l}^{-1} / 12.156}$$

* Potassium ou sodium

$$\text{élément me l}^{-1} = \text{élément mg l}^{-1} / \text{poids moléculaire}$$

$$\boxed{\text{K}^+ \text{ me l}^{-1} = \text{K}^+ \text{ mg l}^{-1} / 39.102}$$

$$\boxed{\text{Na}^+ \text{ me l}^{-1} = \text{Na}^+ \text{ mg l}^{-1} / 22.9898}$$

b. Extraits aqueux de sols

Facteur de correction

$$K = 10 + (2 * 0.50) / 10$$

$$K = 20 + (2 * 1.00) / 20$$

$$\boxed{K = 1.10}$$

Fh : Facteur d'humidité = $(100 + H \%) / 100$

* Calcium ou magnésium

- Pour les extraits au 1/2, nous aurons :

$$E_{1/2} \text{ Ca}^{2+} \text{ mg l}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) * k$$

$$E_{1/2} \text{ Ca}^{2+} \text{ me } \% = [((C_e * x) - C_b) / 1000 / 20.04] * (100 / 50) * 100 * k * Fh$$

$$E_{1/2} \text{ Ca}^{2+} \text{ me } \% = (\text{mg l}^{-1} / 20.04) * 0.2 * Fh$$

$$\boxed{E_{1/2} \text{ Ca}^{2+} \text{ me } \% = E_{1/2} \text{ Ca}^{2+} \text{ mg l}^{-1} * 0.010 * Fh}$$

de la même manière, nous aurons pour le magnésium :

$$E_{1/2} \text{ Mg}^{2+} \text{ me } \% = (\text{mg l}^{-1} / 12.153) 0.2 * Fh$$

$$\boxed{E_{1/2} \text{ Mg}^{2+} \text{ me } \% = E_{1/2} \text{ Mg}^{2+} \text{ mg l}^{-1} * 0.0165 * Fh}$$

- Extraits au 1/5 :

$$E_{1/5} \text{ Ca}^{2+} \text{ me } \% = (\text{mg l}^{-1} / 20.04) 0.5 * Fh$$

$$\boxed{E_{1/5} \text{ Ca}^{2+} \text{ me } \% = \text{mg l}^{-1} * 0.025 * Fh}$$

$$\boxed{E_{1/5} \text{ Mg}^{2+} \text{ me } \% = \text{mg l}^{-1} * 0.0411 * Fh}$$

- Extraits au 1/10 :

$$E_{1/10} \text{ Ca}^{2+} \text{ me } \% = (\text{mg l}^{-1} / 20.04) * Fh$$

$$\boxed{E_{1/10} \text{ Ca}^{2+} \text{ me } \% = \text{mg l}^{-1} * 0.0499 * Fh}$$

$$\boxed{E_{1/10} \text{ Mg}^{2+} \text{ me } \% = \text{mg l}^{-1} * 0.0823 * Fh}$$

*** Potassium ou sodium**

- Pour les extraits au 1/2, nous aurons :

$$E_{1/2} K^+ \text{ mg l}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) * k$$

$$E_{1/2} K^+ \text{ me } \% = [((C_e * x) - C_b) / 1000 / 39.102] * (100 / 50) 100 * k * Fh$$

$$E_{1/2} K^+ \text{ me } \% = (\text{mg l}^{-1} / 39.102) 0.2 * Fh$$

$$E_{1/2} K^+ \text{ me } \% = \text{mg l}^{-1} * 0.0051 * Fh$$

de la même manière, nous aurons pour le sodium :

$$E_{1/2} Na^+ \text{ me } \% = (\text{mg l}^{-1} / 22.9898) 0.2 * Fh$$

$$E_{1/2} Na^+ \text{ me } \% = \text{mg l}^{-1} * 0.0087 * Fh$$

- Extraits au 1/5 :

$$E_{1/5} K^+ \text{ me } \% = (\text{mg l}^{-1} / 39.102) 0.5 * Fh$$

$$E_{1/5} K^+ \text{ me } \% = \text{mg l}^{-1} * 0.0128 * Fh$$

$$E_{1/5} Na^+ \text{ me } \% = \text{mg l}^{-1} * 0.0217 * Fh$$

- Extraits au 1/10 :

