II

(Actes dont la publication n'est pas une condition de leur applicabilité)

COMMISSION

DIRECTIVE DE LA COMMISSION

du 22 juin 1977

concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux méthodes d'échantillonnage et d'analyse des engrais

(77/535/CEE)

LA COMMISSION DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES,

vu le traité instituant la Communauté économique européenne,

vu la directive 76/116/CEE du Conseil, du 18 décembre 1975, concernant le rapprochement des législations des États membres relatives aux engrais [1], et notamment son article 9 paragraphe 2,

considérant que la directive susvisée prévoit des contrôles officiels des engrais visant à constater que les conditions prescrites en vertu des dispositions communautaires concernant la qualité et la composition des engrais sont respectées ;

considérant que les mesures prévues à la présente directive sont conformes à l'avis du comité pour l'adaptation au progrès technique des directives visant à l'élimination des entraves techniques aux échanges dans le secteur des engrais,

A ARRÊTÉ LA PRÉSENTE DIRECTIVE :

Article premier

Les États membres prennent toutes les mesures utiles pour que, lors des contrôles officiels des engrais CEE, prévus par l'article 8 paragraphes 1 et 2 de la directive 76/116/CEE du Conseil du 18 décembre 1975, les échantillons soient prélevés et les méthodes d'analyse appliquées conformément aux dispositions de l'annexe de la présente directive.

Article 2

1. Les États membres mettent en vigueur, le 19 décembre 1977 au plus tard, les dispositions législatives, réglementaires ou administratives nécessaires pour se conformer aux dispositions de la présente directive. Ils en informent immédiatement la Commission.

2. Les États membres veillent à communiquer à la Commission le texte des dispositions de droit interne qu'ils adoptent dans le domaine régi par la présente directive.

Article 3

Les États membres sont destinataires de la présente directive.

Fait à Bruxelles, le 22 juin 1977.

Par la Commission
Étienne DAVIGNON
Membre de la Commission

[1] JO n° L 24 du 30. 1. 1976, p. 21.

ANNEXE I

MÉTHODE D'ÉCHANTILLONNAGE POUR LE CONTRÔLE DES ENGRAIS

INTRODUCTION

Un échantillonnage correct est une opération difficile qui exige le plus grand soin. On ne peut donc trop insister sur la nécessité d'obtenir, en vue du contrôle officiel des engrais, un échantillon suffisamment représentatif.

Le mode de prélèvement d'échantillons décrit ci-dessous exige une application stricte par des spécialistes ayant l'expérience de l'échantillonnage traditionnel.

1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Les échantillons destinés au contrôle officiel des engrais, en ce qui concerne leur qualité et leur composition, sont prélevés conformément aux modalités indiquées ci-après. Les échantillons ainsi obtenus sont considérés comme étant représentatifs des lots.

2. AGENTS HABILITÉS À L'ÉCHANTILLONNAGE

Les prélèvements sont effectués par des agents mandatés à cet effet par les États membres.

3. DÉFINITIONS

Lot: quantité de produits constituant une unité et ayant des caractéristiques présumées uniformes.

Prélèvement élémentaire: quantité prélevée en un point du lot.

Échantillon global : ensemble de prélèvements élémentaires effectués sur le même lot.

Échantillon réduit : partie représentative de l'échantillon global, obtenue par réduction de celui-ci.

Échantillon final : partie de l'échantillon réduit.

4. APPAREILLAGE

4.1. Les appareils destinés aux prélèvements doivent être construits en matériaux qui ne contaminent pas les produits à prélever. Ces appareils peuvent être agréés par les États membres.

4.2. **Appareils recommandés pour l'échantillonnage des engrais solides**

4.2.1. *Échantillonnage manuel*

4.2.1.1. Pelle à fond plat et à bords verticaux.

4.2.1.2. Sonde à fente longue ou compartimentée. Les dimensions de la sonde doivent être adaptées aux caractéristiques du lot (profondeur du récipient, dimensions du sac, etc.) et à la taille des particules composant l'engrais.

4.2.2. *Échantillonnage mécanique*

Des appareils mécaniques agréés peuvent être utilisés pour échantillonner les engrais en mouvement.

4.2.3. *Diviseur*

Des appareils destinés à diviser l'échantillon en parts approximativement égales peuvent être utilisés pour les prélèvements élémentaires ainsi que pour la préparation des échantillons réduits et des échantillons finaux.

5. EXIGENCES QUANTITATIVES

5.1. **Lot**

La dimension du lot doit être telle que toutes les parties qui le composent puissent être échantillonnées.

5.2. **Prélèvements élémentaires**

5.2.1.	*Engrais en vrac*	*Nombre minimal de prélèvements élémentaires*
5.2.1.1.	Lot n'excédant pas 2,5 tonnes:	sept.
5.2.1.2.	Lot de plus de 2,5 tonnes et n'excédant pas 80 tonnes:	$\sqrt{}$ 20 fois de nombre de tonnes constituant le lot (1).
5.2.1.3.	Lot de plus de 80 tonnes:	quarante.
5.2.2.	*Engrais emballés*	*Nombre minimal d'emballages à échantillonner* (2)
5.2.2.1.	**Emballages d'un contenu supérieur à un kilogramme:**	
5.2.2.1.1.	Lot composé de moins de 5 emballages:	tous les emballages.
5.2.2.1.2.	Lot composé de 5 à 16 emballages:	quatre.
5.2.2.1.3.	Lot composé de 17 à 400 emballages:	$\sqrt{}$ nombre d'emballages composant le lot (1).
5.2.2.1.4.	Lot composé de plus de 400 emballages:	vingt.
5.2.2.2.	**Emballages d'un contenu n'excédant pas un kilogramme:**	quatre.

5.3. **Échantillon global**

Un seul échantillon global par lot est requis. Le poids total des prélèvements élémentaires destinés à constituer l'échantillon global ne peut être inférieur aux quantités ci-après.

5.3.1.	*Engrais en vrac:*	4 kilogrammes.
5.3.2.	*Engrais emballés*	
5.3.2.1.	Emballages d'un contenu supérieur à un kilogramme:	4 kilogrammes.
5.3.2.2.	Emballages d'un contenu n'excédant pas un kilogramme:	poids du contenu de quatre emballages d'origine.

5.4. **Échantillons finals**

L'échantillon global donnera lieu, après réduction si nécessaire, à l'obtention d'échantillons finals. L'analyse d'au moins un échantillon final est requise. Le poids de l'échantillon final destiné à l'analyse ne doit pas être inférieur à 500 grammes.

(1) Lorsque le chiffre obtenu est un nombre fractionnaire, il doit être arrondi au nombre entier immédiatement supérieur.

(2) Pour des emballages dont le contenu n'excède pas un kilogramme, le contenu d'un emballage constitue un prélèvement élémentaire.

6. INSTRUCTIONS CONCERNANT LES PRÉLÈVEMENTS, LA PRÉPARATION ET LE CONDITIONNEMENT DES ÉCHANTILLONS

6.1. **Généralités**

Prélever et préparer les échantillons aussi rapidement que possible en tenant compte des précautions requises pour qu'ils demeurent représentatifs de l'engrais. Les instruments ainsi que les surfaces et les récipients destinés à recevoir les échantillons doivent être propres et secs.

6.2. **Prélèvements élémentaires**

Les prélèvements élémentaires doivent être effectués au hasard dans l'ensemble du lot. Leurs poids doivent être approximativement égaux.

6.2.1. *Engrais en vrac*

Diviser symboliquement le lot en parties approximativement égales. Choisir au hasard un nombre de parties correspondant au nombre de prélèvements élémentaires prévu au point 5.2 et prélever au moins un échantillon dans chacune de ces parties. En cas d'impossibilité de satisfaire aux conditions indiquées au point 5.1 si l'on échantillonne des engrais en vrac, l'échantillonnage sera effectué lors de la mise en mouvement du lot (chargement ou déchargement). Dans ce cas, les échantillons seront prélevés à partir des parties symboliquement délimitées choisies au hasard, comme indiqué ci-dessus, quand elles sont en mouvement.

6.2.2. *Engrais emballés*

Le nombre requis d'emballages à échantillonner étant délimité comme indiqué au point 5.2, prélever une partie du contenu de chaque emballage. Éventuellement, prélever les échantillons après avoir vidé séparément les emballages.

6.3. **Préparation de l'échantillon global**

Rassembler tous les prélèvements élémentaires et les mélanger soigneusement (1).

6.4. **Préparation des échantillons finals**

Si nécessaire, réduire l'échantillon global jusqu'à deux kilogrammes au moins (échantillon réduit), soit à l'aide d'un diviseur mécanique, soit par la méthode des quartiers.

Préparer ensuite au moins trois échantillons finals ayant approximativement le même poids, répondant aux exigences quantitatives requises au point 5.4. Introduire chaque échantillon dans un récipient approprié hermétique. Prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter toute modification des caractéristiques de l'échantillon.

7. CONDITIONNEMENT DES ÉCHANTILLONS FINALS

Sceller et étiqueter les récipients ou les emballages (l'étiquette doit être incorporée dans le scellé) de façon qu'il soit impossible de les ouvrir sans détériorer le scellé.

8. PROCÈS-VERBAL D'ÉCHANTILLONNAGE

Pour chaque prélèvement d'échantillons, établir un procès-verbal d'échantillonnage permettant d'identifier sans ambiguïté le lot échantillonné.

9. DESTINATION DES ÉCHANTILLONS

Pour chaque lot, transmettre au moins un échantillon final le plus rapidement possible à un laboratoire mandaté aux fins d'analyse avec les indications nécessaires à l'analyse.

---

(1) Si nécessaire, écraser les agrégats (en les séparant éventuellement de la masse et en réunissant ensuite le tout).

ANNEXE II

MÉTHODES POUR L'ANALYSE DES ENGRAIS

Table des matières

OBSERVATIONS GÉNÉRALES 7

1. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON EN VUE DE L'ANALYSE 7

2. AZOTE 9
2.1. Détermination de l'azote ammoniacal 9
2.2. Détermination de l'azote nitrique et ammoniacal 19
2.2.1. selon Ulsch 19
2.2.2. selon Arnd 21
2.2.3. selon Devarda 23
2.3. Détermination de l'azote total 28
2.3.1. dans la cyanamide calcique exempte de nitrate 28
2.3.2. dans la cyanamide calcique nitratée 30
2.3.3. dans l'urée 33
2.4. Détermination de l'azote cyanamidé 35
2.5. Détermination photométrique du biuret dans l'urée 38
2.6. Détermination des teneurs des différentes formes d'azote en présence les unes des autres 41
2.6.1. dans les engrais contenant l'azote sous forme nitrique, ammoniacale, uréique et cyanamidique 41
2.6.2. dans les engrais ne contenant l'azote que sous forme nitrique, ammoniacale et uréique 55

3. PHOSPHORE 62
3.1. Extractions 62
3.1.1. dans les acides minéraux 62
3.1.2. dans l'acide formique à 2 % 63
3.1.3. dans l'acide citrique à 2 % 64
3.1.4. dans le citrate d'ammonium neutre 65
3.1.5. par le citrate d'ammonium alcalin 68
3.1.5.1. selon Petermann, à 65 °C 68
3.1.5.2. selon Petermann, à la température ambiante 70
3.1.5.3. selon Joulie 71
3.1.6. dans l'eau 73
3.2. Dosage du phosphore extrait 74

4.	POTASSIUM	77
4.1.	Détermination de la teneur en potassium soluble dans l'eau	77
5.	MAGNÉSIUM	81
5.1.	Détermination du magnésium soluble dans l'eau	81
6.	CHLORE	85
6.1.	Détermination du chlore des chlorures en l'absence de matières organiques	85
7.	FINESSE DE MOUTURE	88
7.1.	Détermination de la finesse de mouture à sec	88
7.2.	Détermination de la finesse de mouture des phosphates naturels tendres	89

OBSERVATIONS GÉNÉRALES

Matériel de laboratoire

Le matériel courant de laboratoire n'a pas été précisé lors de la description des méthodes, sauf en ce qui concerne les vases ou pipettes d'une contenance donnée. D'une manière générale, ce matériel devra être bien nettoyé, surtout lorsque les déterminations sont relatives à de très faibles quantités d'élément.

Essais de contrôle

Préalablement aux analyses, il est nécessaire de contrôler le bon fonctionnement de l'appareillage et l'exécution correcte des techniques analytiques en utilisant des composés chimiques de composition théorique bien définie (par exemple : sulfate d'ammonium, phosphate monopotassique, etc.). Toutefois, les engrais analysés peuvent présenter des composés chimiques pouvant perturber les dosages si la technique analytique n'est pas rigoureusement suivie. D'autre part, un certain nombre de déterminations sont strictement conventionnelles et relatives à des produits de composition chimique complexe. Aussi, dans la mesure où le laboratoire pourra disposer d'échantillons de référence de composition ou de spécifications bien définies, il est recommandé de les utiliser.

Méthode 1

PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON EN VUE DE L'ANALYSE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de préparation de l'échantillon à partir de l'échantillon final.

2. PRINCIPE

La préparation d'un 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'analyses soit représentative de l'échantillon pour laboratoire,

— 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 de 0,2 et 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. **Échantillons finals ne devant pas être broyés**

Nitrate de calcium, nitrate de calcium et de magnésium, nitrate de sodium, nitrate du Chili, cyanamide calcique, cyanamide calcique nitratée, 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. **Échantillons 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 tous les engrais composés contenant comme composante phosphatée : scories Thomas, phosphate aluminocalcique, phosphate désagrégé, phosphate naturel tendre, phosphate naturel partiellement solubilisé.

À 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. **Échantillons 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 fermant hermétiquement.

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

6. CAS PARTICULIERS

a) **Engrais comportant plusieurs 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 0,2 mm d'ouverture de maille. Exemple : mélange du phosphate 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 anormalement humides ou rendus pâteux par broyage**

Pour assurer une certaine homogénéité, on choisira le tamis d'ouverture minimale 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.

Méthodes 2

AZOTE

Méthode 2.1

DÉTERMINATION DE L'AZOTE AMMONIACAL

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de détermination de l'azote ammoniacal.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode est applicable à tous les engrais azotés, y compris les engrais composés, où l'azote se trouve exclusivement à l'état soit de sels d'ammonium, soit de sels d'ammonium et de nitrates.

Elle ne s'applique pas aux engrais contenant de l'urée, de la cyanamide ou d'autres composés organiques azotés.

3. PRINCIPE

Déplacement de l'ammoniac au moyen d'un excès d'hydroxyde de sodium; distillation et fixation de l'ammoniac dans un volume connu d'acide sulfurique titré, et titrage de l'excès d'acide au moyen d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de tout composé azoté.

4.1. Acide chlorhydrique dilué : un volume HCl (d = 1,18) plus un volume d'eau.

4.2. Liqueur titrée d'acide sulfurique: 0,1 N

4.3. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates: 0,1 N

} pour la variante a).

4.4. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,2 N

4.5. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,2 N

} pour la variante b) (voir note 2).

4.6. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,5 N

4.7. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,5 N

} pour la variante c) (voir note 2).

4.8. Solution d'hydroxyde de sodium, exempte d'ammoniaque, contenant environ 30 % de NaOH (d = 1,33).

4.9. Solution d'indicateur.

4.9.1. Indicateur mixte.

Solution A: dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N et compléter à 1 l avec de l'eau.

Solution B: dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans l'eau et compléter à 1 l.

Mélanger un volume de la solution A à deux volumes de la solution B.

Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline. Utiliser 0,5 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

4.9.2. Solution d'indicateur de 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.

4.10. Pierre ponce en grains, lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée.

4.11. Sulfate d'ammonium pour analyse.

5. APPAREILLAGE

5.1. Appareil à distiller consistant en un ballon de capacité convenable à fond rond relié à un réfrigérant au moyen d'une boule à distiller avec chicane, efficace contre l'entraînement du liquide.

Note 1

Les différents types d'appareillage approuvés et conseillés pour cette détermination sont repris en annexe avec toutes les caractéristiques de construction aux figures 1, 2, 3 et 4.

5.2. Pipettes de précision de 10, 20, 25, 50, 100 et 200 ml.

5.3. Ballon jaugé de 500 ml.

5.4. Agitateur rotatif réglé de 35 à 40 tours par minute.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Préparation de la solution à soumettre à l'analyse**

Effectuer sur l'échantillon un essai de solubilité dans l'eau à la température ambiante et dans la proportion de 2 % (P/V). Peser ensuite, à 0,001 g près — selon les indications du tableau 1 — une quantité de 5 ou 7 ou 10 g de l'échantillon préparé pour l'analyse et l'introduire dans un ballon jaugé de 500 ml. Selon le résultat de l'essai de solubilité, procéder comme suit.

a) *Produits complètement solubles dans l'eau*

Ajouter au ballon la quantité d'eau suffisante pour dissoudre l'échantillon ; agiter et, après dissolution complète, porter au volume et homogénéiser soigneusement.

b) *Produits non complètement solubles dans l'eau*

Ajouter au ballon 50 ml d'eau puis 20 ml d'acide chlorhydrique (4.1). Agiter et laisser reposer jusqu'à cessation du dégagement éventuel de dioxyde de carbone. Ajouter 400 ml d'eau et agiter à l'agitateur rotatif (5.4) pendant une demi-heure. Porter au volume avec de l'eau, homogénéiser et filtrer sur filtre sec dans un récipient sec.

7.2. **Analyse de la solution**

Selon la variante choisie, placer, dans le vase où l'on recueille le distillat, la quantité exactement mesurée de solution titrée d'acide sulfurique indiquée dans le tableau. Ajouter la quantité appropriée de la solution d'indicateur choisie (4.9.1 ou 4.9.2) et, éventuellement, de l'eau pour obtenir un volume d'au moins 50 ml. L'extrémité de l'allonge raccordée à la sortie du réfrigérant doit se trouver en dessous de la surface de solution.

