

DECISION
du Comité de Ministres de l'Union économique Benelux
concernant les méthodes d'analyses des engrais, engrais calcaires,
amendements organiques du sol et marchandises connexes
M (78) 10

Le Comité de Ministres de l'Union économique Benelux,

Vu l'article 1^{er} du Protocole du 29 avril 1969 relatif à la suppression des contrôles et formalités aux frontières intérieures du Benelux et à la suppression des entraves à la libre circulation,

Vu la directive du Conseil des C.E. du 18 décembre 1975 concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux engrais (76/116/CEE),

Vu la Décision du Comité de Ministres de l'Union économique Benelux, relative aux échanges intra-Benelux d'engrais, d'engrais calcaires, d'amendements organiques du sol et de marchandises connexes, M (77) 15 du 8 décembre 1977,

Vu la directive de la Commission du 22 juin 1977 concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux méthodes d'échantillonnage et d'analyse des engrais, 77/535/CEE,

Considérant que la directive de la Commission du 22 juin 1977, 77/535/CEE énonce des méthodes d'échantillonnage et d'analyse pour les engrais, visés par la directive du Conseil des C.E. du 18 décembre 1975 et que les méthodes ne sont pas encore établies en commun pour certains engrais, engrais calcaires, amendements organiques du sol et marchandises connexes visés par la Décision M (77) 15,

Considérant l'impérieuse nécessité de disposer, dans les pays du Benelux, de méthodes d'analyse des produits auxquels la Décision M (77) 15 a trait,

A pris la présente décision :

Article 1^{er}

Les gouvernements des trois pays du Benelux prennent les mesures nécessaires pour que les déterminations concernant les produits cités à la décision du Comité de Ministres de l'Union économique Benelux relative aux échanges intra-Benelux d'engrais, d'engrais calcaires, d'amendements organiques du sol et de marchandises connexes, M (77) 15, soient effectuées selon les méthodes reprises dans le règlement annexé à la présente décision.

Article 2

1. Les gouvernements des trois pays du Benelux prennent les mesures nécessaires pour que les dispositions reprises dans le règlement annexé à la présente décision entrent en vigueur trois mois après la signature de cette décision.
2. Dans les six mois à compter de cette date, chacun des trois Gouvernements fera rapport au Comité de Ministres sur les mesures qui ont été prises pour l'exécution de cette décision. Le texte des mesures d'exécution nationales sera joint à ce rapport.

FAIT à Bruxelles, le 14 novembre 1978.

Le Président du Comité de Ministres,

H. SIMONET

Note

Le Règlement annexé visé à l'article 1^{er} de cette Décision sera, compte tenu de son volume (143 pages) publié séparément dans la prochaine livraison du Bulletin Benelux qui portera le numéro 1979-2. Un exemplaire de ce numéro sera envoyé aux abonnés qui en feront la demande au Secrétariat général de l'Union économique Benelux. Il sera fourni gratuitement. Les abonnés désirant obtenir plusieurs exemplaires, ainsi que les non-abonnés, peuvent passer commande aux bureaux de vente habituels du Bulletin Benelux au prix de F 100,— ou f 6,90 l'exemplaire. A titre d'information est publiée ci-après la table des matières du Règlement annexé à la présente Décision.

**Règlement
concernant les méthodes d'analyse des engrais,
engrais calcaires, amendements organiques du
sol et marchandises connexes**

M (78) 10, Annexe

TABLE DES MATIERES

	Page
CHAPITRE I : Préparation de l'échantillon en vue de l'analyse	1- 3
CHAPITRE II : Détermination de l'azote, du phosphore, du potassium, du magnésium, du chlore et de la finesse de mouture en l'absence de matières organiques	4- 5
— azote	4
— phosphore	4
— potassium	5
— magnésium	5
— chlore	5
— finesse de mouture	5
CHAPITRE III : Détermination de l'azote, du phosphore, du potassium, du magnésium, du chlore en présence de matières organiques	6- 51
Méthode BNL-N-1 : Détermination de l'azote total en l'absence de nitrates et en présence de matières organiques	6- 10
Méthode BNL-N-2 : Détermination de l'azote ammoniacal en présence de matières organiques	11- 20
Méthode BNL-N-3 : Détermination de l'azote nitrique en présence de matières organiques	21- 25
Méthode BNL-N-4 : Détermination de l'azote total en présence de nitrates et de matières organiques	26- 30
Méthode BNL-N-5 : Détermination de l'azote uréique (plus de 3%) en présence de matières organiques	31- 34
Méthode BNL-N-6 : Détermination de l'azote uréique (jusque 3%) en présence de matières organiques	35- 38
Méthode BNL-N-7 : Détermination de l'azote organique soluble par la pepsine en milieu chlorhydrique	39- 41

	Page
Méthode BNL-N-3 : Détermination de l'azote présent simultanément sous diverses formes, en présence de matières organiques	42 - 43
Méthode BNL-P-1-1 : Extraction du phosphore soluble dans les acides minéraux en présence de matières organiques	44 - 45
Méthode BNL-P-1-2 : Extraction du phosphore soluble dans l'eau en présence de matières organiques	46
Méthode BNL-P-2 : Dosage du phosphore extrait en présence de matières organiques	46
Méthode BNL-K-1 : Détermination du potassium soluble dans l'eau en présence de matières organiques	47
Méthode BNL-Mg-1 : Détermination du magnésium soluble dans l'eau	48
Méthode BNL-Cl-1 : Détermination du chlore des chlorures en présence des matières organiques	49 - 51
CHAPITRE IV : Détermination de la valeur neutralisante, du calcium et de l'équivalent-base	52 - 83
Méthode BNL-Ca-1 : Détermination de la valeur neutralisante	52 - 55
Méthode BNL-Ca-2 : Détermination du calcium soluble dans un acide minéral	56 - 66
Méthode BNL-Ca-3 : Détermination du calcium soluble dans l'eau	67 - 70
Méthode BNL-Ca-4 : Détermination du calcium et/ou du magnésium sous forme neutralisante et exprimée en carbonate de calcium	71 - 77
Méthode BNL-Ca-5 : Détermination de l'équivalent-base	78 - 83
CHAPITRE V : Détermination du soufre et du sodium	84 - 92
Méthode BNL-S-1 : Détermination de l'anhydride sulfurique soluble dans l'eau	84 - 86
Méthode BNL-Na-1 : Détermination de l'oxyde de sodium soluble dans l'eau	87 - 90
Méthode BNL-Na-2 : Détermination de l'oxyde de sodium soluble dans l'eau dans le nitrate de sodium	91 - 92

	Page
CHAPITRE VI : Déterminations diverses	93 - 133
1ère série de méthodes : BNL-Div-1 à BNL-Div-4	93 - 109
Méthode BNL-Div-1 : Détermination des matières organiques	93 - 95
Méthode BNL-Div-2 : Détermination de l'humidité	96 - 100
Méthode BNL-Div-3 : Détermination de la finesse de mouture des produits pour lesquels aucune méthode C.E.E. n'a été prévue ou du calibrage	101 - 103
Méthode BNL-Div-4 : Détermination du dioxyde de carbone	104 - 109
2ème série de méthodes : Analyse de la terre tourbières, litière de tourbe et tourbe horticole	110 - 133
Méthode BNL-Div-5-a : Détermination de l'humidité dans la terre de tourbières, la litière de tourbe et la tourbe horticole	110 - 113
Méthode BNL-Div-5-b : Détermination des matières organiques de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole .	114 - 115
Méthode BNL-Div-5-c : Détermination du degré de décomposition de la terre de tourbières, la litière de tourbe et la tourbe horticole	116 - 117
Méthode BNL-Div-5-d-e-f : Détermination du pH, du résidu de calcination de l'extrait aqueux, du chlore de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole	118 - 124
Méthode BNL-Div-5-g : Détermination de la capacité d'absorption d'eau de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole	125 - 133

REGLEMENT

INZAKE DE METHODEN VAN ONDERZOEK VOOR MESTSTOFFEN,
KALKMESTSTOFFEN, ORGANISCHE BODEMVERBETERENDE
MIDDELEN EN AANVERWANTE WAREN

o o o

REGLEMENT

CONCERNANT LES METHODES D'ANALYSE DES ENGRAIS,
ENGRAIS CALCAIRES, AMENDEMENTS ORGANIQUES DU
SOL ET MARCHANDISES CONNEXES

CHAPITRE I : PREPARATION DE L'ECHANTILLON EN VUE DE L'ANALYSE**1. Objet**

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de préparation de l'échantillon destiné à l'analyse, à partir de l'échantillon final. Il n'est pas applicable aux méthodes Benelux suivantes : N-7, Ca3B, Div-2, Div-4 et Div-5, pour lesquelles il y a lieu de se référer aux prescriptions particulières qui sont d'application pour chacun des produits à examiner.

2. Principe

La préparation d'un échantillon destiné à l'analyse à partir de l'échantillon final reçu au laboratoire est une suite d'opérations, le plus souvent tamisages, broyages et homogénéisation, à conduire de telle sorte que :

- d'une part, la plus petite pesée prévue par les méthodes d'analyse soit représentative de l'échantillon final.
- d'autre part, la finesse de l'engrais ne puisse avoir été modifiée par la préparation au point d'en affecter sensiblement les solubilités dans les différents réactifs d'extraction.

3. Appareillage

- Diviseur d'échantillon (facultatif)
- Tamis d'ouverture 0,2 mm, 0,5 mm
- Flacons de 250 ml pouvant fermer hermétiquement
- Mortier avec pilon en porcelaine ou broyeur.

4. Choix du traitement à effectuer

Remarque préalable : si le produit s'y prête, on peut ne conserver qu'une partie représentative de l'échantillon final.

4.1. Echantillons finals ne pouvant pas être broyés.

Nitrate de calcium, nitrate de calcium et de magnésium, nitrate de sodium, nitrate du Chili, cyanamide calcique, cyanamido calcique nitraté, sulfate d'ammoniaque, nitrates d'ammonium supérieurs à 30 % N, urée, scories de déphosphoration, phosphate naturel partiellement solubilisé, phosphate précipité bicalcique dihydraté, phosphate désagrégé, phosphate aluminocalcique, phosphate naturel tendre.

4.2. Echantillons finals devant être divisés et dont une partie doit être broyée :

Il s'agit des produits pour lesquels on effectue certaines déterminations sans broyage préalable (finesse de mouture par exemple) et d'autres déterminations après broyage. Ils comprennent entre autres tous les engrais composés contenant comme composants phosphatés : scories Thomas, phosphate aluminocalcique, phosphate désagrégé, phosphate naturel tendre et phosphate naturel partiellement solubilisé.

A cet effet, séparer à l'aide d'un diviseur ou par la méthode des quartiers l'échantillon final en deux fractions aussi identiques que possible.

4.3. Echantillons finals dont les déterminations sont toutes à effectuer sur un produit broyé.

Le broyage peut ne porter que sur une partie représentative de l'échantillon final. Il s'agit de tous les autres engrais de la liste ne figurant pas aux points 4.1. et 4.2.

5. Mode opératoire

La partie d'échantillon final visée aux points 4.2. et 4.3. est tamisée rapidement sur un tamis de 0,5 mm d'ouverture de maille. Le refus est broyé sommairement de manière à obtenir un produit contenant le moins possible de parties fines, et tamisé. Le broyage doit être effectué dans des conditions telles qu'il ne se produise pas d'échauffement notable de la matière. On recommencera l'opération autant de fois qu'il sera nécessaire jusqu'à absence complète de refus. Il faut opérer le plus rapidement possible pour éviter tout gain ou perte de substance (eau, ammoniac).

La totalité du produit broyé et tamisé est introduite dans un flacon propre et fermé hermétiquement.

Avant toute pesée pour analyse, la totalité de l'échantillon doit être soigneusement homogénéisée.

6. Cas particuliers

a) Engrais difficilement miscibles tels que les engrais comportant deux catégories de cristaux

Dans ce cas, il se produit souvent un classement. On doit donc absolument broyer pour faire passer l'échantillon au tamis de 0,200 mm d'ouverture de maille. Exemple : mélange du phosphato d'ammonium et du nitrate de potassium. Il est recommandé pour ces produits de broyer la totalité de l'échantillon final.

b) Refus difficilement broyable ne contenant pas d'éléments fertilisants

Peser le refus et tenir compte de sa masse dans le calcul du résultat final.

c) Produits pouvant se décomposer à la chaleur

Le broyage doit être conduit de manière à éviter tout échauffement. Il est préférable dans ce cas de broyer au mortier. Par exemple : engrais composés contenant de la cyanamide calcique ou de l'urée.

d) Produits normalement humides ou rendus pâteux par broyage

Pour assurer une certaine homogénéité, on choisira le tamis d'ouverture minimum compatible avec une destruction des agglomérats à la main ou au pilon. Ce peut être le cas de mélanges dont certains constituants contiennent de l'eau de cristallisation.

- e) Produits dont la teneur en humidité est si élevée qu'ils ne se prêtent pas au broyage, au tamisage ou à la division

Afin de pouvoir effectuer les opérations susvisées, le séchage préalable de l'échantillon doit être effectué selon la méthode BNL-Div 02 b 2 et BNL-Div 02 b 3. Le séchage ne peut être effectué avant le broyage que s'il n'y a pas de danger de pertes en constituants à déterminer.

- f) Produits renfermant des quantités élevées de matières organiques et qui ne peuvent être broyés assez finement pour passer à travers le tamis à mailles de 0,5 mm. En pareil cas, on utilise un tamis à mailles un peu plus grandes.

CHAPITRE II : DETERMINATION DE L'AZOTE, DU PHOSPHORE, DU POTASSIUM,
DU MAGNESIUM, DU CHLORE ET DE LA FIBRE DE SODIUM EN
L'ABSENCE DE MATIERES ORGANIQUES

Les déterminations suivantes des engrais qui ne contiennent pas de matières organiques, s'effectuent suivant les méthodes décrites dans la Directive de la Commission des C.E. du 22 juin 1977 concernant le rapprochement des législations des Etats membres relatives aux méthodes d'échantillonnage et d'analyse des engrais (77/535/CEE).

Référence Directive
C.E.E.

Azote

- Détermination de l'azote ammoniacal. CEE 2.1
- Détermination de l'azote nitrique et ammoniacal CEE 2.2
 - selon Ulsch CEE 2.2.1
 - selon Arnd CEE 2.2.2
 - selon Devarda CEE 2.2.3
- Détermination de l'azote total CEE 2.3
 - dans la cyanamide calcique exempte de nitrate CEE 2.3.1
 - dans la cyanamide calcique nitraté CEE 2.3.2
 - dans l'urée CEE 2.3.3
- Détermination de l'azote cyanamidé CEE 2.4
- Détermination du biuret dans l'urée CEE 2.5
- Détermination des teneurs des différentes formes d'azote en présence les unes des autres : CEE 2.6
 - dans les engrais contenant l'azote sous forme nitrique, ammoniacale, uréique et cyanamidique CEE 2.6.1
 - dans les engrais ne contenant l'azote que sous forme nitrique, ammoniacale et uréique CEE 2.6.2

Phosphore

- Extractions CEE 3.1
 - par les acides minéraux CEE 3.1.1
 - par l'acide formique à 2 % CEE 3.1.2
 - par l'acide citrique à 2 % CEE 3.1.3
 - par le citrate d'ammonium neutre CEE 3.1.4
 - par le citrate d'ammonium alcalin CEE 3.1.5
 - . selon Petermann, à 65° C CEE 3.1.5.1
 - . selon Petermann, à la température ambiante CEE 3.1.5.2
 - . selon Joulie CEE 3.1.5.3
 - par l'eau CEE 3.1.6
- Dosage du phosphore extrait CEE 3.2

Potassium

- Détermination du potassium soluble dans l'eau CEE 4.1

Magnésium

- Détermination du magnésium soluble dans l'eau dans les engrais C.E.E. et dans tous les autres produits pour lesquels une garantie en magnésium soluble dans l'eau est prévue CEE 5.1

Chlore

- Détermination du chlore des chlorures CEE 6.1

Finesse de mouture

- Détermination de la finesse de mouture à sec CEE 7.1
- Détermination de la finesse de mouture des phosphates naturels tendres CEE 7.2

CHAPITRE III : DETERMINATION DE
L'AZOTE, DU PHOSPHORE, DU POTASSIUM,
DU MAGNESIUM, DU CHLORURE EN PRESENCE
DE MATIERES ORGANIQUES

Méthode BNL-N-1 : Détermination de
l'azote total en l'absence de nitrates
et en présence de matières organiques

1. Principe

L'azote organique présent est transformé en azote ammoniacal (principe de Kjeldahl). L'azote ammoniacal est déplacé au moyen d'hydroxyde de sodium, distillé et recueilli dans une quantité connue d'une solution titrée d'acide sulfurique en excès. L'excès d'acide est titré avec une solution d'hydroxyde de sodium de normalité déterminée.

2. Domaine d'application

A toutes les marchandises, figurant à l'annexe de la réglementation, contenant de l'azote sous forme organique, à l'exclusion de colles qui contiennent en plus de l'azote sous forme nitrique.

3. Préparation de l'échantillon

Voir Chapitre I.

4. Appareillage

Appareillage prévu à la méthode C.E.E. 2.3.1.

5. Réactifs

(1) Acide sulfurique (d = 1,84) p.a.

(2) Sulfate de potassium p.a.

(3) Oxyde de cuivre ou sulfate de cuivre

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ p.a.

(4) Mercure ou oxyde de mercure p.a.

- (5) Pierre ponce en grains, lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée
- (6) Zinc en grains p.a.
- (7) Hydroxyde de sodium 30 % (d=1,33)
- (8) Liquueur titrée d'acide sulfurique 0,1 n
- (9) Liquueur titrée d'acide sulfurique 0,5 n
- (10) Liquueur titrée d'hydroxyde de sodium 0,1 n exempte de carbonates.
- (11) Liquueur titrée d'hydroxyde de sodium 0,25 n exempte de carbonates.
- (12) Solution saturée de sulfure de sodium ou de sulfure de potassium (40 g/l) ou d'hyposulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (80 g/l).
- (13) Solution d'indicateur

I. Indicateur mixte

- (a) Dissoudre un g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 n et compléter à un litre avec de l'eau ;
- (b) Dissoudre un g de bleu de méthylène dans l'eau et compléter à un litre.

Mélanger un volume de (a) et deux volumes de (b). Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline. Utiliser 0,4 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

II. Indicateur au rouge de méthyle

Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 50 ml d'éthanol à 95° et compléter à 100 ml avec de l'eau ; filtrer si nécessaire. On peut utiliser cet indicateur (4 à 5 gouttes) au lieu du précédent.

6. Technique analytique

a. Attaque

Introduire dans un ballon d'attaque une prise d'essai de l'échantillon préparé, pesée à 1 mg près, contenant au maximum 250 mg d'azote. Ajouter 10 à 15 g de sulfate de potassium (réactif 2) et comme catalyseur, soit 0,3 à 0,4 g d'oxyde de cuivre (ou la quantité équivalente de sulfate de cuivre : 0,95 g à 1,25 g - réactif 3), soit 0,7 g d'oxyde de mercure (ou la quantité équivalente de mercure : 0,65 g - réactif 4). Il est recommandé d'ajouter quelques fragments de pierre ponce. Ajouter ensuite 25 ml d'acide sulfurique concentré (réactif 1) et mélanger en faisant tourner prudemment le ballon. Chauffer d'abord modérément en agitant de temps à autre jusqu'à ce que la matière soit carbonisée et qu'il n'y ait plus de formation de mousse ; chauffer ensuite plus fort jusqu'à ébullition uniforme du liquide. Continuer à chauffer encore une heure après que le liquide est devenu limpide (vert clair, lorsque le cuivre a été utilisé comme catalyseur). Eviter toute adhérence de matière organique aux parois du ballon. Eviter également de surchauffer ses parois.

b. Distillation de l'ammoniaque

Ensuite laisser refroidir le ballon avec son contenu. Ajouter prudemment environ 300 ml d'eau distillée. Attendre jusqu'à dissolution des sulfates. Laisser refroidir. Ajouter quelques grains de zinc, ou quelques fragments de pierre ponce. Lorsqu'on utilise l'entonnoir muni d'un robinet, raccorder le ballon à distiller au réfrigérant.

L'extrémité du réfrigérant (muni si nécessaire d'une allonge adéquate) doit, pendant le premier quart d'heure, se trouver au moins à 1 cm en dessous du niveau de l'acide sulfurique utilisé auquel on a ajouté l'indicateur (réactif 13) (voir c). Ajouter prudemment à la solution acide refroidie suffisamment de solution d'hydroxyde de sodium 30 % (réactif 7) pour alcaliniser fortement le liquide : 120 ml suffisent généralement (un contrôle peut être effectué avec quelques gouttes de phénolphtaléine ; le liquide se trouvant dans le ballon doit encore être nettement alcalin lorsque la distillation est terminée).

Si on n'utilise pas l'entonnoir à robinet, on introduit la solution alcaline (réactif 7) dans le ballon immédiatement avant de raccorder celui-ci au réfrigérant ; en introduisant cette solution dans le ballon, on évite autant que possible de mélanger celle-ci avec l'acide.

Si on a utilisé du mercure (ou de l'oxyde de mercure) comme catalyseur, ajouter également 10 ml de solution saturée de sulfure de sodium (réactif 12). On peut utiliser en remplacement de la solution saturée de sulfure de sodium, 25 ml de solution de sulfure de potassium (40 g/l) ou 25 ml de solution de thiosulfate de sodium (80 g/l) (réactif 12).

Chauffer le ballon de façon à obtenir en une demi-heure, environ 150 ml de distillat. Contrôler ensuite avec un papier tournesol rouge si de l'ammoniac passe encore dans le distillat.

Si le liquide distillé est alcalin, poursuivre la distillation jusqu'à obtention d'une quantité supplémentaire de 50 ml de liquide ; la distillation est arrêtée lorsque le liquide qui distille donne une réaction neutre vis-à-vis du papier tournesol rouge.

c. Titration de l'excès d'acide

Pour fixer l'ammoniac, on introduit dans le vase dans lequel on recueille le distillat, 25 ml d'acide sulfurique 0,1 n (réactif 8) (pour les produits pauvres en azote) ou 25 ml d'acide sulfurique 0,5 n (réactif 9) (pour les produits riches en azote ; dans des cas exceptionnels, p.e., pour l'urée : 35 ml d'acide sulfurique 0,5 n). Pour les produits contenant très peu d'azote, introduire dans le flacon une quantité inférieure d'acide p.e. 10 ou 15 ml, 0,1 n qui est complétée ensuite avec de l'eau distillée jusqu'à 25 ml. L'excès d'acide est titré en retour à l'aide d'hydroxyde de sodium 0,1 ou 0,25 n (réactifs 10 et 11) selon la normalité de l'acide sulfurique : 0,1 n ou 0,5 n jusqu'à obtention d'une coloration franchement jaune lorsque l'indicateur II a été utilisé et grise (couleur de transition entre violet et vert), lorsque l'indicateur I a été utilisé (réactif 13).

7. Vérifications

1. Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions et tenir compte de la correction éventuellement constatée dans le calcul du résultat final (contrôle des réactifs).
2. Effectuer en vue du contrôle de la méthode entière, y compris l'attaque, une détermination sur 1 g d'acétanilide p.a.
La teneur théorique en azote de ce composé est de : 10,36 %.

Bijlage/Bonome

Méthode BML-N-2 : Détermination de l'azote ammoniacal en présence de matières organiques

1. Principe

La prise d'essai est agitée au sultateur avec de l'eau. La solution obtenue est déféquée au moyen d'acide trichloracétique et filtrée. Selon la composition de l'échantillon (voir domaine d'application), l'azote est dosé dans le filtrat d'après une des trois méthodes de dosage A, B ou C.

Méthode A

L'ammoniac est déplacé au moyen de carbonate de potassium selon la méthode de microdiffusion de Conway, recueilli dans une solution d'acide borique et titré avec de l'acide sulfurique de normalité connue.

Méthode B

L'ammoniac est déplacé au moyen d'oxyde de magnésium, distillé et recueilli dans une quantité connue d'une solution titrée d'acide sulfurique en excès. L'excès d'acide est titré avec une solution d'hydroxyde de sodium de normalité connue.

Méthode C

L'ammoniac est déplacé au moyen d'oxyde de magnésium, distillé par entraînement à la vapeur d'eau sous pression réduite et recueilli dans une quantité connue et en excès de solution titrée d'acide sulfurique. L'excès d'acide est titré avec une solution d'hydroxyde de sodium de normalité connue.

2. Domaine d'application

La méthode A est applicable à tous les engrais, contenant des matières organiques et repris à l'annexe de la réglementation, qui renferment moins de 3 % d'azote ammoniacal.

La méthode B est applicable à tous les engrais, contenant des matières organiques et repris à l'annexe de la réglementation à l'exclusion des produits, qui renferment de l'azote uréique.

La méthode C est applicable à tous les engrais contenant des matières organiques et repris à l'annexe de la réglementation et contenant plus de 1 % d'azote ammoniacal.

3. Préparation de l'échantillon

Voir Chapitre I.

4. Appareillage

Méthode A, B et C.