$$E_{1/10} K^+ \text{ me } \% = (\text{mg l}^{-1} / 39.102) * Fh$$

$$E_{1/10} K^+ \text{ me } \% = \text{mg l}^{-1} * 0.0256 * Fh$$

$$E_{1/10} Na^+ \text{ me } \% = \text{mg l}^{-1} * 0.0435 * Fh$$

AMMONIUM

1 - APPAREILS

- Autoanalyseur "Technicon II"
- Micro-ordinateur
- "Dosimat Metrohm 655"
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

Tous les réactifs seront préparés avec de l'eau distillée.

a. Solution d'acide sulfurique à 5 eq l⁻¹

Sous une hotte (le port de lunettes de protection est obligatoire : risque de projections).

- Verser lentement, en agitant, 140 ml d'acide sulfurique concentré P.A. (H₂SO₄) dans 500 ml d'eau.
- Laisser refroidir à la température ambiante.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.

b. Solution de phénate

- Dans un erlenmeyer de un litre (opérer sous une hotte et porter des lunettes de protections), dissoudre 83 g de phénol dans 500 ml d'eau distillée.
- Ajouter avec précaution, tout en agitant, 32 g de soude P.A. (sodium hydroxyde).
- Laisser refroidir à température ambiante et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.
- Préparer cette solution plusieurs jours avant utilisation.

c. Solution d'acide sulfurique à 2.8 %

- Verser en agitant (sous une hotte, porter des lunettes de protection) 28 ml d'acide sulfurique concentré P.A. dans 800 ml d'eau distillée.
- Laisser refroidir à température ambiante et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.

d. Solution de tartrate de sodium et de potassium

- Dissoudre 100 g de tartrate de sodium et de potassium P.A. ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) dans 900 ml d'eau distillée, ajouter deux pastilles de sodium hydroxyde P.A. (soude : NaOH).
- Porter à douce ébullition pendant 45 minutes.
- Laisser refroidir à température ambiante et compléter le volume à un litre avec de l'eau distillée.
- Ajuster le pH à 5.2 ± 0.05 avec de l'acide sulfurique à 2.8 %.
- Laisser reposer une nuit et filtrer si nécessaire.
- Ajouter 0.500 ml de "Brij 35".
- Homogénéiser et laisser reposer 30 minutes.
- Conserver dans un flacon bouché.
- Avant l'emploi, vérifier la limpidité de la solution, filtrer sur fibres de verre si nécessaire.

e. Solution de nitroprussiate de sodium

- Dissoudre 500 mg de nitroprussiate de sodium $\{\text{Na}_2(\text{NO})\text{Fe}(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$ dans un litre d'eau distillée.

f. Solution de dichloroisocyanurate de sodium à 1.3 g l^{-1}

Solution à préparer extemporanément.

- Dissoudre 1.3 g de dichloroisocyanurate de sodium ($\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) dans un litre d'eau distillée.

NOTE :

Il est possible de remplacer la solution de dichloroisocyanurate par une solution d'hypochlorite de sodium au $1/40^{\text{ème}}$. Les solutions d'hypochlorite ne sont pas stables, il sera donc difficile de retrouver la même courbe étalon.

g. Hypochlorite de sodium

- Diluer le contenu d'un berlingot d'hypochlorite de sodium du commerce (46°) avec de l'eau distillée.
- Volumer à 500 ml avec l'eau distillée et homogénéiser.
- Conserver au frais et à l'abri de la lumière.

h. Solution d'hypochlorite de sodium au $1/40^{\text{ème}}$

- Avant l'emploi, diluer 25 ml de la solution précédente avec de l'eau distillée et compléter le volume à un litre.

NOTE :

La concentration d'hypochlorite est déterminante pour le développement de la concentration. Il faudra procéder par tâtonnement pour approcher la concentration équivalente à celle obtenue par dilution au $1/40^{\text{ème}}$ d'une solution fraîche. L'absorbance est maximum pour cette concentration.