À l'aide d'une pipette de précision, prélever, selon les modalités du tableau, une partie aliquote de la solution limpide (1). L'introduire dans le ballon à distiller de l'appareil. Ajouter de l'eau pour obtenir un volume total d'environ 350 ml ainsi que quelques grains de pierre ponce (4.10) pour régulariser l'ébullition.

Assembler l'appareil de distillation. En prenant des précautions pour empêcher toute perte d'ammoniac, ajouter au contenu du ballon à distiller 10 ml de la solution concentrée d'hydroxyde de sodium (4.8) ou 20 ml de cette même solution dans le cas où l'on a ajouté 20 ml d'acide chlorhydrique (4.1) pour la dissolution de la prise d'essai. Chauffer progressivement le ballon en évitant une évacuation trop violente. Lorsque l'ébullition est commencée, distiller à la vitesse d'environ 100 ml en dix à quinze minutes, le volume total de distillat devant être de 250 ml environ (2). Lorsqu'aucune perte d'ammoniac n'est plus à craindre, abaisser le vase dans lequel on recueille le distillat de façon que l'extrémité du réfrigérant soit amenée au-dessus de la surface du liquide.

Vérifier, au moyen d'un réactif approprié, que le distillat qui passe ne contient plus d'ammoniac. Laver l'extrémité du réfrigérant avec un peu d'eau et titrer l'excès d'acide avec la solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium prescrite pour la variante adoptée (voir note 2).

Note 2

On peut utiliser pour le titrage en retour des solutions titrées de titre différent, à condition que les volumes utilisés pour le titrage ne dépassent pas 40 à 45 ml.

7.3. **Essai à blanc**

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

7.4. **Essai de contrôle**

Préalablement aux analyses, contrôler le bon fonctionnement de l'appareil et l'application correcte de la technique en utilisant une partie aliquote d'une solution fraîchement préparée de sulfate d'ammonium (4.11) contenant la quantité maximale d'azote prescrite pour la variante choisie.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Exprimer le résultat analytique en pourcentage d'azote ammoniacal dans l'engrais tel qu'il est reçu en vue de l'analyse.

9. ANNEXES

Compte tenu de la note 1 du point 5.1 « appareillage », se reporter aux figures 1, 2, 3 et 4 pour les caractéristiques de construction des différents types d'appareillages employés dans ce document.

---

(1) La quantité d'azote ammonial contenue dans la partie aliquote prélevée selon le tableau sera environ de :
— 0,05 g pour la variante a),
— 0,10 g pour la variante b),
— 0,20 g pour la variante c).

(2) Le réfrigérant doit être réglé de telle manière qu'un flux d'eau de condensation soit assuré. Il y a lieu de tendre à effectuer la distillation en trente à quarante minutes.

Tableau 1

Détermination de l'azote ammoniacal et de l'azote ammoniacal et nitrique des engrais

Tableau de la pesée, de la dilution et du calcul à effectuer pour chacune des variantes a), b) et c) des méthodes

Variante a)

Quantité maximale d'azote ammoniacal à distiller: 50 mg.

Acide sulfurique 0,1 N à placer dans le vase dans lequel on recueille le distillat: 50 ml.

Titrage de retour avec NaOH ou KOH 0,1 N.

Teneur déclarée de l'engrais N %	Pesée g	Dilution ml	Prélèvement pour la distillation ml	Expression du résultat (1) N % = (50 – A) × F
0 - 5	10	500	50	(50 – A) × 0,14
5 - 10	10	500	25	(50 – A) × 0,28
10 - 15	7	500	25	(50 – A) × 0,40
15 - 20	5	500	25	(50 – A) × 0,56
20 - 40	7	500	10	(50 – A) × 1,00

Variante b)

Quantité maximale d'azote ammoniacal à distiller: 100 mg.

Acide sulfurique 0,2 N à placer dans le vase dans lequel on recueille le distillat: 50 ml.

Titrage de retour avec NaOH ou KOH 0,2 N.

Teneur déclarée de l'engrais N %	Pesée g	Dilution ml	Prélèvement pour la distillation ml	Expression du résultat (1) N % = (50 – A) × F
0 - 5	10	500	100	(50 – A) × 0,14
5 - 10	10	500	50	(50 – A) × 0,28
10 - 15	7	500	50	(50 – A) × 0,40
15 - 20	5	500	50	(50 – A) × 0,56
20 - 40	7	500	20	(50 – A) × 1,00

Variante c)

Quantité maximale d'azote ammoniacal à distiller: 200 mg.

Acide sulfurique 0,5 N à placer dans le vase dans lequel on recueille le distillat: 35 ml.

Titrage de retour avec NaOH ou KOH 0,5 N.

Teneur déclarée de l'engrais N %	Pesée g	Dilution ml	Prélèvement pour la distillation ml	Expression du résultat (1) N % = (35 – A) × F
0 - 5	10	500	200	(35 – A) × 0,175
5 - 10	10	500	100	(35 – A) × 0,350
10 - 15	7	500	100	(35 – A) × 0,500
15 - 20	5	500	100	(35 – A) × 0,700
20 - 40	5	500	50	(35 – A) × 1,400

(1) Pour la formule de l'expression du résultat :

50 ou 35 = millilitres de liqueur titrée d'acide sulfurique à placer dans le vase dans lequel on recueille le distillat,

A = millilitres d'hydroxyde de sodium ou de potassium utilisés pour le titrage de retour,

F = facteur englobant la pesée, la dilution, la partie aliquote prélevée et l'équivalent volumétrique.

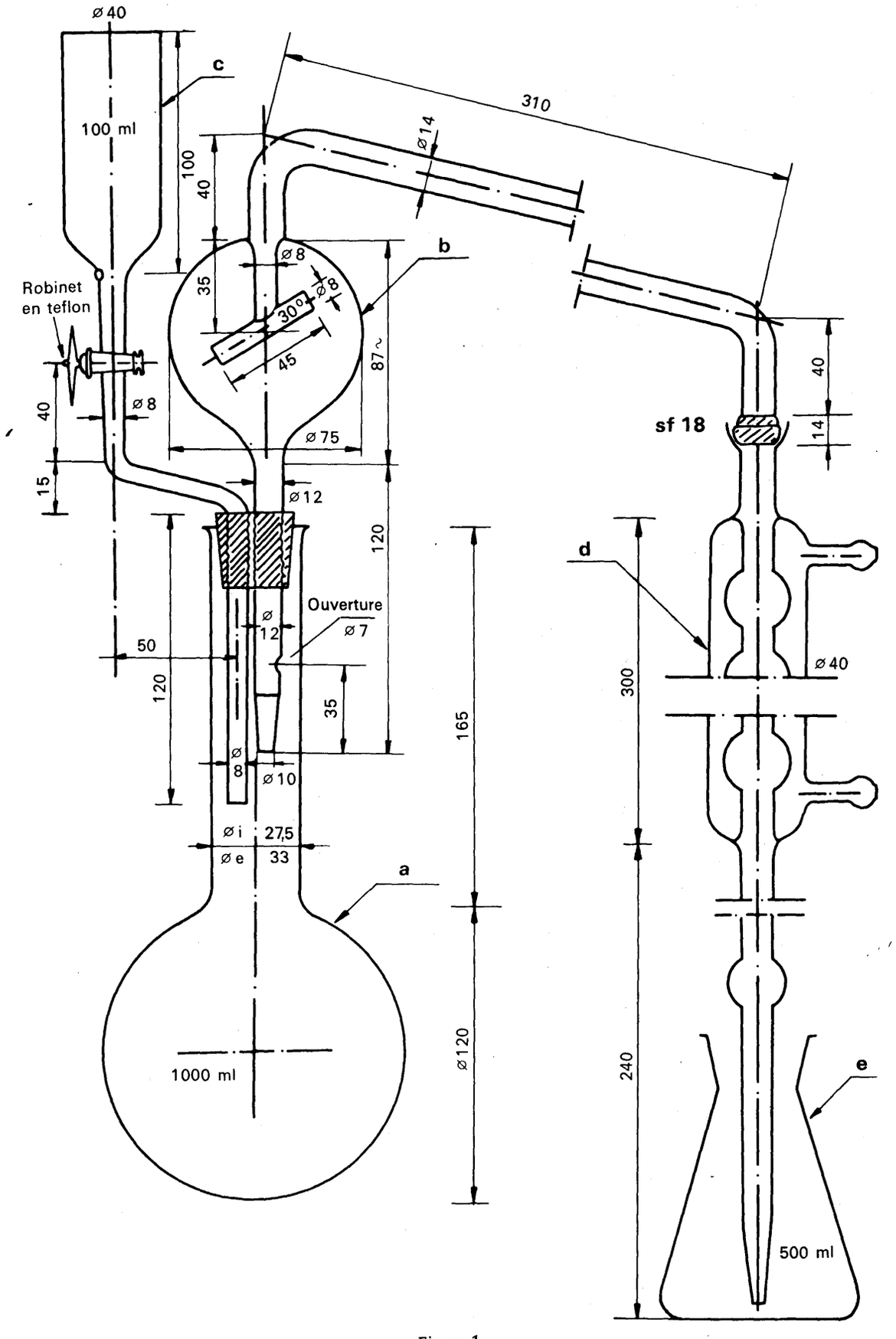
ø 40
c
100 ml
100
40
310
ø 14
b
ø 8
35
ø 8
30°
45
87 ~
Robinet
en teflon
40
ø 8
ø 75
15
ø 12
120
sf 18
40
14
d
Ouverture
ø 12
ø 7
50
120
35
165
ø 8
ø 10
ø i 27,5
ø e 33
a
300
ø 40
1000 ml
ø 120
240
e
500 ml

Figure 1

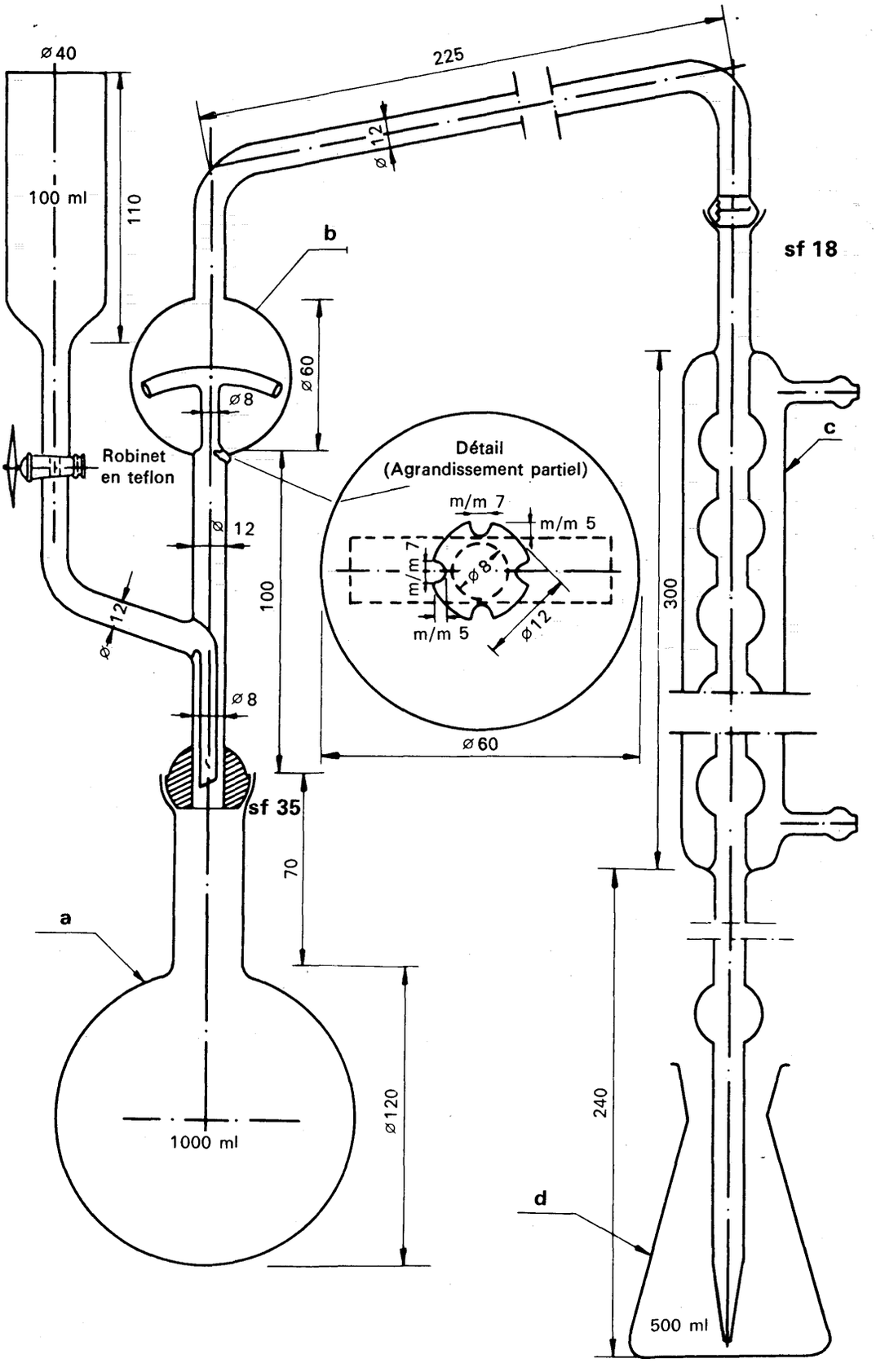
ø40
225
ø12
100 ml
110
b
sf 18
ø60
ø8
Robinet
en teflon
Détail
(Agrandissement partiel)
m/m 7
m/m 5
m/m 7
ø8
m/m 5
ø12
c
ø12
100
300
ø12
ø8
ø60
sf 35
70
a
ø120
1000 ml
240
d
500 ml

Figure 2

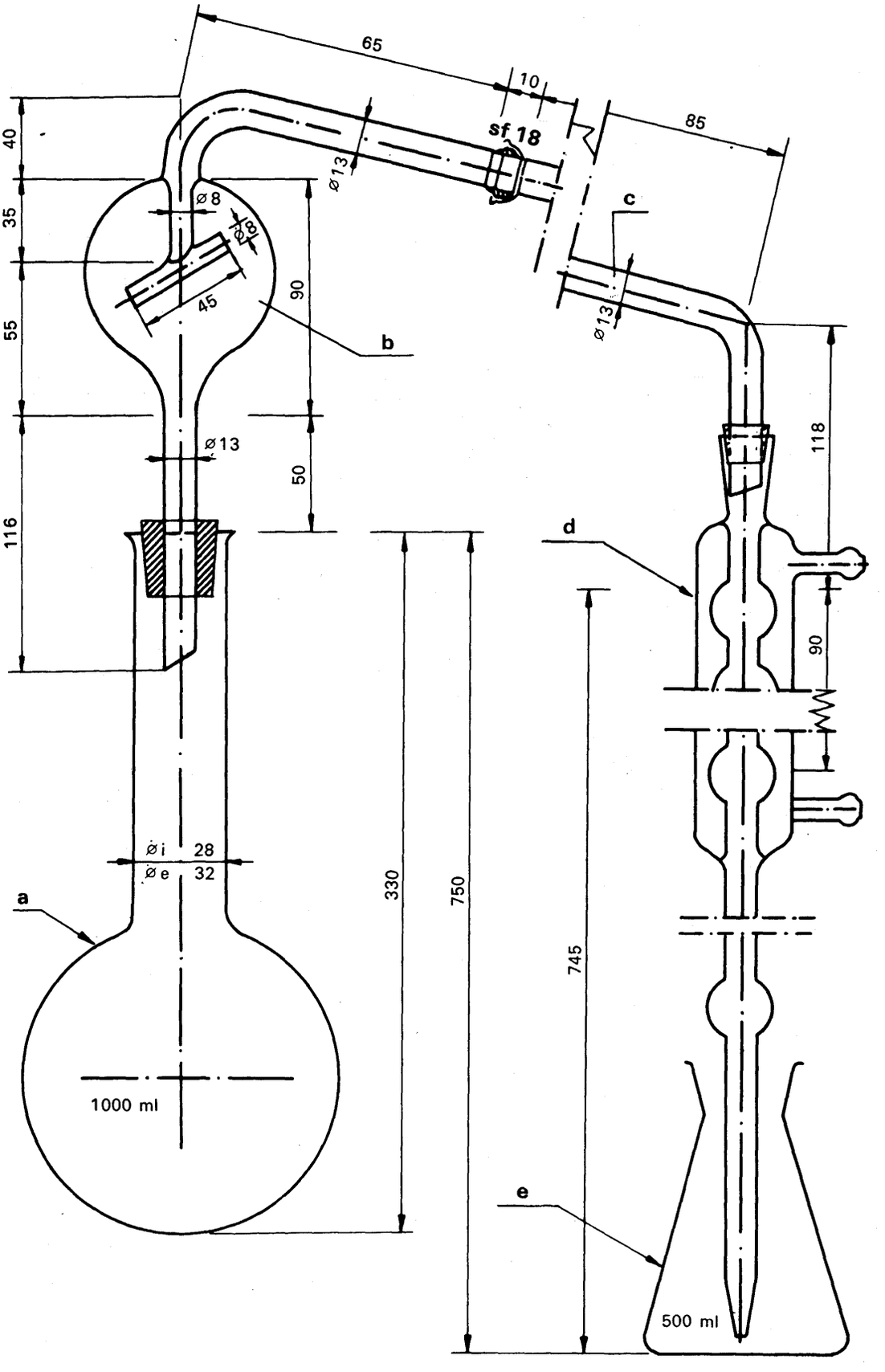
65
10
85
sf 18
ø13
c
ø8
ø8
45
90
b
ø13
40
35
55
116
ø13
50
118
d
90
ø i 28
ø e 32
a
330
750
745
1000 ml
e
500 ml