Agitateur rotatif (culbuteur) 35 à 40 tours par minute.

Méthode A.

Capsules de Conway en verre ou en plastique avec couvercle; diamètre de l'anneau intérieur 55 mm, diamètre de l'anneau extérieur 60 mm.

Microburette.

Micropipettes de 1 ml.

Méthode B.

Appareil à distiller comme décrit à la méthode C.E.E. 2.1.

Méthode C

Appareil à distiller par entraînement à la vapeur d'eau sous pression réduite (voir schéma en annexe) se composant de :

- ballon de 500 ml à fond rond et à col rodé (1), plongeant dans un bain d'eau (2);
- réfrigérant Liebig avec tube à écoulement assez long (3);
- fiole à vide de 600 ml (4);
- manomètre à vide - (5)

- réservoir intermédiaire (5) relié à l'aide d'un tube en forme T (6) à une source de vapeur (7) ;

Burette graduée en 0,05 ml.

5. Réactifs

Méthode A

- (1) Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de composés azotés quelconques (ammoniacque, nitrates, nitrites, etc.).
- (2) Indicateur : vert de bromocrésol 0,055 % + rouge de méthyle 0,055 % dissous dans l'éthanol à 95°.
- (3) Solution d'acide borique : dissoudre dans un ballon jaugé de un litre : 10 g d'acide borique dans 200 ml d'éthanol à 95° et 700 ml d'eau. Ajouter 10 ml d'indicateur et mélanger. Neutraliser jusqu'à obtention d'une coloration légèrement rouge (en général on doit ajouter de l'hydroxyde de sodium). Porter au volume avec de l'eau et mélanger.
- (4) Solution saturée de carbonate de potassium : porter à ébullition 100 g de K_2CO_3 p.a. dans 100 ml d'eau, laisser refroidir et filtrer.
- (5) Solution d'acide trichloracétique à 20 %
- (6) Sulfate d'ammonium p.a.
- (7) Liquueur titrée d'acide sulfurique 0,02 n.

Méthode B

- (1) Eau distillée ou déminéralisée : exempte de dioxyde de carbone et de composés azotés quelconques.
- (2) Oxyde magnésium p.a.
- (3) Liquueur titrée d'acide sulfurique 0,1 n.
- (4) Liquueur titrée d'hydroxyde de sodium 0,1 exempte de carbonates.
- (5) Acide trichloracétique 20 %
- (6) Sulfate d'ammonium p.a.

(7) Solutions d'indicateurI. Indicateur rose.

(a) Dissoudre un g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 n et compléter à un litre avec de l'eau.

(b) Dissoudre un g de bleu de méthylène dans de l'eau et compléter à un litre.

Mélanger 1 volume de (a) et 2 volumes de (b). Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline. Utiliser 0,4 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

II. Indicateur au rouge de méthyle.

Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 50 ml d'éthanol à 95°, compléter à 100 ml avec de l'eau et filtrer si nécessaire. On peut utiliser cet indicateur (4 à 5 gouttes) au lieu du précédent.

(8) AntimousseMéthode C

(1) Eau distillée ou déminéralisée,
exempte de dioxyde de carbone et de composés azotés quelconques.
(ammoniaque, nitrates, nitrites etc.)

(2) Oxyde de magnésium en poudre p.a.

(3) Acide sulfurique titré (0,1 n ; 0,25 n ; 0,5 n).

(4) Hydroxyde de sodium titré (0,1 n ; 0,25 n).

(5) Solution d'acide trichloroacétique à 20 %

(6) Sulfate d'ammonium p.a.

(7) Urée p.a.

(8) Antimousse

(9) Indicateur au rouge de méthyle :
dissoudre un g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 n et compléter à un litre avec de l'eau.

(10) Graisse pour vide6. Technique analytiquea. Description : méthode A, B et C.

Introduire dans un ballon jaugé de 200 ml 10 g de matière destinée à l'analyse pesés à 1 mg près.

Ajouter 100 ml d'eau (réactif 1) et agiter au culbuteur pendant trente minutes. Ajouter ensuite 50 ml d'acide trichloroacétique (réactif 5) et agiter quelques instants à la main.

Porter au volume avec de l'eau (réactif 1), mélanger et filtrer sur filtre plissé. Lorsque la méthode A est appliquée 1 ml de filtrat, éventuellement dilué, ne peut pas contenir plus de 0,5 mg d'azote ammoniacal. Si la teneur, en azote ammoniacal, est trop élevée, une dilution intermédiaire appropriée doit être effectuée après la filtration.

b. Détermination de l'azote ammoniacal.Méthode A.

Introduire dans l'anneau central de la capsule selon Conway environ 1 ml de la solution d'acide borique (réactif 3). Introduire à la micropipette dans l'anneau extérieur 1 ml de filtrat limpide. Après avoir enduit les bords avec suffisamment de graisse, couvrir presque entièrement la capsule en laissant une ouverture du côté opposé à celui de l'introduction du filtrat. Introduire ensuite par cette ouverture dans l'anneau extérieur 1 ml de la solution saturée de carbonate de potassium (réactif 4) et fermer immédiatement la capsule.

Manipuler ensuite prudemment le capot à mélanger les liquides dans l'anneau extérieur. Laisser reposer pendant 1 heure à 40° C ou pendant au moins 1 heures à la température ambiante. Lever le couvercle et titrer l'ammoniacque présent dans l'acide borique avec de l'acide sulfurique 0,02 N (réactif 6) se trouvant dans une microburette.

1 ml de H_2SO_4 0,02 N équivaut à 0,28 mg d'azote ammoniacal.

./.

Méthode B.

Introduire à la pipette dans un ballon de distillation une quantité déterminée de filtrat en rapport avec la teneur présumée en azote ammoniacal. Diluer avec de l'eau jusqu'à environ 200 ml, ajouter 1 g d'oxyde de magnésium (réactif 2) et quelques gouttes de produit antimousse (réactif 8). La solution doit être alcaline (en présence de papier tournesol); si ce n'est pas le cas, ajouter plus d'oxyde de magnésium. Relier immédiatement le ballon muni d'une boule à distiller à un réfrigérant; l'extrémité doit plonger dans un volume mesuré de 25-50 ml d'acide sulfurique 0,1 n (réactif 3). Distiller environ 150 ml en évitant de surchauffer les parois. Faire bouillir le distillat pendant 2 minutes, laisser refroidir et titrer l'excès d'acide au moyen d'hydroxyde de sodium 0,1 n (réactif 4) en présence de l'indicateur (réactif 7). 1 ml d'acide sulfurique 0,1 n équivaut à 1,4 mg d'azote ammoniacal.

Méthode C.

Introduire à la pipette dans le ballon à distiller de 500 ml une quantité déterminée (en général 50 ml) de filtrat en rapport avec la teneur présumée de l'échantillon en azote ammoniacal. Diluer éventuellement jusqu'à environ 100 ml avec de l'eau (réactif 1).

Dans la fiole de 600 ml, où l'on recueille le distillat, introduire à la pipette 50 ml de solution titrée d'acide sulfurique (réactif 3), le titre de cette solution étant choisi en rapport avec la quantité présumée d'azote ammoniacal de l'échantillon. Ajouter ensuite 5 gouttes de la solution d'indicateur (réactif 9).

Au moyen d'un bouchon en caoutchouc, adapter la fiole à vide hermétiquement au réfrigérant, l'extrémité du tube d'écoulement plongeant d'un centimètre au moins dans la solution titrée d'acide sulfurique. Connecter la fiole à vide à la trompe à eau en intercalant un manomètre à vide.

Ajouter quelques gouttes d'anti-mousse (réactif 8) et 2 g d'oxyde de magnésium (réactif 2) dans le ballon à distiller ; la solution doit être alcaline au papier tournesol.

Raccorder le ballon à col rôlé immédiatement à l'appareil de distillation (en utilisant de la graisse pour vide (réactif 10)). Placer le ballon dans un bain d'eau préchauffé à une température de 40-42° Celsius, température qui est maintenue durant la distillation. Raccorder à 40 degrés Celsius, à l'appareil de distillation et faire fonctionner la trompe à eau. Distiller durant 1 heure sous une pression réduite telle que la température de distillation se situe entre 37 et 40 degrés.

On règle le vide en manoeuvrant une pince à vis intercalée entre le générateur de vapeur et l'appareil de distillation, Après une heure rétablir la pression normale en manoeuvrant la pince à vis. Détacher la fiole à vide dans laquelle on a recueilli le distillat, de telle façon que l'extrémité du tube d'écoulement du réfrigérant se trouve au-dessus de la surface du liquide. Laver l'extrémité de ce tube avec un peu d'eau (réactif 1). Titrer l'excès d'acide par l'hydroxyde de sodium titré (réactif 4).

N.B. Lors de la distillation sous pression réduite, porter des lunettes protectrices.

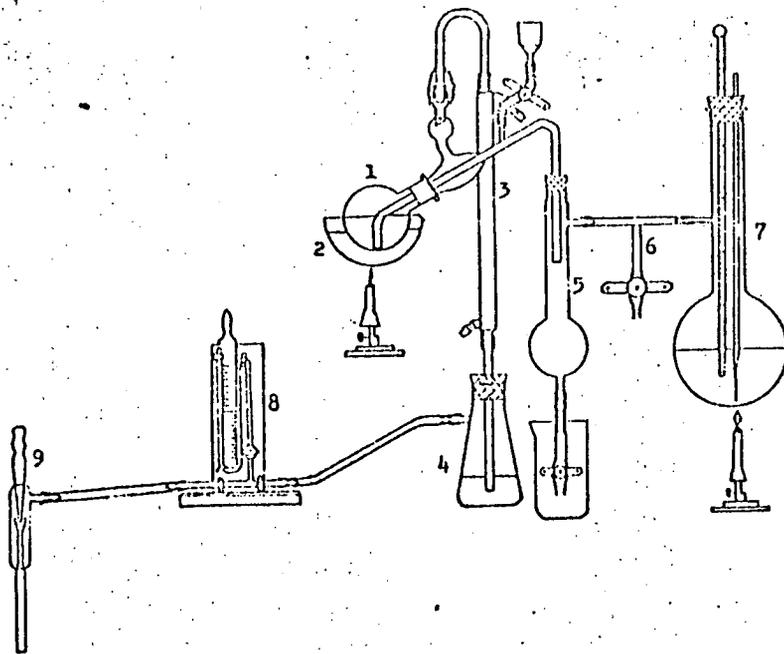
7. Vérification.

- a) Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions et en tenir compte dans le calcul du résultat final.
- b) Préalablement aux analyses, contrôler le bon fonctionnement de l'appareil et l'exécution correcte de la technique en utilisant une partie aliquote d'une solution de sulfate d'ammonium (réactif 6) et pour la méthode C d'une solution fraîchement préparée de sulfate d'ammonium (réactif 6) et d'urée (réactif 7).

La quantité d'azote ammoniacal contenue dans la partie aliquote de la solution de contrôle doit correspondre plus ou moins à la quantité d'azote ammoniacal se trouvant dans le volume prélevé de la solution préparée.

8. Expression des résultats

Calculer le résultat analytique en pourcentage d'azote ammoniacal, contenu dans l'engrais tel qu'il est présenté pour l'analyse.

**LEGENDE**

1. Ballon de 500 ml à fond rond et à col rodé.
2. Bain-marie.
3. Réfrigérant Liebig avec tube d'écoulement assez long.
4. Flûte à vide de 600 ml.
5. Réservoir intermédiaire.
6. Tube en forme de T, muni d'une pince à vis pour régler le vide.
7. Source de vapeur.
8. Manomètre à vide.
9. Trompe à eau.

FIGURE

1. Kolf van 500 ml met ronde bodem en voorzien van slijpstukken.
2. Waterbad.
3. Liebigkoeler met betrekkelijk lange afvoerbuis.
4. Afszuigfles van 600 ml.
5. Verbindingsreservoir.
6. T-vormige buis voorzien van schroefklem voor regeling van de verminderde druk.
7. Stoomgenerator.
8. Manometer voor verminderde druk.
9. Intertraploomp.

H.B. Pour cette méthode, on peut également procéder selon le mode opératoire décrit dans la méthode C.E.N. 2.6.1. sous les points : 4, 5, 7.2.1., 7.2.1.1., 7.2.5.3., 7.2.5.4. et 7.2.5.5.

Méthode BNI-11-3 : Détermination de l'azote nitrique en présence de matières organiques

1. Principe

Le xylénol est transformé par l'ion nitrique en nitroxylénol. Le nitroxylénol est distillé et recueilli dans une solution d'hydroxyde de sodium. On mesure l'intensité de la coloration jaune du distillat.

2. Domaine d'application

A toutes les marchandises, figurant à l'annexe de la réglementation, qui renferment des matières organiques.

3. Préparation de l'échantillon

Voir Chapitre I.

4. Appareillage

- Appareil à distiller simple, constitué, d'un vase conique de 300 ml. relié à un réfrigérant Liebig disposé verticalement.
- Agitateur rotatif (culbuteur) : 35 à 40 tours par minute.
- Spectrophotomètre ou photomètre avec filtre fonctionnant à une longueur d'onde de 430 nanomètres (nm).
- Appareillage normal de laboratoire, bien nettoyé.

5. Réactifs

- (1) Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de composés azotés quelconques.
- (2) Réactif au xylénol : triturer 0,25 g de 1 hydroxy - 3,4 diméthylbenzène (3,4 diméthylphénol) (le xylénol doit se présenter sous forme de cristaux incolores) avec une solution d'hydroxyde de sodium 0,2 n (réactif 4) et dissoudre avec la même solution jusqu'à obtention d'un volume de 10 ml.

./.

- 1, 2. La solution doit être complètement incolore pour être utilisable; en cas de doute, éjecter la solution. Il est conseillé de préparer immédiatement avant l'emploi une solution fraîche.
- (3) Acide sulfurique : mélanger prudemment 720 ml d'acide sulfurique p.a. $d = 1,84$ avec 280 ml d'eau distillée.
- (4) Solution d'hydroxyde de sodium 0,2 n.
- (5) Solution d'acide trichloracétique à 10% (dissoudre 100 g d'acide trichloracétique dans l'eau et porter à un litre).

5. Technique analytique

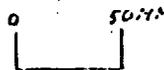
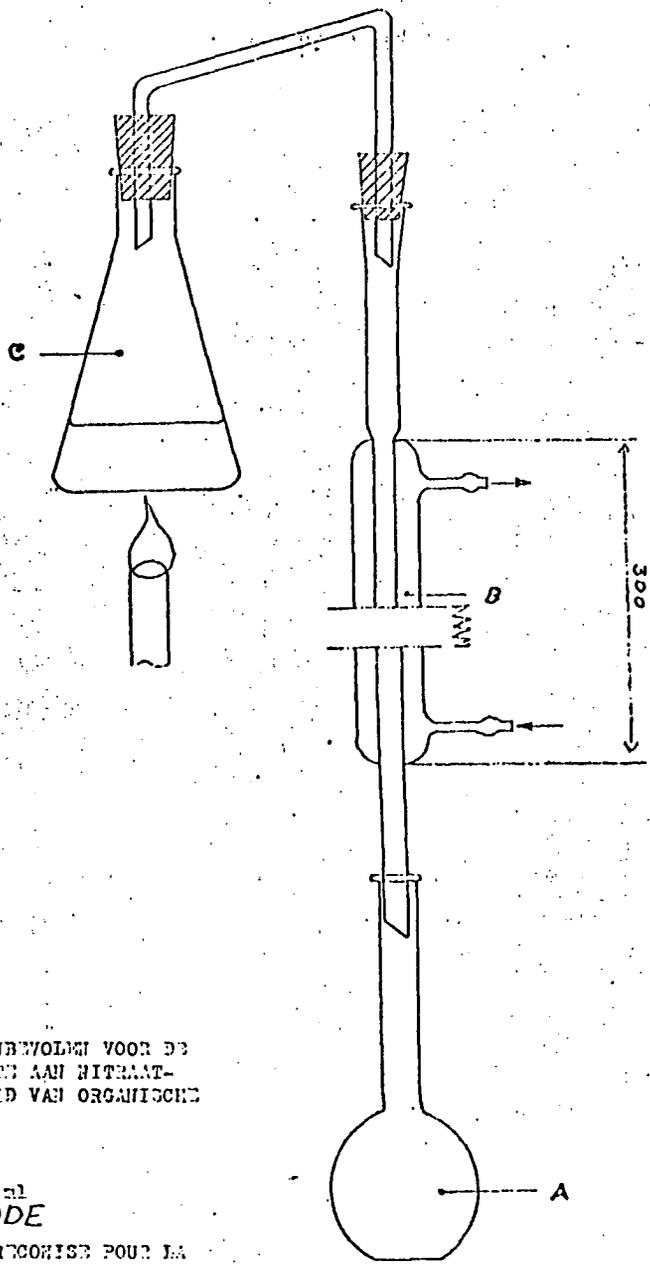
Introduire 5 g pesé à 1 mg près de l'échantillon préparé pour l'analyse, dans un ballon jaugé de 500 ml. Ajouter 25 ml d'acide trichloracétique à 10% (réactif 5), agiter et attendre jusqu'à ce que le dégagement éventuel de dioxyde de carbone soit presque terminé; ajouter 350 ml d'eau (réactif 1). Agiter au culbuteur pendant une demi-heure. Porter à 500 ml avec de l'eau (réactif 1), mélanger et filtrer. Diluer, si nécessaire, à la concentration adéquate, qui ne doit pas dépasser 0,055 mg d'azote nitrique par ml, lorsque la coloration est mesurée dans une cuvette de 1 cm. Introduire à la pipette 10 ml de la solution ainsi obtenue dans un vase conique de 300 ml (voir appareillage) ajouter 2 ml de réactif au xylénol (réactif 2) et 10 ml d'acide sulfurique (réactif 3). Boucher le vase au moyen d'un bouchon bien ajusté et agiter pour obtenir un bon mélange. Laisser reposer le ballon avec son contenu pendant environ une demi-heure à la température ambiante. Ajouter 100 ml d'eau (réactif 1) et quelques grains de pierre-ponce et distiller (voir appareillage) le nitroxylénol formé en recueillant le distillat dans un ballon jaugé de 100 ml, contenant 10 ml d'hydroxyde de sodium 0,2 n (réactif 4).

Arrêter la distillation après avoir recueilli environ 50 ml de distillat. Rincer le tube du réfrigérant Liebig au moyen de 15 ml d'hydroxyde de sodium 0,2 n et ensuite avec un peu d'eau (réactif 1). Recueillir le tout dans le ballon jaugé. Porter au volume de 100 ml avec de l'eau (réactif 1), mélanger et mesurer après 1 heure et au plus tard après 2 heures, l'intensité de la coloration jaune formée à la longueur d'onde de 430 nm par rapport à un essai à blanc, obtenu dans les mêmes conditions avec tous les réactifs utilisés, mais en prélevant de l'eau (réactif 1) au lieu de la solution de l'échantillon. Pointer dans le tableau d'étalonnage ou sur la courbe d'étalonnage les quantités correspondantes d'azote nitrique (N).

7. Remarques

- 1) Lorsque la partie aliquote, à introduire dans le vase conique, renferme plus de 2 mg de chlore (Cl), prélever à la pipette 5 ml au lieu de 10 ml, ajouter 5 ml d'acétate d'argent (solution saturée d'acétate d'argent p.a. dans l'eau), bien agiter et poursuivre comme décrit à la technique analytique à partir de l'addition de 2 ml de xylénol.
- 2) Dans des cas exceptionnels, où la matière destinée à l'analyse renferme des nitrites, ajouter par mg de nitrite, 1 ml de solution fraîchement préparée de sulfamate d'ammonium à 1 % (quelques minutes avant l'addition d'acide sulfurique). Le volume total de la partie aliquote prélevée et de la solution de sulfamate, comportant éventuellement l'eau et l'acétate d'argent ajoutés, doit toutefois toujours atteindre 10 ml.

- 3) Le réactif 2 peut également être préparé comme solution à 5 % dans l'acide acétique glacial. Ce réactif se prépare rapidement et se conserve bien - (trois semaines); dans ce cas apporter cependant les modifications suivantes à la technique analytique.
- a) prélever 1 ml de réactif 2 et 1 ml d'eau au lieu de 2 ml de réactif 2 ;
 - b) recueillir le distillat dans 20 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,5 n au lieu de 10 ml 0,2 n ;
 - c) le volume du distillat doit atteindre assez exactement 50 ml: à cette fin recueillir de préférence le distillat dans un vase cylindrique gradué.



DESTILLATIAPPARAAT AANBEVOLEN VOOR DE
BEPALING VAN HET GEHALTE AAN NITRAAT-
STIKSTOF IN AANWEDIGHEID VAN ORGANISCHE
STOF.

- A = Kolf van 100 ml
- B = Koeler
- C = Erlenmeyer van 300 ml

XYLENOLMETHODE

APPAREIL A DISTILLER PRÉCISÉ POUR LA
DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN AZOTE NI-
TRIQUE EN PRÉSENCE DE MATIÈRES ORGANIQUES

- A = Fiole de 100 ml
- B = Réfrigérant
- C = Erlenmeyer de 300 ml.

Méthode NII-N-4 : Détermination de l'azote total en présence de nitrates et de matières organiques

1. Principe

L'azote nitrique est réduit à l'état d'azote ammoniacal par le fer en poudre en présence d'acide sulfurique dilué. L'azote organique est minéralisé en azote ammoniacal. La totalité de l'azote, se trouvant sous forme d'azote ammoniacal, est déplacée avec l'hydroxyde de sodium, distillée et recueillie dans une quantité connue et en excès d'acide sulfurique titré. L'excès d'acide est titré avec une solution d'hydroxyde de sodium de normalité déterminée.

2. Domaine d'application

toutes les marchandises figurant à l'annexe de la réglementation, contenant entre autres, simultanément de l'azote nitrique et des matières organiques.

3. Préparation de l'échantillon

voir Chapitre I.

4. Appareillage

Appareil à distiller, comme décrit à la méthode C.E.E. 2.1.
Ballons de Kjeldahl d'environ 700 ml
Bain-marie.
Appareillage normal de laboratoire, bien nettoyé.

5. Réactifs

- 1) Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de composés azotés quelconques (ammoniacque, nitrates, nitrites, etc.).

- (2) Fer en poudre, réduit à l'hydro-
gène
- (3) Acide sulfurique 1 + 1 (en poids)
- (4) Billes de verres
- (5) Sulfate de sodium anhydre p.a.
- (6) Mercure ou oxyde de mercure p.a.
- (7) Acide sulfurique p.a. ($d = 1,84$)
- (8) Pierre ponce lavée à l'acide
chlorhydrique et calcinée.
- (9) Anti-mousse
- (10) Zinc en grains.
- (11) Solution d'hydroxyde de sodium
contenant du sulfate de sodium :
dissoudre 5 kg d'hydroxyde de
sodium et 100 à 150 g de sulfate
de sodium ($Na_2SO_4 \cdot H_2O$) dans de
l'eau et porter à 10 litres.
- (12) Solutions d'indicateur.

I. Indicateur mixte

- a) dissoudre un g de rouge de mé-
thyle dans 37 ml de solution
d'hydroxyde de sodium 0,1 n
et compléter à un litre avec
de l'eau.
- b) dissoudre un g de bleu de mé-
thylène dans l'eau et complé-
ter à un litre.

Mélanger 1 volume de a) et 2 vo-
lumes de b). Cet indicateur est
violet en solution acide, gris
en solution neutre et vert en
solution alcaline. Utiliser 0,4
ml (10 gouttes) de cette solu-
tion d'indicateur.

II. Indicateur au rouge de méthyl

Dissoudre 0,1 g de rouge de mé-
thyle dans 90 ml d'éthanol à 95%,
compléter à 100 ml avec de l'eau
et filtrer si nécessaire.

On peut utiliser cet indicateur (4 à 5 gouttes) au lieu de précédent.

- (13) Liquueur titrée d'acide sulfurique 0,1 n
- (14) Liquueur titrée d'acide sulfurique 0,5 n.
- (15) Liquueur titrée d'hydroxyde de sodium, 0,1 n, exempte de carbonates
- (16) Liquueur titrée d'hydroxyde de sodium, 0,25 n, exempte de carbonates
- (17) Acétanilide p.a.

6. Technique analytique

a. Minéralisation

Introduire dans un ballon de Kjeldahl une prise d'essai de l'échantillon préparé, pesée à 1 mg près, contenant au maximum 1 g de matières organiques et 200 mg d'azote. Ajouter : 10 g de fer en poudre (réactif 2) et 25 ml d'eau (réactif 1); laisser reposer pendant une demi-heure en agitant de temps en temps. Ajouter ensuite 90 ml d'acide sulfurique (réactif 3) et laisser reposer au moins une demi-heure en agitant de temps en temps jusqu'au moment où un dégagement visible d'hydrogène ne se produit plus. Placer le ballon dans un bain-marie bouillant jusqu'à cessation du dégagement d'hydrogène; agiter régulièrement pendant ce laps de temps. Ajouter quelques billes de verre (réactif 4) et évaporer la majeure partie de l'eau sur flamme vive. Ajouter ensuite : 7 g de sulfate de sodium (réactif 5), 0,7 g d'oxyde de mercure (réactif 6) (ou la quantité équivalente de mercure) et 20 ml d'acide sulfurique (réactif 7); chauffer, en agitant régulièrement, directement sur flamme vive jusqu'à ce que la solution soit devenue jaune et que la matière organique soit totalement dissoute. Poursuivre l'ébullition pendant au moins une demi-heure. Laisser refroidir et ajouter 500 ml d'eau (réactif 4), quelques fragments de pierre ponce (réactif 8), un peu d'antimoine (réactif 9 et quelques fragments de zinc (réactif 10).

b. Distillation

S'assurer de la dissolution presque complète de tous les sels en chauffant éventuellement au bain-marie. Laisser refroidir. Introduire dans le vase dans lequel on recueille le distillat 25 ml d'acide sulfurique 0,1 n (réactif 13) (pour les produits pauvres en azote) ou 35 ml d'acide sulfurique 0,5 n (réactif 14) (pour les produits riches en azote) en vue de fixer l'ammoniaque.