3 - GAMME ETALON

* Solution d'ammonium à 100 me l⁻¹

A partir de chlorure d'ammonium P.A. (NH₄Cl) séché à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures et refroidi dans un dessiccateur.

- Dissoudre, avec de l'eau distillée, 534.9 mg de chlorure d'ammonium dans une fiole jaugée de 100 ml.

- Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau distillée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de chlorure d'ammonium à 100 me l⁻¹, les points étalons suivants :

utiliser le diluteur, programme 60.

Syr : 5000 µl
Asp.speed : 30
Dis.speed : 15
AA : 1350

mode	µl NH ₄ Cl 100 me l ⁻¹	Concentration me l ⁻¹	Fiole ml
D.	500	1.000	50
D.	375	0.750	"
D.	250	0.500	"
D.	125	0.250	"
D.	100	0.100	100

Compléter le volume avec de l'eau distillée.

4 - MANIFOLD

Filtres :	660 nm et Réf.
2 cellules :	199-B021-01
Cuve :	15 mm.
Bain-marie	40 °C réf. : 157-B273-41
Prélèvement :	40 l/l
Damp :	0
Expansion :	0.4

6 - CALCULS

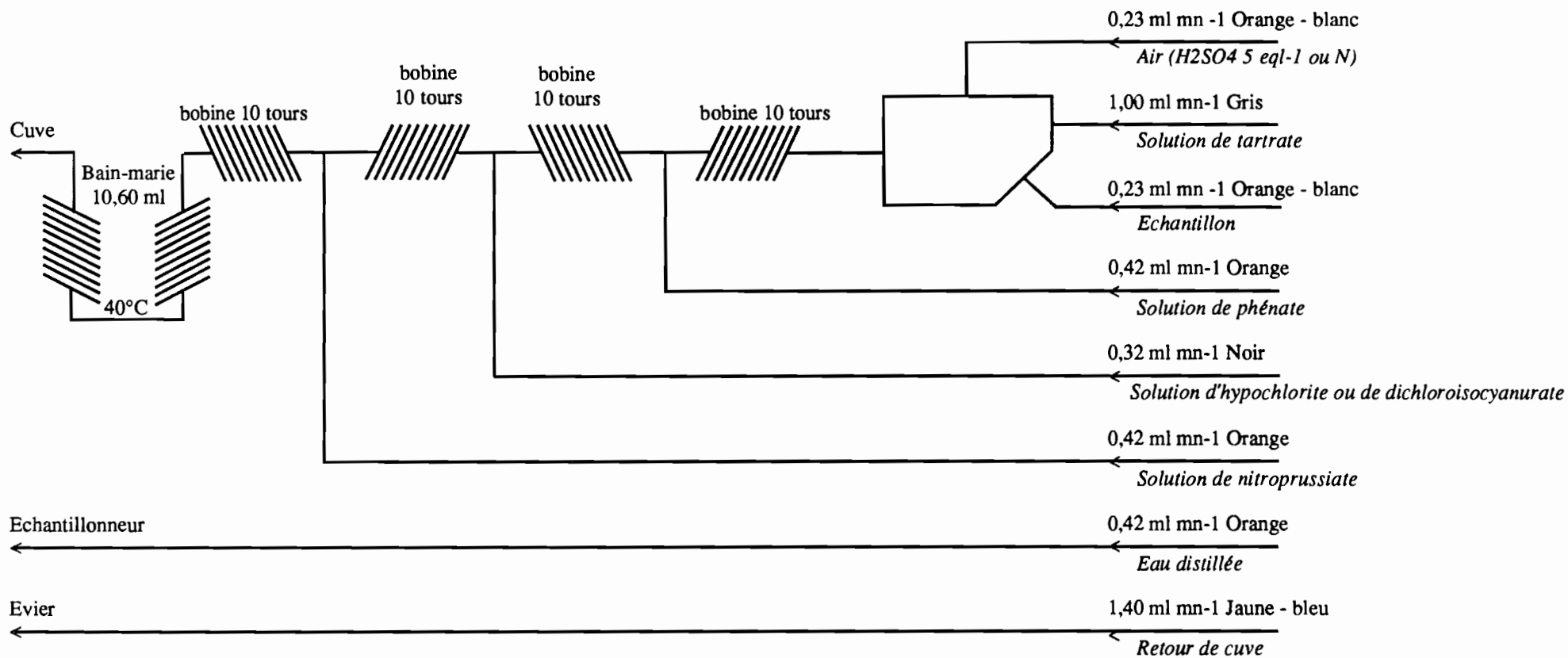
L'appareil nous donne les résultats exprimés en me l^{-1} de NH_4^+ .