Figure 3

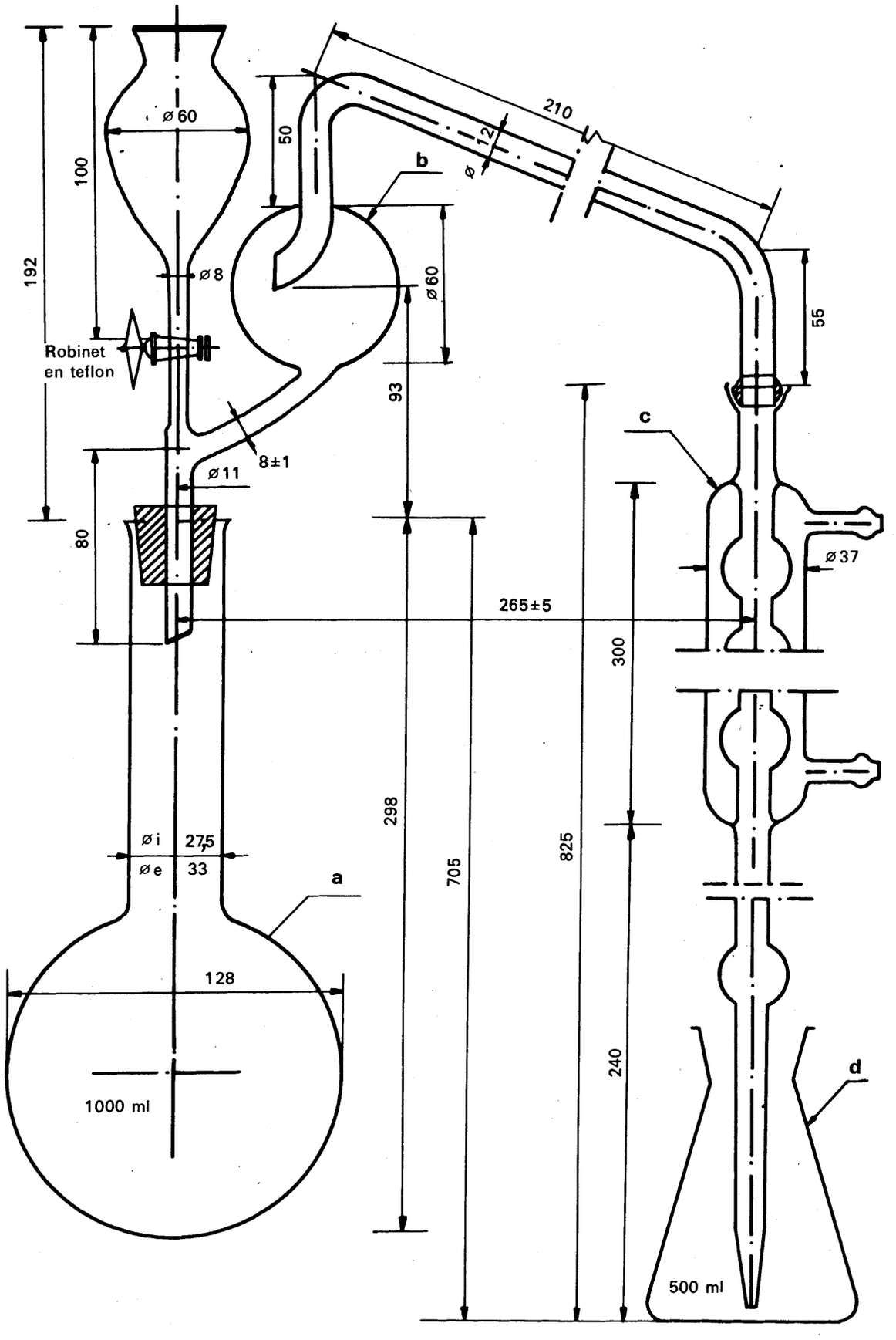
ø 60
100
192
ø 8
Robinet
en teflon
80
ø 11
8±1
50
b
ø 60
93
210
ø 12
55
c
ø 37
265±5
300
298
705
825
ø i 27,5
ø e 33
a
128
1000 ml
240
d
500 ml

Figure 4

Légendes des figures

Figure 1

a) Ballon de 1 000 ml, à fond rond et à col long avec bord évasé.

b) Tube d'alimentation (boule à distiller) avec boule de sécurité muni d'un joint sphérique « 18 » à la sortie (ce joint sphérique pour le raccordement au réfrigérant peut aussi être remplacé par un raccord approprié en caoutchouc).

c) Entonnoir à robinet en teflon pour l'introduction de l'hydroxyde de sodium (le robinet peut également être remplacé par un raccord en caoutchouc muni d'une pince Hofmann).

d) Réfrigérant à boules (six) avec joint sphérique « 18 » à l'entrée et relié à la sortie au moyen d'un petit raccord en caoutchouc à une allonge en verre (lorsque le raccordement au tube d'alimentation est réalisé au moyen d'un tube en caoutchouc, le joint sphérique sera remplacé par un col évasé de diamètre approprié).

e) Vase de 500 ml dans lequel on recueille le distillat.

L'appareillage est réalisé en verre ne cédant pas de substances alcalines au distillat dans les conditions d'utilisation.

Figure 2

a) Ballon de 1 000 ml, à fond rond et à col court avec joint sphérique « 35 ».

b) Tube d'alimentation (boule de distillation) avec boule de sécurité, muni d'un joint sphérique « 35 » à l'entrée et d'un joint sphérique « 18 » à la sortie et relié, sur le côté, à un entonnoir avec robinet en teflon pour l'introduction de l'hydroxyde de sodium.

c) Réfrigérant à boules (six) avec joint sphérique « 18 » à l'entrée et relié à la sortie au moyen d'un petit raccord en caoutchouc à une allonge en verre.

d) Vase de 500 ml dans lequel on recueille le distillat.

L'appareillage est réalisé en verre ne cédant pas de substances alcalines au distillat dans les conditions d'utilisation.

Figure 3

a) Ballon de 1 000 ml (750 ml), à fond rond et à col long avec bord évasé.

b) Tube d'alimentation (boule à distiller) avec boule de sécurité et joint sphérique « 18 » à la sortie.

c) Tube coudé à joint sphérique « 18 » à l'entrée et à « bec de flûte » à la sortie (le raccordement au tube d'alimentation peut également être réalisé au moyen d'un raccord en caoutchouc en remplacement du joint sphérique).

d) Réfrigérant à boules (six) relié à la sortie au moyen d'un raccord en caoutchouc à une allonge en verre.

e) Vase de 500 ml dans lequel on recueille le distillat.

L'appareillage est réalisé en verre ne cédant pas de substances alcalines au distillat dans les conditions d'utilisation.

Figure 4

a) Ballon de 1 000 ml, à fond rond et à col long avec bord évasé.

b) Tube d'alimentation (boule à distiller) avec boule de sécurité et joint sphérique « 18 » à la sortie et relié sur le côté à un entonnoir à robinet en teflon pour l'introduction de l'hydroxyde de sodium (en remplacement du joint sphérique, on peut utiliser également un raccord approprié en caoutchouc; le robinet peut être remplacé par un raccord en caoutchouc muni d'une pince Hofmann appropriée).

c) Réfrigérant à boules (six) avec joint sphérique « 18 » à l'entrée et relié à la sortie au moyen d'un raccord en caoutchouc à une allonge en verre (lorsque le raccordement au tube d'alimentation est réalisé au moyen d'un tube de caoutchouc, le joint sphérique sera remplacé par un col évasé de diamètre approprié).

d) Vase de 500 ml dans lequel on recueille le distillat.

L'appareillage est réalisé en verre ne cédant pas de substances alcalines au distillat dans les conditions d'utilisation.

Méthodes 2.2

DÉTERMINATION DE L'AZOTE NITRIQUE ET AMMONIACAL

Méthode 2.2.1

DÉTERMINATION DE L'AZOTE NITRIQUE ET AMMONIACAL SELON ULSCH

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de dosage de l'azote nitrique et ammoniacal, avec réduction, selon Ulsch.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode est applicable à tous les engrais azotés, y compris les engrais composés où l'azote se trouve exclusivement sous forme nitrique ou sous forme ammoniacale et nitrique.

3. PRINCIPE

Réduction des nitrates et des nitrites éventuellement présents à l'état d'ammonium au moyen de fer métallique en milieu acide. Déplacement de l'ammoniac par addition d'un excès d'hydroxyde de sodium ; distillation de l'ammoniac et fixation de celui-ci dans un volume connu de solution d'acide sulfurique titré. Titrage de l'excès d'acide sulfurique au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium ou potassium titrée.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de tout composé azoté.

4.1. Acide chlorhydrique dilué : un volume de HCl (d = 1,18) plus un volume d'eau.

4.2. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,1 N.

4.3. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium : 0,1 N, exempte de carbonates.

4.4. Solution d'acide sulfurique contenant environ 30 % de H_2SO_4 (P/V), exempte d'ammoniaque.

4.5. Fer réduit à l'hydrogène (la quantité prescrite de fer doit pouvoir réduire au moins 0,05 g d'azote nitrique).

4.6. Solution d'hydroxyde de sodium contenant environ 30 % de NaOH (d = 1,33), exempte d'ammoniaque.

4.7. Solutions d'indicateur.

4.7.1. Indicateur mixte.

Solution A : dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N et porter à 1 l avec de l'eau.

Solution B : dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans l'eau et compléter avec de l'eau à 1 l.

Mélanger un volume de la solution A à deux volumes de la solution B.

Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline ; utiliser 0,5 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

4.7.2. Solution d'indicateur de 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.

4.8. Pierre ponce en grains, lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée.

4.9. Nitrate de sodium pour analyse.

5. APPAREILLAGE

Voir méthode 2.1.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Préparation de la solution à soumettre à l'analyse**

Voir méthode 2.1.

7.2. **Analyse de la solution**

Placer, dans le vase où l'on recueille le distillat, 50 ml exactement mesurés d'acide sulfurique titré indiqué dans le tableau de la méthode 2.1 [variante a)], puis ajouter la quantité appropriée de la solution d'indicateur choisie (4.7.1 ou 4.7.2). L'extrémité de l'allonge raccordée à la sortie du réfrigérant doit se trouver en dessous de la surface de l'acide titré contenu dans le vase où l'on recueille le distillat.

À l'aide d'une pipette de précision, prélever, selon les modalités du tableau de la méthode 2.1 [variante a)], une partie aliquote de la solution limpide. La quantité d'azote à prendre en considération est la somme (azote nitrique + azote ammoniacal). La placer dans le ballon de distillation de l'appareil. Ajouter 350 ml d'eau, 20 ml de solution d'acide sulfurique à 30 % (4.4), agiter et y ajouter 5 g de fer réduit (4.5). Laver le col du ballon au moyen d'une pipette avec quelques ml d'eau et placer sur le col du ballon un petit entonnoir en verre à longue tige. Chauffer au bain-marie bouillant pendant une heure et laver ensuite avec quelques ml d'eau la tige de l'entonnoir.

En prenant des précautions pour empêcher toute perte d'ammoniac, ajouter au contenu du ballon à distiller 50 ml de la solution concentrée d'hydroxyde de sodium (4.6) ou 60 ml de la même solution dans le cas où l'on a employé 20 ml de HCl (1 + 1) (4.1) dans la préparation de la solution à soumettre à l'analyse. Assembler l'appareil de distillation. Distiller ensuite l'ammoniac selon les indications de la méthode 2.1.

7.3. **Essai à blanc**

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

7.4. **Essai de contrôle**

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 fraîchement préparée de nitrate de sodium (4.9) contenant 0,045 à 0,050 g d'azote.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Exprimer le résultat analytique en pourcentage d'azote nitrique, ou d'azote ammoniacal et nitrique réunis, contenu dans l'engrais tel qu'il a été reçu en vue de l'analyse.

Méthode 2.2.2

DÉTERMINATION DE L'AZOTE NITRIQUE ET AMMONIACAL SELON ARND

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de dosage de l'azote nitrique et ammoniacal, avec réduction, selon Arnd [modifiée pour les trois variantes a), b) et c)].

2. DOMAINE D'APPLICATION

Voir méthode 2.2.1.

3. PRINCIPE

Réduction des nitrates et des nitrites éventuellement présents à l'état d'ammonium en solution aqueuse neutre, au moyen d'un alliage métallique composé de 60 % de cuivre (Cu) et de 40 % de magnésium (Mg) (alliage de Arnd), en présence de chlorure de magnésium ($MgCl_2$).

Distillation de l'ammoniac et fixation de celui-ci dans un volume connu de solution d'acide sulfurique titré : titrage de l'excès d'acide sulfurique au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium titrée.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de tout composé azoté.

4.1. Acide chlorhydrique dilué : un volume de HCl (d = 1,18) plus un volume d'eau.

4.2. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,1 N

4.3. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,1 N

} pour la variante a).

4.4. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,2 N

4.5. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,2 N

} pour la variante b) (voir note 2, méthode 2.1).

4.6. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,5 N

4.7. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,5 N

} pour la variante c) (voir note 2, méthode 2.1).

4.8. Solution d'hydroxyde de sodium, environ 2 N.

4.9. Alliage de Arnd pour analyse, granulométrie inférieure à 1,0 mm.

4.10. Solution de chlorure de magnésium à 20 %.

Introduire 200 g de chlorure de magnésium ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) pour analyse dans un ballon de 1 l à fond plat et les dissoudre avec environ 600 ml d'eau. Pour

empêcher la production de mousse, ajouter 15 g de sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Après dissolution, ajouter 2 g d'oxyde de magnésium et quelques grains de pierre ponce et concentrer la suspension à 200 ml par ébullition (on chasse ainsi les traces éventuelles d'ammoniac présentes dans les réactifs). Après refroidissement, compléter au volume de 1 l et filtrer.

4.11. Solutions d'indicateur.

4.11.1. Indicateur mixte.

Solution A : dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N et porter au litre avec de l'eau.

Solution B : dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans de l'eau et compléter au litre.

Mélanger un volume de la solution A à deux volumes de la solution B.

Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline ; utiliser 0,5 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

4.11.2. Solution d'indicateur de 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.

4.11.3. Solution d'indicateur de rouge Congo.

Dissoudre 3,0 g de rouge Congo dans 1 l d'eau chaude et filtrer, si nécessaire, après refroidissement. Employer cet indicateur facultativement au lieu des deux qui ont été décrits ci-dessus dans la neutralisation des extraits acides avant la distillation, en employant 0,5 ml par 100 ml de liquide à neutraliser.

4.12. Pierre ponce en grains, lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée.

4.13. Nitrate de sodium pour analyse.

5. APPAREILLAGE

Voir méthode 2.1.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Préparation de la solution à soumettre à l'analyse

Voir méthode 2.1.

7.2. Analyse de la solution

La quantité d'azote ne doit pas dépasser la quantité maximale résultant du tableau 1 dans la partie aliquote prélevée pour l'analyse. Selon la variante choisie, placer dans le vase où l'on recueille le distillat la quantité exactement mesurée de solution titrée d'acide sulfurique indiquée dans le tableau de la méthode 2.1. Ajouter la quantité appropriée de la solution d'indicateur choisie (4.11.1 ou 4.11.2) et, éventuellement, de l'eau pour obtenir un volume d'au moins 50 ml. L'extré-

mité de l'allonge raccordée à la sortie du réfrigérant doit se trouver en dessous de la surface de solution.

À l'aide d'une pipette de précision, prélever, selon les modalités du tableau, une partie aliquote de solution limpide. L'introduire dans le ballon à distiller de l'appareil.

Ajouter de l'eau pour obtenir un volume total d'environ 350 ml (voir note 1), 10 g de l'alliage de Arnd (4.9), 50 ml de la solution de chlorure de magnésium (4.10) et quelques fragments de pierre ponce (4.12). Raccorder rapidement le ballon à l'appareil de distillation. Chauffer légèrement pendant trente minutes environ. Puis, augmenter le chauffage et distiller l'ammoniac. Prolonger la distillation pendant une heure environ. Après ce temps, le résidu dans le ballon doit avoir pris une consistance sirupeuse. Quand la distillation est terminée, titrer la quantité d'acide en excès dans le vase où l'on recueille le distillat selon les indications de la méthode 2.1.

Note 1

Quand la solution de l'engrais est acide [addition des 20 ml de HCl (4.1) prévue par la méthode de solubilisation], on neutralisera la partie aliquote prélevée pour l'analyse de la manière suivante : placer, dans le ballon à distiller contenant la partie aliquote prélevée, 250 ml d'eau environ, la quantité nécessaire de l'un des indicateurs (4.11.1, 4.11.2, 4.11.3) et agiter avec soin.

Neutraliser en employant la solution 2 N d'hydroxyde de sodium (4.8) et acidifier à nouveau avec une goutte de HCl (4.1). Procéder ensuite comme indiqué au point 7.2 (deuxième alinéa).

7.3. **Essai à blanc**

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

7.4. **Essai de contrôle**

Préalablement à l'analyse, contrôler le bon fonctionnement de l'appareil et l'exécution correcte de la technique en utilisant une partie aliquote d'une solution fraîchement préparée de nitrate de sodium (4.13) contenant de 0,050 à 0,150 g d'azote nitrique selon la variante choisie.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Voir méthode 2.2.1 selon Ulsch.

Méthode 2.2.3

DÉTERMINATION DE L'AZOTE NITRIQUE ET AMMONIACAL SELON DEVARDA

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de dosage de l'azote nitrique et ammoniacal, avec réduction, selon Devarda [modifiée pour les variantes a), b) et c)].