Ajouter prudemment à la solution acide dans le ballon de Kjeldahl 180 ml d'hydroxyde de sodium contenant du sulfure de sodium (réactif 11) et raccorder immédiatement le ballon au réfrigérant muni d'une boule à distiller (voir remarque 1). L'extrémité du réfrigérant (si nécessaire muni d'une allonge) doit plonger au moins 1 cm dans l'acide titré (réactif 13 ou 14) contenant l'indicateur (réactif 12). Placer le ballon sur la toile préalablement chauffée au rouge, porter rapidement à ébullition et distiller sur flamme vive. Après environ un quart d'heure la majeure partie de l'ammoniac est distillée. Abaisser à ce moment le vase dans lequel on recueille le distillat de sorte que l'extrémité du réfrigérant ne plonge plus dans le liquide. Poursuivre la distillation jusqu'à ce que le liquide qui passe donne une réaction neutre au papier tournesol rouge. En général environ les 4/5 du contenu du ballon seront distillés à ce moment. Si des soubresauts violents se produisent avant la fin de la distillation, opérer comme indiqué à la remarque 2.

d. Titration de l'excès d'acide

Titrer l'excès d'acide sulfurique avec de l'hydroxyde de sodium 0,1 n ou 0,25 n (réactifs 15 et 16) d'après la normalité de l'acide sulfurique 0,1n ou 0,5 n employé - jusqu'à obtention d'une coloration franchement jaune avec l'indicateur au rouge de méthyle (réactif 12 - II) et grise (virage du violet au vert) avec l'indicateur mixte (réactif 12 - I).

Vérifications

Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions et tenir compte de la correction éventuellement trouvée (contrôle des réactifs).

Effectuer en vue du contrôle de toutes les opérations, y compris la destruction une analyse avec 1 g d'acetanilide p.a. (réactif 17) auquel une quantité connue d'azote nitrique a été ajoutée. La teneur théorique en azote de l'acetanilide sec est de : 10,36 %.

Remarques

Il est conseillé, afin de limiter les soubresauts excessifs, d'agiter le ballon après y avoir ajouté la soude et l'avoir placé sur la flamme afin de répartir dans le liquide les composés de fer précipités, agiter à nouveau (après quelques minutes) lorsque les composés de fer se sont déposés.

Pour éviter des soubresauts violents, on peut également procéder comme suit : après la fin de la destruction laisser refroidir le ballon et y ajouter 500 ml d'eau. Chauffer, si nécessaire, jusqu'à dissolution de tous les sels d'ammonium. Transvaser ensuite quantitativement dans un ballon jaugé de 500 ml, laisser refroidir, porter au volume de 500 ml avec de l'eau (réactif 1) et homogénéiser.

Prélever à la pipette 250 ml et introduire cette quantité dans un ballon de distillation.

Ajouter successivement 50 ml d'eau (réactif 1), quelques fragments de pierre-ponce (réactif 8), un peu d'anti-mousse (réactif 9) et quelques morceaux de zinc (réactif 10).

Ajouter avec précaution 100 ml d'hydroxyde de sodium contenant du sulfure (réactif 11) et raccorder immédiatement le ballon à l'appareil de distillation.

Méthode OMI-R-5 : Détermination de l'azote uréique (plus de 3 %) en présence de matières organiques.

1. Principe

L'urée forme avec le ranthyréol un composé insoluble. Celui-ci est recueilli sur un filtre, séché et pesé. Le biuret est précipité simultanément et est dosé en même temps.

2. Domaine d'application

A toutes les marchandises, figurant à l'annexe de la réglementation, pour lesquelles la détermination de l'azote uréique est prévue, à condition de contenir plus de 3 % d'azote uréique et de ne pas contenir de composés d'urée (pour l'engrais urée, voir la méthode C.E.E. 2.3.3.).

3. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse

Voir Chapitre I.

4. Appareillage

- Creusets filtrants, diamètre des pores de 5 à 15 μ m.
- Etuve électrique à température réglable à 130° C.
- Agitateur rotatif (culbuteur) : 35 à 40 tours par minute.
- Trompe à eau avec jarre à vide.
- Verrerie bien nettoyée et appareillage normal de laboratoire.

5. Réactifs

- (1) Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone, de composés azotés quelconques (ammoniacque, nitrates, nitrites, etc.).

- (2) Acide acétique p.a. (glacial)
- (3) Solution de xantharol : solution à 5 % de xantharol p.a. dans l'éthanol ou le méthanol. La solution se conserve pendant trois mois lorsqu'elle est mise à l'abri de l'air et de la lumière et à basse température.
- (4) Ethanol 96°
- (5) Solution de Carrez I : dissoudre dans l'eau 23,8 g d'acétate de zinc ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) et 3 g d'acide acétique glacial dans un ballon jaugé de 100 ml et porter au volume.
- (6) Solution de Carrez II : dissoudre dans l'eau 10,5 g de ferrocyanure de potassium ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$) dans un ballon jaugé de 100 ml et porter au volume.
- (7) Charbon actif p.a. qualité n'absorbant pas d'urée.
- (8) Urée p.a.

5. Technique analytique

a. Préparation de la solution destinée à l'analyse.

Peser à 1 mg près, une quantité de 5 grammes de l'échantillon préparé pour l'analyse, quantité qui ne contient généralement pas plus de 450 milligrammes d'azote uréique (voir remarque 5) et introduire cette prise d'essai dans un ballon jaugé de 500 ml.

Ajouter 1 g de charbon actif (réactif 7), 400 ml d'eau (réactif 1), 5 ml de Carrez I (réactif 5) et 5 ml de Carrez II (réactif 6).

Agiter pendant une demi-heure au cultivateur. Porter au volume de 500 ml avec de l'eau (réactif 1), mélanger et filtrer.

6. Analyse

Introduire à la pipette dans un flacon de 100 ml, une quantité de filtrat limpide de 20 ml au maximum, qui ne peut contenir plus de 9 mg d'azote uréique. Ajouter éventuellement de l'eau jusqu'à obtention d'un volume de 20 ml. Ajouter 40 ml d'acide acétique (réactif 2) et, en agitant à la baguette, goutte à goutte, 10 ml de la solution de méthanol (réactif 3). Agiter encore 1 à 2 minutes à la baguette, après avoir attendu le cas échéant quelques instants jusqu'à ce que le précipité se soit formé. Après avoir laissé reposer une nuit, transférer le précipité, avec une quantité aussi faible que possible d'éthanol, dans un creuset filtrant préalablement séché à 150°C et pesé après refroidissement : laver trois fois avec 5 ml d'éthanol (réactif 4). L'établir qu'un vide peu poussé perdent la filtration. Il n'est pas nécessaire d'éliminer quantitativement l'acide acétique). Sécher une heure à 150° C. laisser refroidir dans un désiccateur et peser ensuite rapidement.

$$\text{Pourcentage d'azote uréique} = 666,3 \times \frac{P}{V}$$

P = poids du précipité, en grammes;

V = volume prélevé de la solution destinée à l'analyse, en millilitres.

7. Vérifications

1. Faire un essai à blanc afin de contrôler la pureté des réactifs.
2. En vue de contrôler l'exécution correcte de la technique analytique, effectuer l'analyse d'une partie aliquote d'une solution fraîchement préparée d'urée p.a. (réactif 8), contenant au maximum 9 mg d'urée.

8. Expression du résultat

Exprimer le résultat de l'analyse en pourcentage d'azote uréique (N) se trouvant dans l'engrais tel qu'il est réaeté pour l'analyse.

1. Précautions.

- 1) Il est parfois nécessaire de filtrer les quantités de Carres I et Carres II lorsque le filtrat obtenu avec les quantités prescrites n'est pas limpide. C'est surtout le cas en présence de protéines qui forment facilement des suspensions colloïdales dans l'eau et/ou en présence de substances colorantes (p.e. farine de sang), que la quantité de 1 g de charbon actif est insuffisante et qu'il est nécessaire d'en utiliser 1 à 5 g.
- 2) L'azote cyanamidé ne gêne pas le dosage. Il faut cependant éviter que la préparation de la solution ne prenne trop de temps, ou que les solutions aqueuses ne soient laissées en repos plus longtemps que nécessaire; dans ces deux cas une transformation graduelle de cyanamide en urée peut se produire.
- 3) Pendant la précipitation de l'urée au moyen de xanthidrol, il est indispensable de maintenir le rapport de 20 ml de solution aqueuse pour 40 ml d'acide acétique.
- 4) Lorsque le précipité ne s'est pas encore formé après l'addition lente et graduelle du réactif au xanthidrol ou ne se forme pas immédiatement après, l'analyse doit être recommencée mais avec 10 ml d'une solution à 10 % de xanthidrol dans le méthanol ou l'éthanol.
- 5) Dans les cas où la concentration en azote uréique est élevée, et, en tout cas, lorsque l'échantillon contient plus de 9 % d'azote uréique il est conseillé de prélever une partie aliquote de la solution préparée, d'au moins 10 ml, et d'effectuer la précipitation de l'urée avec une solution de xanthidrol à 10 % au lieu de la solution à 5 %. Lorsque l'échantillon contient plus de 18 % d'azote uréique, effectuer une dilution intermédiaire appropriée et en tenir compte lors de calcul du résultat.

Méthode BNI-N-6 : Détermination de l'azote uréique (jusque 3 %) en présence de matières organiques

1. Principe

L'urée est transformée, au moyen d'uréase en ammoniaque que l'on titre par de l'acide chlorhydrique titré.

2. Domaine d'application

A toutes les marchandises figurant à l'annexe de la réglementation ne contenant pas plus de 3 % d'azote uréique, mais ne contenant pas de composés d'urée.

3. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse

Voir Chapitre I.

4. Réactifs

Eau distillée ou déminéralisée exempte de composé azoté quelconque.

4.1. Acide chlorhydrique dilué 1 + 1

4.2. Solution saturée d'hydroxyde de barium

4.3. Solution de carbonate de sodium, 100 g $\text{Na}_2\text{CO}_3/1$

4.4. Solution d'acide chlorhydrique, 2 N

4.5. Solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 N

4.6. Solution titrée d'acide chlorhydrique 0,1 N

4.7. Solution d'uréase : suspendre 0,5 mg d'uréase actif dans 100 ml d'eau distillée. A l'aide d'un pH-mètre (5.3) porter le pH à 5,4 avec une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N (4.6)

Pour précipiter les phosphates, ajouter une quantité convenable de solution saturée d'hydroxyde de barium (4.2) jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus de précipité. Éliminer l'excédent des ions barium (et des ions calcium éventuellement dissous) à l'aide de solution de carbonate de sodium, 100 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3/1$ (4.3). Laisser déposer et contrôler si la précipitation est totale. Porter au trait, mélanger et filtrer sur un filtre plissé.

À l'aide d'une pipette de précision, pipeter 50 ml du filtrat dans le vase conique de 300 ml de l'appareil (5.2). Acidifier au moyen d'acide chlorhydrique 2 N (4.4) jusqu'au pH de 3,0 mesuré au pH-mètre (5.3). Amener ensuite le pH à 5,4 à l'aide d'hydroxyde de sodium 0,1 N (4.5). Pour éviter les pertes d'ammoniac lors de l'hydrolyse par l'uréase, obturer le vase conique au moyen d'un bouchon de caoutchouc perforé, muni d'un entonnoir à robinet et d'un récipient contenant exactement 2 ml d'une solution titrée d'acide chlorhydrique 0,1 N (4.6). Introduire par l'entonnoir 20 ml de solution d'uréase (4.7) et laisser reposer pendant 1 heure à 20-25° C. Pipeter ensuite, à l'aide d'une pipette de précision, 25 ml de la solution titrée d'acide chlorhydrique 0,1 N (4.6) dans l'entonnoir, laisser couler dans la solution et rincer avec un peu d'eau. Transférer quantitativement le contenu du récipient dans le vase. Titrer en retour l'excès d'acide au moyen de la solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 N (4.5) jusqu'à obtention d'un pH de 5,4 mesuré au pH-mètre (5.3).

Remarques :

- 1) Après précipitation par les solutions d'hydroxyde de barium et de carbonate de sodium, porter au trait, filtrer et ajuster au pH exact le plus rapidement possible.

2) La titration peut également s'effectuer au moyen de l'indicateur (4.8) mais le point de virage est alors plus difficile à observer.

7. Essai à blanc

Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions et en tenir compte dans le calcul du résultat final.

8. Expression des résultats

$$N \text{ uréique } \% = \frac{(a - A) \cdot 0,14}{m}$$

où :

a = le nombre de ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 N (4.5) utilisés pour l'essai à blanc, effectué exactement dans les mêmes conditions que l'analyse.

A = nombre de ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 N (4.5) utilisés pour l'analyse.

m = masse de l'échantillon, exprimée en g, présente dans la partie aliquote prélevée pour l'analyse.

9. Vérification des résultats

Préalablement à chaque analyse, contrôler le bon fonctionnement des appareils et l'exécution correcte des techniques avec une solution étalon renfermant de l'azote uréique en proportions voisines de celles de la prise d'essai. Cette solution étalon est préparée à partir d'une solution d'urée titrée fraîchement préparée.

Méthode BNI-N-7 : Détermination de l'azote organique soluble par la pepsine en milieu chlorhydrique

1. Principe

Le produit est soumis à l'action de la pepsine en milieu chlorhydrique. L'azote organique solubilisé est déterminé dans le filtrat selon la méthode C.E.E. 2.6.1.

2. Domaine d'application

Farine de poisson, farine animale, farine de plumes, poudre d'os, déchets de laine, poudre de cuir, sous-produits du traitement des peaux, galalithe en poudre, poudre de corne et autres produits d'origine animale.

3. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse.

Si l'échantillon destiné à l'analyse répond aux exigences réglementaires de finesse (au moins 70 % au tamis à ouvertures de 1 mm et au moins 90 % au tamis de 2 mm) il est convenablement mélangé et l'analyse est effectuée sur l'échantillon tel quel.

Pour les déchets de laine ou les sous-produits du traitement des peaux (produits pour lesquels aucune exigence réglementaire de finesse n'est fixée) l'analyse est effectuée sur l'échantillon non préparé et bien mélangé si celui-ci passe pour au moins 90 % au tamis à ouvertures de 2 mm.

Dans le cas contraire, l'échantillon entier est, selon sa nature, coupé en très petits fragments et/ou dégraissé, et/ou soumis à une prédessiccation afin de pouvoir procéder à la mouture et le faire passer si possible au tamis à ouverture de 2 mm.

H.B. Les produits contenant des teneurs élevées en humidité et/ou graisse sont prédesséchés et/ou dégraissés au préalable.

L'échantillon très soigneusement mélangé est conservé en flacon sec et hermétique.

Ces opérations doivent être effectuées aussi rapidement que possible.

4. Appareillage

- appareil à distiller décrit à la méthode C.E.E. 2.1.
- ballon jaugé de 500 ml
- bain d'eau ou étuve d'incubation réglé à $40^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ} \text{C}$
- pipettes de précision
- appareillage normal de laboratoire, bien nettoyé.

5. Réactifs.

- 1 pepsine 35.000u/g.
- 2 acide chlorhydrique 8 n
- 3 acide chlorhydrique 0,075 n
- 4 solution fraîchement préparée à 0,02 % de pepsine dans l'acide chlorhydrique 0,075 n
- 5 Antimousse
- 6 réactifs nécessaires pour l'exécution de la méthode C.E.E. 2.6.1.

6. Technique analytique

- a) Mise en solution de l'azote organique.

Peser 2 g de la substance à 1 mg près et les introduire dans une fiole jaugée de 500 ml. Ajouter 450 ml de la solution de pepsine chlorhydrique chauffée à 40°C et agiter de façon telle qu'il ne se forme pas de grumeaux. La valeur du pH de la suspension doit être inférieure à 1,7 au début de l'essai. La fiole est ensuite maintenue à $40^{\circ} \text{C} \pm 1^{\circ} \text{C}$ dans un bain d'eau ou une étuve à incubation. Agiter le contenu de la fiole après 2 h, 24 h et 32 h. Après 48 h ajouter 15 ml d'acide chlorhydrique 8 n, refroidir le contenu de la fiole à 20°C , ajuster au trait de jauge avec de l'eau et filtrer sur filtre plissé sec.

b) Dosage de l'azote.

Introduire dans un ballon Kjeldahl une partie aliquote du filtrat, p.e. 250 ml; ajouter quelques perles de verre et les réactifs nécessaires à la destruction (voir C.E.E. 2.6.1.) et chauffer. Maintenir la solution à vive ébullition et si une quantité importante de mousse se forme, y ajouter quelques gouttes d'antimousse (réactif 5). Lorsque la plus grande partie de l'eau est évaporée, éliminer le restant d'eau avec précaution en modérant le chauffage.

c) Essai à blanc

La teneur en azote de la pepsine peut varier d'un achat à l'autre. Un essai à blanc est donc nécessaire. Doser l'azote dans le filtrat obtenu en utilisant les mêmes quantités de pepsine et d'acide chlorhydrique que dans l'essai principal.

d) Dosage de l'azote total.

Déterminer dans le produit le teneur en azote total selon la méthode C.E.E. 2.6.1.

7. Expression du résultat.

La teneur en azote organique soluble dans la pepsine chlorhydrique, exprimée en pour-cent de l'azote organique :

$$\frac{100 (b - c)}{d}$$

b = teneur en N trouvée en b)

c = teneur en N trouvée en c)

d = teneur en N trouvée en d).

Méthode BNL-N-3 : Détermination de l'azote présent simultanément sous diverses formes, en présence de matières organiques

- 1) Détermination de l'azote ammoniacal et organique
 - a) Azote total : selon BNL-N-1
 - b) Azote ammoniacal : selon BNL-N-2
 - c) Azote organique : par différence entre a) et b)

- 2) Détermination de l'azote nitrique et organique
 - a) Azote total : selon BNL-N-4
 - b) Azote nitrique : selon BNL-N-3
 - c) Azote organique : par différence entre a) et b)

- 3) Détermination de l'azote uréique et organique
 - a) Azote total : selon BNL-N-1
 - b) Azote uréique : selon BNL-N-5 ou 6
 - c) Azote organique : par différence entre a) et b)

- 4) Azote cyanamidé et organique
 - a) Azote total : selon BNL-N-1
 - b) Azote cyanamidé : selon CEE 2.4
 - c) Azote organique : par différence entre a) et b)

- 5) Azote ammoniacal, nitrique et organique
 - a) Azote total : selon BNL-N-4
 - b) Azote ammoniacal : selon BNL-N-2, technique analytique c)
 - c) Azote nitrique : selon BNL-N-3
 - d) Azote organique : par différence entre a) et (b+c)

- 6) Azote nitrique, cyanamidé et organique
 - a) Azote total : selon BNL-N-4
 - b) Azote nitrique : selon BNL-N-3
 - c) Azote cyanamidé : selon CEE 2.4
 - d) Azote organique : par différence entre a) et (b+c)

7) Azote uréique, cyanamidé et organique

- a) Azote total : selon BNL-N-1
- b) Azote uréique : selon BNL-N-6
- c) Azote cyanamidé : selon CEE 2.4
- d) Azote organique : par différence entre a) et (b+c)

8) Azote ammoniacal, uréique et organique

- a) Azote total : selon BNL-N-1
- b) Azote ammoniacal : selon BNL-N-2
- c) Azote uréique : selon BNL-N-6
- d) Azote organique : par différence entre a) et (b+c)

9) Azote nitrique, uréique et organique

- a) Azote total : selon BNL-N-4
- b) Azote uréique : selon BNL-N-6
- c) Azote nitrique : selon BNL-N-3
- d) Azote organique : par différence entre a) et (b+c)

10) Azote ammoniacal, nitrique, uréique et organique

- a) Azote total : selon BNL-N-4
- b) Azote nitrique : selon BNL-N-3
- c) Azote ammoniacal : selon BNL-N-2
- d) Azote uréique : selon BNL-N-6
- e) Azote organique : par différence entre a) et (b+c+d)

11) Azote nitrique, uréique, cyanamidé et organique

- a) Azote total : selon BNL-N-4
- b) Azote nitrique : selon BNL-N-3
- c) Azote uréique : selon BNL-N-6
- d) Azote cyanamidé : selon CEE 2.4
- e) Azote organique : par différence entre a) et (b+c+d)

12) Azote ammoniacal, nitrique, uréique, cyanamidé et organique

- a) Azote total : selon BNL-N-4
- b) Azote nitrique : selon BNL-N-3
- c) Azote ammoniacal : selon BNL-N-2
- d) Azote uréique : selon BNL-N-6
- e) Azote cyanamidé : selon CEE 2.4
- f) Azote organique : par différence entre a) et (b+c+d+e)

Méthode ENI-P-1-1 : Extraction du phosphore soluble dans les acides minéraux en présence de matières organiques

1. Principe

L'échantillon est traité au moyen d'acide sulfurique et d'acide nitrique en présence de sulfate de cuivre. Le dosage du P_2O_5 mis en solution est effectué selon la méthode C.E.E. 3.2.

2. Domaine d'application

Applicable à toutes les marchandises figurant à l'annexe de la réglementation pour lesquelles la teneur en anhydride phosphorique soluble dans un acide minéral peut être garantie et contenant plus que des faibles quantités de matière organique.

3. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse

Voir Chapitre I.

4. Appareillage

1. Ballon de Kjeldahl d'environ 700 ml.
2. Ballons jaugés de 500 ml.
3. Appareillage normal de laboratoire.

5. Réactifs

- (1) Eau distillée ou déminéralisée.
- (2) Acide sulfurique, $d = 1,84$.
- (3) Acide nitrique, $d = 1,40$.
- (4) Sulfate de cuivre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

6. Technique analytique

A. Préparation de la solution

Peser, à 1 mg près, 5 g de l'échantillon préparé et introduire cette prise d'essai dans un ballon sec de Kjeldahl (appareillage 1).

Ajouter 15 ml d'eau (réactif 1) et agiter afin de mettre la substance en suspension. Ajouter ensuite environ 0,5 g de sulfate de cuivre (réactif 4), 20 ml d'acide nitrique (réactif 3) et prudemment 30 à 40 ml d'acide sulfurique (réactif 2). Lorsqu'une réaction violente se produit, attendre jusqu'à ce qu'elle soit terminée. Porter lentement à ébullition et maintenir à ébullition jusqu'à ce que le liquide soit devenu limpide. Si nécessaire, (c.à.d. si, après ébullition pendant une demi-heure, le liquide n'est pas devenu limpide), ajouter après avoir refroidi quelque peu, une faible quantité d'acide nitrique (réactif 3) et porter à nouveau à ébullition. Répéter cette opération jusqu'à obtention d'un liquide limpide. Finalement faire bouillir vivement jusqu'à apparition de vapeurs sulfuriques blanches. Laisser refroidir un peu et ajouter ensuite prudemment tout en agitant, environ 300 ml d'eau (réactif 1). Refroidir complètement et transvaser le liquide quantitativement dans un ballon jaugé de 500 ml. Porter au volume, mélanger et filtrer.

B. Détermination

Introduire une partie aliquote, exactement mesurée, de la solution contenant au maximum 15 mg de P_2O_5 , dans une fiole conique d'environ 500 ml et poursuivre comme décrit à la méthode C.E.B. 3.2., en ne mettant pas en circulation le point 6.2.

7. Expression du résultat

% de P_2O_5 soluble dans l'acide minéral :

$$\frac{3,207 \times a}{b}$$

a = poids en g du précipité, obtenu selon 3.2.

b = poids en g de la quantité d'échantillon présente dans la partie aliquote.

Méthode BNL-P-1-2 : Extraction du phosphore soluble dans l'eau en présence de matières organiques

Utiliser en l'occurrence la méthode C.E.E. 3.1.6.

Toutefois, si les extraits renferment une grande quantité de matières organiques, il y a lieu de minéraliser selon la méthode BNL-P-1-1, technique analytique, 2ème alinéa.

Méthode BNL-P-2

- Dosage du phosphore extrait en présence de matières organiques

Dans ce cas, il y a lieu de minéraliser selon la méthode BNL-P-1-1, technique analytique 2ème alinéa.

Ensuite le dosage est effectué selon la méthode C.E.E. 3.2.