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = 1/x

$$\text{NH}_4^+ \text{ me l}^{-1} = (C_e/d) - C_b$$

$$\boxed{\text{NH}_4^+ \text{ me l}^{-1} = (C_e * x) - C_b}$$

AMMONIUM



METAUX

1 - APPAREILS

- Spectromètre d'absorption atomique en flamme "Varian AA 300"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

a. Solution de lanthane à 25 % de La

- Peser, dans un bécher de un litre, 293 g d'oxyde de lanthane (La_2O_3), puis ajouter dans le bécher 300 ml d'eau déminéralisée.

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Verser tout en agitant, 500 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. (HCl , H_2O).
- Laisser refroidir à température ambiante puis compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Solution de lanthane à 20 % de La

- Dans une fiole de 50 ml, diluer 40 ml de solution de lanthane à 25 % avec de l'eau déminéralisée.

- Compléter le volume à 50 ml avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Solution de lanthane à 1 % en milieu perchlorique à 2 %

- Diluer 40 ml de solution de lanthane à 25 % avec de l'eau déminéralisée.

- Ajouter 20 ml d'acide perchlorique concentré P.A. (HClO_4).

- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

d. Solution d'acide perchlorique au 1/2

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer un volume d'acide perchlorique concentré P.A. avec un égal volume d'eau déminéralisée.

- Homogénéiser la solution.

e. Solution d'acide perchlorique à 40 %

Sous une hotte (porter des gants et des lunettes de protection).

- Diluer 40 ml d'acide perchlorique concentré P.A. avec de l'eau déminéralisée.

- Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

3 - GAMMES ETALONS

a. Aluminium

* Solution d'aluminium à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Al 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution d'aluminium à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programmes :

Syr. :	10000 µl	
Asp. speed :	10	
Dis. speed :	15	
A :	10000	29
A :	10000	xx
A :	1000	yy

mode	µl Al 1 g l ⁻¹	Al mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%	programme
D.	10000	100.00	100	2	4	29
D.	7500	75.00	100	2	4	xx
D.	10000	50.00	200	4	8	29
D.	2500	25.00	100	2	4	xx
D.	1000	10.00	100	2	4	yy

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

b. Chrome

* Solution de chrome à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Cr 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de chrome à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 37

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 8250

mode	µl Cr 1 g l ⁻¹	Cr mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	4000	20.00	200	4	8
D.	1500	15.00	100	2	4
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	500	5.00	100	2	4
D.	250	2.50	100	2	4

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

c. Cobalt

* Solution de cobalt à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Co 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de cobalt à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Co 1 g l ⁻¹	Co mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

d. Cuivre

* Solution de cuivre à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Cu 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de cuivre à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Cu 1 g l ⁻¹	Cu mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

e. Fer

*** Solution de Fer à 1 g l⁻¹**

A partir d'une ampoule "Titrisol" Fe 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

*** Gamme étalon**

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de fer à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programmes :

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 10000 29
A : 10000 xx
A : 1000 yy

mode	µl Fe 1 g l ⁻¹	Fe mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%	programme
D.	10000	100.00	100	2	4	29
D.	7500	75.00	100	2	4	xx
D.	10000	50.00	200	4	8	29
D.	2500	25.00	100	2	4	xx
D.	1000	10.00	100	2	4	yy