2. DOMAINE D'APPLICATION

Voir méthode 2.2.1.

3. PRINCIPE

Réduction des nitrates et nitrites éventuellement présents à l'état d'ammonium en solution fortement alcaline au moyen d'un alliage métallique composé pour 45 % d'aluminium (Al), 5 % de zinc (Zn) et 50 % de cuivre (Cu) (alliage Devarda) ; distillation de l'ammoniac et fixation de celui-ci dans un volume connu d'acide sulfurique titré ; titrage de l'excès d'acide sulfurique au moyen d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de tout composé azoté.

4.1. Acide chlorhydrique dilué : un volume de HCl (d = 1,18) plus un volume d'eau.

4.2. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,1 N

4.3. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,1 N

} pour la variante a).

4.4. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,2 N

4.5. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,2 N

} pour la variante b) (voir note 2, méthode 2.1).

4.6. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,5 N

4.7. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,5 N

} pour la variante c) (voir note 2, méthode 2.1).

4.8. Alliage de Devarda pour analyse.

Granulométrie :

— de 90 à 100 % inférieure à 0,25 mm,

— de 50 à 75 % inférieure à 0,075 mm.

On conseille les conditionnements en flacons de 100 g maximum.

4.9. Solution d'hydroxyde de sodium, exempte d'ammoniaque, contenant environ 30 % de NaOH (d = 1,33).

4.10. Solutions d'indicateur.

4.10.1. Indicateur mixte.

Solution A : dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N et porter au litre avec de l'eau.

Solution B : dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans de l'eau et porter au litre.

Mélanger un volume de la solution A à deux volumes de la solution B.

Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline. Utiliser 0,5 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

4.10.2. Solution d'indicateur de 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.

4.11. Éthanol à 95-96°.

4.12. Nitrate de sodium pour analyse.

5. APPAREILLAGE

Voir méthode 2.1.

5.1. Appareil de distillation consistant en un ballon de capacité convenable, à fond rond, relié à un réfrigérant au moyen d'une boule à distiller avec chicane efficace contre l'entraînement de liquide et muni, en plus, sur le vase où l'on recueille le distillat, d'un barboteur à eau pour empêcher d'éventuelles pertes d'ammoniac. Le type d'appareil approuvé pour cette détermination est repris en annexe avec toutes les caractéristiques de construction (figure 5).

5.2. Pipettes de précision de 10, 20, 25, 50, 100 et 200 ml.

5.3. Ballon jaugé de 500 ml.

5.4. Agitateur rotatif réglé de 35 à 40 tours par minute.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Préparation de la solution à soumettre à l'analyse**

Voir méthode 2.1.

7.2. **Analyse de la solution**

La quantité d'azote nitrique présente dans la partie aliquote prélevée pour l'analyse ne doit pas dépasser la quantité maximale résultant du tableau 1.

Selon la variante choisie, placer, dans le vase où l'on recueille le distillat, la quantité exactement mesurée de solution titrée d'acide sulfurique indiquée dans le tableau de la méthode 2.1. Ajouter la quantité appropriée de la solution d'indicateur choisie (4.10.1 ou 4.10.2) et, éventuellement, de l'eau pour obtenir un volume d'au moins 50 ml. L'extrémité de l'allonge raccordée à la sortie du réfrigérant doit se trouver en dessous de la surface de la solution. Remplir le barboteur d'eau distilliée.

À l'aide d'une pipette de précision, prélever une des parties aliquotes indiquées au tableau de la méthode 2.1. La placer dans le ballon à distiller de l'appareil.

Ajouter de l'eau dans le ballon de distillation pour obtenir un volume de 250-300 ml, 5 ml d'éthanol (4.11) et 4 g d'alliage Devarda (4.8) (voir note 2).

En prenant les précautions nécessaires pour éviter toute perte d'ammoniac, ajouter dans le ballon environ 30 ml de la solution d'hydroxyde de sodium à 30 % (4.9) et, éventuellement, dans le cas de solubilisation acide de l'échantillon, une quantité supplémentaire suffisante pour neutraliser la quantité d'acide chlorhydrique (4.1) présente dans la partie aliquote prélevée pour l'analyse. Raccorder le ballon de distillation à l'appareil, s'assurer de l'étanchéité des raccords. Agiter le ballon avec précaution pour mélanger le contenu.

Chauffer à feu doux de manière que le dégagement d'hydrogène diminue sensiblement au bout d'une demi-heure environ et que le liquide commence à bouillir. Augmenter la flamme pour qu'au moins 200 ml de liquide soient distillés en trente minutes environ (ne pas dépasser quarante-cinq minutes de distillation).

La distillation terminée, on détache de l'appareil le vase où l'on a recueilli le distillat, on lave soigneusement l'allonge et le barboteur en faisant couler le liquide dans le vase de titration. On titre ensuite l'excès d'acide selon la méthode 2.1.

Note 2

En présence de sels de calcium, tels que le nitrate de calcium et le nitrate d'ammonium calcaire, il convient d'ajouter, avant la distillation, pour chaque gramme d'engrais présent dans l'aliquote, 0,700 g de phosphate de sodium ($Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$) pour empêcher la formation de $Ca(OH)_2$.

7.3. **Essai à blanc**

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

7.4. **Essai de contrôle**

Avant de procéder à l'analyse, contrôler le bon fonctionnement de l'appareil et l'exécution correcte de la technique utilisée en employant une partie aliquote d'une solution récemment préparée de nitrate de sodium (4.12) contenant, selon la variante choisie, 0,050 à 0,150 g d'azote nitrique.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Voir méthode 2.2.1.

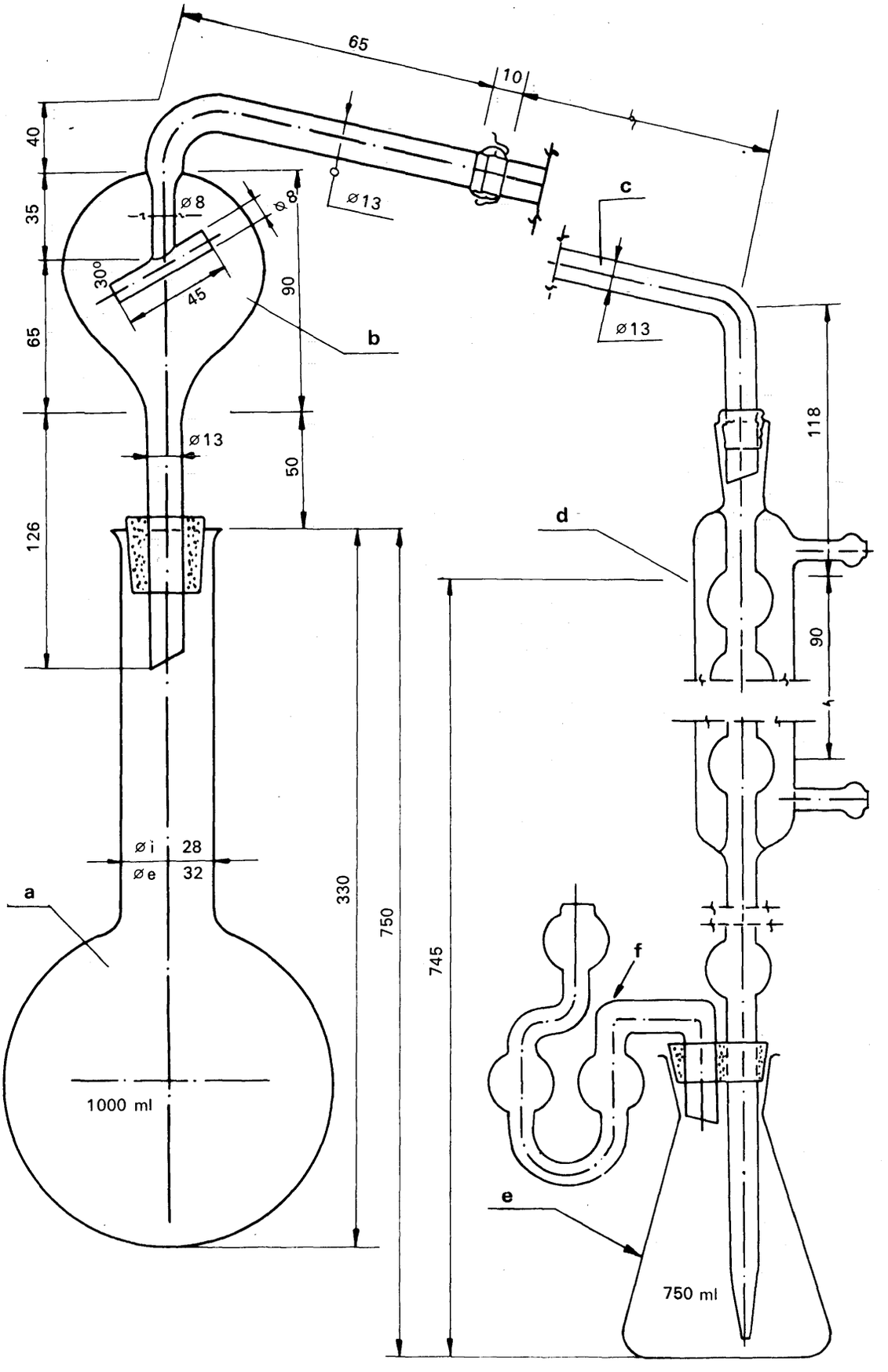
65
10
40
35
65
126
ø8
ø8
30°
45
90
ø13
b
ø13
50
ø13
c
ø13
118
d
90
ø i 28
ø e 32
a
330
750
745
f
1000 ml
e
750 ml

Figure 5

Légende de la figure 5

a) Ballon de 1 000 ml (750 ml), à fond rond et à col long avec bord évasé.

b) Tube d'alimentation (boule à distiller) avec boule de sécurité et joint sphérique « 18 » à la sortie.

c) Tube coudé avec joint sphérique « 18 » à l'entrée et « bec de flûte » à la sortie (en remplacement du joint sphérique, un raccord approprié en caoutchouc peut être utilisé pour relier le tube au réfrigérant).

d) Réfrigérant à boules (six) relié à la sortie, au moyen d'un raccord en caoutchouc, à une allonge en verre montée sur un bouchon qui retient également un barboteur.

e) Vase de 750 ml dans lequel on recueille le distillat.

f) Barboteur à eau pour empêcher les pertes d'ammoniac.

L'appareillage est réalisé en verre ne cédant pas de substances alcalines au distillat dans les conditions d'utilisation.

Méthodes 2.3

DÉTERMINATION DE L'AZOTE TOTAL

Méthode 2.3.1

DÉTERMINATION DE L'AZOTE TOTAL DANS LA CYANAMIDE CALCIQUE EXEMPTE DE NITRATE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de dosage de l'azote total dans la cyanamide calcique exempte de nitrate.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement à la cyanamide calcique exempte de nitrate.

3. PRINCIPE

Après kjeldahlisation, l'azote ammoniacal formé est déplacé par hydroxyde de sodium, recueilli et dosé dans une solution titrée d'acide sulfurique.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de tout composé azoté.

4.1. Acide sulfurique dilué (d = 1,54) (1 + 1 en volume).

4.2. Sulfate de potassium pour analyse.

4.3. Catalyseur.

Oxyde de cuivre (CuO) : 0,3 à 0,4 g par dosage ou une quantité équivalente de sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) soit 0,95 à 1,25 g par dosage.

4.4. Solution d'hydroxyde de sodium exempte d'ammoniaque, contenant environ 30 % de NaOH (d = 1,33).

4.5. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,1 N

4.6. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,1 N

} pour la variante a) (méthode 2.1).

4.7. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,2 N

4.8. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,2 N

} pour la variante b) (voir note 2, méthode 2.1).

4.9. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,5 N

4.10. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,5 N

} pour la variante c) (voir note 2, méthode 2.1).

4.11. Solutions d'indicateur.

4.11.1. Indicateur mixte.

Solution A : dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N et compléter à 1 l avec de l'eau.

Solution B : dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans l'eau et compléter à 1 l.

Mélanger un volume de la solution A à deux volumes de la solution B.

Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline ; on utilisera 0,5 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

4.11.2. Solution d'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.

4.12. Pierre ponce en grains, lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée.

4.13. Sulfocyanure de potassium pour analyse.

5. APPAREILLAGE

5.1. Appareil à distiller, voir méthode 2.1.

5.2. Ballon d'attaque de Kjeldahl de capacité convenable et à col long.

5.3. Pipettes de précision de 50, 100 et 200 ml.

5.4. Ballon jaugé de 250 ml.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Préparation de la solution à analyser**

Peser, à 0,001 g près, une prise d'essai de 1 g et l'introduire dans le ballon de Kjeldahl. Ajouter 50 ml d'acide sulfurique dilué (4.1), 10 à 15 g de sulfate de potassium (4.2) et l'un des catalyseurs (4.3). Chauffer doucement pour chasser l'eau, maintenir en ébullition modérée pendant deux heures, laisser refroidir et diluer avec 100 à 150 ml d'eau. Laisser refroidir à nouveau, transvaser quantitativement la suspension dans un ballon jaugé de 250 ml, compléter au volume avec de l'eau, agiter et filtrer sur filtre sec dans un récipient sec.

7.2. **Analyse de la solution**

Prélever, à l'aide d'une pipette de précision, selon la variante choisie (voir méthode 2.1), une partie aliquote de 50, 100 ou 200 ml de la solution ainsi obtenue. Distiller l'ammoniac selon le mode opératoire décrit dans la méthode 2.1, en ayant soin d'ajouter dans le ballon de distillation une quantité suffisante de solution de NaOH (4.4) de manière à obtenir un fort excès.

7.3. **Essai à blanc**

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

7.4. **Essai de contrôle**

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 titrée de sulfocyanure de potassium pour analyse (4.13) correspondant plus ou moins à la concentration en azote de l'échantillon.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Exprimer le résultat en pourcentage d'azote (N) contenu dans l'engrais tel qu'il a été reçu en vue de l'analyse.

Variante a) : $N\ \% = (50 - A) \times 0{,}7$.

Variante b) : $N\ \% = (50 - A) \times 0{,}7$.

Variante c) : $N\ \% = (35 - A) \times 0{,}875$.

Méthode 2.3.2

DÉTERMINATION DE L'AZOTE TOTAL DANS LA CYANAMIDE CALCIQUE NITRATÉE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de dosage de l'azote total dans la cyanamide calcique nitratée.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à la cyanamide calcique contenant des nitrates.

3. PRINCIPE

L'attaque directe selon Kjeldahl n'est pas applicable aux cyanamides calciques contenant des nitrates. Pour ce motif, l'azote nitrique est réduit à l'état d'azote ammoniacal à l'aide de fer métallique et de chlorure stanneux avant la kjeldahlisation.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de tout composé azoté.

4.1. Acide sulfurique (d = 1,84).

4.2. Poudre de fer réduit à l'hydrogène pour analyse.

4.3. Sulfate de potassium pour analyse finement pulvérisé.

4.4. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,1 N

4.5. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,1 N

} pour la variante a) (méthode 2.1).

4.6. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,2 N

4.7. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,2 N

} pour la variante b) (voir note 2, méthode 2.1).

4.8. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,5 N

4.9. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,5 N

} pour la variante c) (voir note 2, méthode 2.1).

4.10. Solution d'indicateur.

4.10.1. Indicateur mixte.

Solution A : dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N et compléter à 1 l avec de l'eau.

Solution B : dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans l'eau et compléter à 1 l.

Mélanger un volume de la solution A à deux volumes de la solution B.

Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline. Utiliser 0,5 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

4.10.2. 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.

4.11. Solution de chlorure stanneux.

Dissoudre 120 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ pour analyse dans 400 ml d'acide chlorhydrique concentré pur (d = 1,18) et ajuster à 1 l avec de l'eau. La solution doit être entièrement limpide et préparée immédiatement avant son emploi. Il est indispensable de vérifier le pouvoir réducteur du chlorure stanneux.

Note

Dissoudre 0,5 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dans 2 ml d'acide chlorhydrique concentré pur (d = 1,18) et compléter à 50 ml avec de l'eau. Ajouter ensuite 5 g de sel de Seignette pour analyse (tartrate double de sodium et de potassium), puis une quantité suffisante de bicarbonate de sodium pour analyse afin que la solution soit alcaline au papier de tournesol.

Titrer à l'aide d'une solution d'iode 0,1 N en présence d'une solution d'amidon comme indicateur.

Un ml de solution d'iode 0,1 N correspond à 0,01128 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Au moins 80 % de l'étain total présent dans la solution ainsi préparée doit se trouver sous forme bivalente. Pour le titrage, on devra donc utiliser au moins 35 ml de solution d'iode 0,1 N.

4.12. Solution d'hydroxyde de sodium contenant environ 30 % de NaOH (d = 1,33), exempte d'ammoniaque.

4.13. Solution étalon ammoniac-nitrique.

Peser 2,500 g de nitrate de potassium pour analyse et 10,160 g de sulfate d'ammonium pour analyse et les placer dans une fiole jaugée de précision de 250 ml. Dissoudre avec de l'eau et ajuster à 250 ml. Un ml de cette solution renferme 0,010 g d'azote.

4.14. Pierre ponce en grains, lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée.

5. APPAREILLAGE

Voir méthode 2.3.1.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Préparation de la solution**

Peser, à 0,001 g près, une prise d'essai de 1 g et l'introduire dans le ballon de Kjeldahl. Ajouter 0,5 g de poudre de fer (4.2) et 50 ml de solution de chlorure stanneux (4.11), agiter et laisser reposer pendant une demi-heure. Durant la période de repos, agiter de nouveau après dix et vingt minutes. Ajouter ensuite 10 g de sulfate de potassium (4.3) et 30 ml d'acide sulfurique (4.1). Porter à ébullition et poursuivre l'attaque pendant une heure après l'apparition de fumées blanches. Laisser refroidir et diluer avec 100-150 ml d'eau. Transvaser quantitativement la suspension dans un ballon jaugé de 250 ml, refroidir, compléter au volume avec de l'eau, agiter et filtrer sur filtre plat sec dans un récipient sec. Au lieu de transvaser ensuite la suspension pour appliquer les variantes a), b) ou c) utilisées dans la méthode 2.1, on peut également distiller directement l'azote ammoniacal de cette solution, après avoir ajouté un fort excès d'hydroxyde de sodium (4.12).