Méthode BHI-K-1 : Détermination
du potassium soluble dans l'eau en
présence de matières organiques

Utiliser à cet effet la méthode C.E.E. 4.1. avec les modifications suivantes pour le point 7.2. : Préparation de la partie aliquote en vue de la précipitation.

Introduire à la pipette une partie aliquote de solution contenant au maximum 100 µg de K_2O dans un bécher de 250 ml. Ajouter 5 ml d'eau de brome (solution saturée de brome dans l'eau) et faire bouillir jusqu'à élimination du brome. Transvaser dans un ballon jaugé de 100 ml, ajouter environ 0,5 g de charbon actif (de qualité telle qu'il n'absorbe ni ne libère des ions de potassium), agiter énergiquement. Compléter jusqu'à 100 ml avec de l'eau, mélanger et filtrer. Pipeter 50 ml du filtrat dans un bécher de 250 ml, ajouter 10 ml de solution de E.D.T.A. (4 g de sel disodique dihydraté de l'acide éthylène diamino-tetra-acétique dans 100 ml d'eau) et 1 ml de solution d'hydroxyde de sodium environ 10 n. Faire bouillir doucement pendant 15 minutes pour éliminer la majeure partie de l'arsénite éventuellement présent. Ajouter si nécessaire de l'eau jusqu'à 60 ml, porter la solution à ébullition et ajouter 10 ml de formol (25 % g/v). Placer le bécher, recouvert d'un verre de montre, pendant 15 minutes au bain-marie bouillant.

Poursuivre selon le point 7.3. de la méthode C.E.E. 4.1.

Méthode III-11g-1 : Détermination du
magnésium soluble dans l'eau

Application de la méthode C.E.E. 5.1.

Méthode BNI-Cl-1 : Détermination du chlore des chlorures en présence des matières organiques

1. Principe

Après la dissolution des chlorures dans l'eau, les matières organiques, qui gênent lors de la détermination du chlore selon Volhard, sont éliminées par du charbon actif et le réactif Carrez. Le chlore est dosé dans le filtrat par voie volumétrique selon Volhard.

2. Domaine d'application

Toutes les marchandises figurant au tableau et contenant des matières organiques.

3. Préparation de l'échantillon

Voir Chapitre I.

4. Appareillage

- Ballon jaugé de Stohmann de 500 ml;
- agitateur rotatif (culbuteur): vitesse de 35 à 40 tours par minute;
- deux burettes à graduation contrôlée;
- vase conique (Erlenmeyer) de 250 ml;
- verrerie bien nettoyée et appareillage de laboratoire.

5. Réactifs

(1) Eau distillée ou complètement déminéralisée, exempte de chlorures.

(2) Charbon actif, contrôlé pour l'absence de chlorures et autres halogénures et pour l'absence de son pouvoir adsorbant vis à vis de chlorure.

./.

- (3) a. Solution Carrez I : dissoudre 23,8 g d'acétate de zinc ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2 aq$) et 3 g d'acide acétique glacial dans de l'eau distillée et porter au volume de 100 ml.
- b. Solution Carrez II : dissoudre 10,6 g de ferrocyanure de potassium ($K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 aq$) dans de l'eau distillée et porter au volume de 100 ml.
- (4) Réactifs nécessaires pour la détermination du chlore des chlorures en l'absence de matières organiques, voir méthode C.E.E. 6.1.

6. Technique analytique

Introduire 5 g de l'échantillon, pesés à 1 mg près, avec 1 g de charbon actif (réactif 2) et environ 450 ml d'eau (réactif 1) dans un ballon jaugé de Stohmann de 500 ml. Ajouter 5 ml de solution Carrez I (réactif 3-a) et agiter; ajouter 5 ml de solution Carrez II (réactif 3-b). Agiter pendant une $\frac{1}{2}$ heure au culbuteur, compléter au volume de 500 ml avec de l'eau distillée (réactif 1), homogénéiser et filtrer.

Prélever, à la pipette, une partie du filtrat ne contenant pas plus de 150 mg de chlore, par exemple 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) ou 100 ml (1 g) et déterminer la teneur en chlore selon Volhard (voir méthode pour le dosage du chlore en l'absence de matières organiques - C.E.E. 6.1)

Remarque

Pour la farine de lin ou les mélanges contenant une forte proportion de farine de lin ou d'autres produits renfermant une teneur élevée en mucilage, on ne filtre pas après avoir homogénéisé et porté au volume.

Après la sédimentation (éventuellement par centrifugation) prélever à la pipette 100 ml de liquide de la couche supérieure, les placer dans un ballon jaugé de 200 ml, mélanger avec de l'acétone homogénéiser et filtrer. 100 ml de ce filtrat sont utilisés pour le dosage.

7. Vérification

- 1) Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions et en tenir compte dans le calcul du résultat final ;
- 2) Préalablement aux dosages, contrôler l'exécution correcte de la technique, en utilisant une solution fraîchement préparée de chlorure de potassium p.a., un volume contenant une quantité connue de chlore de l'ordre de 100 mg.

8. Expression du résultat

Exprimer le résultat de l'analyse en pourcentage de chlore des chlorures contenu dans l'engrais tel qu'il a été reçu en vue de l'analyse.

CHAPITRE IV : DÉTERMINATION DE LA VALEUR
NEUTRALISANTE, DU CARBONATE DE
DE DIVALENT-PAGE

Méthode DM-02-1 : Détermination de la
valeur neutralisante

1. Principe

Une suspension aqueuse de la marchandise est portée à ébullition avec un volume connu et plus que suffisant d'acide titré. L'excès d'acide est titré par une solution alcaline de titre connu. La valeur neutralisante est exprimée par un nombre entier qui correspond à la teneur en constituants basiques exprimée en oxyde de calcium.

2. Domaine d'application

A toutes les marchandises, figurant à l'annexe de la réglementation, sous le chapitre II et au sous-produit de l'industrie du cacao. Des quantités importantes de phosphates (supérieures à 3% P_2O_5) ne peuvent pas être présentées.

3. Préparation de l'échantillon

Voir Chapitre I.

4. Appareillage

- Ballon jaugé de 200 ml muni d'un réfrigérant à reflux ;
- Burette à graduation contrôlée ;
- Verrerie bien nettoyée et appareillage normal de laboratoire.

5. Réactifs

- (1) Eau distillée ou complètement déionisée, exempte de dioxyde de carbone et d'ammoniac ;
- (2) a) Liquueur titrée d'acide chlorhydrique 0,8 N

(2) b) Liqueur titrée d'acide chlorhydrique : 1 n

(3) Liquor titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium : 0,1 n

(4) Solution d'indicateur : broyer 1 g de bleu de bromothymol avec 16 ml d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 n, dissoudre dans de l'eau et porter au volume de 1 litre.

6. Technique analytique

Introduire 1 g de l'échantillon, pesé à 1 mg près, avec 50 ml d'eau distillée (réactif 1) dans un ballon jaugé de 200 ml, ajouter à la pipette 50 ml de liqueur titrée d'acide chlorhydrique 0,8 n (réactif 2 a) ou 40 ml d'acide chlorhydrique 1 n (réactif 2 b) et porter à ébullition; chauffer ensuite à douce ébullition pendant une demi-heure sous réfrigérant à reflux. Laisser refroidir, porter au volume de 200 ml, homogénéiser et filtrer.

Prélever 50 ml du filtrat, ajouter 4 à 5 gouttes d'indicateur (réactif 4) et titrer l'excès d'acide avec la liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium (réactif 3) jusqu'à obtention d'une coloration bleue qui persiste pendant 1 minute.

Calculer la valeur neutralisante (p) par la formule :

$$p = 1,1216 (100 - V_1)$$

dans laquelle :

V_1 = nombre de millilitres d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 n utilisés pour la titration en retour.

Le nombre p correspond à la quantité de millilitres d'acide chlorhydrique 0,557 n nécessaire pour neutraliser 1g de matière.

Remarques :

1. Pour les marchandises qui contiennent des matières organiques, calciner préalablement à 550-600° C.

2. Pour les amendements du sol pour lesquels on n'obtient pas de virage net de l'indicateur, titrer à l'aide d'un pH-mètre jusqu'à obtention d'un pH de 6,8

7. Vérification

- a) Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions et en tenir compte dans le calcul du résultat final.
- b) Préalablement aux déterminations, faire un contrôle en utilisant un échantillon de carbonate de calcium sec p.a.

8. Expression du résultat

Exprimer le résultat de l'analyse en un nombre entier, représentant la valeur neutralisante de l'échantillon tel qu'il a été reçu pour l'analyse.

ADDENDUM A LA METHODE DE DETERMINATION DE LA VALEUR NEUTRALISANTE.

1. Pour les marchandises contenant des silicates de calcium et des teneurs en P_2O_5 inférieures à 3 %.

Contrairement au mode opératoire ordinaire, ajouter 100 ml d'eau exempté de dioxyde de carbone et 1 ml d'eau oxygénée à 30 $\bar{3}$ aux 50 ml de filtrat prélevés à la pipette. l'excès d'acide est ensuite titré avec de l'hydroxyde 0,1 n en présence de l'indicateur; vert de bromocrésol (dissoudre 0,1 g de tetrabrom-m-sulfonephthaléine dans 1,5 ml de NaOH 0,1 n et diluer à 100 ml avec de l'eau).

La teinte de virage est comparée à celle d'une solution tampon de pH 5,2 de même volume et de même concentration d'indicateur.

Si possible, la titration peut également être effectuée au pH-mètre jusqu'à un pli de 5,2.

II. Pour les marchandises contenant des silicates de calcium et des teneurs en P_2O_5 égales ou supérieures à 3 % ou pour des mélanges de silicates de calcium avec des phosphates Thomas :

Effectuer dans ces cas l'opération préalable suivante : placer 0,5 g de substance dans un vase de berlin; humidifier avec environ 10 ml d'eau; ajouter 50 ml d'acide acétique dilué (1 part d'acide acétique + 4 parts d'eau); chauffer et maintenir à douce ébullition pendant 5 minutes en agitant fréquemment.

Ensuite évaporer à sec au bain-marie bouillant.

Ajouter ensuite 20 ml d'acide acétique dilué (voir ci-dessus) et 150 ml d'eau; ajouter 2 ml d'acétate ferrique à 1 %; après avoir porté à ébullition, neutraliser très lentement avec de l'ammoniac (1/1) exactement jusqu'à obtention de la coloration jaune du rouge de méthyle. Chauffer encore 10 minutes à température modérée (petite flamme ou plaque chauffante électrique) afin d'agglomérer le précipité formé.

Filter sur filtre en papier (9 cm) et laver le précipité et le vase de berlin avec 3 x 5 ml d'acétate d'ammonium neutre 0,5 molaire. Evaporer à sec le filtrat et l'eau de lavage dans une capsule en pyrex sur une plaque chauffante électrique, le chauffage étant réglé de façon à éviter autant que possible, des projections. Humecter à nouveau avec 25 ml d'eau et évaporer une nouvelle fois à sec.

Chauffer ensuite sur une plaque chauffante électrique jusqu'à disparition de l'acide acétique (contrôler à l'odeur). Calciner ensuite pendant au moins 10 minutes à $550^{\circ} C$. laisser refroidir; transvaser le résidu avec de l'eau dans un ballon jaugé de 200 ml et procéder ensuite ainsi qu'il est prescrit pour les amendements calciques ordinaires.

Pour le calcul, il y a cependant lieu de tenir compte d'une prise d'essai de 0,5 g de substance au lieu de 1 g.

Méthode ENL-Ca-2 : Détermination du calcium soluble dans un acide minéral

1. Principe

Dissolution du calcium dans l'acide chlorhydrique en présence d'un oxydant en vue d'oxyder les sels ferreux éventuellement présents.

Ajouter un excès important d'ions oxalate afin de précipiter, d'une part, quantitativement le calcium et d'autre part, de maintenir en solution d'autres métaux sous forme de combinaisons complexes.

Cette opération doit être effectuée en milieu légèrement acide, obtenu par l'addition d'acétate d'ammonium. Déterminer par titration au permanganate de potassium, les anions d'acide oxalique du précipité et calculer la teneur en calcium.

2. Domaine d'application

A tous les engrais figurant à l'annexe de la réglementation. En présence de quantités importantes de manganèse, il y a lieu d'appliquer le mode opératoire décrit dans l'addendum de cette méthode.

3. Préparation de l'échantillon

Voir Chapitre I.

Les produits humides seront séchés d'une façon appropriée avant les opérations.

1. Appareillage

Burette à graduation contrôlée.

Four électrique à température réglable.

Filtres sans cendres.

Verrerie bien nettoyée et appareillage normal de laboratoire.

5. Réactifs

(1) Eau distillée ou complètement déminéralisée;

(2) Acide chlorhydrique $d = 1,05$;

(3) Eau de brome : solution saturée de brome dans l'eau;

(4) Eau oxygénée 30 % (Perhydrol);

(5) Solution d'oxalate d'ammonium : solution saturée à température ambiante (environ 4 %);

(6) Acide chlorhydrique $d = 1,10$

(7) Solution d'acétique d'ammonium : dissoudre 150 g dans de l'eau et compléter à 1 litre ;

(8) Solution d'indicateur : triturer 100 mg de bleu de bromo-phénol (tetrabromophenolsulfonephthaleine) avec 1,5 ml d'hydroxyde de 0,1 n et compléter à 100 ml avec de l'eau;

(9) Ammoniacque $d = 0,91$;

(10) Ammoniacque $d = 0,996$ (1 g de NH_3 dans 100 ml);

(11) Acide sulfurique $d = 1,03$;

(12) Liqueur titrée de persulfate de potassium : environ 0,10 n, environ 0,2 n ou environ 0,35 n.

6. Technique analytiqueA) Préparation de la solution

Préparer la solution d'après la méthode a), b) ou c) selon la nature de la marchandise.

b) En absence de matière organique :

introduire 2g de l'échantillon, pesés à 1 mg près, dans un ballon jaugé de 200 ml, ajouter 100 ml d'acide chlorhydrique (réactif 2) et, si nécessaire, de l'eau de brome (réactif 3) ou un autre oxydant approprié (p.ex. perhydrol) en quantité suffisante pour oxyder les ions ferreux éventuellement présents. Porter à ébullition et la maintenir pendant une demi-heure. Laisser refroidir, porter au volume de 200 ml avec de l'eau distillée (réactif 1), homogénéiser et filtrer.

c) En absence de matières organiques, mais en présence de beaucoup de silicates et/ou de composés de calcium difficilement solubles: introduire 2 g de l'échantillon, pesés à 1 mg près, dans un ballon jaugé de 200 ml, ajouter 100 ml d'acide chlorhydrique (réactif 2), et 20 ml d'eau oxygénée (réactif 4), porter à ébullition et maintenir l'ébullition pendant une demi-heure, laisser refroidir légèrement, ajouter 10 ml d'eau de brome (réactif 3), porter à nouveau à ébullition et maintenir celle-ci durant une demi-heure. Laisser refroidir, porter au volume de 200 ml avec de l'eau distillée (réactif 1), homogénéiser et filtrer.

d) En présence de matière organiques :

calciner 5g de l'échantillon, pesés à 1 mg près, pendant environ 2 heures dans un four électrique à 550° C, introduire les cendres dans un ballon jaugé de 200 ml et poursuivre comme décrit sous a) ou b) selon le cas.

Dosage

Introduire à la pipette 50 ml de la solution à analyser dans un vase de Berlin un demi-litre; ajouter de l'eau (réactif 1) jusqu'à un volume d'environ 100 ml. Ajouter 40 ml d'oxalate d'ammonium (réactif 5) et porter à ébullition. Lorsqu'un précipité se forme, qui ne disparaît pas lors de l'ébullition, ajouter, goutte à goutte, la quantité d'acide chlorhydrique (réactif 6) nécessaire pour dissoudre ce précipité.

Ensuite ajouter lentement, tout en agitant, de l'acétate d'ammonium jusqu'à ce que le précipité commence à se former, en n'utilisant cependant pas plus de 50 ml de ce réactif. Agiter encore pendant une demi-minute, ajouter quelques gouttes de solution d'indicateur (réactif 8) et ensuite progressivement, tout en agitant, suffisamment d'ammonium (réactif 7) jusqu'au virage de la coloration jaune, via la coloration verte, au bleu-violet; ne pas dépasser, cependant, la quantité de 50 ml. Si le virage ne s'est pas encore produit, ajouter, goutte à goutte, la quantité nécessaire d'ammonium (réactif 9). Laisser déposer le précipité au bain-marie bouillant. Ajouter encore 15 ml d'acétate d'ammonium (réactif 7), agiter, placer pendant une heure au bain-marie bouillant, laisser refroidir un peu et filtrer.

Rincer le bécher quatre fois avec de petites quantités d'ammonium (réactif 10) de façon que la quantité de solution de rinçage utilisée, y compris la quantité employée pour les lavages ultérieurs du précipité, ne dépasse pas 80 ml au total. Placer le filtre avec le précipité humide dans le vase de berlin utilisé, ajouter 100 ml d'acide sulfurique (réactif 11), porter à environ 80° C et titrer au permanganate de potassium (réactif 12) à la vitesse d'environ 10 ml par minute (la normalité choisie sera telle que la titration nécessite environ 25 ml de liqueur titrée), jusqu'à ce qu'une coloration rose persiste pendant une demi-minute.

C) Remarques

1) Lorsqu'on présume que la teneur en calcium est supérieure à 35 %, il est conseillé de prélever 25 ml au lieu de 50 ml de la solution à analyser, en y ajoutant immédiatement 5 ml d'acide chlorhydrique. (réactif 2).

- 2) Lorsqu'on présume la présence de teneurs élevées en fer, aluminium, magnésium e.a., on prélève également 25 ml de solution à analyser. En outre, la quantité prélevée de 25 ml de solution à analyser est après l'addition de 5 ml d'acide chlorhydrique (réactif 2) diluée à 200 ml au lieu de 100 ml, et on y ajoute 75 ml d'oxalate d'ammonium (réactif 5) au lieu de 40 ml.
- 3) Lorsqu'on présume la présence de teneurs en manganèse égale ou supérieure à 0,4 %, on suivra le mode opératoire décrit dans l'addendum de cette méthode.

7. Vérification

Effectuer à titre de contrôle un dosage avec du carbonate de calcium sec p.a.

8. Expression du résultat

Exprimer le résultat de l'analyse en pour-cent de calcium.

$$p = \frac{0,02004 \times V \times n \times 100}{g}$$

p = % calcium

V = nombre de millilitres de permanganate de potassium utilisés pour la titration

n = normalité de la solution de permanganate de potassium

g = poids en grammes de la matière se trouvant dans la quantité de solution prélevée à la pipette.

APPENDICE A LA METHODE DE DETERMINATION
DE LA TENEUR EN CALCIUM PRESENTE DANS
UN ACIDE MINERAL

Détermination de la teneur en calcium
soluble dans un acide minéral en
présence de quantités importantes de
manganèses (plus de 0,4 %)

1. Principe

Après dissolution dans l'acide chlorhydrique, le manganèse est précipité sous forme de bioxyde de manganèse par un excès de permanganate de potassium. L'excès de permanganate de potassium est réduit à l'état de bioxyde de manganèse par l'acide benzoïque. Après séparation du bioxyde de manganèse par filtration le calcium est précipité sous forme d'oxalate en milieu légèrement acide. Les anions d'acide oxalique du précipité sont déterminés par titration au permanganate de potassium et la teneur en calcium est calculée.

2. Domaine d'application

A tous les engrais figurant à l'annexe de la réglementation et qui contiennent des quantités importantes de manganèse (plus de 0,4 %).

3. Préparation de l'échantillon

Passer l'échantillon au tamis à ouvertures de 1 mm; broyer le refus jusqu'à passage complet. En présence de sels de potassium et/ou de magnésium, l'échantillon doit être réduit en une poudre beaucoup plus fine, passant si possible au tamis de 0,5 mm. Après ces opérations, mélanger soigneusement l'échantillon et le conserver dans un flacon sec et hermétique. Il importe d'effectuer ces opérations avec la diligence voulue afin d'éviter toute déperdition ou toute absorption de matières.

Les engrais humides seront séchés de façon appropriée avant ces opérations.

4. Appareillage

Burette à graduation contrôlée.

Four électrique à température réglable

Filtre sans cendres.

Verrerie bien nettoyée et appareillage normal de laboratoire.

5. Réactifs

(1) Eau distillée ou complètement déminéralisée

(2) Acide chlorhydrique d 1,05

(3) Eau de brome: solution saturée de brome dans l'eau

(4) Eau oxygénée 30 % (Perhydrol)

(5) Solution d'oxalate d'ammonium : solution saturée à température ambiante d'oxalate d'ammonium (environ 4%)

(6) Acide chlorhydrique d = 1,10

(7) Solution d'acétate d'ammonium : dissoudre 150 g dans de l'eau et compléter à 1 litre

(8) Solution d'indicateur : triturer 100 mg de bleu de bromophénol (tetrabromophénol sulfonephthaleine) avec 1,5 ml d'hydroxide 0,1 n et compléter à 100 ml avec de l'eau.

(9) Ammoniaque d = 0,91

(10) Ammoniaque d = 0,996 (1 g de NH₃ dans 100 ml).

(11) Acide sulfurique d = 1,05

(12) Liqueur titrée de permanganate de potassium : environ 0,1 n ou environ 0,2 n ou environ 0,55 n

(13) Acide acétique glacial

(14) Permanganate de potassium 1 %

(15) Chlorure d'ammonium en poudre

(16) Solution de benzoate : dissoudre 102,5 g de benzoate d'ammonium dans de l'eau et porter à 1 litre; ajouter, si nécessaire, de l'ammoniaque $d = 0,91$ jusqu'à obtention d'une réaction neutre contrôlée au rouge de méthyle

(17) Solution de lavage : diluer 100 ml de la solution de benzoate d'ammonium (16) et 20 ml d'acide acétique glacé avec de l'eau pour obtenir un volume de 1 litre.

(Chauffer jusqu'à ébullition avant l'utilisation).

(18) Chlorure ferrique : solution aqueuse à 10 %

(19) Rouge de méthyle : solution aqueuse à 0,1 % du sel sodique de rouge de méthyle.

6. Technique analytique

A. Scories Thomas et marchandises contenant des silicates

Faire bouillir 1 g de l'échantillon pendant une demi-heure avec 100 ml d'acide chlorhydrique $d = 1,05$ (réactif 2) et 20 ml d'eau oxygénée (réactif 4). Laisser refroidir un peu.

Ajouter 10 ml d'eau de brome (réactif 3) et bouillir encore pendant une $\frac{1}{2}$ heure. Laisser refroidir, porter avec de l'eau au volume de 200 ml dans un ballon jaugé, mélanger et filtrer. Prélever à la pipette une quantité de 25, 50 ou 100 ml du filtrat, contenant au maximum 100 mg de P_2O_5 (de préférence 100 ml).

Porter, si nécessaire, avec de l'eau au volume d'environ 100 ml. Ajouter -si l'échantillon ne renferme pas déjà une quantité importante de fer - 1 ml de chlorure ferrique (réactif 18) pour chaque fraction de 25 mg de P_2O_5 présent et ensuite 10 g de chlorure d'ammonium (réactif 15). En tournant continuellement le ballon neutraliser lentement à l'ammoniaque (réactif 9) exactement jusqu'à obtention de la coloration jaune au rouge de méthyle; dès qu'un précipité se forme, pendant la neutralisation, attendre une demi-minute avant de poursuivre.

acidifier ensuite avec 1 ml d'acide acétique glacial (réactif 12). Ajouter 1 ml de permanganate de potassium à 1 % (réactif 13) et ensuite encore 1 ml de permanganate de potassium à 1 % pour chaque fraction de 5 mg de manganèse. On peut on présume la présence. Agiter.

laisser bouillir pendant 2 minutes. Si la coloration violette a disparu, ajouter nouveau du permanganate de potassium 1 % jusqu'à ce que la coloration violette persiste après ébullition. Laisser refroidir, porter au volume avec de l'eau dans un ballon jaugé de 200 ml, homogénéiser et filtrer. (N.B. lorsque la technique est appliquée correctement, la couleur violette du permanganate de potassium doit être encore bien visible après filtration).

Introduire à la pipette 100 ml de filtrat dans un becher d'environ 500 ml. Ajouter 1 ml d'acide acétique glacial (réactif 13) et 35 ml de solution de manganate (réactif 16) et agiter; ajouter 3 ml d'acide chlorhydrique = 1,05 (réactif 2) et agiter à nouveau. Bouillir ensuite pendant 5 min. (sans dépasser ce délai).

Filtrer immédiatement la solution chaude (si nécessaire en utilisant un entonnoir chauffant) et laver avec la solution de lavage bouillante (réactif 17). Ajouter au filtrat, dont le volume avec la solution de lavage aura atteint environ 200 ml, 10 ml d'acide chlorhydrique = 1,10 (réactif 6), et 75 ml d'oxalate d'ammonium (réactif 5).

Porter à ébullition. Lorsque le précipité d'oxalate de calcium, qui se forme éventuellement, ne se dissout pas lors de l'ébullition, ajouter, goutte à goutte, assez d'acide chlorhydrique de 1,10 (réactif 6) pour dissoudre ce précipité. Ajouter quelques gouttes de bleu de bromophénol et ensuite tout en agitant, ajouter lentement de l'acétate d'ammonium (réactif 7) jusqu'à ce qu'un précipité commence à se former, mais sans dépasser 50 ml.