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

f. Manganèse

* Solution de manganèse à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Mn 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de manganèse à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 39

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 4200

mode	µl Mn 1 g l ⁻¹	Mn mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	750	7.50	100	2	4
D.	1000	5.00	200	4	8
D.	250	2.50	100	2	4
D.	200	1.00	200	4	8

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

g. Nickel

* Solution de nickel à 1 g l⁻¹

A partir d'une ampoule "Titrisol" Ni 1 g l⁻¹ :

- Introduire le contenu de l'ampoule dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige de verre ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

* Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de nickel à 1 g l⁻¹, les points suivants :

Utiliser le diluteur Microlab, programme 37

Syr. : 10000 µl
Asp. speed : 10
Dis. speed : 15
A : 8250

mode	µl Ni 1 g l ⁻¹	Ni mg l ⁻¹	fiole ml	ml HClO ₄ Conc P.A.	ml La 25%
D.	4000	20.00	200	4	8
D.	1500	15.00	100	2	4
D.	2000	10.00	200	4	8
D.	500	5.00	100	2	4
D.	250	2.50	100	2	4

Compléter le volume avec de l'eau déminéralisée et homogénéiser.

4 - PARAMETRES INSTRUMENTAUX

a. Aluminium

Programme	3
Mode	Absorbance
Position de la lampe	3
λ	309.3 nm
Intensité	10 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	254.6
Flamme	N ₂ O/C ₂ H ₂
Débit	3.5/5.5 puis 3.5/4.5 (cône 1.5 cm)
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	50 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

b. Chrome

Programme	7
Mode	Absorbance
Position de la lampe	3
λ	357.9 nm
Intensité	7 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	298.3
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.75
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	10 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

c. Cobalt

Programme	4
Mode	Absorbance
Position de la lampe	4
λ	240.7 nm
Intensité	7 mA
Fente	0.2
Photomultiplicateur	417.1
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

d. Cuivre

Programme	1
Mode	Absorbance
Position de la lampe	1
λ	324.8 nm
Intensité	4 mA
Fente	0.5
Photomultiplicateur	279.6
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

e. Fer

Programme	2
Mode	Absorbance
Position de la lampe	2
λ	248.3 nm
Intensité	10 mA
Fente	0.2
Photomultiplicateur	392.1
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	50 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

f. Manganèse

Programme	5
Mode	Absorbance
Position de la lampe	1
λ	279.5 nm
Intensité	5 mA
Fente	0.2
Photomultiplicateur	368.6
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	5 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

g. Nickel

Programme	6
Mode	Absorbance
Position de la lampe	2
λ	232.0 nm
Intensité	8 mA
Fente	0.2
Photomultiplicateur	460.8
Flamme	Air/Acétylène
Débit	3.5/1.25
Délai	7 sec.
Temps d'intégration	3 sec.
Nombre de mesures	4
Nombre de lavage	1
Temps de lavage	15 sec.
Rapport de recalibration	9
Point de recalibration	10 mg l ⁻¹
Débit du nébuliseur	4.5 à 5 ml mn ⁻¹

5 - MESURES

a. Eaux et percolats

- Prélever 20 ml d'échantillon (avec une pipette de précision).
- Introduire la prise dans une fiole jaugée de 25 ml.
- Ajouter 1 ml de solution de lanthane à 25 % et 1 ml d'acide perchlorique au 1/2 (utiliser un micro pipette étalonnée).
- Compléter le volume et Homogénéiser, filtrer si nécessaire, juste avant dosage (utiliser un filtre papier lent Ø 90 mm) ; ou mieux, centrifuger 15 minutes à 2000 tours minute⁻¹.

Milieu final : 1 % La et 2 % acide perchlorique.

6 - CALCULS

a. eaux et percolats

L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l⁻¹.