7.2. **Analyse de la solution**

Prélever, à l'aide d'une pipette de précision, suivant la variante a), b) ou c) utilisée dans la méthode 2.1, une partie aliquote de 50, 100 ou 200 ml de la solution ainsi obtenue. Distiller l'ammoniac selon le mode opératoire de la méthode 2.1, en ayant soin d'ajouter au ballon de distillation un fort excès de solution d'hydroxyde de sodium (4.12).

7.3. **Essai à blanc**

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

7.4. **Essai de contrôle**

Préalablement à l'analyse, contrôler le bon fonctionnement de l'appareil et l'exécution correcte de la technique avec la solution étalon renfermant des quantités d'azote ammoniacal et nitrique comparables aux quantités d'azote cyanamidé et nitrique contenues dans la cyanamide calcique nitratée.

À cet effet, placer, dans le ballon de Kjeldahl, 20 ml de la solution étalon (4.13).

Effectuer l'analyse suivant la technique indiquée aux points 7.1 et 7.2.

8. EXPRESSION DES RESULTATS

Le résultat de l'analyse doit être exprimé en pourcentage d'azote total (N) présent dans l'engrais tel qu'il est reçu en vue de l'analyse.

Variante a) : $N\ \% = (50 - A) \times 0{,}7$.

Variante b) : $N\ \% = (50 - A) \times 0{,}7$.

Variante c) : $N\ \% = (35 - A) \times 0{,}875$.

Méthode 2.3.3

DÉTERMINATION DE L'AZOTE TOTAL DANS L'URÉE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de détermination de l'azote total dans l'urée.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement à l'engrais urée exempt de nitrates.

3. PRINCIPE

Par ébullition en présence d'acide sulfurique, l'urée est transformée quantitativement en azote ammoniacal. Celui-ci est déplacé en milieu alcalin et recueilli dans une solution titrée d'acide sulfurique en excès. L'excès d'acide est déterminé à l'aide d'une solution titrée alcaline.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de tout composé azoté.

4.1. Acide sulfurique concentré (d = 1,84).

4.2. Solution d'hydroxyde de sodium, exempte d'ammoniac, contenant environ 30 % de NaOH (d = 1,33).

4.3. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,1 N

4.4. Solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,1 N

} pour la variante a) (méthode 2.1).

4.5. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,2 N

4.6. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,2 N

} pour la variante b) (voir note 2, méthode 2.1).

4.7. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,5 N

4.8. Solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium, exempte de carbonates : 0,5 N

} pour la variante c) (voir note 2, méthode 2.1).

4.9. Solution d'indicateur.

4.9.1. Indicateur mixte.

Solution A: dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N et compléter à 1 l avec de l'eau.

Solution B: dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans l'eau et compléter à 1 l.

Mélanger un volume de la solution A à deux volumes de la solution B.

Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline; utiliser 0,5 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

4.9.2. Solution d'indicateur de 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 de 4 à 5 gouttes de cet indicateur au lieu du précédent.

4.10. Pierre ponce en grains, lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée.

4.11. Urée pour analyse.

5. APPAREILLAGE

5.1. Appareil à distiller, voir méthode 2.1.

5.2. Ballon jaugé de 500 ml.

5.3. Pipettes de précision de 25, 50 et 100 ml.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Préparation de la solution**

Peser, à 0,001 g près, 2,5 g d'échantillon. Introduire cette prise d'essai dans un ballon de Kjeldahl de 300 ml et l'humidifier à l'aide de 20 ml d'eau. Ajouter, sous agitation, 20 ml d'acide sulfurique concentré (4.1) et quelques billes de verre pour régulariser l'ébullition. Introduire, dans le col du ballon, un entonnoir de verre à tige allongée pour éviter les projections éventuelles et chauffer, d'abord à petite flamme, puis plus fortement, jusqu'à dégagement de fumées blanches (trente à quarante minutes).

Après refroidissement, diluer avec 100 à 150 ml d'eau. Transvaser quantitativement le liquide dans un ballon jaugé de 500 ml en négligeant l'insoluble éventuel; laisser refroidir jusqu'à la température ambiante. Compléter le volume à l'aide d'eau, agiter et, si nécessaire, filtrer dans un récipient sec.

7.2. **Analyse de la solution**

Prélever, à l'aide d'une pipette de précision, selon la variante choisie (voir méthode 2.1), une partie aliquote de 25, 50 ou 100 ml de la solution ainsi obtenue et distiller l'ammoniac selon le mode opératoire décrit dans la méthode 2.1, en ayant soin d'ajouter au ballon de distillation une quantité suffisante de solution NaOH (4.2) pour assurer la présence d'un fort excès.

7.3. **Essai à blanc**

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

7.4. **Essai de contrôle**

Préalablement à l'analyse, contrôler le bon fonctionnement de l'appareil et l'exécution correcte de la technique en utilisant une partie aliquote d'une solution fraîchement préparée d'urée pour analyse (4.11).

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Exprimer le résultat analytique en pourcentage d'azote N contenu dans l'engrais tel qu'il a été reçu en vue de l'analyse.

Variante a) : $N\ \% = (50 - A) \times 1{,}12$.

Variante b) : $N\ \% = (50 - A) \times 1{,}12$.

Variante c) : $N\ \% = (35 - A) \times 1{,}40$.

Méthode 2.4

DÉTERMINATION DE L'AZOTE CYANAMIDÉ

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de détermination de l'azote cyanamidé.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode est applicable à la cyanamide calcique et à la cyanamide calcique nitratée.

3. PRINCIPE

L'azote cyanamidé est précipité à l'état de composé argentique et dosé dans le précipité selon la méthode de Kjeldahl.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou complètement déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et de tout composé azoté.

4.1. Acide acétique glacial.

4.2. Hydroxyde d'ammonium contenant 10 % d'ammoniac en poids (d = 0,96).

4.3. Solution ammoniacale d'argent selon Tollens.

Mélanger 500 ml d'une solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$) à 10 % dans l'eau avec 500 ml d'une solution d'ammoniac à 10 % dans l'eau (4.2).

Ne pas exposer inutilement à la lumière, ne pas chauffer sans nécessité et conserver autant que possible à l'abri de l'air. La solution se conserve habituellement pendant des années. Tant que la solution reste limpide, le réactif est de bonne qualité.

4.4. Acide sulfurique concentré (d = 1,84).

4.5. Sulfate de potassium pour analyse.

4.6. Catalyseur.

Oxyde de cuivre (CuO) : de 0,3 à 0,4 g par dosage ou une quantité équivalente de sulfate de cuivre pentahydraté ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) soit de 0,95 à 1,25 g par dosage.

4.7. Solution d'hydroxyde de sodium, exempte d'ammoniaque, contenant environ 30 % de NaOH (d = 1,33).

4.8. Liqueur titrée d'acide sulfurique : 0,1 N.

4.9. Liqueur titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium : 0,1 N.

4.10. Solution d'indicateur.

4.10.1. Indicateur mixte.

Solution A : dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N et compléter à 1 l avec de l'eau.

Solution B : dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans de l'eau et compléter à 1 l.

Mélanger un volume de la solution A à deux volumes de la solution B.

Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline ; utiliser 0,5 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

4.10.2. Solution d'indicateur de 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 et filtrer si nécessaire. On peut utiliser cet indicateur (4 à 5 gouttes) au lieu du précédent.

4.11. Pierre ponce en grains, lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée.

4.12. Sulfocyanure de potassium pour analyse.

5. APPAREILLAGE

5.1. Appareil à distiller, voir méthode 2.1.

5.2. Ballon jaugé de 500 ml (exemple : fiole de Stohmann).

5.3. Ballon d'attaque de Kjeldahl de capacité convenable, à col long (300 ou 500 ml).

5.4. Pipette de précision de 50 ml.

5.5. Agitateur rotatif, réglé de 35 à 40 tours par minute.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Mesure de sécurité**

Lors de l'emploi de toute solution ammoniacale d'argent, il est strictement prescrit de porter des lunettes de sécurité. Dès qu'une fine membrane se forme à la surface du liquide, une explosion peut se produire après agitation et la plus grande circonspection est de rigueur.

7.2. **Préparation de la solution à soumettre à l'analyse**

Peser, à 0,001 g près, une prise d'essai de 2,5 g et la placer dans un petit mortier en verre ; broyer à trois reprises avec de l'eau et décanter après chaque broyage le liquide surnageant dans une fiole jaugée de 500 ml. Laver à l'aide d'une pissette le mortier, le pilon et l'entonnoir, de manière à faire passer quantitativement la matière dans le ballon jaugé. Ajouter dans le ballon de l'eau pour obtenir un volume d'environ 400 ml et 15 ml d'acide acétique glacial (4.1). Agiter dans un agitateur rotatif (5.5) pendant deux heures à 30-40 tours par minute.

Porter au volume de 500 ml avec de l'eau, homogénéiser et filtrer sur filtre sec, dans un récipient sec.

L'analyse doit être poursuivie aussi rapidement que possible.

7.3. **Analyse de la solution**

Prélever, à l'aide d'une pipette de précision, 50 ml du filtrat et les placer dans un becher de 250 ml.

Alcaliniser légèrement avec la solution d'ammoniaque (4.2) et ajouter en agitant 30 ml de solution ammoniacale chaude de nitrate d'argent (4.3) pour précipiter le composé argentique jaune de cyanamide.

Laisser reposer jusqu'au lendemain ; filtrer et laver le précipité à l'eau froide jusqu'à ce qu'il soit complètement exempt d'ammoniac.

Placer le filtre et le précipité, encore humides, dans un ballon de Kjeldahl, ajouter 10 à 15 g de sulfate de potassium (4.5), le catalyseur (4.6) à la dose prévue et ensuite 50 ml d'eau et 25 ml d'acide sulfurique concentré (4.4).

Chauffer lentement le ballon en l'agitant légèrement jusqu'à ce que le contenu commence à bouillir. Augmenter le chauffage, faire bouillir jusqu'à ce que le contenu du ballon soit incolore ou légèrement vert.

Prolonger l'ébullition pendant une heure et laisser refroidir.

Transvaser quantitativement le liquide du ballon d'attaque dans le ballon de distillation, ajouter un peu de pierre ponce (4.11), diluer avec de l'eau pour obtenir un volume total d'environ 350 ml. Mélanger et refroidir.

Distiller l'ammoniac selon la méthode 2.1, variante a), en ayant soin d'ajouter au ballon de distillation une quantité suffisante de solution de NaOH (4.7) pour assurer la présence d'un fort excès.

7.4. **Essai à blanc**

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

7.5. **Essai de contrôle**

Préalablement aux analyses, contrôler le bon fonctionnement de l'appareil et l'exécution correcte de la technique en utilisant une partie aliquote, correspondant à 0,05 g d'azote, d'une solution titrée de sulfocyanure de potassium (4.12).

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Exprimer le résultat en pourcentage d'azote cyanamidé contenu dans l'engrais tel qu'il a été reçu en vue de l'analyse.

$N\ \% = (50 - A) \times 0{,}56.$

Méthode 2.5

DÉTERMINATION PHOTOMÉTRIQUE DU BIURET DANS L'URÉE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer, dans le cas de l'analyse des engrais, une méthode de détermination photométrique du biuret dans l'urée.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement à l'urée.

3. PRINCIPE

En milieu alcalin, en présence de tartrate de sodium et de potassium, le biuret forme avec le cuivre bivalent un complexe cuivrique violet. La densité optique de la solution est mesurée à la longueur d'onde d'environ 546 nm (nanomètres).

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée, exempte de dioxyde de carbone et d'ammoniac ; cette qualité de l'eau est particulièrement importante pour le présent dosage.

4.1. Méthanol pur.

4.2. Liqueur d'acide sulfurique : environ 0,1 N.

4.3. Liqueur d'hydroxyde de sodium : environ 0,1 N.

4.4. Solution alcaline de tartrate de sodium et de potassium.

Dans une fiole jaugée de 1 l, dissoudre 40 g d'hydroxyde de sodium pur dans 500 ml d'eau, laisser refroidir. Ajouter 50 g de tartrate de sodium et de potassium ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$). Ajuster au trait de jauge. Laisser reposer vingt-quatre heures avant de s'en servir.

4.5. Solution de sulfate de cuivre.

Dans une fiole jaugée de 1 l, dissoudre 15 g de sulfate de cuivre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) dans 500 ml d'eau. Ajuster à 1 l.

4.6. Solution étalon de biuret fraîchement préparée.

Dans une fiole jaugée de 250 ml, dissoudre 0,250 g de biuret pur (1) dans l'eau. Compléter à 250 ml. Un ml de cette solution contient 0,001 g de biuret.

4.7. Solution d'indicateur.

Dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans 50 ml d'éthanol à 95°, compléter à 100 ml avec de l'eau. Filtrer s'il reste un insoluble.

5. APPAREILLAGE

5.1. Spectrophotomètre ou photomètre à filtres, de sensibilité et de précision suffisante, permettant des mesures reproductibles à au moins 0,5 % T (2).

5.2. Fioles jaugées de 100, 250 et 1 000 ml.

5.3. Pipettes de précision étalonnées de 2, 5, 10, 20, 25 et 50 ml ou burette de précision étalonnée 25/0,05.

5.4. Becher de 250 ml.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Courbe d'étalonnage**

À l'aide de pipettes de précision, introduire des parties aliquotes de 0, 2, 5, 10, 20, 25 et 50 ml de solution étalon de biuret (4.6) dans une série de sept fioles jaugées de 100 ml. Compléter avec de l'eau distillée au volume d'environ 50 ml, ajouter

(1) Le biuret peut être purifié au préalable par lavage avec une solution ammoniacale à 10 %, de l'eau, de l'acétone et séchage sous vide.
(2) Voir point 9 « annexe ».

une goutte d'indicateur (4.7) et neutraliser, si nécessaire, avec de l'acide sulfurique 0,1 N (4.2). Ajouter en agitant 20 ml de la solution alcaline de tartrate (4.4), puis 20 ml de la solution de sulfate de cuivre (4.5).

Note

Ces solutions doivent être ajoutées en les mesurant à l'aide de deux burettes de précision, ou mieux encore à l'aide de deux pipettes de précision étalonnées.

Compléter à 100 ml avec de l'eau distillée, homogénéiser et laisser reposer pendant quinze minutes à 30 ± 2 °C.

Effectuer les mesures photométriques de chaque solution par rapport à la solution 0 de biuret à une longueur d'onde d'environ 546 nm en utilisant des cuves d'une épaisseur appropriée.

Établir ensuite le graphique d'étalonnage en reportant en ordonnées soit les densités optiques par unité de parcours optique (1 cm) (k) (1), soit les densités optiques (E) (1) lorsqu'on effectue les mesures au moyen de cuves de même épaisseur, et en abscisses les quantités de biuret exprimées en mg présent dans chaque essai.

7.2. **Préparation de la solution à analyser**

Peser, à 0,001 g près, 10 g de l'échantillon préparé. Les dissoudre dans une fiole jaugée de 250 ml avec environ 150 ml d'eau. Après dissolution, ajuster au trait de jauge. Filtrer, si nécessaire, sur filtre plissé.

Remarque 1

Si la prise d'essai contient plus de 0,015 g d'azote ammoniacal, la dissoudre dans un becher de 250 ml avec 50 ml de méthanol (4.1). Réduire par évaporation jusqu'à un volume de 25 ml. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 250 ml. Amener au trait de jauge avec de l'eau.

Remarque 2

Élimination de l'opalescence : en cas de présence d'une substance colloïdale, des difficultés peuvent se produire lors de la filtration. La solution destinée à l'analyse est alors préparée comme suit : dissoudre la prise d'essai dans 150 ml d'eau, ajouter 2 ml d'acide chlorhydrique environ N, et filtrer la solution sur deux filtres plats à texture serrée dans une fiole jaugée de 250 ml. Laver les filtres à l'eau et porter au volume. Poursuivre l'opération selon la procédure décrite au point 7.3.

7.3. **Dosage**

Selon la teneur présumée en biuret, prélever de la solution indiquée au point 7.2, à l'aide d'une pipette jaugée de précision, 25 ou 50 ml et introduire cette quantité dans une fiole jaugée de 100 ml. Neutraliser si nécessaire avec un réactif 0,1 N (4.2 ou 4.3), selon le cas, en utilisant le rouge de méthyle comme indicateur et ajouter, avec la même précision que pour l'établissement de la carte d'étalonnage, 20 ml de la solution alcaline de tartrate de sodium et de potassium (4.4) et 20 ml de la solution de cuivre (4.5). Porter au volume, agiter soigneusement et laisser reposer quinze minutes à 30 ± 2 °C.

Effectuer alors les mesures photométriques et calculer la quantité de biuret présente dans l'urée.

(1) Voir point 9 « annexe ».

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Si C est le poids, en milligrammes, de biuret, lu sur le graphique d'étalonnage, V le volume de l'aliquote :

$$\% \text{ biuret} = \frac{C \times 2{,}5}{V}$$

9. ANNEXE

J_o étant l'intensité d'un faisceau de rayons monochromatiques (longueur d'onde déterminée) avant son passage à travers un corps transparent et J étant l'intensité de ce faisceau après le passage, on appelle :

— facteur de transmission: $T = \frac{J}{J_o}$

— opacité: $O = \frac{J_o}{J}$

— densité optique: $E = \log O$

— densité optique par unité de parcours optique: $k = \frac{E}{s}$

— coefficient de densité optique spécifique: $K = \frac{E}{c \times s}$

où

s = épaisseur de la couche en cm,

c = concentration en mg/1,

k = facteur spécifique pour chaque substance dans la loi de Lambert-Beer.