Agiter ensuite pendant une demi-minute; ajouter graduellement au surplus d'acétate d'ammonium (sans dépasser la quantité totale de 50 ml) et si nécessaire également de l'ammoniaque $d = 0,91$ (réactif 9), goutte à goutte exactement jusqu'au virage de l'indicateur au grisbleu-violet.

Maintenir quelques minutes au bain-marie bouillant jusqu'à ce que le précipité d'oxalate de calcium s'est déposé en grande partie. Ajouter encore 15 ml d'acétate d'ammonium (réactif 7); agiter et maintenir encore une heure au bain-marie bouillant. Filtrer la solution encore chaude et poursuivre comme décrit dans la méthode de détermination de la teneur en calcium soluble dans un acide minéral à partir de 6 B) dernier alinéa commençant par : "Rincer le becher.....".

B. Autres matières minérales, qui contiennent du manganèse en quantités importantes.

Peser 2 g de l'échantillon et bouillir cette prise d'essai pendant une demi-heure avec 100 ml d'acide chlorhydrique $d = 1,05$ (réactif 2) et, si nécessaire, la quantité d'eau de brome requise pour transformer tout le fer bivalent en fer trivalent. Refroidir, porter au volume de 200 ml avec de l'eau dans un ballon jaugé, mélanger et filtrer.

Poursuivre comme décrit sous A, à partir de : "Prélever à la pipette 100 ml du filtrat.....".

C. Présence de matière organique dans une proportion supérieure à 3,1 et des teneurs incertaines en silice

Calciner 5 g de matières et traiter les cendres comme décrit sous A lorsqu'il y a beaucoup de silicates, et dans le cas contraire, comme décrit sous B.

7. Calcul

Exprimer le résultat de l'analyse en pour-cent de calcium

$$p = \frac{0,02004 \cdot V \cdot n \cdot 100}{g}$$

p = % Calcium

V = nombre de millilitres de permanganate de potassium utilisé pour la titration

n = normalité de la solution de permanganate de potassium

g = poids en grammes de la matière dans la quantité, prélevée à la pipette, de solution à analyser.

Méthode BNI-Ca-3 : Détermination
du calcium soluble dans l'eau1. Principe

Le calcium du nitrate de calcium (nitrate de chaux) est mis en solution par agitation au culbuteur avec de l'eau et le calcium du sulfate de calcium (gypse est mis en solution par agitation au culbuteur avec de l'eau additionnée du saccharose. Le calcium est ensuite précipité sous forme d'oxalate en milieu légèrement acide, obtenu par adition d'acide chlorhydrique et d'acétate d'ammonium. Un excès important d'ions oxalates maintient les métaux gênants en solution sous forme de composés complexes.

L'acide oxalique, libéré du précipité filtré et lavé, est titré au permanganate de potassium et la teneur en calcium est calculée de cette titration.

2. Domaine d'application

La méthode A est uniquement applicable au nitrate de calcium et la méthode B uniquement au sulfate de calcium.

3. Préparation de l'échantillon
destiné à l'analyse.A. Voir Chapitre I.

B. Passer l'échantillon au tamis à ouvertures de 1 mm : broyer le refus jusqu'à passage complet ; mélanger ensuite l'échantillon très soigneusement et le conserver dans un récipient sec et hermétique. Effectuer ces opérations aussi rapidement que possible. Lorsqu'une prédessiccation est nécessaire, opérer comme suit : étaler en couche mince, dans une capsule tarée à fond plat de verre, de porcelaine ou de métal, une quantité exactement pesée de 100 g (ou un multiple de cette quantité) de l'échantillon bien mélangé. Laisser sécher suffisamment à la température ambiante, pour permettre le tamisage et la mouture de l'échantillon. Peser. Soit a. la perte de poids par 100 g de matière.

4. Appareillage

Agitateur rotatif (culbuteur) 35 - 40
tour par minute.

Burette à graduation contrôlée.

Four électrique à température réglable.

Filtres sans cendres.

Verrerie bien nettoyée et appareillage
normal de laboratoire.

5. Réactifs

(1) Eau distillée ou déminéralisée

(2) Saccharose

(3) Solution d'oxalate d'ammonium : so-
lution saturée à la température ambiante
(environ 4 %)

(4) Solution d'acétate d'ammonium : dis-
soudre 150 g dans de l'eau et porter à
1 litre

(5) Solution d'indicateur : triturer
100 mg de bleu de bromophénol (tetra-
bromosulfonephthaleine) avec 1,5 ml
d'hydroxyde de sodium 0,1 n et porter
à 100 ml avec de l'eau.

(6) Ammoniaque d = 0,91

(7) Ammoniaque d = 0,996 (1 g de NH_3
dans 100 ml d'eau)

(8) Acide sulfurique d = 1,03

(9) Liqueur titrée de permanganate de
potassium 0,1 n

(10) Acide Chlorhydrique d = 1,1

6. Technique analytique

A. Nitrate de calcium

Peser rapidement, à 1 mg près, environ
5 g d'échantillon destiné à l'analyse
et les introduire dans un ballon jaugé
de 500 ml. Ajouter environ 450 ml d'eau
(réactif 1) et agiter au culbuteur
pendant une demi-heure. Porter au volume
avec de l'eau (réactif 1), mélanger et
filtrer.

Prélever à la pipette 25 ml de la solution limpide et les introduire dans un bécher de 500 ml; ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (réactif 10) et de l'eau (réactif 1) pour obtenir un volume d'environ 100 ml. Déterminer la teneur en calcium selon la méthode Ca-O₂, technique analytique décrite sous B.

B. Sulfate de calcium

Peser à 1 mg près 0,5 g de l'échantillon destiné à l'analyse et l'introduire dans un ballon jaugé de 500 ml. Ajouter environ 450 ml d'eau (réactif 1) à la température d'environ 20°C, contenant 5 g de saccharose (réactif 2) et agiter au sultateur pendant deux heures. Porter au volume, mélanger et filtrer. Prélever à la pipette 100 ml de solution limpide, les introduire dans un bécher de 500 ml et y ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (réactif 10). Déterminer la teneur en calcium selon la méthode Ca-O₂, technique analytique décrite sous B.

7. Expression du résultat

A. Nitrate de calcium

Exprimer le résultat de l'analyse en pourcent de CaO.

$$p = \frac{0,2804 \times V}{g}$$

$$p = \% \text{ CaO}$$

V = nombre de millilitres de liqueur titrée de permanganate de potassium 0,1n utilisés lors de la titration.

g = poids de l'échantillon, en grammes, présent dans la quantité de solution prélevée à la pipette.

B. Sulfate de calcium

Exprimer le résultat de l'analyse en pourcent de Ca.

$$p = \frac{0,001 \times V}{g}$$

p = % de calcium

V = nombre de millilitres de li-
queur titré de permanganate de
potassium 0,1 n utilisés lors
de la titration.

g = poids en grammes de l'échan-
tillon, se trouvant dans le
volume en solution, prélevé à
la pipette.

En cas de prédessiccation de l'échan-
tillon, compléter la formule comme
suit afin d'obtenir la teneur en cal-
cium dans la matière originale :

$$p = \frac{0,2004 \times V}{g} \times \frac{(100 - a)}{100}$$

a = perte de poids de 100 g de matière
lors de la prédessiccation.

Méthode ENI-Ca-4 : Détermination
du calcium et/ou du magnésium sous
forme neutralisante et exprimée en
carbonate de calcium

1. Principe

L'action basique d'un engrais est basée en pratique sur sa teneur en carbonates, et/ou oxydes et/ou hydroxydes de calcium et/ou de magnésium. Au cours d'une première opération on transforme les oxydes et hydroxydes en carbonates en faisant barboter du dioxyde de carbone dans un mélange éthanol et eau, tenant la matière en suspension. Après élimination de l'alcool et de l'excès de dioxyde de carbone par ébullition on dégage au cours d'une deuxième opération par une attaque acide la totalité du dioxyde de carbone combiné. Ce dioxyde de carbone est absorbé sur chaux sodée et pesé. Si l'engrais ne contient pas d'oxydes et/ou hydroxydes de calcium et/ou de magnésium, on n'effectue que la deuxième opération.

2. Domaine d'application

La méthode est applicable à tous les engrais, figurant au chapitre I, qui contiennent de l'oxyde de calcium et/ou de l'hydroxyde de calcium et/ou du carbonate de calcium et/ou des composés magnésiens analogues et pour lesquels la teneur en calcium et/ou magnésium sous forme neutralisante, exprimée en carbonate de calcium est garantie.

3. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse.

Voir Chapitre I.

Les produits humides seront séchés de façon appropriée avant ces opérations.

4. Appareillage

A. Première opération :

- ballon à 3 voies de 500 ml.
- une canule plongeant à quelques millimètres du fond du ballon et terminée par une plaque de verre fritté. Cette canule doit pouvoir être branchée sur une bonbonne de dioxyde de carbone munie d'un manomètre détenteur dans la première opération et sur un tube purificateur d'air - (chaux sodée et silicagel) dans la deuxième opération.
- un réfrigérant à tube droit, de 25 cm de longueur efficace.

B. Deuxième opération :

Outre les appareils prévus pour la première opération :

- une trappe pour vapeur d'eau, pourvue de billes de verre et d'acide sulfurique concentré.
- deux absorbeurs de dioxyde de carbone (flacons laveurs de 350 ml à plaque percuse)
- une trompe à eau, à vide réglable.
- un tube purificateur d'air (chaux sodée et silicagel en perles dans une ampoule cylindrique de 100 ml, munie d'un robinet).
- une ampoule cylindrique de 100 ml, munie d'un robinet et d'un bouchon, destinée à introduire l'acide dans le ballon de 500 ml et pouvant se fixer sur la troisième voie de ce ballon.
- une boule déflématrice. (boule de Raitner : splash head).

5. Réactifs

Première opération :

- (1) dioxyde de carbone en bonbonne sous pression ;
- (2) solution 1% d'éthanol dans l'eau
- (3) glace pilée.

Deuxième opération :

- (4) acide chlorhydrique 5 n;
- (5) chaux sodée
- (6) silicagel sec en perles (bleu);
- (7) acide sulfurique concentré d 1,84;
- (8) carbonate de calcium p.a.

6. Technique analytiquePremière opération

- Selon la composition, placer de 2 à 5g de l'échantillon, pesé à 1 mg près, dans le ballon de 500 ml à trois voies; ajouter 200 ml de solution d'éthanol 1 % (réactif 2) et placer le ballon dans de la glace pilée.

- Raccorder la canule au manomètre-détendeur d'une bonbonne de dioxyde de carbone et l'introduire dans le ballon (schéma 1).

- Faire barboter le dioxyde de carbone (réactif 1). Le barbotage ne peut pas être violent. Durée du barbotage minimum 6 heures (schéma 1).

- Raccorder le réfrigérant, débrancher la bonbonne de dioxyde de carbone, boucher la troisième voie et faire bouillir pendant environ 3/4 d'heure pour éliminer l'excès de dioxyde de carbone et d'éthanol (schéma 2).

Deuxième opération

- Préparation de la trappe à vapeur d'eau : le tube est lavé et convenablement séché. On le remplit d'abord de billes de verre lavées et séchées. Ensuite on ajoute de l'acide sulfurique concentré aux $2/3$ de la hauteur du tube. Cette trappe est maintenue à l'abri de l'humidité et de l'air quand elle est hors service. Il est bon de préparer une trappe à vapeur d'eau pour chaque série de dosages.

- Préparation du tube purificateur d'air : le tube constitué d'une ampoule cylindrique de 100 ml avec robinet, est rempli successivement au $1/3$ inférieur de sa hauteur par du silicagel en perles et pour les autres $2/3$ avec de la chaux sodée.

- Préparation des absorbeurs de dioxyde de carbone : on les remplit aux $2/3$ de la hauteur avec de la chaux sodée et on les complète avec du silicagel. Normalement, le premier absorbeur est saturé après une vingtaine d'analyses.

Technique

Installer l'appareillage selon le schéma 3, sans raccorder les absorbeurs de dioxyde de carbone, ni la trappe à vapeur d'eau (la trompe à vide étant raccordée au réfrigérant.).

Après avoir fermé le robinet de l'ampoule cylindrique à acide, y verser 50 ml d'acide chlorhydrique 5 n (réactif 4) et boucher l'ampoule.

Ouvrir le robinet du tube purificateur d'air. Aspirer lentement pendant 15 minutes pour évacuer tout le dioxyde de carbone contenu dans l'appareil. Arrêter l'aspiration et, sans débrancher la canalisation de vide, laisser revenir ensuite à l'équilibre de pression (un quart d'heure à une demi-heure).

Fermer le robinet du tube purificateur d'air, raccorder suivant le schéma 3, la trappe à vapeur d'eau et les deux absorbeurs de dioxyde de carbone, préalablement pesés, et ouvrir le robinet de l'ampoule à acide, sans ôter le bouchon.

Laisser couler l'acide goutte à goutte en réglant l'aspiration de telle manière que 2-3 bulles par seconde se dégagent de la trappe à vapeur d'eau. Pour mieux apprécier la vitesse de l'aspiration du dioxyde de carbone, il est recommandable d'intercaler entre la boule déflegmatrice et la trappe à vapeur d'eau, un barboteur à huile de paraffine.

Cinq minutes après l'introduction des dernières gouttes d'acide, mettre en marche le réfrigérant et amener lentement à ébullition.

Bouillir 10 minutes, en réglant la réfrigération et l'aspiration de telle manière que la condensation de la vapeur d'eau ne dépasse pas la boule déflegmatrice. Après ce temps arrêter de chauffer et ouvrir lentement le robinet du tube purificateur d'air.

Régler l'aspiration pour maintenir le débit de 2-3 bulles par seconde pendant 15 minutes. Arrêter l'aspiration et laisser revenir l'équilibre de pression. Débrancher les absorbeurs de dioxyde de carbone et les peser rapidement. L'augmentation de poids du premier absorbeur et éventuellement du second absorbeur donne le poids de dioxyde de carbone dégagé et absorbé. La pesée du deuxième absorbeur sert à vérifier si tout le dioxyde de carbone a été absorbé dans le premier. Ceci n'est pas le cas si :

- 1) l'aspiration a été trop rapide ;
- 2) le premier absorbeur est saturé.

7. Vérification

Préalablement aux analyses, contrôler le bon fonctionnement de l'appareil et l'exécution correcte de la technique en traitant 2 g de carbonate de calcium p.a. (réactif 8) selon la deuxième opération.

Il faut obtenir théoriquement 879,5 mg de dioxyde de carbone.

8. Expression du résultat

Le résultat est exprimé en pourcentage de carbonate de calcium de l'engrais.

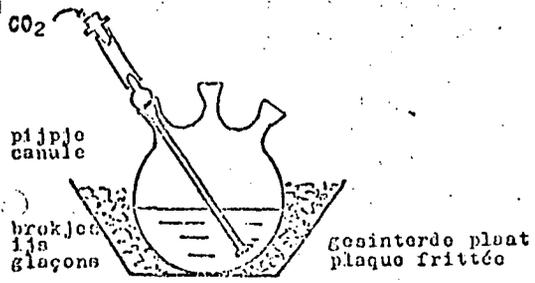
Calcul :

$$\% \text{ CaCO}_3 = \frac{P \times 2,271 \times 100}{e}$$

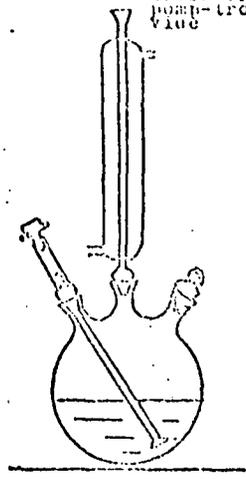
P = poids du dioxyde de carbone absorbé exprimé en g.

e = poids de l'échantillon exprimé en g.

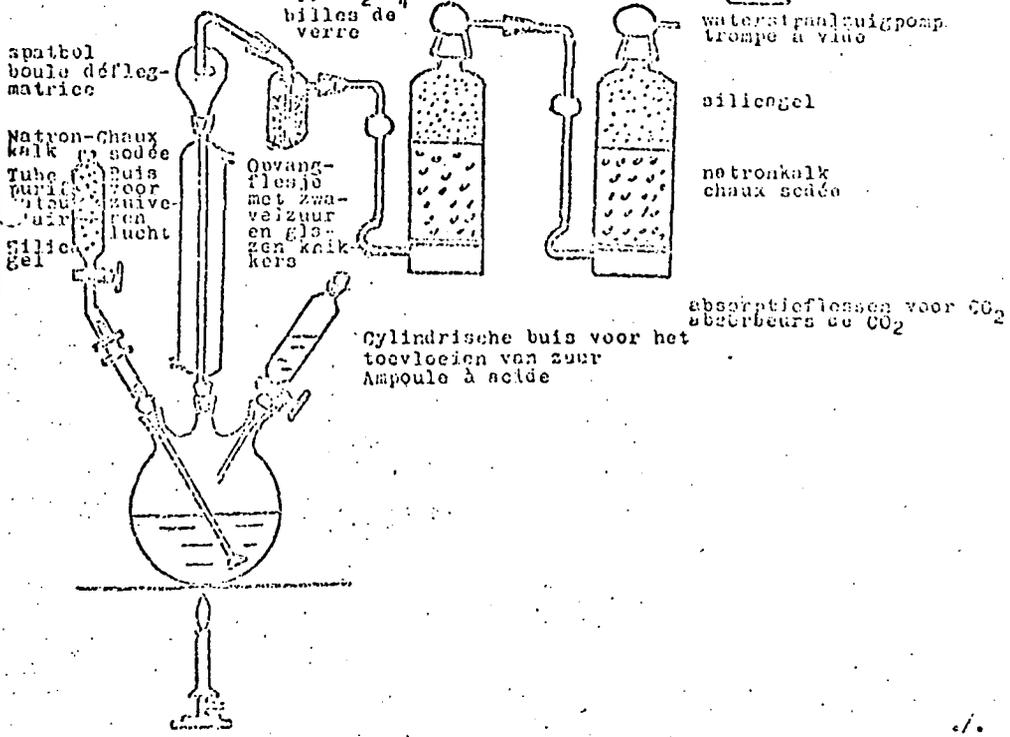
Schema 1



Schema 2



Schema 3



Méthode BHL-Ca-5 : Détermination de l'équivalent-base

1. Objet et principe

Les engrais peuvent exercer une action sur l'acidité du sol. Cette action est fonction de tous les constituants de l'engrais tel qu'il est commercialisé.

La méthode a pour but de déterminer la valeur de la réaction finale de l'engrais après son incorporation au sol.

Elle consiste en trois déterminations:

- 1) une détermination de l'équivalent base des cendres par titration acide;
- 2) une détermination de la teneur en azote total;
- 3) une détermination du P_2O_5 insoluble dans le citrate d'ammonium neutre (selon la méthode A.O.A.C.).

Les résultats obtenus permettent après calcul d'obtenir le nombre d'équivalent-base pour 100 kg d'engrais exprimé en "réaction acide", "réaction basique" ou "réaction neutre".

2. Domaine d'application

La méthode est d'application aux engrais dont, le calcium soluble dans un acide minéral, exprimé en calcium, ou bien le calcium et/ou le magnésium sous forme neutralisante, exprimé en carbonate de calcium, sont garantis.

3. Préparation de l'échantillon

voir Chapitre I.

4. Appareillage

- capsule en porcelaine de 100 à 150 ml;
- bain de sable
- bain-marie
- four équipé d'un régulateur de température
- creuset de Gooch
- trompe à vide
- pH -mètre
- appareillage normal de laboratoire

Réactifs

1) Mélange indicateur : 0,1 g de vert
e bromocrésol - 0,02 g de méthyl-orange

Après trituration de ces deux quantités,
ajouter lentement 2 ml de NaOH 0,1 n et
diluer ensuite à 100 ml avec de l'eau
et mélanger.

2) Solution de carbonate de sodium-
saccharose.

Dissoudre 106 g de Na_2CO_3 (ou 286 g
de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) et 50 g de saccharose dans
de l'eau.
porter à 1 litre et mélanger.

3) Même solution qu'en (2), mais sans
saccharose.

4) Solution d'hydroxyde de sodium: 0,5 n

5) Solution d'acide chlorhydrique : n.

) Noir de charbon p.a. exempt de phosphates.

) Solution tampon à pH = 4,3 :

10 ml de solution 0,1 n de phtalate
de potassium ($C_8H_5KO_4$) + 4,7 ml
NaOH 0,1 n.
utiliser à 25° C.

Technique analytique pour la détermination de l'équivalent bas des cendres.

peser à 1 mg près, 0,25 g de l'échantillon préparé.

Pour les engrais simples et composés contenant moins de 1 % d'azote nitrique.

effectuer la prise d'essai dans une capsule en porcelaine de 100 à 150 ml. Prélever à la pipette 10 ml de solution Na_2CO_3 -saccharose (réactif 2) et mélanger soigneusement avec la prise d'essai.

) Enfoncer la capsule dans le bain de sable jusqu'à la hauteur du mélange. Évaporer jusqu'à siccité complète. Pour éviter les pertes par projection, placer au-dessus du mélange un cône de papier filtre sans cendres de telle manière que la base du cône s'appuie entièrement sur la paroi interne de la capsule; le sommet du cône est percé pour former une cheminée d'échappement de 3 mm de diamètre).

Placer ensuite la capsule dans un four à 250° C et augmenter la température graduellement jusqu'à 575-600° C.

Laisser la capsule dans le four à cette température pendant 1 heure.

Retirer la capsule et laisser refroidir. Ajouter 50 ml d'eau, couvrir d'un verre de montre et ajouter prudemment 10 ml d' HCl n (réactif 5) par le bec verseur de la capsule.

À la fin de l'effervescence, placer la capsule couverte pendant une heure sur un bain-marie bouillant. Titrer ensuite selon une des méthodes suivantes :

a) Avec le mélange indicateur

Filtrer la solution sur un disque de papier filtre ou un filtre d'amiante (traité au préalable par une solution d' HCl n et lavé ensuite avec H_2O jusqu'à neutralité du filtrat).²

La filtration se fait sous vide partiel dans un creuset de Gooch.

Laver le précipité avec de l'eau chaude, laquelle est recueillie et ajoutée au filtrat.

Après refroidissement, l'ensemble filtrat clair et eaux de lavage est porté à 100 ml environ.

On ajoute 0,4 ml du mélange indicateur (réactif 1) et on titre avec la solution NaOH 0,5 n (réactif 4) jusqu'à coloration légèrement verte.

Utiliser la solution tampon à pH 4,3 (réactif 7) afin de comparer la couleur du virage.

Faire un essai à blanc de la façon suivante : prélever à la pipette 10 ml du réactif 2 dans un erlenmeyer de 250 ml.

Ajouter avec précaution 30 ml d' HCl n (réactif 5). Faire bouillir doucement pendant quelques minutes pour éliminer le CO_2 . Laisser refroidir. Titrer avec une solution de NaOH 0,5 n (réactif 4). Le nombre de ml de NaOH 0,5 n utilisé pour cette titration donne le résultat de la titration à blanc.

b) A l'électrode de verre

Laisser refroidir sans filtrer la solution jusqu'à la température ambiante. Titrer la solution dans un becher de 150 ml avec la solution NaOH 0,5 n (réactif 4) jusqu'à pH 4,3.

Cette titration se fait au moyen d'un pH-mètre à électrode de verre en agitant continuellement la solution.

Faire un essai à blanc comme décrit en a).

B. Pour les engrais simples ou composés
contenant plus de 1 % d'azote ni-
trique

Placer la prise d'essai dans une capsule en porcelaine de 100 à 150 ml, prélever à la pipette 10 ml du réactif 3, ajouter 0,25 g de noir de charbon (réactif 6) et mélanger prudemment.

Continuer comme décrit sous A à partir : (*). Faire un essai à blanc comme décrit en A a).

7. Calcul

1) On soustrait algébriquement le nombre de ml de la titration des cendres de l'engrais du nombre de ml de la titration à blanc. On conserve le signe algébrique du nombre obtenu. On multiplie le résultat de cette soustraction par 5,608.

2) La teneur en pourcent d'azote total trouvée (selon N-07 ou N-11) est multipliée par 1,001. On donne au nombre obtenu le signe négatif (-).

3) La teneur en pourcent de P_2O_5 insoluble dans le citrate d'ammonium neutre (pH = 7) est multipliée par 0,790. On donne à ce nombre le signe négatif (-).

On fait la somme algébrique des résultats obtenus sous 1, 2 et 3 ce qui donne le nombre X d'équivalent-base par 100 kg d'engrais.

Si ce nombre est supérieur à +5, on considère l'engrais comme ayant une réaction basique.

Si ce nombre est inférieur à -5 on considère l'engrais comme ayant une réaction acide.

Dans les autres cas l'engrais est considéré, selon la réglementation, comme ayant une réaction neutre.

B. Expression du résultat

Le résultat est exprimé, selon le cas, comme suit :

a) lorsque le nombre obtenu (X) est inférieur à -5;

"équivalent base : -x réaction acide"

b) lorsque le nombre obtenu (x) est supérieur à + 5 :

" équivalent base : + x réaction basique"

c) dans les autres cas :

" équivalent base : + X ou selon le cas - X réaction neutre".