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = 1/x

Facteur de correction :

$$k = 25/20$$

$$k = 1.25$$

$$\text{élément mg l}^{-1} = ((C_e * x) - C_b) * k$$

$$\boxed{\text{Me mg l}^{-1} = 1.25 * ((C_e * x) - C_b)}$$

FER

1 - APPAREILS

- Autoanalyseur "Technicon I"
- Micro-ordinateur
- Diluteur "Microlab M 1000"

2 - REACTIFS

a. Solution d'acide chlorhydrique à 1 %

- Diluer (sous une hotte ; porter des gants et des lunettes de protection) 10 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. (HCl, H₂O) avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

b. Solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 2 %

- Dissoudre 20 g de chlorhydrate d'hydroxylamine P.A. (NH₂OH, HCl) avec de l'eau déminéralisée.
- Filtrer si nécessaire et compléter le volume à un litre.
- Ajouter 200 µl de Brij 35 et homogénéiser.

c. Solution tampon pH 3.5

- Dissoudre 250 g d'acétate de sodium P.A. (NaCH₃COO, 3H₂O) avec 250 ml d'eau déminéralisée.
- Ajouter (sous une hotte ; porter des gants et des lunettes de protection) 125 ml d'acide chlorhydrique concentré P.A. (HCl, H₂O) puis ajouter 250 ml d'eau déminéralisée.
- Ajuster le pH à 3.5 avec de l'acide chlorhydrique au 1/2 ou de la soude à 5 eq l⁻¹ (5 N).
- Compléter le volume à un litre.

d. Solution de citrate de sodium à 3 %

- Dissoudre 30 g de citrate de sodium (trisodium citrate, dihydrate : Na₃C₆H₅O₇, 2H₂O) avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume à un litre et homogénéiser.

e. Solution de T.P.T.Z. à 0.5 g l⁻¹ en milieu chlorhydrique à 1 %

- Peser à la balance de précision (0.1 mg) 500 mg de T.P.T.Z. (tri-(pyridil-2)-2.4.6. triazine - 1.3.5).
- Introduire le T.P.T.Z. dans un bécher de 250 ml et dissoudre avec de l'acide chlorhydrique à 1 %.
- Transvaser dans un flacon de un litre et volumer avec l'acide chlorhydrique à 1 %.

3 - ETALON

a. Solution de fer à 1 g l⁻¹ de Fe

- Introduire le contenu d'une ampoule "Titrisol" à 1 g l⁻¹ de Fe dans une fiole jaugée de un litre.
- Rincer l'ampoule et la tige ayant servi à la percer, avec de l'eau déminéralisée.
- Compléter le volume et homogénéiser.

b. Solution de fer à 100 mg l⁻¹ de Fe

- Dans une fiole jaugée de 250 ml, diluer 25 ml de solution à 1g l⁻¹ de Fe (prélever à la pipette de précision) avec de l'acide chlorhydrique à 1 %.

c. Gamme étalon

- Préparer dans des fioles jaugées, à partir de la solution de fer à 100 mg l⁻¹, les points étalons suivants :

Utiliser le diluteur, programme 20

Syr : 5000 µl
Asp.speed : 30
Dis.speed : 15
AA : 1200

mode	µl Fe 1 g l ⁻¹	Conc. Fe mg l ⁻¹	fiole ml
D. :	100	0.500	200
D. :	200	0.800	250
D. :	250	1.000	250
D. :	150	1.500	100
D. :	200	2.000	100
D. :	300	3.000	100

Compléter le volume avec de l'acide chlorhydrique à 1 %.

- Préparer le point 0.100 mg l⁻¹ par dilution au 1/10^{ème} de la solution à 1mg l⁻¹.