Méthodes 2.6

DÉTERMINATION DES TENEURS DES DIFFÉRENTES FORMES D'AZOTE EN PRÉSENCE LES UNES DES AUTRES

Méthode 2.6.1

DÉTERMINATION DES TENEURS DES DIFFÉRENTES FORMES D'AZOTE EN PRÉSENCE LES UNES DES AUTRES DANS LES ENGRAIS CONTENANT L'AZOTE SOUS FORME NITRIQUE, AMMONIACALE, URÉIQUE ET CYANAMIDIQUE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de détermination de teneurs en azote sous ses diverses formes en présence les unes des autres.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tout engrais prévu dans la directive 76/116/CEE contenant de l'azote sous différentes formes.

3. PRINCIPE

3.1. **Azote total soluble et insoluble**

Suivant la liste des engrais types (annexe I de la directive 76/166/CEE), cette détermination se limite aux produits contenant de la cyanamide calcique.

3.1.1. En l'absence de nitrates, la prise d'essai est minéralisée par kjeldahlisation directe.

3.1.2. En présence de nitrates, la prise d'essai est minéralisée par kjeldahlisation après réduction à l'aide de fer métallique et de chlorure stanneux.

Dans les deux cas, l'ammoniac est déterminé selon la méthode 2.1.

Note

Si l'analyse fait apparaître une teneur en azote insoluble supérieure à ½ %, on conclut que l'engrais contient d'autres formes d'azote insoluble non comprises dans la liste de la directive 76/116/CEE.

3.2. **Formes d'azote soluble**

À partir d'une même solution de l'échantillon, on détermine sur différents prélèvements :

3.2.1. l'azote total soluble :

3.2.1.1. en l'absence de nitrates, par kjeldahlisation directe,

3.2.1.2. en présence de nitrates, par kjeldahlisation sur une partie aliquote provenant de la solution, après réduction selon Ulsch, l'ammoniac étant dosé, dans les deux cas, selon la méthode 2.1;

3.2.2. l'azote total soluble, à l'exception de l'azote nitrique, par kjeldahlisation après élimination en milieu acide de l'azote nitrique au moyen de sulfate ferreux, l'ammoniac étant dosé selon la méthode 2.1;

3.2.3. l'azote nitrique, par différence :

3.2.3.1. en l'absence de cyanamide calcique, entre les points 3.2.1.2 et 3.2.2 et/ou entre l'azote total soluble (3.2.1.2) et la somme de l'azote ammoniacal et de l'azote uréique (3.2.4 + 3.2.5),

3.2.3.2. en présence de cyanamide calcique, entre les points 3.2.1.2 et 3.2.2 ainsi qu'entre le point 3.2.1.2 et la somme des points 3.2.4 + 3.2.5 + 3.2.6 ;

3.2.4. l'azote ammoniacal :

3.2.4.1. en présence uniquement d'azote ammoniacal et ammoniacal plus nitrique, par application de la méthode 1,

3.2.4.2. en présence d'azote uréique et/ou cyanamidique, par entraînement à froid après légère alcalinisation, l'ammoniac étant recueilli dans une solution titrée d'acide sulfurique et dosé selon la méthode 2.1 ;

3.2.5. l'azote uréique :

3.2.5.1. par transformation au moyen d'uréase en ammoniaque que l'on titre au moyen d'une solution titrée d'acide chlorhydrique,

ou

3.2.5.2. par gravimétrie au xanthydrol ; le biuret coprécipité peut être assimilé à l'azote uréique sans grande erreur, sa teneur restant généralement faible en valeur absolue dans les engrais composés,

ou

3.2.5.3. par différence suivant le tableau ci-après :

Cas	N nitrique	N ammoniacal	N cyanamidique	N uréique
1	absent	présent	présent	(3.2.1.1) - (3.2.4.2 + 3.2.6)
2	présent	présent	présent	(3.2.2) - (3.2.4.2 + 3.2.6)
3	absent	présent	absent	(3.2.1.1) - (3.2.4.2)
4	présent	présent	absent	(3.2.2) - (3.2.4.2)

3.2.6. l'azote cyanamidé, par précipitation à l'état de composé argentique, l'azote étant dosé dans le précipité par la méthode de Kjeldahl.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Sulfate de potassium pour analyse.

4.2. Fer pur pour analyse, réduit à l'hydrogène (la quantité prescrite de fer doit pouvoir réduire au moins 50 mg d'azote nitrique).

4.3. Sulfocyanure de potassium pour analyse.

4.4. Nitrate de potassium pour analyse.

4.5. Sulfate d'ammonium pour analyse.

4.6. Urée pour analyse.

4.7. Acide sulfurique dilué 1 : 1 en volume.

4.8. Solution titrée d'acide sulfurique 0,2 N.

4.9. Solution concentrée d'hydroxyde de sodium.

Solution aqueuse à environ 30 % (P/V) de NaOH, exempte d'ammoniaque.

4.10. Solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N, exempte de carbonates.

4.11. Solution de chlorure stanneux.

Dissoudre 120 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ pour analyse dans 400 ml d'acide chlorhydrique concentré pur (d = 1,18) et ajuster à 1 l avec de l'eau. La solution doit être parfaitement claire et préparée immédiatement avant son emploi.

Note

Il est indispensable de vérifier le pouvoir réducteur du chlorure stanneux : dissoudre 0,5 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ dans 2 ml d'acide chlorhydrique concentré pur (d = 1,18) et compléter à 50 ml avec de l'eau. Ajouter ensuite 5 g de sel de Seignette pour analyse (tartrate double de sodium et de potassium), puis une quantité suffisante de bicarbonate de sodium pour analyse pour que la solution soit alcaline au papier de tournesol.

Titrer à l'aide d'une solution d'iode 0,1 N en présence d'une solution d'amidon comme indicateur.

Un ml de solution d'iode 0,1 N correspond à 0,01128 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

Au moins 80 % de l'étain total présent dans la solution ainsi préparée doit se trouver sous forme bivalente. Pour le titrage, on devra donc utiliser au moins 35 ml de solution d'iode 0,1 N.

4.12. Acide sulfurique ($d_{20} = 1,84$).

4.13. Acide chlorhydrique dilué 1 : 1 en volume.

4.14. Acide acétique : 96-100 %.

4.15. Acide sulfurique : solution contenant environ 30 % de H_2SO_4 (P/V).

4.16. Sulfate ferreux : ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) en cristaux.

4.17. Solution titrée d'acide sulfurique 0,1 N.

4.18. Alcool octylique.

4.19. Solution saturée de carbonate de potassium.

4.20. Solution titrée d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium 0,1 N, exempte de carbonates.

4.21. Solution saturée d'hydroxyde de baryum.

4.22. Solution de carbonate de sodium à 10 % (P/V).

4.23. Acide chlorhydrique 2 N.

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

4.25. Solution d'uréase.

Mettre en suspension 0,5 g d'uréase active dans 100 ml d'eau distillée. À l'aide d'acide chlorydrique 0,1 N (4.24), ajuster le pH à 5,4 mesuré au pH-mètre.

4.26. Xanthydrol.

Solution à 5 % dans l'éthanol ou le méthanol (4.31) (ne pas utiliser de produits donnant une forte proportion d'insoluble). La solution se conserve trois mois en flacon bien bouché à l'abri de la lumière.

4.27. Catalyseur.

Oxyde de cuivre (CuO) : 0,3 à 0,4 g par dosage ou une quantité équivalente de sulfate de cuivre $5H_2O$ de 0,95 à 1,25 g par dosage.

4.28. Pierre ponce en grains, lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée.

4.29. Solutions d'indicateurs.

4.29.1. Indicateur mixte.

Solution A : dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N et compléter à 1 l avec de l'eau.

Solution B : dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans l'eau et compléter à 1 l.

Mélanger un volume de la solution A et deux volumes de la solution B.

Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline. Utiliser 0,5 ml (10 gouttes) de cette solution d'indicateur.

4.29.2. Solution d'indicateur de 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.

4.30. Papiers indicateurs.

Tournesol, bleu de bromothymol (ou autres papiers sensibles aux pH de 6 à 8).

4.31. Éthanol ou méthanol: solution à 95 %.

5. APPAREILLAGE

5.1. Appareil à distiller.

Voir méthode 2.1.

5.2. Appareil pour le dosage de l'azote ammoniacal selon la technique analytique (7.2.5.3) (voir figure 6).

L'appareil est constitué par un récipient rodé de forme spéciale, muni d'un col latéral obturable, d'un tube de raccordement avec boule de sécurité et d'un tube perpendiculaire servant à l'introduction de l'air. Les tubes peuvent être raccordés au récipient au moyen d'un simple bouchon de caoutchouc perforé. Il est important de donner une forme convenable à la partie terminale des tubes d'arrivée d'air, les bulles gazeuses devant être parfaitement réparties dans les solutions contenues dans le récipient et l'absorbeur. Le meilleur dispositif est constitué par de petites pièces fongiformes d'un diamètre extérieur de 20 mm, pourvues à leur extrémité de 6 ouvertures d'un mm de diamètre.

5.3. Appareil pour le dosage de l'azote uréique selon la technique à l'uréase (7.2.6.1).

Il est formé d'un erlenmeyer de 300 ml, muni d'un entonnoir à robinet et d'un petit absorbeur (voir figure 7).

5.4. Agitateur mécanique rotatif, réglé à 35-40 tours par minute.

5.5. pH-mètre.

5.6. Étuve réglable.

5.7. Verrerie:

— pipettes de précision de 2, 5, 10, 20, 25, 50 et 100 ml,

— ballons de Kjeldahl à col long, de 300 et 500 ml,

— fioles jaugées de 100, 250, 500 et 1 000 ml,

— creusets en verre fritté : diamètre des pores de 5 à 15 μ,

— mortiers.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. TECHNIQUE ANALYTIQUE

7.1. **Azote total soluble et insoluble**

7.1.1. *En l'absence de nitrate*

7.1.1.1. **Attaque**

Peser, à 0,001 g près, une quantité d'échantillon contenant au maximum 100 mg d'azote. L'introduire dans le ballon de l'appareil à distiller (5.1). Ajouter 10 à 15 g de sulfate de potassium (4.1), le catalyseur (4.27) et quelques grains de pierre ponce (4.28). Ajouter ensuite 50 ml d'acide sulfurique dilué (4.7) et agiter prudemment. Chauffer d'abord modérément en mélangeant de temps en temps jusqu'à ce qu'il n'y ait plus formation de mousse. Chauffer ensuite de manière à obtenir une ébullition régulière du liquide et la maintenir pendant une heure après que la solution est devenue claire en évitant l'adhérence de matière organique aux parois du ballon. Laisser refroidir. Ajouter prudemment, en agitant, environ 350 ml d'eau. Agiter à nouveau de manière que la dissolution soit aussi complète que possible. Laisser refroidir et raccorder le ballon à l'appareil à distiller (5.1).

7.1.1.2. **Distillation de l'ammoniac**

À l'aide d'une pipette de précision, placer, dans le vase où l'on recueille le distillat (5.1), 50 ml d'une solution titrée d'acide sulfurique 0,2 N (4.8). Ajouter l'indicateur (4.29.1 ou 4.29.2). Veiller à ce que l'extrémité du réfrigérant se trouve 1 cm au moins en dessous du niveau de la solution.

En prenant les précautions nécessaires pour éviter toute perte d'ammoniac, ajouter prudemment au ballon à distiller suffisamment d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (4.9) pour alcaliniser fortement le liquide (120 ml suffisent en général : un contrôle peut être effectué en ajoutant quelques gouttes de phénolphtaléine. À la fin de la distillation, la solution dans le ballon doit encore être nettement alcaline). Régler le chauffage du ballon de manière à distiller environ 150 ml en une demi-heure. Vérifier au papier tournesol (4.30) que la distillation est complète. Sinon, distiller encore 50 ml et répéter ce contrôle jusqu'à ce que le distillat supplémentaire donne une réaction neutre vis-à-vis du papier tournesol (4.30). Abaisser alors le vase récepteur, distiller encore quelques ml et rincer l'extrémité du réfrigérant. Titrer l'excès d'acide au moyen d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N (4.10) jusqu'au virage de l'indicateur.

7.1.1.3. **Essai à blanc**

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

7.1.1.4. **Expression du résultat**

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

où

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N, utilisés pour l'essai à blanc, effectué en pipettant dans le récipient récepteur de l'appareil (5.1) également 50 ml de la solution titrée d'acide sulfurique 0,2 N (4.8),

A = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N utilisés pour l'analyse,

M = masse de la prise d'essai, en grammes.

7.1.2. *En présence de nitrates*

7.1.2.1. **Prise d'essai**

Peser, à 1 mg près, une quantité d'échantillon ne contenant pas plus de 40 mg d'azote nitrique.

7.1.2.2. **Réduction des nitrates**

Délayer la prise d'essai dans un petit mortier avec 50 ml d'eau. Transvaser avec le minimum d'eau distillée dans un matras de Kjeldahl de 500 ml. Ajouter 5 g de fer réduit (4.2) et 50 ml d'une solution de chlorure stanneux (4.11). Agiter et laisser reposer une demi-heure. Pendant la période de repos, agiter de nouveau après dix et vingt minutes.

7.1.2.3. **Kjeldahlisation**

Ajouter 30 ml d'acide sulfurique (4.12), 5 g de sulfate de potassium (4.1), la quantité prescrite de catalyseur (4.27) et quelques grains de pierre ponce (4.28). Chauffer doucement le ballon légèrement incliné. Augmenter lentement le chauffage et agiter fréquemment la solution pour remettre le dépôt éventuel en suspension : le liquide noircit et ensuite s'éclaircit avec formation d'une suspension jaune-vert de sulfate de fer anhydre. Continuer le chauffage pendant une heure après obtention d'une solution claire, en maintenant une légère ébullition. Laisser refroidir. Reprendre avec précaution par un peu d'eau et ajouter petit à petit 100 ml d'eau. Agiter et transvaser le contenu du matras dans une fiole jaugée de 500 ml. Rincer le matras à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Porter au volume avec de l'eau. Homogénéiser. Filtrer sur filtre sec dans un récipient sec.

7.1.2.4. **Analyse de la solution**

À l'aide d'une pipette de précision, transvaser, dans le ballon de l'appareil à distiller (5.1), une prise d'essai contenant au maximum 100 mg d'azote. Diluer à environ 350 ml avec de l'eau distillée, ajouter quelques grains de pierre ponce (4.28), raccorder le ballon à l'appareil à distiller et poursuivre le dosage comme décrit au point 7.1.1.2.

7.1.2.5. **Essai à blanc**

Voir le point 7.1.1.3.

7.1.2.6. **Expression du résultat**

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

où

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N utilisés pour l'essai à blanc, effectué en pipettant dans le récipient récepteur de l'appareil (5.1) également 50 ml de la solution titrée d'acide sulfurique 0,2 N (4.8),

A = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N utilisés pour l'analyse,

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée au point 7.1.2.4.

7.2. **Formes d'azote soluble**

7.2.1. *Préparation de la solution à analyser*

Peser, à 0,001 g près, 10 g d'échantillon et l'introduire dans une fiole jaugée de 500 ml.

7.2.1.1. **Cas des engrais ne contenant pas d'azote cyanamidé**

Ajouter au ballon 50 ml d'eau et ensuite 20 ml d'acide chlorhydrique dilué (4.13). Agiter et laisser reposer jusqu'à cessation du dégagement éventuel de dioxyde de carbone. Ajouter ensuite 400 ml d'eau et agiter pendant une demi-heure au moyen de l'agitateur mécanique rotatif (5.4). Porter au volume avec de l'eau, homogénéiser et filtrer sur filtre sec dans un récipient sec.

7.2.1.2. **Cas des engrais contenant de l'azote cyanamidé**

Ajouter au ballon 400 ml d'eau et quelques gouttes de rouge de méthyle (4.29.2). Si nécessaire, rendre acide la solution au moyen d'acide acétique (4.14). Ajouter 15 ml d'acide acétique (4.14). Agiter dans l'agitateur rotatif pendant deux heures (5.4). Si besoin est, réacidifier la solution en cours d'opération, au moyen d'acide acétique (4.14). Porter au volume avec de l'eau, homogénéiser, filtrer immédiatement sur filtre sec dans un récipient sec et effectuer sans délai le dosage de l'azote cyanamidé.

Dans les deux cas, doser les diverses formes solubles d'azote, le jour même de la mise en solution, en commençant par l'azote cyanamidique et l'azote uréique, s'ils sont présents.

7.2.2. *Azote total soluble*

7.2.2.1. **En l'absence de nitrates**

Pipetter, dans un ballon de Kjeldahl de 300 ml, une prise aliquote du filtrat (7.2.1.1 ou 7.2.1.2), contenant au maximum 100 mg d'azote. Ajouter 15 ml d'acide sulfurique concentré (4.12), 0,4 g d'oxyde de cuivre ou 1,25 g de sulfate de cuivre (4.27), et quelques grains de pierre ponce (4.28). Chauffer d'abord modérément pour amorcer l'attaque et ensuite plus vivement jusqu'à ce que le liquide devienne incolore ou légèrement verdâtre et qu'apparaissent nettement les fumées blanches. Après refroidissement, transvaser quantitativement la solution dans le ballon à distiller, diluer à environ 500 ml avec de l'eau et ajouter quelques grains de pierre ponce (4.28). Raccorder le ballon à l'appareil à distiller (5.1) et poursuivre le dosage comme décrit au point 7.1.1.2.