CHAPITRE V : DETERMINATION DU SOUFRE
DU SODIUM

Méthode BNI-S-1 : Détermination de
l'anhydride sulfurique soluble dans l'eau

Principe

Dissolution des sulfates dans l'eau;
dans la solution obtenue, les sulfates
sont précipités sous forme de sulfate
de baryum.

Domaine d'application

Applicable aux produits repris au chapitre
de l'annexe de la réglementation et
pour lesquelles une garantie de teneur
en soufre soluble dans l'eau, provenant
de l'anion sulfate, est admise.

Préparation de l'échantillon destiné
à l'analyse.

Chapitre I.

Appareillage

Agitateur rotatif (culbuteur 35 à
60 tours par minute;
bain-marie;
Four à moufle;
Filtre et filtre de porcelaine; ouver-
ture des pores de 5 à 15 microns;
Cuvette bien nettoyée et appareillage
normal de laboratoire.

Réactifs

Eau distillée ou déminéralisée.

Saccharose.

Acide chlorhydrique 3 n.

Acide chlorhydrique 8 n.

Solution de chlorure de baryum 0,08 n

(6) Sel sodique de l'acide éthylène diamino-tetra-acétique (EDTA).

6. Technique analytique

A. Préparation de la solution

1. Pour tous les cas excepté le cas prévu au point A.2.

Dans un ballon jaugé de 200 ml introduire de préférence 2g d'échantillon préparé, pesés à 1 mg près et contenant au maximum 1 g de SO_3 . Ajouter 100 ml d'eau (réactif 1) et faire bouillir pendant 1 heure. Refroidir, porter au volume de 200 ml avec de l'eau (réactif 1), mélanger et filtrer.

Introduire à la pipette dans un bœcher d'environ 750 ml, une partie aliquote de filtrat (25 ml de préférence) contenant au maximum 130 mg de SO_3 .

(Si la partie aliquote pipetée renferme plus de 2,5 mg d'azote nitrique, ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique 8 n (réactif 4) et évaporer à sec dans une capsule au bain-marie bouillant. Transvaser le contenu de la capsule avec de l'eau chaude dans un bœcher de 750 ml et refroidir).

Ajouter 4 ml d'acide chlorhydrique 3 n (réactif 3) et amener à environ 400 ml avec de l'eau (réactif 1).

Lorsque la solution est colorée (même si cette coloration est faible) ajouter 1 g de sel sodique d'EDTA (réactif 5) pour éliminer l'influence éventuelle du fer, du cuivre et du cobalt. Les complexes formés sont généralement fortement colorés.

2. En présence de sulfate dans la source de sulfate de calcium et en l'absence de matières organiques :

Introduire dans un ballon jaugé de 500 ml une quantité, pesée à 1 mg près, d'environ 0,5 g de l'échantillon préparé. Ajouter une solution de 5 g de saccharose (réactif 2) dans environ 450 ml d'eau (réactif 1). Agiter au culbuteur pendant 2 heures. Porter au volume de 500 ml avec de l'eau (réactif 1), mélanger et filtrer. Introduire à la pipette 200 ml de filtrat (pour des teneurs plus faibles une quantité plus élevée mais au maximum 400 ml) dans un bœcher de 750 ml.

Ajouter 4 ml d'acide chlorhydrique 3 n (réactif 3) et amener à environ 400 ml avec de l'eau (réactif 1).

B. Dosage

Porter la solution à ébullition. Ajouter en une fois 75 ml de solution de chlorure de baryum (réactif 5) portée à ébullition. Agiter. Maintenir le liquide encore environ une demi-heure à ébullition. (Pour favoriser une ébullition régulière, ajouter quelques morceaux de papier-filtre). Placer le bécher avec son contenu sur un bain-marie bouillant et laisser déposer pendant environ une heure et demie. Filtrer à chaud sur un creuset filtrant en porcelaine, préalablement séché et taré. Laver le précipité à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il soit pratiquement exempt de chlore. Essuyer l'extérieur et le dessous du creuset. Sécher pendant une demi-heure à 140° C. Calciner ensuite pendant une heure à 700°C dans un four à moufle (voir remarque). Laisser refroidir dans un exsiccateur et peser le creuset avec son contenu.

7. Expression du résultat

$$\% \text{SO}_3 = p \times 34,3 \times \frac{V}{a \times g}$$

dont p = poids du précipité en grammes;

V = volume total de solution, exprimé en millilitres;

a = volume de la partie aliquote, exprimé en millilitres;

g = poids de la prise d'essai, exprimé en grammes.

8. Remarque

Si l'échantillon renferme des matières organiques, le précipité de sulfate de baryum est calciné 2 heures à 800° C au lieu d'une heure à 700°C.

Méthode BNL-Na-1 : Détermination de l'oxyde de sodium soluble dans l'eau1. Principe

Les sels de sodium de l'échantillon à analyser sont mis en solution dans l'eau. Après élimination éventuelle des matières organiques, la teneur en sodium est déterminée par photométrie de flamme en présence de chlorure de césium et de nitrate d'aluminium. L'influence d'autres éléments est pratiquement éliminée par l'addition de ces deux substances.

2. Domaine d'application

A toutes les marchandises, reprises au chapitre I de l'annexe de la réglementation, pour lesquelles la garantie en oxyde de sodium soluble dans l'eau est admise.

3. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse.

Voir Chapitre I.

4. Appareillage

Photomètre de flamme permettant des mesures à une longueur d'onde de 589 nm.

Agitateur rotatif (culbuteur), 35 à 40 tours par minute.

Verrerie bien nettoyée et appareillage normal de laboratoire.

5. Réactifs

(1) Eau distillée ou déminéralisée.

(2) Eau de brome : solution saturée de brome dans l'eau.

(3) Acide chlorhydrique (d = 1,12) p.a.

(4) Chlorure de césium p.a.

(5) Nitrate d'aluminium Al (NO₃)₃·9H₂O.

(6) Chlorure de sodium p.a. sec.

(7) Solution tampon : dissoudre dans l'eau 50 g de chlorure de césium et 250 g de nitrate d'aluminium, porter au volume de 1.000 ml avec de l'eau et homogénéiser. Conserver cette solution dans un flacon en matière plastique. Cette solution peut être obtenue dans le commerce pour des dosages par photométrie de flamme.

(8) Solution étalon de sodium : dissoudre dans l'eau 2,542 g de chlorure de sodium en ajoutant 5 ml d'acide chlorhydrique (réactif 3), porter au volume de 1.000 ml avec de l'eau et homogénéiser.

Conserver cette solution dans un flacon en matière plastique. 1 ml de cette solution renferme 1,00 g de Na, correspondant à 1,348 mg de Na_2O .

6. Technique analytique

A. Extraction

Introduire dans un ballon jaugé de 500 ml une quantité d'environ 5 g d'échantillon destiné à l'analyse pesée à 1 mg près. Ajouter environ 400 ml d'eau (réactif 1). Placer le ballon dans l'agitateur rotatif (culbuteur) et agiter pendant 2 heures. Porter au volume de 500 ml avec de l'eau (réactif 1) et homogénéiser.

B. Préparation de la solution pour le dosage proprement dit.

1. En absence de matières organiques
Filtrer la solution. Introduire à la pipette 50 ml de filtrat dans un ballon jaugé de 500 ml, ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (réactif 3), porter au volume de 500 ml avec de l'eau (réactif 1) et homogénéiser.

2. En présence de matière organiques
Laisser déposer la solution pendant 1 heure. Introduire à la pipette 50 ml de liquide surnageant dans un béccher de 300 ml. Ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (réactif 3) et 10 ml d'eau de brome (réactif 2) et agiter. Faire bouillir pour éliminer le brome en une demi-heure.

refroidir et transvaser quantitativement la solution dans un ballon jaugé de 500 ml avec de l'eau (réactif 1). Porter au volume de 500 ml avec de l'eau, homogénéiser et filtrer.

Dosage proprement dit

Introduire à la pipette dans un ballon jaugé de 100 ml une quantité aliquote de solution limpide, obtenue selon B1 et B2 et contenant au maximum 1 mg de Na (correspondant à 1,55 mg de Na_2O) (lorsque les teneurs en oxyde de sodium sont supérieures à 20 %, effectuer au préalable une dilution appropriée). Ajouter 10 ml de solution tampon réactif 7), porter au volume avec de l'eau (réactif 1) et homogénéiser. Effectuer la mesure photométrique à une longueur d'onde de 589 nm. Calculer le résultat à l'aide du graphique d'étalonnage.

Etablissement du graphique d'étalonnage.

Introduire à la pipette 10 ml de la solution étalon (réactif 8) dans un ballon jaugé de 250 ml, porter au volume avec de l'eau (réactif 1) et homogénéiser. De cette solution introduire à la pipette dans des fioles jaugées de 100 ml, 5-10-15-20 et 25 ml, correspondant à respectivement 0-0,2-0,4-0,6-0,8 et 1,0 mg de sodium. Ajouter dans chaque fiole 10,0 ml de solution tampon (réactif 7), porter au volume avec de l'eau (réactif 1) et homogénéiser. Le tracé du graphique d'étalonnage doit être linéaire jusqu'à la concentration de 1,0 mg de Na par 100 ml de solution.

Remarque

Si en appliquant la technique B2, on n'obtient pas un filtrat limpide, procéder comme suit : évaporer à sec dans une capsule, 50 ml de liquide surnageant. Après dessiccation pendant une heure à 40° C, couvrir la capsule d'un couvercle et calciner pendant 3 heures à la température de 550° C.

Après refroidissement, ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (réactif 3) (utilisés pour rincer le couvercle dans la capsule).

Placer la capsule avec son contenu et sans le couvercle, pendant 2 heures sur un bain-marie bouillant.

Transvaser ensuite le contenu de la capsule avec de l'eau (réactif 1) dans un ballon jaugé de 500 ml; après refroidissement, porter au volume avec de l'eau (réactif 1), homogénéiser et filtrer. Poursuivre l'analyse comme décrit sous C.

Méthode M.L.Na-2 : Détermination de l'oxyde de sodium soluble dans l'eau dans le nitrate de sodium

1. Principe

Une partie aliquote, contenant au maximum 20 mg de Na_2O , d'une solution aqueuse est évaporée jusqu'à un volume d'environ 2 ml et le sodium est précipité sous forme de l'acétate triple de sodium, de magnésium et d'uranyle (NaMgUO_2)₃(CH_3COO)₉.8H₂O.

2. Domaine d'application

Applicable au nitrate de sodium et au nitrate de sodium du Chili.

3. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse.

Voir Chapitre I.

4. Appareillage

Agitateur rotatif (culbuteur), 35 à 40 tours par minute ;
Bain-marie ;
Creuset filtrant, ouvertures des pores de 5 à 15 microns.

5. Réactifs

1) Eau distillée ou déminéralisée.

2) Ethanol 96°

3) Réactif à l'uranyle : introduire dans un ballon de 1000 ml successivement 2,0 g d'acétate d'uranyle, 100,0 g d'acétate de magnésium, 20,0 ml d'acide acétique glacial, 500 ml d'éthanol 96° et 300 ml d'eau. Chauffer sur un bain-marie bouillant en agitant de temps à autre jusqu'à dissolution complète des sels. Refroidir, porter au volume de 1000 ml avec de l'eau et mélanger. Maintenir quelques jours à l'obscurité ; filtrer. Conserver le filtrat à l'abri de la lumière. Avant l'utilisation vérifier si la solution est encore limpide ; filtrer si nécessaire.

6. Technique analytique

Introduire dans un ballon jaugé de 500 ml une quantité, pesée à 1 mg près, d'environ 2,5 g d'échantillon destiné à l'analyse; ajouter environ 450 ml d'eau (réactif 1) et agiter pendant une demi-heure au culbuteur. Porter au volume de 500 ml avec de l'eau (réactif 1), mélanger et filtrer. Introduire à la pipette 10 ml de filtrat dans un bécher de 100 ml. Evaporer au bain-marie bouillant jusqu'à obtention d'un volume de maximum 2,5 ml. Refroidir. Ajouter 50 ml de réactif à l'uranyle (réactif 3). Maintenir pendant au moins 8 heures à l'abri de la lumière. Filtrer sur un creuset séché à 105° C et taré. Laver le précipité dans le creuset avec de l'éthanol à 96° (réactif 3) jusqu'à ce qu'il soit pratiquement exempt d'acide (5 fois 5 ml suffisent). Essuyer l'extérieur et le dessous du creuset. Le sécher avec son contenu pendant 30 minutes à une température de 100° à 103° C. Laisser refroidir dans un exsiccateur et peser.

7. Calcul

Calculer le pourcentage en Na_2O par la formule :

$$\text{Na}_2\text{O} \% = \frac{p \times 0,02022 \times 5}{g}$$

où

p = poids du précipité en mg;

g = poids de la prise d'essai en g.

CHAPITRE VI : DETERMINATIONS DIVERSES

1ère série de méthodes : BHL-Div-1
à BHL-Div-4

Méthode BHL-Div-1 : Détermination des
matières organiques

1. Principe

La matière destinée à l'analyse est traitée avec une solution d'acide trichloroacétique. Après centrifugation et élimination du liquide, le résidu est séché et pesé.

Le résidu sec est ensuite calciné et les cendres sont pesées.

La teneur en matières organiques est calculée à partir de la différence entre ces deux pesées.

2. Domaine d'application

La méthode est applicable aux marchandises figurant à l'annexe de la réglementation pour lesquelles une teneur en matières organiques est prévue.

3. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse

Voir Chapitre I.

4. Appareillage

Appareillage normal de laboratoire comprenant notamment :

- a) étuve électrique à température réglable ;
- b) four électrique à température réglable ;
- c) papier filtre plissé, diamètre $\pm 18,5$ cm, exempt de cendres ou creuset filtrant, diamètre des pores de 40 à 90 μm (porosité 2) ;
- d) centrifuge appropriée pour une vitesse de rotation d'au moins 4.000 tours par minute et pouvant contenir des tubes de centrifugation qui permettent de centrifuger 50 ml.

5. Réactifs

- (1) Eau distillée ou déminéralisée.
- (2) Solution d'acide trichloracétique à 20 % v/v dans l'eau.
- (3) Acide trichloracétique (anhydro) p.a.

6. Technique analytique

Introduire dans un tube de centrifugation une prise d'essai d'environ 1,5 g pesée à 1 mg près, (voir également la remarque) de matière destinée à l'analyse et 50 ml de solution d'acide trichloracétique à 20 % (réactif 2). Laisser reposer une demi-heure en agitant prudemment toutes les 10 minutes à la baguette (rincer ultérieurement la baguette avec très peu d'eau).

Centrifuger à une vitesse d'au moins 4.000 tours par minute durant 15 minutes jusqu'à ce que le liquide surnageant soit devenu pratiquement lipide.

Décanter le liquide surnageant jusqu'aux dernières gouttes à travers un filtre. Transférer le résidu du tube à centrifugation avec de l'eau (réactif 1) dans une capsule en platine, en porcelaine ou en quartz. Dès que le liquide surnageant a passé complètement le filtre, transférer le résidu du filtre avec de l'eau (réactif 1) dans la capsule.

Evaporer à sec dans un bain-marie bouillant. Sécher la capsule avec son contenu dans une étuve pendant 3 heures à 140° C ; laisser refroidir dans un exsiccateur et peser rapidement. Calciner lentement et soigneusement sur un brûleur à gaz et achever la calcination en plaçant la capsule pendant 2 heures dans un four à moufle à 550° C. Laisser refroidir dans un exsiccateur et peser à nouveau.

La différence entre les deux pesées constitue la matière organique.

7. Calcul

Calculer le pourcentage en matières organiques par la formule :

$$p = 100 \times \frac{r - m}{g}$$

où

g = poids de la prise d'essai en grammes

r = poids du résidu + capsule en platine après le séchage à 140° C, en grammes

m = poids des cendres + capsule en platine après la calcination à 550° C, en grammes.

Lorsqu'une prédessiccation a été effectuée, compléter la formule de la façon suivante pour obtenir la teneur en matières organiques sur la matière originale :

$$p = 100 \times \frac{r - m}{g} \times \frac{100 - a}{100}$$

a = perte de poids par 100 g de matière lors de la prédessiccation.

Remarque :

Lorsque l'échantillon destiné à l'analyse est constitué par des produits liquides, sirupeux ou pâteux, une prise d'essai de maximum 25 g, pesée à 1 mg près (correspondant si possible à 1 à 2 g de matière sèche) est introduite dans un tube à centrifuger. Ajouter ensuite 10 g d'acide trichloracétique anhydre (réactif 3) et ensuite de l'eau (réactif 1) jusqu'à obtention d'un volume total de 50 ml.

Poursuivre comme décrit à la technique analytique (6).

Méthode BNL-Div-2 : Détermination de l'humidité

1. Principe

Selon la nature de la marchandise, sécher, soit sous pression atmosphérique, soit sous vide partiel, une quantité précise de l'échantillon, pendant un temps et à une température déterminés. La diminution de poids est considérée comme humidité. Apporter, si nécessaire, une correction en cas de dégagement d'ammoniac.

2. Domaine d'application

Pour les marchandises figurant à l'annexe de la réglementation.

3. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse

Selon la nature de la marchandise, préparer l'échantillon destiné à l'analyse suivant une des méthodes écrites ci-après :

3.1) Méthode générale

Passer l'échantillon au tamis à ouvertures de 1 mm; broyer le refus jusqu'à passage complet. En présence de sels de potassium et/ou de magnésium, l'échantillon doit être réduit en une poudre beaucoup plus fine, traversant, si possible le tamis de 0,5 mm. Après ces opérations, mélanger soigneusement l'échantillon et conserver en flacon sec et hermétique. Il importe d'effectuer ces opérations avec la diligence voulue afin d'éviter toute déperdition ou toute absorption de matières.

3.2) Cas particuliers

1) Pour les produits liquides, sirupeux et pâteux: homogénéiser soigneusement l'échantillon à l'aide d'une baguette ou par agitation.

2) Pour les produits humides susceptibles de perdre de l'humidité lors de la préparation de l'échantillon destiné à l'analyse, effectuer une prédessiccation de la façon suivante : étaler en couche mince dans une capsule tarée de verre, de porcelaine ou de métal, à fond plat, une quantité exactement pesée

d'environ 100 g ou un multiple de cette quantité, de l'échantillon bien mélangé et sécher dans une étuve réglée à 70° C jusqu'à élimination de la majeure partie de l'humidité. Retirer la capsule de l'étuve et laisser refroidir à l'air pendant environ deux heures. Peser. Soit X la perte de poids par 100 g de l'échantillon. Préparer le résidu séché selon la méthode générale décrite sous a).

- 3) Pour les produits humides, susceptibles de perdre de l'humidité et en même temps de se carbonater lors de la préparation de l'échantillon destiné à l'analyse, effectuer la dessiccation de la façon suivante : étaler en couche mince dans une capsule tarée de verre, de porcelaine ou de métal, une quantité exactement pesée d'environ 100 g de l'échantillon bien mélangé, ou un multiple de cette quantité. Placer la capsule dans un exsiccateur en présence d'hydroxyde de sodium en paillettes comme substance dessiccante jusqu'à élimination de la majeure partie de l'humidité. Retirer la capsule de l'exsiccateur et peser. Soit X la perte de poids par 100 g de substance. Préparer le résidu séché selon la méthode générale décrite sous a).
- 4) Les produits hygroscopiques tels que le nitrate de sodium ne sont pas moulus, mais soigneusement mélangés.

4. Appareillage

- Broyeurs de laboratoire.
- Etuve électrique réglable, pourvue de ventilation.
- Bain-marie
- Etuve à vide réglable
- Pèse-filtres de diamètre approprié à couvercles adaptés.
- Dessiccateur contenant une substance déshydratante appropriée (p.e. gel de silice bleu).
- Baguettes de verre d'une longueur suffisante pour être placées en oblique dans le pèse-filtre fermé.

Substance auxiliaires

- 1) Sable traité à l'acide chlorhydrique et calciné.
- 2) Anhydride phosphorique ou une autre substance dessiccante appropriée.
- 3) Hydroxyde de sodium en paillettes

Techniques analytiques

elon la nature de la marchandise,
écher la prise d'essai suivant une
es méthodes décrites ci-après :

) Méthode générale

peser, à 1 mg près, 5 g de l'échantillon préparé dans un pèse-filtre taré. Placer le pèse-filtre ouvert, à côté de son couvercle, dans l'étuve électrique réglée à 97°-103° C. Après 4 heures de séchage, placer le pèse-filtre fermé dans un exsiccateur, laisser refroidir et peser.

) Cas particuliers) Pour les produits humides

Placer une quantité exactement pesée d'environ 25 g de l'échantillon préparé dans un pèse-filtre taré, de dimension adéquate; évaporer à sec au bain-marie et poursuivre comme indiqué dans la méthode générale (6.a.-deuxième alinéa).

) Pour des produits à consistance pâteuse ou sirupeuse

Introduire environ 5 g de sable calciné dans un pèse-filtre de diamètre suffisant. Peser le pèse-filtre avec le sable et une baguette placée obliquement dans le pèse-filtre fermé. Soit A ce poids.

Peser, à 1 mg près, environ 5g de l'échantillon préparé et mélanger avec le sable, à l'aide de la baguette. Poursuivre comme indiqué dans la méthode générale (6.a.-deuxième alinéa).

3) Pour le phosphate bicalcique précipité et pour le superphosphate

Peser, à 1 mg près, environ 2 g de l'échantillon préparé dans un pèse-filtre taré d'un diamètre d'environ 7 cm. Placer le pèse-filtre ouvert dans une étuve à vide, réglée à 50° C, à côté d'un autre récipient plat, contenant une quantité d'anhydride phosphorique ou une autre substance dessiccante appropriée (substance auxiliaire 2) suffisante pour fixer l'humidité dégagée. Réduire la pression à 20 cm de mercure maximum. Placer, après deux heures de séchage, le pèse-filtre fermé dans un exsiccateur, laisser refroidir et peser.

4) Pour le sulfate de calcium

Pour cette marchandise, peser environ 5 g à 1 mg près et sécher pendant 4 heures à 230° C.

Par ce procédé l'eau de cristallisation reste incluse dans le résultat.

5) Pour le nitrate de potasse, le nitrate de soude, le sulfate d'ammoniac, la poudre d'os ségelatinés, le phosphate naturel tendre, le sulfate de magnésium, la kiesérite.

De ces marchandises, peser environ 5 g à 1 mg près et sécher pendant 2 heures à 140° C. Par ce procédé la kiesérite et le sulfate de magnésium renferment encore 1 molécule d'eau de cristallisation après séchage.

6) Pour le nitrate d'ammoniac, le sulfonitrate d'ammoniac, l'urée et les engrais composés

De ces marchandises, peser environ 5 g, à 1 mg près, et sécher pendant 4 heures à 80° C sous vide de 10 cm de mercure maximum en présence d'oxyde de calcium.

7) Pour les substances susceptibles de dégager de l'ammoniac lors du séchage (telles que le phosphate biammoniac), apporter une correction en déduisant la perte en azote ammoniacal, calculé comme NH₃, de la perte de poids, conformément à la formule :

$$p = H - \left[a - b \left(\frac{100 - H}{100} \right) \right]$$

- p = % d'humidité
H = % perte de poids au séchage
a = % d'azote ammoniacal présent dans le produit original, calculé comme NH_3 ($H \times 1,216$)
b = % d'azote ammoniacal présent dans le résidu de séchage et calculé comme NH_3

7. Remarque

Pour les produits cristallisés, la teneur en humidité peut comprendre une partie de l'eau de cristallisation. En général, ceci peut être contrôlé en appliquant la méthode sur un produit pro analysi.

B. Expression du résultat

a) Sans prédessiccation

$$p = \frac{100 (A - B)}{g}$$

- p = % d'humidité;
A = poids du pèse-filtre et de son contenu avant le séchage;
B = poids du pèse-filtre et de son contenu après le séchage;
g = quantité prélevée de l'échantillon, exprimée en grammes.

b) Avec prédessiccation

$$p' = x + p \left(\frac{100 - x}{100} \right)$$

- p' = % d'humidité (humidité totale de l'échantillon);
x = % perte de poids lors de la prédessiccation;
p = % d'humidité du produit prédesséché.

Méthode BNL-Div-3 : Détermination de finesse pour les types de produits sur lesquels aucune méthode C.E.E. n'a été prévue ou du calibrage

Principe

Tamiser à l'aide du (des) tamis prescrit (s) une prise d'essai de la matière jusqu'à ce qu'il ne passe pratiquement plus rien.

Domaine d'application

Applicable à toutes les marchandises figurant à l'annexe de la réglementation et sur lesquelles la détermination de la finesse ou du calibrage est prévue, à l'exception des marchandises auxquelles les méthodes C.E.E. 7.1 et 7.2 sont applicables.

Préparation de l'échantillon destiné à la détermination de la finesse ou du calibrage.

Échantillon entier (au moins 500 g) et mélangé intimement. Selon la méthode des quartiers ou à l'aide d'un diviseur mécanique (voir chapitre I 2.) on prélève la quantité nécessaire qui est conservée dans un récipient sec et hermétique.