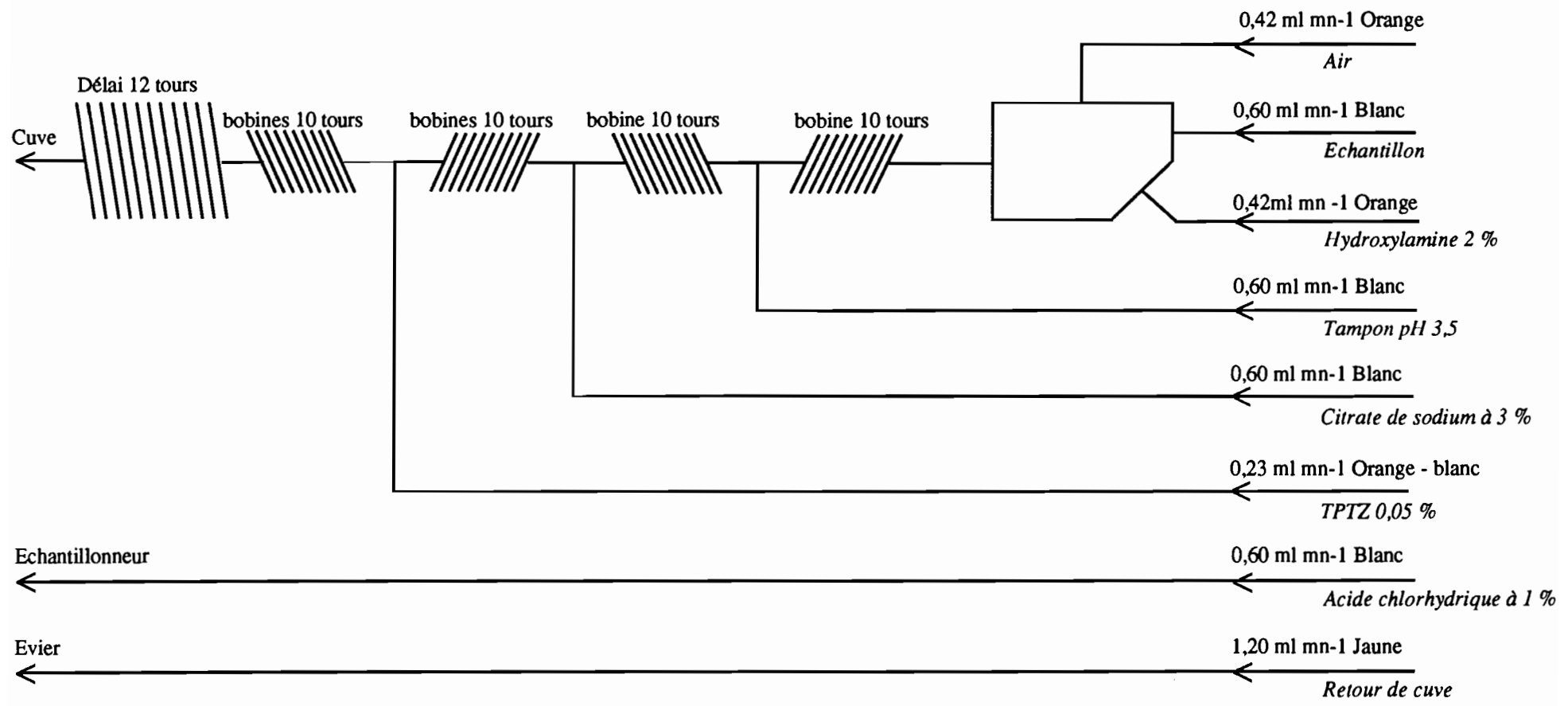
4 - MESURES

Les échantillons sont filtrés à 0.45 µm.

5 - MANIFOLD

Filtres :	620 nm et Réf.
2 cellules :	199-B021-01
bain-marie :	40 °C
Cuve :	30 mm
Prélèvement :	40 l/l
Damp :	normal
Expansion :	2.55

Fer eaux



6 - CALCULS

L'appareil nous donne les résultats exprimés en mg l^{-1} de Fe.

C_b	Concentration du blanc
C_e	Concentration de l'échantillon
d	Dilution = $1/x$

$$\text{Fe mg l}^{-1} = (C_e / d) - C_b$$

$$\text{Fe mg l}^{-1} = (C_e * x) - C_b$$

NOTE :

Si l'échantillon a été acidifié lors du prélèvement (2 ml d'acide nitrique pour 100 ml d'échantillon), ne pas omettre le facteur de correction : $102/100 = 1.02$.

On effectuera le dosage sur un échantillon décanté, ou filtrer si nécessaire.