7.2.2.2. **En présence de nitrates**

À l'aide d'une pipette de précision, placer, dans un erlenmeyer de 500 ml, une prise aliquote du filtrat (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) ne contenant pas plus de 40 mg d'azote nitrique. À ce stade de l'analyse, la quantité totale d'azote n'a pas d'importance. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique à 30 % (4.15), 5 g de fer réduit (4.2) et couvrir immédiatement l'erlenmeyer d'un verre de montre. Chauffer légèrement jusqu'à ce que la réaction devienne vive mais non tumultueuse. À ce moment, arrêter le chauffage et laisser reposer au moins trois heures à la température ambiante. Au moyen d'eau, transvaser quantitativement le liquide dans une fiole jaugée de 250 ml, sans tenir compte du fer non dissous. Porter au trait avec de l'eau. Homogénéiser soigneusement. À l'aide d'une pipette de précision, placer dans un ballon de Kjeldahl de 300 ml une prise aliquote contenant au maximum 100 mg d'azote. Ajouter 15 ml d'acide sulfurique concentré (4.12), 0,4 g d'oxyde de cuivre ou 1,25 g de sulfate de cuivre (4.27) et quelques grains de pierre ponce (4.28). Chauffer d'abord modérément pour amorcer l'attaque et ensuite plus vivement jusqu'à ce que le liquide devienne incolore ou légèrement verdâtre et qu'apparaissent nettement les fumées blanches. Après refroidissement, transvaser quantitativement la solution dans le ballon à distiller, diluer à environ 500 ml avec de l'eau et ajouter quelques grains de pierre ponce (4.28). Raccorder le ballon à l'appareil à distiller (5.1) et poursuivre le dosage comme décrit au point 7.1.1.2.

7.2.2.3. **Essai à blanc**

Voir point 7.1.1.3.

7.2.2.4. **Expression du résultat**

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

où

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N utilisés pour l'essai à blanc, effectué en plaçant dans le récipient récepteur de l'appareil (5.1) également 50 ml de la solution titrée d'acide sulfurique 0,2 N (4.8),

A = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N utilisés pour l'analyse,

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée aux points 7.2.2.1 ou 7.2.2.2.

7.2.3. *Azote total soluble à l'exception de l'azote nitrique présent*

À l'aide d'une pipette de précision, placer dans un ballon de Kjeldahl de 300 ml une prise aliquote du filtrat (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) ne contenant pas plus de 50 mg d'azote à doser. Diluer à 100 ml avec de l'eau, ajouter 5 g de sulfate ferreux (4.16), 20 ml d'acide sulfurique concentré (4.12) et quelques grains de pierre ponce (4.28). Chauffer modérément et ensuite augmenter le chauffage jusqu'à apparition de fumées blanches. Poursuivre l'attaque pendant quinze minutes. Arrêter le chauffage, introduire l'oxyde de cuivre (4.27) comme catalyseur et maintenir encore à fumées blanches pendant dix à quinze minutes. Après refroidissement, transvaser quantitativement le contenu du matras de Kjeldahl dans le ballon à distiller de l'appareil (5.1). Diluer à environ 500 ml avec de l'eau et ajouter quelques grains de pierre ponce (4.28). Raccorder le ballon à l'appareil à distiller et poursuivre le dosage comme décrit au point 7.1.1.2.

7.2.3.1. **Essais à blanc**

Voir point 7.1.1.3.

7.2.3.2. **Expression des résultats**

$$\% \text{ N} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

où

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N utilisés pour l'essai à blanc, effectué en plaçant dans le récipient récepteur de l'appareil (5.1) également 50 ml de la solution titrée d'acide sulfurique 0,2 N (4.8),

A = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N utilisés pour l'analyse,

M = masse de l'échantillon, exprimée grammes, présent dans la partie aliquote prélevée pour le dosage.

7.2.4. *Azote nitrique*

7.2.4.1. **En l'absence de cyanamide calcique**

Est obtenu par différence entre les résultats obtenus aux points 7.2.2.4 et 7.2.3.2 et/ou entre le résultat obtenu au point 7.2.2.4 et la somme des résultats obtenus aux points 7.2.5.2 ou 7.2.5.5 et 7.2.6.3 ou 7.2.6.5 ou 7.2.6.6.

7.2.4.2. **En présence de cyanamide calcique**

Est obtenu par différence entre les résultats obtenus aux points 7.2.2.4 et 7.2.3.2 ainsi qu'entre le résultat obtenu au point 7.2.2.4 et la somme des résultats obtenus aux points 7.2.5.2 ou 7.2.5.5 et 7.2.6.3 ou 7.2.6.5 ou 7.2.6.6.

7.2.5. *Azote ammoniacal*

7.2.5.1. **En présence uniquement d'azote ammoniacal et ammoniacal plus nitrique**

À l'aide d'une pipette de précision, placer dans le ballon de l'appareil à distiller (5.1) une prise aliquote du filtrat (7.2.1.1) contenant au maximum 100 mg d'azote ammoniacal. Ajouter de l'eau pour obtenir un volume total d'environ 350 ml et quelques grains de pierre ponce (4.28) pour faciliter l'ébullition. Raccorder le ballon à l'appareil à distiller, ajouter 20 ml de soude (4.9) et distiller comme décrit au point 7.1.1.2.

7.2.5.2. **Expression des résultats**

$$\% \text{ N (ammoniacal)} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

où

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N utilisés pour l'essai à blanc, effectué en pipettant, dans le récipient récepteur de l'appareil (5.1), également 50 ml de la solution titrée d'acide sulfurique 0,2 N (4.8),

A = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N utilisés pour l'analyse,

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée pour le dosage.

7.2.5.3. **En présence d'azote uréique et/ou cyanamidique**

À l'aide d'une pipette de précision, placer, dans le flacon séché de l'appareil (5.2), une prise aliquote du filtrat (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) contenant au maximum 20 mg d'azote ammoniacal. Assembler ensuite l'appareil. À l'aide d'une pipette de précision, placer, dans le vase récepteur erlenmeyer de 300 ml, 50 ml d'une solution titrée d'acide sulfurique 0,1 N (4.17) et suffisamment d'eau distillée pour que le niveau du liquide se situe à 5 cm environ au-dessus de l'ouverture du tube d'arrivée. Introduire, par le col latéral du récipient de dégagement, de l'eau distillée de manière à porter le volume à environ 50 ml. Agiter. Pour éviter la formation d'écume gênante lors de l'introduction du courant gazeux, ajouter quelques gouttes d'alcool octylique (4.18).

Alcaliniser enfin au moyen de 50 ml de solution saturée de carbonate de potassium (4.19) et commencer immédiatement à expulser de la suspension froide l'ammoniac ainsi libéré. Le courant d'air intense nécessaire à cet effet (débit de 3 l par minute environ) est purifié au préalable par passage dans les flacons de lavage contenant de l'acide sulfurique dilué et de l'hydroxyde de sodium dilué. Au lieu d'utiliser de l'air sous pression, on peut également opérer au moyen du vide (trompe à eau), à condition d'effectuer un raccordement suffisamment étanche du récipient servant à recueillir l'ammoniac au tube d'introduction. L'élimination de l'ammoniac est généralement complète après trois heures. Il est cependant utile de s'en assurer en changeant le vase récepteur. L'opération terminée, séparer ce vase de l'appareil, rincer l'extrémité du tube d'arrivée et les parois du vase avec un peu d'eau distillée. Titrer l'excédent d'acide au moyen d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium 0,1 N (4.20) jusqu'au virage au gris de l'indicateur (4.29.1).

7.2.5.4. **Essai à blanc**

Voir point 7.1.1.3.

7.2.5.5. **Expression des résultats**

$$\% \text{ N (ammoniacal)} = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

où

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 N utilisés pour l'essai à blanc, effectué en pipettant également, dans l'erlenmeyer de 300 ml de l'appareil (5.2), 50 ml de la solution titrée d'acide sulfurique 0,1 N (4.17),

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 N utilisés pour l'analyse,

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée pour l'analyse.

7.2.6. *Azote uréique*

7.2.6.1. **Méthode à l'uréase**

À l'aide d'une pipette de précision, placer, dans un ballon jaugé de 500 ml, une prise aliquote du filtrat (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) ne contenant pas plus de 250 mg d'azote uréique. Pour précipiter les phosphates, ajouter la solution saturée d'hydroxyde de baryum (4.21) jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus de précipité après dépôt du précipité précédent. Éliminer ensuite l'excédent des ions baryum (et des ions calcium éventuellement dissous) à l'aide de la solution à 10 % de carbonate de sodium (4.22).

Laisser déposer et contrôler si la précipitation est totale. Porter au trait, homogénéiser et filtrer à travers un filtre plissé. À l'aide d'une pipette de précision, prélever 50 ml du filtrat et les placer dans l'erlenmeyer de 300 ml de l'appareil (5.3). Acidifier au moyen d'acide chlorhydrique 2 N (4.23) jusqu'au pH de 3,0, mensuré au pH-mètre (5.5). Amener ensuite le pH à 5,4 à l'aide d'hydroxyde de sodium 0,1 N (4.20).

Pour éviter les pertes d'ammoniac lors de la décomposition par l'uréase, obturer l'erlenmeyer au moyen d'un bouchon muni d'un entonnoir à robinet et du petit barboteur contenant exactement 2 ml d'une solution titrée d'acide chlorhydrique 0,1 N (4.24). Introduire par l'entonnoir à robinet 20 ml de solution d'uréase (4.25) et laisser reposer pendant une heure à 20-25 °C. À l'aide d'une pipette de précision, introduire ensuite 25 ml de la solution titrée d'acide chlorhydrique 0,1 N (4.24) dans l'entonnoir à robinet, laisser couler dans la solution et rincer ensuite avec un peu d'eau. Transférer de même quantitativement le contenu du récipient protecteur dans la solution contenue dans l'erlenmeyer. Titrer en retour l'excès d'acide au moyen de la solution titrée d'hydroxyde de sodium 0,1 N (4.20) jusqu'à obtention d'un pH de 5,4 mesuré au pH-mètre (5.5).

7.2.6.2. **Essai à blanc**

Voir point 7.1.1.3.

7.2.6.3. **Expression des résultats**

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

où

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

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

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée pour l'analyse.

Remarques

1. Après précipitation par les solutions d'hydroxyde de baryum et de carbonate de sodium, porter au trait, filtrer et neutraliser le plus rapidement possible.
2. Le contrôle de la titration peut également s'effectuer au moyen de l'indicateur (4.29.2), mais le point de virage est alors plus difficile à observer.

7.2.6.4. **Méthode gravimétrique au xanthydrol**

À l'aide d'une pipette de précision, placer, dans un becher de 250 ml, une prise aliquote du filtrat (7.2.1.1 ou 7.2.1.2) ne contenant pas plus de 20 mg d'urée. Ajouter 40 ml d'acide acétique (4.14). Agiter avec une baguette en verre pendant une minute. Laisser déposer le précipité éventuel pendant cinq minutes. Filtrer sur un filtre plat dans un becher de 100 ml, laver avec quelques ml d'acide acétique (4.14), puis ajouter au filtrat, goutte à goutte, 10 ml de xanthydrol (4.26) en agitant continuellement avec une baguette en verre. Laisser reposer jusqu'à apparition du précipité ; à ce moment, agiter à nouveau pendant une à deux minutes. Laisser reposer une heure et demie. Filtrer sur creuset filtrant en verre, préalablement séché et taré, en s'aidant d'une légère dépression ; laver trois fois avec 5 ml d'éthanol (4.31) sans chercher à éliminer tout l'acide acétique. Porter à l'étuve et maintenir une heure à 130 °C (ne pas dépasser 145 °C). Laisser refroidir dans un dessicateur et peser.

7.2.6.5. **Expression des résultats**

$$\% \text{ N uréique + biuret} = \frac{6{,}67 \times m}{M}$$

où

m = masse du précipité obtenu, en grammes,

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée pour le dosage.

Effectuer les corrections pour le blanc. Le biuret peut, en général, être assimilé à l'azote uréique sans grande erreur, sa teneur restant faible en valeur absolue dans les engrais composés.

7.2.6.6. **Méthode par différence**

L'azote uréique peut également être calculé selon le tableau ci-après :

Cas	N nitrique	N ammoniacal	N cyanamidique	N uréique
1	absent	présent	présent	(7.2.2.4) - (7.2.5.5 + 7.2.7)
2	présent	présent	présent	(7.2.3.2) - (7.2.5.5 + 7.2.7)
3	absent	présent	absent	(7.2.2.4) - (7.2.5.5)
4	présent	présent	absent	(7.2.3.2) - (7.2.5.5)

7.2.7. *Azote cyanamidé*

Prélever une partie aliquote du filtrat (7.2.1.2) contenant de 10 à 30 mg d'azote cyanamidé et l'introduire dans un becher de 250 ml. Poursuivre l'analyse selon la méthode 2.4.

8. VÉRIFICATION DES RÉSULTATS

8.1. Dans certains cas, on peut trouver une différence entre l'azote total obtenu directement sur une pesée de l'échantillon (7.1) et l'azote total soluble (7.2.2). Toutefois, cette différence ne pourra pas être supérieure à 0,5 %. Dans le cas contraire, l'engrais contient des formes d'azote insoluble non comprises dans la liste de la directive 76/116/CEE.

8.2. Préalablement à chaque analyse, contrôler le bon fonctionnement des appareils et l'exécution correcte des techniques avec une solution étalon renfermant les différentes formes d'azote en proportions voisines de celles de la prise d'essai. Cette solution étalon est préparée à partir de solutions titrées de sulfocyanure de potassium (4.3), de nitrate de potassium (4.4), de sulfate d'ammonium (4.5) et d'urée (4.6).

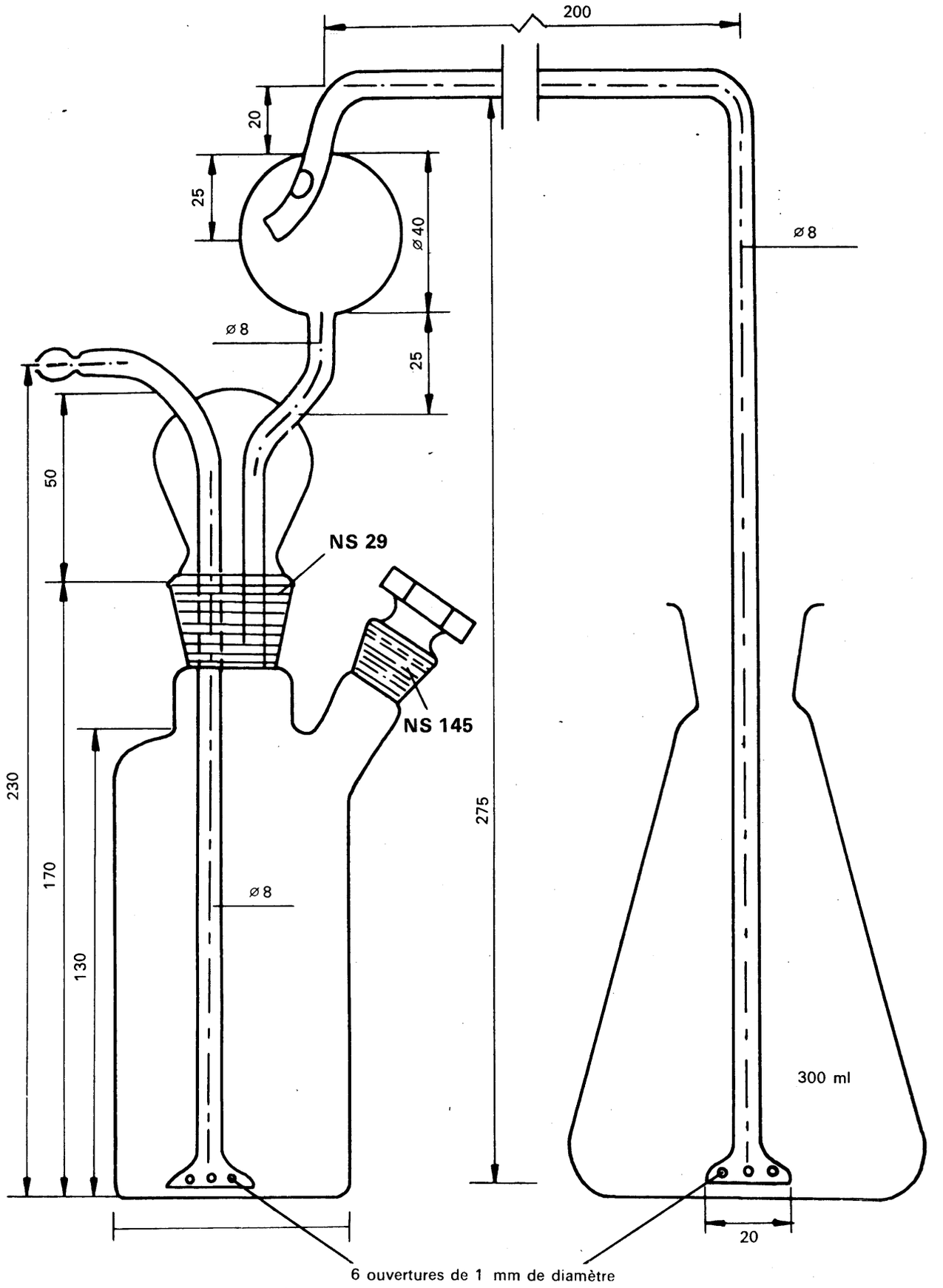

Figure 6

Appareil pour le dosage de l'azote ammoniacal

(7.2.5.3)

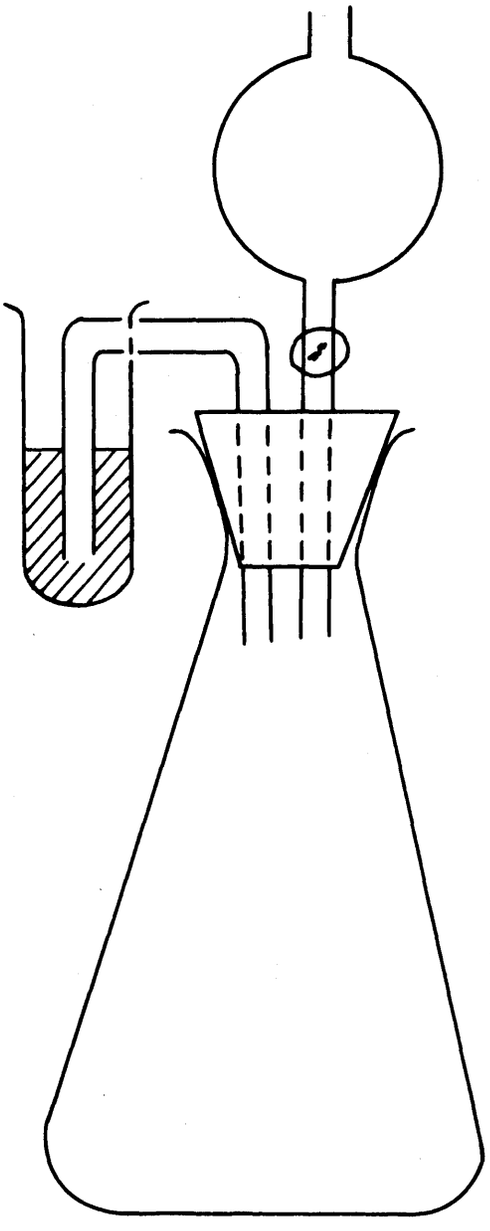

Figure 7

Appareil pour le dosage de l'azote uréique

(7.2.6.1)

Méthode 2.6.2.