Appareillage

Appareil à tamiser à vibrations ou à secousses.

Tamis circulaires d'un diamètre d'environ 20 cm, à bord de 5 cm et à ouvertures telles qu'elles sont imposées dans la réglementation (mailles carrées de x mm de côté entre les fils lorsque x est inférieur à 1 mm, ou trous circulaires de x mm de diamètre lorsque x est égal ou supérieur à 1 mm).

Technique

Placer les tamis et le fond sur l'appareil à tamiser, les tamis à plus grandes ouvertures étant placés au dessus.
Placer une partie représentative d'environ 50 g (entre 45 et 55 g) de l'échantillon, obtenu dans la mesure du possible par la méthode des quartiers ou au moyen d'un diviseur mécanique sur le tamis supérieur (voir remarque). Tamiser pour la détermination de finesse pendant 10 minutes et pour la détermination du calibrage des matières granulaires pendant 1 minute et recueillir la fraction recueillie sur le fond.

Remettre l'appareil en marche pendant une minute. Si pendant ce temps il passe plus de 250 mg au tamis, répéter l'opération (chaque fois une minute). Peser séparément les refus sur les tamis.

Le tamisage ne doit pas être prolongé plus longtemps que prévu afin d'éviter que des particules ne s'amenuisent par frottement sur les tamis.

Lorsque le tamis inférieur possède des mailles de dimension inférieure à 0,2 mm, le dessous du tamis doit être brossé après le tamisage de 10 minutes.

6. Expression du résultat

a) % de finesse au tamis à ouvertures les plus grandes =

$$(P - P_1) \times \frac{100}{P}$$

b) % de finesse au tamis à ouvertures plus petites =

$$(P - P_1 - P_2) \times \frac{100}{P}$$

c) Pourcentage de granulés de dimension entre a et b mm =

$$P_2 \times \frac{100}{P}$$

dont P = poids de la prise d'essai

P_1 = poids de refus au tamis à ouvertures les plus grandes

P_2 = poids du refus au tamis à ouvertures plus petites.

Remarques

1. Pour l'utilisation de tamis à ouvertures supérieures à 10 mm, le diamètre du tamis doit être de 35 cm et son bord de 5 cm. Le tamisage doit alors être effectué à la main pendant 30 secondes. Tenir ensuite le tamis avec la substance en position inclinée et amener la substance sur le bord inférieur en donnant de petites secousses à la main.

Ramener ensuite la substance de la même façon du bord opposé de sorte que le refus passe par le centre.

2. Lorsque l'échantillon renferme des parties grossières telles qu'il n'est pas possible d'en séparer une partie représentative d'environ 50 g, tamiser l'échantillon entier à la main à travers un tamis à ouvertures d'un diamètre, par exemple de 5 mm. Les particules grossières sont séparées et pesées et les résultats de l'analyse ultérieure sont multipliés par le facteur $\frac{p - q}{p}$

dont p = poids de l'échantillon entier ;

q = poids de la fraction à particules grossières.

Méthode DVI-Div-4 : Détermination
du dioxyde de carbone1. Principe

Le volume de gaz carbonique, libéré par la réaction de l'acide chlorhydrique sur les carbonates présents dans la marchandise, est comparé au volume de gaz carbonique obtenu, dans les mêmes conditions, en partant d'une quantité connue de carbonate de calcium p.a.

2. Domaine d'application

A toutes les marchandises contenant des carbonates de calcium et/ou de magnésium.

3. Préparation de l'échantillon destiné à l'analyse.

D'après la nature de la marchandise, préparer l'échantillon destiné à l'analyse selon une des méthodes décrites ci-après :

a) Méthode générale

Passer l'échantillon au tamis à ouvertures de 1 mm; broyer le refus jusqu'à passage complet. En présence de sels de potassium et/ou de magnésium, l'échantillon doit être réduit en une poudre beaucoup plus fine, passant si possible au tamis de 0,5 mm. Après ces opérations, mélanger soigneusement l'échantillon et le conserver dans un flacon sec et hermétique. Il importe d'effectuer ces opérations avec la diligence voulue afin d'éviter toute déperdition ou toute absorption de matières.

b) Cas particuliers

(1) Pour les produits liquides, sirupeux et pâteux: homogénéiser soigneusement l'échantillon à l'aide d'une baguette ou par agitation.

(2) Pour les produits humides, susceptibles de perdre de l'humidité lors de la préparation de l'échantillon destiné à l'analyse effectuer une prédessiccation de la façon suivante :

étaier en une couche mince dans une capsule tarée à fond plat de verre, de porcelaine ou de métal, une quantité exactement pesée d'environ 100 g ou un multiple de cette quantité, de l'échantillon bien mélangé et sécher dans une étuve réglée à 70° C jusqu'à élimination de la majeure partie de l'humidité. Retirer la capsule de l'étuve et laisser refroidir à l'air pendant environ deux heures. Peser. Préparer le résidu séché selon la méthode générale décrite sous a).

(3) Pour les produits humides susceptibles de perdre de l'humidité et en même temps de se carbonater lors de la préparation de l'échantillon destiné à l'analyse, effectuer la prédessiccation de la façon suivante : étaier en une couche mince dans une capsule tarée de verre, de porcelaine ou de métal une quantité exactement pesée d'environ 100 g de l'échantillon bien mélangé, ou un multiple de cette quantité et placer la capsule dans un exciccateur en présence d'hydroxyde de sodium en paillettes comme substance dessiccante jusqu'à élimination de la majeure partie de l'humidité. Retirer la capsule de l'exciccateur et peser. Préparer le résidu séché selon la méthode générale décrite sous a).

(4) Les produits hygroscopiques ne sont pas moulus.

4. Appareillage

Appareil selon Scheibler-Dietrich (voir figure) ou un appareil équivalent.

5. Réactifs

(1) Eau distillée ou déminéralisée,
exempte de dioxyde de carbone;

(2) Acide chlorhydrique $d = 1,10$

(3) Carbonate de calcium p.a. ;

(4) Acide sulfurique environ 0,1 n
coloré au rouge de méthyle
(réactif 5);

(5) Solution de rouge de méthyle :

dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 50 ml d'éthanol 95 % et compléter à 100 ml avec de l'eau.

6. Technique analytique pour l'appareil selon Scheibler-Dietrich.

Peser une quantité de l'échantillon en rapport avec la teneur en dioxyde de carbone :

0,5 g pour des marchandises contenant plus de 22 % de CO_2 ;

1g pour des marchandises contenant de 5 à 22 % de CO_2 ;

2,5 g pour des marchandises contenant moins de 5 % de CO_2 .

Placer la prise d'essai dans le flacon à réaction (4) et y introduire prudemment l'éprouvette (6), contenant 10ml d'acide chlorhydrique (réactif 2). Tourner le robinet à trois voies (5) dans le sens tube gradué (1) - air libre. Etablir le niveau du liquide (réactif 4) à la graduation zéro en soulevant ou abaissant le tube mobile (2). Tourner le robinet à trois voies dans le sens tube (3) -air libre et raccorder le flacon à réaction (4) à l'appareil. Tourner, à présent, le robinet à trois voies dans le sens flacon à réaction-tube gradué et vérifier si le niveau du liquide se trouve encore à la graduation zéro. Laisser couler ensuite prudemment l'acide chlorhydrique (réactif 2) sur la substance en inclinant le flacon à réaction. Pendant le dégagement du dioxyde de carbone, maintenir constamment, à l'aide du tube mobile (2), les niveaux du liquide dans les tubes (1) et (2) à la même hauteur. Agiter le flacon à réaction jusqu'à dégagement complet du dioxyde de carbone. Lorsque le volume du gaz s'est stabilisé, attendre cinq minutes et effectuer la lecture du volume après avoir amené préalablement le niveau du liquide des tubes (1) et (2) exactement à la même hauteur.

Effectuer dans les mêmes conditions (température et pression) un essai de référence avec 0,5 g de carbonate de calcium p.a. (réactif 3).

Remarques :

- a) Lorsque le dosage est effectué sur 2,5 g de matière, la prise d'essai sera mélangée préalablement avec 15 ml d'eau distillée (réactif 1) dans le flacon à réaction. Les 15 ml d'eau seront alors également ajoutés pour le dosage avec le carbonate de calcium p.a.
- b) Lorsqu'on utilise un appareil avec un tube gradué de volume différent, il y a lieu d'adapter les prises d'essai de l'échantillon et du carbonate de calcium p.a. et par conséquent également les calculs.

7. Expression du résultat

a) Teneur en CO_2 de la prise d'essai = C

$$C = \frac{50 V}{2,274 \times T \times P}$$

V = volume de dioxyde de carbone, exprimé en millilitres, dégagé par P grammes de prise d'essai;

T = volume de dioxyde de carbone, exprimé en millilitres, dégagé de 0,5 g de carbonate de calcium p.a. dans les mêmes conditions;

P = poids de la prise d'essai, exprimé en grammes.

Teneur en CO_2 de la matière initiale = C_1

Lorsqu'une prédessiccation a été effectuée, calculer la teneur en dioxyde de carbone présente dans la matière telle qu'elle comme suit :

$$C_1 = \frac{C \times (100 - V_1)}{100}$$

V_1 = pourcentage de la perte de poids lors de la prédéssiccation.

3) Teneur en CO_2 de la matière sèche = C_2

a) lorsque le dosage est effectué sur la matière telle quelle :

$$C_2 = \frac{C \times 100}{100 - V_2}$$

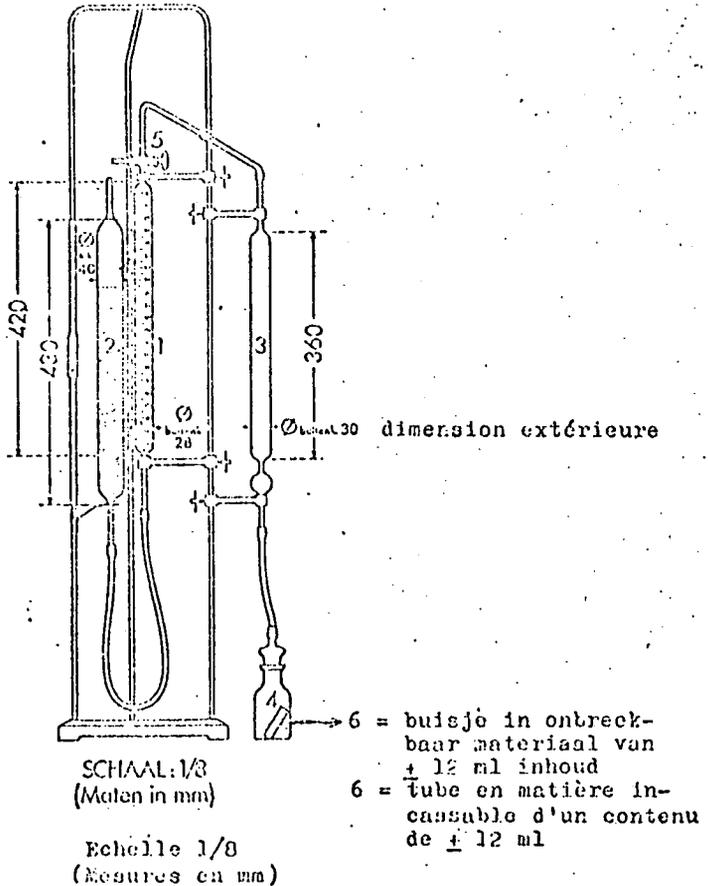
V_2 = pourcentage d'humidité de l'échantillon.

b) en cas de prédéssiccation :

$$C_2 = \frac{C \times 100}{100 - V_3}$$

V_3 = pourcentage d'humidité résiduelle de la matière prédésséchée.

APPAREILLAGE SELON SCHEIBLER-DIETRICH
POUR LA DETERMINATION DU CO₂
TOESTEL NAAR SCHEIBLER-DIETRICH VOOR
BEPALING VAN CO₂



2ème série de méthodes : Analyse de la terre de tourbières, litière de tourbe et tourbe horticoles.

Méthode BIL-Div-5-a : Détermination de l'humidité dans la terre de tourbières, la litière de tourbe et la tourbe horticole

Les méthodes A, détermination en une phase ou B, en deux phases, peuvent être utilisées au choix:

1. Détermination en une phasePrincipe

La perte de poids obtenue par séchage de la matière à 100° C + 3° est considérée comme humidité.

Echantillon destiné à l'analyse

Une quantité d'au moins 300 ml de l'échantillon, émiété si nécessaire, est bien mélangée et conservée dans un emballage hermétique.

Appareillage

Étuve à réglage de température automatique avec un dispositif de mesure de température et pourvue d'une bonne circulation d'air et d'une évacuation aisée de la vapeur.

Capsules en matériau inoxydable d'un diamètre de 50-100 mm.

Technique analytique

Peser, pour la litière de tourbe, environ 10 g et pour les autres espèces de tourbe au moins 25 g de matière dans une capsule tarée.

La placer dans une étuve réglée à 100° C + 3° pendant 15h au moins et 24 h au plus.

Peser après refroidissement dans un dessiccateur. Effectuer toutes les pesées avec une précision de 0,02 g.

Calcul

La teneur en humidité V_t exprimée en pourcentage est calculée comme suit :

$$V_t = \frac{a - b}{a} \cdot 100$$

où a = nombre de grammes de la prise d'essai;

b = nombre de grammes de la prise après dessiccation.

Remarque

Le résultat doit être arrondi à 0,1 pourcent.

2. Détermination en deux phases

Principe

L'échantillon est d'abord séché à 40 - 45° C jusqu'à ce qu'il soit "sec à l'air". Une partie de l'échantillon subit ensuite une dessiccation à 100° C \pm 3°.

Appareillage

Une étuve comme décrit ci-devant.

Des plateaux rectangulaires en aluminium d'une longueur de \pm 35 cm, d'une largeur de \pm 25 cm et d'une hauteur de \pm 5 cm.

Des pèse-filtres en verre ou en métal.

Technique analytique

a. Etaler de façon régulière environ 1,5 litre de l'échantillon sur un (ou éventuellement deux) plateau (x) taré(s) en aluminium et peser (pour les tourbes fortement décomposées et encore humides il y a lieu de prélever une partie plus importante). La partie de l'échantillon destinée à la détermination de la capacité d'absorption d'eau est émiettée préalablement en utilisant un tamis à mailles d'environ 5 mm. Le refus écourté (hâchage, découpage, effilochage) est mélangé uniformément avec l'échantillon émietté. Les plateaux sont placés avec leur contenu pendant une nuit dans l'étuve réglée à 40-45° C. Les plateaux sont ensuite exposés à l'air pendant une journée (environ 24 h) et pesés. Effectuer les deux pesées avec une précision de 0,2 g.

b. Une partie d'au moins 65 g de la matière "sèche à l'air" est moulue jusqu'à passage au tamis à mailles de 0,3 mm. 2 à 4 g de cet échantillon moulu et "sec à l'air" sont posés dans un pèse-filtre, placés pendant 4 heures dans une étuve à $100^{\circ} \text{C} + 3^{\circ}$ pesés après refroidissement dans un exsiccateur. Effectuer les deux pesées avec une précision de 0,5 mg.

Calcul

a. L'humidité V_v en pour-cent éliminée à 40°C est égale à :

$$V_v = \frac{c - d}{c} \cdot 100$$

où c = nombre de grammes de la prise d'essai de la matière;

d = nombre de grammes de la prise d'essai de la matière "sèche à l'air".

b. L'humidité de l'échantillon "sec à l'air" V_{1d} en pour-cent est égale à :

$$V_{1d} = \frac{e - f}{e} \cdot 100$$

où e = nombre de grammes de la prise d'essai de la matière "sèche à l'air";

f = nombre de grammes de matières sèche pesée.

Avec les données V_v et V_{1d} , l'humidité totale, en pour-cent, est calculée par la formule :

$$V_t = \frac{(110 - V_v) \cdot V_{1d}}{100} + V_v$$

Remarques

1. La détermination de la teneur en humidité de l'échantillon "sec à l'air" est effectuée au moins en double. Le V_{1d} est situé généralement entre 9^{1d} et 13 %.

./.

2. La matière "sèche à l'air" moulue sert également à la détermination de la perte à la calcination (b) et du degré de décomposition (c) et doit donc être conservée dans un emballage hermétique.

3. La partie non moulue de l'échantillon sert à l'examen botanique et à la détermination de la finesse. A cette fin, il y a lieu de conserver la matière dans un emballage hermétique. Pour la détermination de la capacité d'absorption d'eau le V_{1d} ne peut pas être supérieur à 15 %.

4. Le résultat doit être arrondi à 0,1 %.

Méthode BNL-Div-5-b : Détermination des matières organiques de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole

Principe

La matière est calcinée à la température de $900^{\circ} \pm 25^{\circ} \text{C}$. La perte à la calcination de la matière sèche, corrigée éventuellement, pour la terre des tourbières, par l'humidité fixée sur la fraction argilo-limoneuse et par le dioxyde de carbone provenant des carbonates, est considérée comme étant la teneur en matières organiques de la matière sèche.

Echantillon destiné à l'analyse

Substance "sèche à l'air", moulue et pouvant passer à travers un tamis à mailles de 0,3 mm (voir détermination de l'humidité" en deux phases").

Appareillage

Pour à moufle chauffé électriquement, à réglage de température automatique et avec un dispositif de mesure de la température.

Capsules d'incinération rectangulaires, en porcelaine, d'une longueur de ± 5 cm et d'une largeur de ± 4 cm, ou rondes avec un diamètre de ± 5 cm.

Technique analytique

Peser exactement, à 1 mg près, 2 à 3 g de matière dans une capsule d'incinération préalablement passée au four et pesée, et placer le tout dans un four à moufle non chauffé. Porter le four à la température de $900^{\circ} \pm 25^{\circ} \text{C}$ et maintenir celle-ci pendant 2 heures (Lorsque l'échantillon est placé dans un four chauffé, il y a lieu d'effectuer un précalcination). Le tube d'évacuation du four est fermé après refroidissement partiel; ensuite ouvrir le four et placer la capsule dans un exsiccateur. Effectuer la seconde pesée après refroidissement. La calcination est complète lorsque le résidu ne renferme plus de particules noires.

Calcul :

Pourcentage de matières organiques dans la matière sèche = pourcentage de perte à la calcination de la matière sèche = a.

$$a = \frac{g \left(\frac{100 - V_{1d}}{100} \right) - h}{g \left(\frac{100 - V_{1d}}{100} \right)} \cdot 100$$

où g = mg de la prise d'essai de matière "sèche à l'air";

h = mg de résidu de calcination;

V_{1d} = humidité de la matière "sèche à l'air".

Pour la terre de tourbières argilo-limoneuse.

% de matières organiques de la matière sèche = % de perte à la calcination - 0,06 fois le pourcentage de fraction minérale inférieure à 16 μ de la matière sèche (détermination : voir Annexe 1).

Lorsque la terre des tourbières renferme de la chaux, il y a lieu d'apporter une correction pour le CO₂ des carbonates. Il y a lieu de tenir compte de la présence possible de chaux lorsque le pH (voir d) est supérieur à 6,0.

Remarque

Le résultat doit être arrondi à 0,1 pour-cent.

./.

Méthode BIT-Div- 5-c : Détermination du degré de décomposition de la terre de tourbières, la litière de tourbe et la tourbe horticoles

Principe

La valeur r constitue la fraction, en pourcentage, de matière organique qui n'est pas dissoute par hydrolyse à l'acide sulfurique. Comme la fraction des matières non hydrolysables augmente proportionnellement lors de la formation de fagnes, la valeur r peut servir de mesure du degré de décomposition.

Echantillon destiné à l'analyse

Matière tourbeuse "sèche à l'air" et moulue de façon à pouvoir passer au tamis à mailles de 0,3 mm (voir détermination de l'humidité" en deux phases")

Appareillage

Béchers de 50 ml, forme basse, pourvus de verres de montre et de baguettes d'agitation (courtes) appropriées.

Ballons de 750 ml à fond plat.

Réfrigérants à reflux.

Creusets filtrants A 2 en porcelaine.

Réactifs.

Acide sulfurique 72 % ($d = 1,635$).

Technique analytique

Peser, à 0,2 mg près, environ 1 g de substance dans un petit bécher. Tout en agitant, ajouter progressivement 10 ml d'acide sulfurique 72 % ($d = 1,635$) et continuer à agiter à la baguette jusqu'à ce que le tout soit convenablement mélangé. Agiter ensuite tous les quarts d'heure. Après trois heures transvaser quantitativement le mélange dans un ballon de 750 ml à fond plat. Ajouter de l'eau pour obtenir un volume de 400 ml et faire bouillir doucement pendant 5 heures sous réfrigérant à reflux. Agiter doucement le ballon de temps en temps pour détacher les petites particules qui adhèrent à la paroi. Le liquide clair surnageant est décanté le lendemain matin

sur un creuset filtrant A2 en porcelaine sous vide et le résidu est ensuite transvasé avec de l'eau sur ce filtre et lavé à l'eau jusqu'à disparition des ions sulfates.

Le creuset est séché pendant 4 heures à 100° C + 3° et pesé après refroidissement (K grammes). Ensuite le creuset, contenant le résidu, est placé dans un four à moufle non chauffé et y est calciné (2 heures à 900° C + 25° C). Une deuxième pesée est effectuée après refroidissement (L grammes).

Calcul

Le degré de décomposition est calculé comme suit :

$$r = \frac{(K - L) \cdot 10^6}{i (100 - V_{1d}) \cdot a}$$

où i = prise d'essai exprimé en grammes;

K - L = perte à la calcination du résidu exprimée en grammes;

V_{1d} = Teneur en humidité de la prise d'essai de la terre de tourbières "sèche à l'air";

a = pourcentage de perte à la calcination de la matière sèche originale corrigé éventuellement pour le CO₂ provenant des carbonates (voir b).

Remarque

Le résultat doit être arrondi à 0,5 %.

Méthode BNI-Div-5-d-e-f : Détermination du pH, du résidu de calcination de l'extrait aqueux, du chlore de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticole

Principe

Le pH de la matière est déterminé au moyen d'un pH-mètre à électrodes appropriées. La teneur des constituants minéraux solubles dans l'eau est évaluée d'après la conductibilité d'un extrait aqueux. Le pourcentage en chlore dans cet extrait (sous forme de Cl^-) est déterminé par titration.

Echantillon destiné à l'analyse

Environ un 0,5 g de l'échantillon initial, préalablement homogénéisé.

Appareillage pour d et e :

Agitateur ou culbuteur.

Un appareil pour la mesure de la conductibilité (principe : pont de Wheatstone), à cellule de mesure appropriée.

pH-mètre à électrode de verre et électrode au calomel.

Fioles coniques (Erlenmeyer) de 500 ml.

Technique analytique

Introduire dans un erlenmeyer de 500 ml une quantité d'échantillon correspondant à 10 g de matière sèche et suffisamment d'eau distillée pour qu'il y ait 250 ml d'eau, compte tenu de la teneur en eau de l'échantillon.

La quantité de matière à prélever est calculée comme suit :

$$i = \frac{1000}{100 - V_t} \text{ grammes}$$

$$\text{La quantité d'eau à ajouter} \\ W = 250 - \frac{10 \cdot V_t}{100 - V_t}$$

où V_t = teneur en humidité de l'échantillon soumis à l'analyse.

La pesée de l'échantillon est effectuée avec une précision de 0,1 g et l'eau ajoutée à 2 ml près.

Agiter vigoureusement pendant une heure dans un secoueur ou un agitateur rotatif. Filtrer environ 50 ml de l'extrait (sur papier filtre p.a.) pour la détermination du résidu de calcination de l'extrait aqueux et de la teneur en chlore.

d. pH : le pH est mesuré dans le restant de la suspension par électrométrie. La valeur moyenne de la détermination, effectuée en double, est arrondi à 0,1 pH.

e. Résidu de calcination de l'extrait aqueux :

On détermine dans la filtrat obtenu la conductibilité spécifique à une température qui est mesurée à 0,1° C près.

Calcul

La conductibilité spécifique à 18° C =

$$K_{18} = \frac{S_t}{c \times R_t \times 10^4}$$

où :

S_t = facteur de correction pour la température (voir annexe 2);

c = constante de la cellule de mesure utilisée (résistance spécifique relevée d'un tableau établi avec une solution 0,0200n de KCl p.a. dans de l'eau distillée pure, divisée par la résistance de cette solution mesurée au moyen de la cellule de mesure à la même température à plus ou moins 0,1° C;

R_t = résistance électrique mesurée, exprimée en Ohms.

Pour la valeur de K_{18} obtenue, on recherche, à l'aide de graphiques (voir annexes 3 et 4), le pourcentage correspondant au résidu de calcination de l'extrait aqueux dans la matière sèche.

Comme ces graphiques sont basés sur le rapport d'agitation de 1 + 5, la valeur trouvée doit encore être multipliée par le facteur 5.

f. Chlore:

Le pourcentage en chlore est déterminé par la méthode biampérométrique (méthode "dead-stop").

Appareillage

Potentiomètre équipé pour la biampérométrie;

2 électrodes Ag-AgCl combinées dans un ensemble où les électrodes se trouvent aussi près que possible l'une de l'autre, sans se toucher;

Agitateur magnétique.

Réactifs

Solution de nitrate d'argent, 0,1 - 0,01 - 0,001 n.

Technique analytique

Prélever à la pipette une partie aliquote de l'extrait dans un erlenmeyer de 200 ml à large ouverture, introduire les électrodes dans la solution et ajouter éventuellement une quantité d'eau suffisante pour couvrir les électrodes. Introduire la baguette d'agitation et faire tourner celle-ci à l'aide de l'agitateur magnétique à une vitesse telle qu'aucune bulle d'air ne soit aspirée dans le liquide.

Introduire goutte à goutte, à l'aide d'une burette, la solution de nitrate d'argent jusqu'au moment où l'aiguille du potentiomètre après être montée lentement, retombe brusquement. Noter la quantité de solution écoulee de la burette. Rincer les électrodes et l'erlenmeyer à l'eau distillée.

Remarques

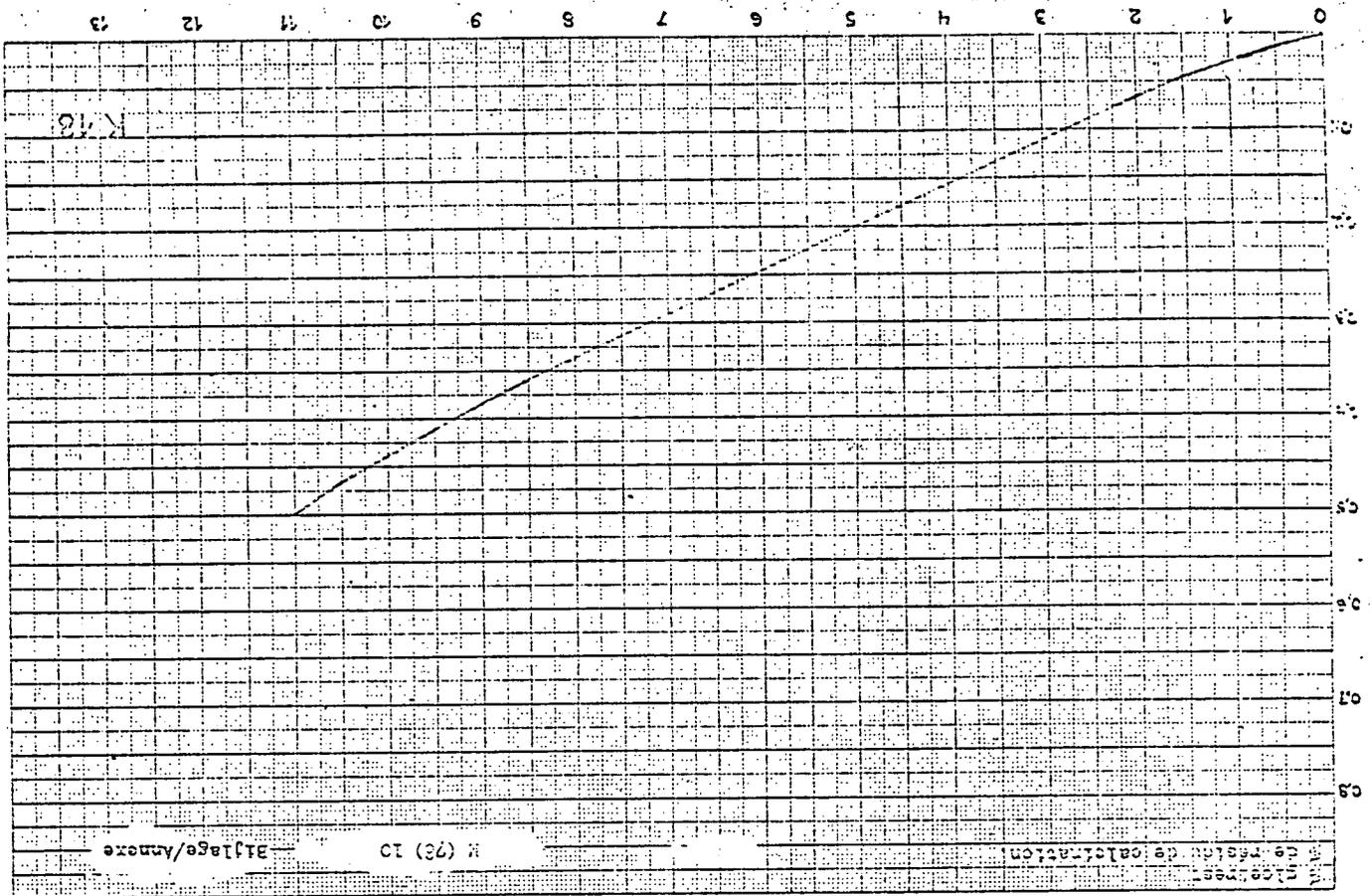
La teneur en Cl de l'extrait est déterminante pour le choix de la concentration de la solution de $AgNO_3$. La quantité de solution de nitrate d'argent ajoutée ne peut pas dépasser 5 à 10 ml.

Lorsqu'un court-circuit est provoqué par le dépôt de AgCl , diluer la solution avant la titration.

Lorsque l'extrait aqueux est alcalin, ajouter de l'acide nitrique jusqu'à obtention d'une réaction faiblement acide.

Temperatuurfactor volgens H. PLYSSNER voor geleidingsvermogen
(Arch. Wiss. Gesundh. Nat. 20 (1909), 521) - ontwerpno. V 1056
Facteur de température (selon PLYSSNER) pour la conductibilité

0	,0	,1	,2	,3	,4	,5	,6	,7	,8	,9
0	1,706	1,700	1,694	1,687	1,681	1,674	1,668	1,661	1,655	1,648
1	1,342	1,636	1,630	1,624	1,618	1,612	1,606	1,600	1,594	1,588
2	1,582	1,576	1,570	1,565	1,559	1,554	1,548	1,543	1,538	1,532
3	1,527	1,521	1,516	1,511	1,505	1,500	1,495	1,490	1,485	1,480
4	1,475	1,470	1,465	1,460	1,455	1,450	1,445	1,441	1,436	1,431
5	1,427	1,422	1,417	1,413	1,408	1,403	1,399	1,395	1,390	1,385
6	1,381	1,377	1,372	1,368	1,364	1,360	1,355	1,351	1,347	1,343
7	1,339	1,335	1,330	1,326	1,322	1,318	1,314	1,310	1,307	1,303
8	1,299	1,295	1,291	1,287	1,284	1,280	1,276	1,272	1,269	1,265
9	1,261	1,257	1,254	1,250	1,247	1,243	1,239	1,236	1,232	1,229
10	1,225	1,222	1,219	1,216	1,212	1,209	1,205	1,202	1,199	1,195
11	1,192	1,189	1,186	1,183	1,179	1,176	1,173	1,169	1,166	1,163
12	1,160	1,157	1,154	1,151	1,148	1,145	1,142	1,139	1,136	1,133
13	1,130	1,127	1,124	1,121	1,118	1,115	1,112	1,109	1,106	1,104
14	1,101	1,098	1,095	1,093	1,090	1,088	1,085	1,082	1,080	1,077
15	1,074	1,071	1,068	1,066	1,063	1,061	1,058	1,055	1,053	1,050
16	1,048	1,045	1,043	1,040	1,038	1,036	1,033	1,031	1,028	1,026
17	1,024	1,021	1,019	1,016	1,014	1,012	1,009	1,007	1,004	1,002
18	1,000	0,999	0,996	0,993	0,991	0,989	0,987	0,985	0,982	0,980
19	0,978	0,976	0,974	0,971	0,969	0,967	0,965	0,963	0,960	0,958
20	0,956	0,954	0,952	0,950	0,948	0,946	0,944	0,942	0,940	0,938
21	0,936	0,934	0,932	0,930	0,928	0,926	0,924	0,922	0,920	0,918
22	0,915	0,914	0,912	0,910	0,908	0,906	0,904	0,902	0,900	0,899
23	0,897	0,895	0,893	0,892	0,890	0,888	0,886	0,885	0,883	0,881
24	0,879	0,877	0,876	0,874	0,872	0,870	0,868	0,867	0,865	0,863
25	0,861	0,859	0,858	0,856	0,854	0,852	0,850	0,849	0,847	0,846

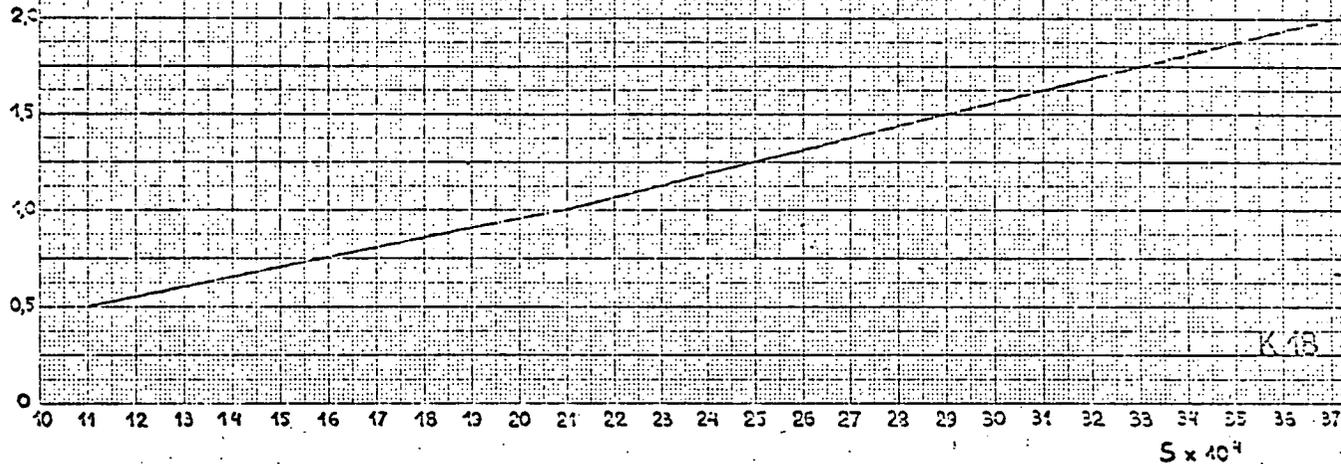


K 18

E. J. Campbell
de residuo de calcinación
N (78) 10
Blaje/Amore

M (76) 10 Bijlage/Annexe

gloelrest
de résidu de calcination



K 18

Méthode MHI-Div-5-17 : Détermination de la capacité d'absorption d'eau de la terre de tourbières, de la litière de tourbe et de la tourbe horticoles

Principe

L'échantillon est saturé sous vide avec de l'eau. Après égouttement durant un temps déterminé, sous une valeur moyenne de 1,0 la quantité d'eau, présente dans l'échantillon, est déterminée par pesée.

Appareillage (voir schéma)

Appareil selon Witt (hauteur 22,5 cm et diamètre 15 cm) dont l'embouchure du couvercle est muni d'un tube adoucisseur d'eau dépliable (amovible) en forme de Z :

Vase cylindrique d'une hauteur de 19 cm et pouvant être placé dans la jarre à vide;

Tube d'amenée d'air à la canalisation à vide;

Pompe à vide avec manomètre;

Tubes en plastique de même poids, d'une longueur de ± 20 cm et d'un diamètre de 4 cm, dont l'ouverture inférieure est recouverte par une gaze en nylon à mailles fines, (l'orifice de ces tubes est pourvu à cet effet d'un petit évasement);

Poids de 200g d'un diamètre de 39 mm (se prépare facilement avec du plomb fondu).

L'appareillage pour l'égouttement comprend les parties suivantes : plateau muni d'un dispositif pour assurer un niveau d'eau constant; plaque perforée (p.e. plaque en porcelaine d'un exsiccateur) recouverte de quatre couches de papier filtre épais, dont les bords repliés vers le bas plongent dans l'eau. La distance entre la surface de l'eau et la partie inférieure des tubes en plastique doit être maintenue constamment à 15 mm.

Echantillon destiné à l'analyse

Matière "sèche à l'air" obtenue de la façon décrite sous DIV.65-a-2 sous a. L'humidité de la matière "sèche à l'air" (V_{10}) ne doit pas être supérieure à 15%.

Technique analytique

Les tubes en plastique sont immergés dans l'eau et pesés, après égouttement pendant 15 minutes, sur l'appareillage prévu à cette fin (fig. 2) (n grammes). Ces tubes sont ensuite remplis avec la matière tourbeuse à examiner par portions de ± 20 ml (environ $\frac{1}{10}$ de la contenance totale). Après l'introduction de chaque portion on laisse tomber verticalement le tube trois fois d'une hauteur de 5 cm sur un fond en bois. La hauteur totale remplie doit atteindre 17 cm après placement du poids de 200g. Les tubes sont ensuite pesés (sans les poids) (n grammes). La double pesée ne doit pas accusar une différence de plus de 10 gr., sinon il y a lieu de remplir à nouveau les tubes (Cocaine se présente que pour les échantillons qui ne sont pas homogènes et pour lesquels le remplissage a été effectué sans y apporter les soins voulus.

Ensuite, les tubes, munis de leurs poids, sont placés en cercle dans le vase qui se trouve dans l'appareil de Witt.

Le vase est rempli avec de l'eau jusqu'à un niveau qui dépasse d'environ 2 cm la surface de l'échantillon dans les tubes (fig. 1).

La pression dans l'appareil de Witt est réduite à 30 mm de Hg.

Le vide doit être obtenu endéans la demi-heure et doit être maintenu pendant 15 minutes. Lorsqu'il n'y a pas d'eau au-dessus de l'échantillon dans le tube, on laisse couler de l'eau par le tube rotatif. Lorsque les niveaux d'eau à l'intérieur et à l'extérieur du tube sont à la même hauteur, on laisse entrer de l'air dans l'appareil de Witt en ouvrant prudemment le tube d'entrée. Le niveau de l'eau dans les tubes descend. On ajoute de l'eau par le tube adducteur en forme de Z. Le vase est lentement comblé par des admissions alternatives d'air et d'eau. Il y a lieu de veiller à ce que, pendant toute l'opération, la surface de l'échantillon reste constamment recouverte par l'eau, sinon on doit refaire le vide.

Les poids peuvent être élevés à présent pour être utilisés lors d'essais ultérieurs, mais les tubes rest et encore pendant 24 heures dans l'eau. Ensuite ils sont retirés de l'eau, placés pendant 25 minutes sur l'appareil d'égouttement et pesés (p grammes).

Calcul

La capacité d'absorption d'eau en % d'eau par 100 g de matière sèche est obtenue par la formule :

$$\text{cap.} = \frac{10.000 (n-m)}{(n-m) (100-V_{1d})} - 100$$

où m = poids du tube vide ;

n = poids du tube rempli avec la matière analyser "sèche à l'air"

p = poids du tube contenant l'échantillon saturé d'eau;

V_{1d} = teneur en eau de l'échantillon " sèche à l'air".

Remarque

Le résultat est arrondi à la dizaine.

Appareil pour la détermination de la capacité d'absorption d'eau

Apparatuur voor het uitleken

Appareillage pour la détermination de la capacité d'absorption d'eau

Appareillage pour l'égouttement

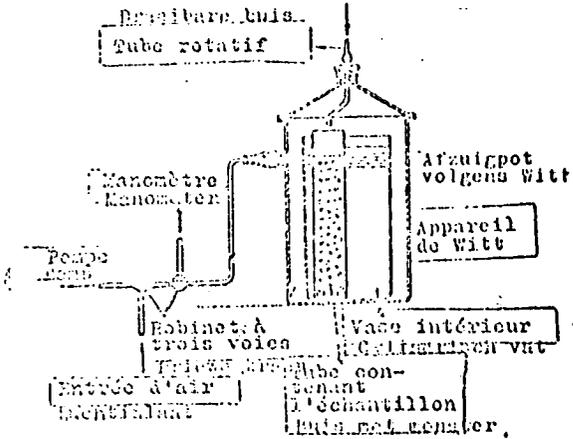


Fig. 1

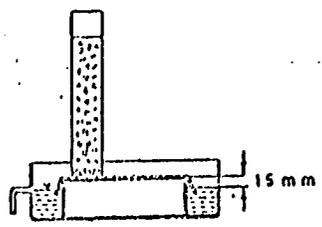


Fig. 2

Annexe :

DETERMINATION DE LA FRACTION MINÉRALE
INFÉRIEURE À 16 MICRONS ($< 16 \mu$) se-
lon LA MÉTHODE DITE "A LA PIPETTE".

1. Principe

Une quantité déterminée de l'échantillon,
traitée respectivement avec de l'eau
oxygénée et un agent peptisant, est mise
en suspension dans l'eau; après avoir
laissé déposer pendant 15 minutes, une
quantité déterminée est prélevée à la
pipette à un niveau indiqué, évaporée à
sec et calcinée.

La fraction des particules minérales
 $< 16 \mu$ est calculée sur la base du
résidu de calcination, en y apportant
un correctif pour l'agent peptisant
ajouté et pour l'eau de rétention, éli-
minée lors de la calcination.

2. Domaine d'application

Terre de tourbières et terreau.

3. Échantillon destiné à l'analyse

Matière "sèche à l'air" comme pour la
détermination de la capacité d'absorp-
tion d'eau de la terre de tourbières
(voir sous DIV.05.a.2.3.).

4. Appareillage

Béchers d'une hauteur d'environ 13 cm et
d'un diamètre d'environ 10 cm, pourvus
d'un trait de jauge au volume de 800 ml.

Pipette jaugée de 50 ml.

Éprouvettes cylindriques d'agitation
de 1,1 litre, munis d'un bouchon en
caoutchouc et pourvus d'un trait de jauge
au volume de 1 litre; hauteur environ
40 cm, diamètre intérieur 6 cm.

Capsules d'évaporation en porcelaine de
30 ml, hauteur 25 mm, diamètre 60 mm.

Pinceau à polis durs pour le nettoyage
des béchers.

Thermomètre, permettant des lectures à
0,5° C près.

Chronomètre.

Pipette de 20 ml dont le modèle figure
au schéma ou pipette similaire (voir ob-
servation: pipette jaugée à l'eau démi-
néralisée), fixée à un support gradué de
manière à pouvoir être facilement dépla-
cée verticalement sur une distance de
30 cm, avec une précision de 0,1 cm.

Pour à bouffe

Bain-marie

Évaporateur.

Bal. analytique.

5. Réactifs

1) Solution d'eau oxygénée : 30 à 40 %
 H_2O_2 chimiquement pur.

2) Acide chlorhydrique environ 1 n : mé-
 langer 250 ml de HCl concentré avec
 3 litres d'eau déminéralisée.

3) Agent peptisant : une solution de
 26,77 g de pyrophosphate de sodium
 $(Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O)$ dans 1 litre d'eau.

6. Technique analytiquea. Traitement préalable

20 g de matière "sèche à l'air" sont
 pesés exactement et introduits quantita-
 tivement dans un des béchers de 200 ml;
 ajouter 25 ml de H_2O_2 (réactif 1); une
 réaction très vive avec formation abon-
 dante de mousse peut se produire à ce
 moment; le débordement de la mousse peut
 être évité en plaçant le bécher dans un
 bain d'eau froide et en réduisant pruden-
 tement la mousse avec des jets d'eau dé-
 minéralisée. Après arrêt de la réaction
 de l' H_2O_2 , on ajoute à nouveau 25 ml;
 une mousse abondante peut à nouveau se
 former; après arrêt de la réaction les
 derniers 25 ml de H_2O_2 sont ajoutés.
 Après avoir laissé reposer pendant une
 nuit, de préférence dans un bain d'eau
 froide, on ajoute de l'eau déminéralisée
 jusqu'à un volume total d'environ 125 ml
 qui est porté et maintenu à ébullition
 pendant environ 5 minutes. Ajouter en-
 suite de l'HCl n (réactif 2) en quantité
 suffisante pour neutraliser le car-
 bonate de calcium éventuellement pré-
 sent dans l'échantillon (pour chaque
 pour-cent de $CaCO_3$, 4 ml de HCl n) et ajou-
 ter encore 25ml en excès. On ajoute de l'eau
 déminéralisée jusqu'à un volume de 400
 ml et on maintient à ébullition pendant
 15 minutes. Les parois du bécher sont
 ensuite nettoyées à l'aide d'un pinceau
 et le contenu est refroidi à la tem-
 pérature ambiante; on porte au volume de
 600 ml avec de l'eau déminéralisée et
 on agite.

Après avoir laissé déposer pendant une
 nuit, le liquide clair surnageant est
 siphonné prudemment; on porte ensuite à
 nouveau au volume de 600 ml avec de
 l'eau déminéralisée et on agite. Après
 avoir laissé déposer encore pendant une
 nuit, le liquide surnageant est à nou-
 veau éliminé par siphonnage.

On ajoute 50 ml d'agent peptisant (réactif 5) ensuite à l'aide d'une pipette et on mélange bien le tout. La suspension est alors portée à ébullition et maintenu ainsi pendant environ 5 minutes. Après léger refroidissement, transvaser quantitativement le contenu du béccher dans une éprouvette cylindrique d'agitation et nettoyer celui-ci à nouveau à l'aide d'un pinceau. La suspension est portée au volume (= 1 litre avec de l'eau déminéralisée).

b. Détermination de la fraction $\frac{1}{16}$
 la température de la suspension est déterminée à un demi degré près. A l'aide du tableau (voir point 8) on recherche le niveau, correspondant à cette température. Le prélèvement à la pipette sera effectué à ce niveau. Le cylindre d'agitation est bouché à l'aide d'un bouchon en caoutchouc s'ajustant exactement et bien agité; lors de cette opération veiller à ce que le dépôt soit mélangé de façon homogène dans la suspension. Déclencher le chronomètre après avoir déposé le cylindre. Le cylindre est placé prudemment en dessous de l'échantillon de pipettage, et la pipette, dont le robinet K_1 est fermé, ajustée de telle façon que l'ouverture du point S touche exactement la surface de la suspension. La position de la pipette est lue sur la règle graduée fixée derrière la pipette. On y ajoute la distance du niveau de prélèvement et la pipette est abaissée prudemment jusqu'au niveau exact. Exactement après 15 minutes, le robinet K_1 est ouvert et la pipette est remplie au moyen d'une trompe à eau. Dès que la suspension a dépassé K_2 , les robinets K_1 et K_2 sont fermés. Le raccord A est déconnecté du flacon à vide. Le robinet à deux voies K_2 est ouvert de telle façon que l'excès de suspension peut s'écouler par B; la partie F est rincée avec un peu d'eau déminéralisée provenant de W. K_2 est ensuite ouvert au dessus de F et K_1 au dessus de E de sorte que le contenu de la pipette s'écoule via E dans une capsule en porcelaine séchée et pesée préalablement.

La pipette est également rincée avec un peu d'eau déminéralisée prélevée de W; l'eau de rinçage est également recueillie dans la capsule. (En vue d'augmenter la rapidité des déterminations en série, on peut souffler à travers A lors du soutirage; il y a lieu d'en tenir compte lors du jaugeage de la pipette).

Le contenu de la capsule en porcelaine est évaporé à sec au bain-marie et est ensuite calciné pendant 2 heures dans un four à souffler à $900^{\circ} \text{C} \pm 25^{\circ}$. On pèse après refroidissement dans un exsiccateur.

7. Calcul

% de fraction minérale $< 16 \mu$ de la matière sèche =

$$(a-16) \times 1,064 \times \frac{250}{1000} \times \frac{100}{(100-V_{1d})}$$

où :

a = augmentation de poids de la capsule en mg;

16 = correction en mg de l'agent peptisant ajouté, lorsque la pipette fixée au support a une contenance d'exactly 20,0 ml;

1,064 = correction pour l'eau de rétention éliminée lors de la calcination (= 6 % de la fraction $< 16 \mu$)

250 = facteur de dilution;

V_{1d} = teneur en humidité de l'échantillon "sèche à l'air".

Remarque

Lorsque la pipette fixée au support a une contenance réelle de 1, il y a lieu de multiplier le facteur 16 par

$$\frac{1}{20} \text{ et le facteur 250 par } \frac{20}{i} .$$

B. Tableau se rapportant à la détermination de la fraction < 16 μ selon la méthode dite "à la pipette".

Temp.	Profond. en cm	Temp.	Profond. en cm
10	16,1	18,5	20,2
10,5	16,3	19	20,4
11	16,6	19,5	20,7
11,5	16,8	20	20,9
12	17,0	20,5	21,2
12,5	17,3	21	21,4
13	17,5	21,5	21,7
13,5	17,7	22	22,0
14	18,0	22,5	22,2
14,5	18,2	23	22,5
15	18,4	23,5	22,7
15,5	18,7	24	23,0
16	18,9	24,5	23,2
16,5	19,2	25	23,5
17	19,4		
17,5	19,7		
18	19,9		

Remarque :

La durée de sédimentation de 15 minutes et le niveau auquel il y a lieu de prélever à la pipette pour la fraction

< 16 μ ont été calculés selon la loi de Stokes, où le p.s. de la fraction a été fixé à 2,675 et le p.s. de l'eau à 1,00. La viscosité de l'eau pure a été prise en considération.