DÉTERMINATION DES TENEURS DES DIFFÉRENTES FORMES D'AZOTE EN PRÉSENCE LES UNES DES AUTRES DANS LES ENGRAIS NE CONTENANT L'AZOTE QUE SOUS FORME NITRIQUE, AMMONIACALE ET URÉIQUE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode simplifiée de détermination des différentes formes d'azote dans les engrais ne contenant celui-ci que sous forme nitrique, ammoniacale et uréique.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les engrais prévus dans la directive 76/116/CEE contenant de l'azote exclusivement sous forme nitrique, ammoniacale et uréique.

3. PRINCIPE

À partir d'une même solution de l'échantillon, on détermine sur différentes parties aliquotes :

3.1. l'azote total :

3.1.1. en l'absence de nitrates, par kjeldahlisation directe de la solution,

3.1.2. en présence de nitrates, par kjeldahlisation sur une partie aliquote provenant de la solution après réduction selon Ulsch, l'ammoniac étant dosé, dans les deux cas, comme décrit à la méthode 2.1;

3.2. l'azote total soluble, à l'exception de l'azote nitrique, par kjeldahlisation après élimination en milieu acide de l'azote nitrique au moyen de sulfate ferreux, l'ammoniac étant dosé comme décrit à la méthode 2.1;

3.3. l'azote nitrique, par différence entre les points 3.1.2 et 3.2 et/ou entre l'azote total soluble (3.1.2) et la somme de l'azote ammoniacal et uréique (3.4 + 3.5) ;

3.4. l'azote ammoniacal, par déplacement à froid en milieu éventuellement alcalin ; l'ammoniac est recueilli dans un volume connu dans une solution titrée d'acide sulfurique et déterminé suivant la méthode 2.1 ;

3.5. l'azote uréique,

soit :

3.5.1. par transformation, au moyen d'uréase en ammoniaque que l'on titre au moyen d'une solution titrée d'acide chlorhydrique,

3.5.2. par gravimétrie au xanthydrol ; le biuret coprécipité peut être assimilé à l'azote uréique sans grande erreur, sa teneur restant généralement faible en valeur absolue dans les engrais composés,

soit

3.5.3. par différence, suivant le tableau ci-après.

Cas	N nitrique	N ammoniacal	N uréique
1	absent	présent	(3.1.1) - (3.4)
2	présent	présent	(3.2) - (3.4)

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Sulfate de potassium pour analyse.

4.2. Fer pour analyse, réduit à l'hydrogène (la quantité prescrite de fer doit pouvoir réduire au moins 50 mg d'azote nitrique).

4.3. Nitrate de potassium pour analyse.

4.4. Sulfate d'ammonium pour analyse.

4.5. Urée pour analyse.

4.6. Solution titrée d'acide sulfurique 0,2 N.

4.7. Solution concentrée d'hydroxyde de sodium.

Solution aqueuse à environ 30 % (P/V) de NaOH, exempte d'ammoniaque.

4.8. Solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N, exempte de carbonates.

4.9. Acide sulfurique ($d_{20} = 1{,}84$).

4.10. Acide chlorhydrique dilué 1 : 1 en volume.

4.11. Acide acétique 96-100 %.

4.12. Acide sulfurique.

Solution contenant environ 30 % de H_2SO_4 (P/V), exempte d'ammoniaque.

4.13. Sulfate ferreux en cristaux ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$).

4.14. Solution titrée d'acide sulfurique 0,1 N.

4.15. Alcool octylique.

4.16. Solution saturée de carbonate de potassium.

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

4.18. Solution saturée d'hydroxyde de baryum.

4.19. Solution de carbonate de sodium à 10 % (P/V).

4.20. Acide chlorhydrique 2 N.

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

4.22. Solution d'uréase.

Mettre en suspension 0,5 mg d'uréase active dans 100 ml d'eau distillée. À l'aide d'acide chlorhydrique 0,1 N (4.21), ajuster le pH à 5,4; mesurer au pH-mètre (5.5).

4.23. Xanthydrol.

Solution à 5 % dans l'éthanol ou le méthanol (4.28) (ne pas utiliser de produits donnant une forte proportion d'insoluble). La solution se conserve trois mois en flacon bien bouché, à l'abri de la lumière.

4.24. Catalyseur.

Oxyde de cuivre (CuO) : 0,3 à 0,4 g par dosage ou une quantité équivalente de sulfate de cuivre $5H_2O$, de 0,95 à 1,25 g par dosage.

4.25. Pierre ponce en grains, lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée.

4.26. Solutions d'indicateurs.

4.26.1. Indicateur mixte.

Solution A : dissoudre 1 g de rouge de méthyle dans 37 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N et compléter à 1 l avec de l'eau.

Solution B : dissoudre 1 g de bleu de méthylène dans l'eau et compléter à 1 l.

Mélanger un volume de la solution A et deux volumes de la solution B. Cet indicateur est violet en solution acide, gris en solution neutre et vert en solution alcaline. Utiliser de cette solution d'indicateur 0,5 ml (10 gouttes).

4.26.2. Solution d'indicateur de 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.

4.27. Papiers indicateurs.

Tournesol, bleu de bromothymol (ou autres papiers sensibles aux pH de 6 à 8).

4.28. Éthanol ou méthanol : solution à 95°.

5. APPAREILLAGE

5.1. Appareil à distiller (voir méthode 2.1).

5.2. Appareil pour le dosage de l'azote ammoniacal selon la technique analytique (7.5.1).

Voir méthode 2.6.1 et figure 6.

5.3. Appareil pour le dosage de l'azote uréique selon la technique à l'uréase (7.6.1).

Voir méthode 2.6.1 et figure 7.

5.4. Agitateur mécanique rotatif de 35 à 40 tours par minute.

5.5. pH-mètre.

5.6. Verrerie :

— pipettes de précision de 2, 5, 10, 20, 25, 50 et 100 ml,

— ballons de Kjeldahl à col long, de 300 et 500ml,

— fioles jaugées de 100, 250, 500 et 1 000 ml,

— creusets en verre fritté : diamètre des pores 5 à 15 μ,

— mortiers.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Préparation de la solution à analyser**

Peser, à 1 mg près, 10 g d'échantillon et les introduire dans une fiole jaugée de 500 ml. Ajouter au ballon 50 ml d'eau puis 20 ml d'acide chlorhydrique dilué (4.10). Agiter et laisser reposer jusqu'à cessation du dégagement éventuel de dioxyde de carbone. Ajouter ensuite 400 ml d'eau et agiter pendant une demi-heure au moyen de l'agitateur (5.4). Porter au volume avec de l'eau, homogénéiser et filtrer sur filtre sec dans un récipient sec.

7.2. **Azote total**

7.2.1. *En l'absence de nitrates*

Pipetter, dans un ballon de Kjeldahl de 300 ml, une prise aliquote du filtrat (7.1), contenant au maximum 100 mg d'azote. Ajouter 15 ml d'acide sulfurique concentré (4.9), 0,4 g d'oxyde de cuivre ou 1,25 g de sulfate de cuivre (4.24) et quelques billes de verre pour régulariser l'ébullition. Chauffer modérément pour amorcer l'attaque, puis plus vivement jusqu'à ce que le liquide devienne incolore ou légèrement verdâtre et qu'apparaissent nettement les fumées blanches. Après refroidissement, transvaser quantitativement la solution dans le ballon à distiller, diluer à environ 500 ml avec de l'eau et ajouter quelques grains de pierre ponce (4.25). Raccorder le ballon à l'appareil à distiller (5.1) et poursuivre le dosage comme décrit au point 7.1.1.2 de la méthode 2.6.1.

7.2.2. *En présence de nitrates*

Pipetter, dans un erlenmeyer de 500 ml, une prise aliquote du filtrat (7.1) ne contenant pas plus de 40 mg d'azote nitrique. À ce stade de l'analyse, la quantité totale d'azote n'a pas d'importance. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique à 30 % (4.12), 5 g de fer réduit (4.2) et couvrir immédiatement l'erlenmeyer d'un verre de montre. Chauffer légèrement jusqu'à ce que la réaction devienne vive mais non tumultueuse. À ce moment, arrêter le chauffage et laisser reposer au moins trois heures à la température ambiante. Transvaser quantitativement le liquide dans une fiole jaugée de 250 ml, sans tenir compte du fer non dissous. Porter au trait avec de l'eau. Homogénéiser soigneusement. Pipetter, dans un ballon de Kjeldahl de 300 ml, une prise aliquote contenant au maximum 100 mg d'azote. Ajouter 15 ml d'acide sulfurique concentré (4.9), 0,4 g d'oxyde de cuivre ou 1,25 g de sulfate de cuivre (4.24) et quelques billes de verre pour régulariser l'ébullition. Chauffer modérément pour amorcer l'attaque, puis plus vivement jusqu'à ce que le liquide devienne incolore ou légèrement verdâtre et qu'apparaissent nettement les fumées blanches. Après refroidissement, transvaser quantitativement la solution dans le ballon à distiller, diluer à environ 500 ml avec de l'eau et ajouter quelques grains de pierre ponce (4.25). Raccorder le ballon à l'appareil à distiller (5.1) et poursuivre le dosage comme décrit au point 7.1.1.2 de la méthode 2.6.1.

7.2.3. *Essai à blanc*

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

7.2.4. *Expression du résultat*

$$\text{N total \%} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

où

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N (4.8) utilisés pour l'essai à blanc, effectué en utilisant également 50 ml de la solution titrée d'acide sulfurique 0,2 N (4.6),

A = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N (4.8) utilisés pour l'analyse,

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée aux points 7.2.1 ou 7.2.2.

7.3. **Azote total à l'exception de l'azote nitrique**

7.3.1. *Analyse*

Pipetter, dans un ballon de Kjeldahl de 300 ml, une prise aliquote du filtrat (7.1) ne contenant pas plus de 50 mg d'azote à doser. Diluer à 100 ml avec de l'eau, ajouter 5 g de sulfate ferreux (4.13), 20 ml d'acide sulfurique concentré (4.9) et quelques billes de verre pour régulariser l'ébullition. Chauffer d'abord modérément et ensuite augmenter le chauffage jusqu'à apparition de fumées blanches. Poursuivre l'attaque pendant quinze minutes. Arrêter le chauffage, introduire 0,4 g d'oxyde de cuivre ou 1,25 g de sulfate de cuivre (4.24). Chauffer à nouveau et maintenir à fumées blanches pendant dix à quinze minutes. Après refroidissement, transvaser quantitativement le contenu du matras de Kjeldahl dans le ballon à distiller de l'appareil (5.1). Diluer à environ 500 ml avec de l'eau et ajouter quelques grains de pierre ponce (4.25). Raccorder le ballon à l'appareil à distiller (5.1) et poursuivre le dosage comme décrit au point 7.1.1.2 de la méthode 2.6.1.

7.3.2. *Essai à blanc*

Voir point 7.2.3.

7.3.3. *Expression des résultats*

$$\text{N total moins nitrique \%} = \frac{(a - A) \times 0{,}28}{M}$$

où

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N (4.8) utilisés pour l'essai à blanc, effectué en pipettant, dans le récipient récepteur de l'appareil (5.1), également 50 ml de la solution titrée d'acide sulfurique 0,2 N (4.6),

A = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,2 N (4.8) utilisés pour l'analyse,

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée au paragraphe 7.3.1.

7.4. **Azote nitrique**

Est obtenu par différence entre les résultats :

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.3),

ou

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.5),

ou

7.2.4 – (7.5.3 + 7.6.6).

7.5. **Azote ammoniacal**

7.5.1. *Analyse*

Pipetter, dans le flacon séché de l'appareil (5.2), une prise aliquote du filtrat (7.1) contenant au maximum 20 mg d'azote ammoniacal. Assembler ensuite l'appareil. Pipetter, dans l'erlenmeyer de 300 ml, exactement 50 ml d'une solution titrée d'acide sulfurique 0,1 N (4.14, la quantité prévue de l'indicateur 4.26.1 ou 4.26.2) et suffisamment d'eau distillée pour que le niveau du liquide se situe à 5 cm environ au-dessus de l'ouverture du tube d'arrivée. Introduire de l'eau par le col latéral du récipient de dégagement, de manière à porter le volume à environ 50 ml. Agiter. Pour éviter la formation d'écume gênante lors de l'introduction du courant gazeux, ajouter quelques gouttes d'alcool octylique (4.15). Alcaliniser enfin au moyen de 50 ml de solution saturée de carbonate de potassium (4.16) et commencer immédiatement à expulser de la suspension froide l'ammoniac ainsi

libéré. Le courant d'air intense nécessaire (débit de 3 l par minute environ) est purifié au préalable par passage dans des flacons de lavage contenant de l'acide sulfurique dilué et de l'hydroxyde de sodium dilué. Au lieu d'utiliser de l'air sous pression, on peut également opérer au moyen du vide, à condition que les connexions de l'appareil soient étanches. L'élimination de l'ammoniac est généralement complète après trois heures. Il est cependant utile de s'en assurer en changeant l'erlenmeyer. L'opération terminée, séparer l'erlenmeyer de l'appareil, rincer l'extrémité du tube d'arrivée et les parois de l'erlenmeyer avec un peu d'eau distillée et titrer l'excédent d'acide au moyen d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium 0,1 N (4.17).

7.5.2. *Essais à blanc*

Voir point 7.2.3.

7.5.3. *Expression des résultats*

$$N\ \%\ (\text{ammoniacal}) = \frac{(a - A) \times 0{,}14}{M}$$

où

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 N (4.17) utilisés pour l'essai à blanc, effectué en pipettant également, dans l'erlenmeyer de 300 ml (5.2) 50 ml de la solution titrée d'acide sulfurique 0,1 N (4.14),

A = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 N (4.17) utilisée pour l'analyse,

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée pour l'analyse.

7.6. **Azote uréique**

7.6.1. *Méthode à l'uréase*

Pipetter, dans un ballon jaugé de 500 ml, une prise aliquote du filtrat (7.1) ne contenant pas plus de 250 mg d'azote uréique. Pour précipiter les phosphates, ajouter une quantité convenable de solution saturée d'hydroxyde de baryum (4.18) jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne produise plus de précipité. Éliminer ensuite l'excédent des ions baryum (et des ions calcium éventuellement dissous) à l'aide de la solution à 10 % de carbonate de sodium (4.19). Laisser déposer et contrôler si la précipitation est totale. Porter au trait, homogénéiser et filtrer à travers un filtre plissé. Pipetter 50 ml du filtrat dans l'erlenmeyer de 300 ml de l'appareil (5.3). Acidifier au moyen d'acide chlorhydrique 2 N (4.20) jusqu'au pH de 3,0 mesuré au pH-mètre. Amener ensuite le pH à 5,4 à l'aide d'hydroxyde de sodium 0,1 N (4.17). Pour éviter les pertes d'ammoniac lors de l'hydrolyse par l'uréase, obturer l'erlenmeyer au moyen d'un bouchon muni d'un entonnoir à robinet et du petit récipient protecteur contenant exactement 2 ml d'une solution titrée d'acide chlorhydrique 0,1 N (4.21). Introduire par l'entonnoir à robinet 20 ml de solution d'uréase (4.22) et laisser reposer pendant une heure à 20-25 °C. Pipetter 25 ml de la solution titrée d'acide chlorhydrique 0,1 N (4.2) dans l'entonnoir à robinet, laisser couler dans la solution et rincer avec un peu d'eau. Transférer quantitativement le contenu du récipient protecteur dans la solution de l'erlenmeyer. Titrer en retour l'excès d'acide au moyen de la solution titrée d'hydroxyde de sodium 0,1 N (4.17) jusqu'à l'obtention d'un pH de 5,4 mesuré au pH-mètre.

Remarques

1. Après précipitation par les solutions d'hydroxyde de baryum et de carbonate de sodium, porter au trait, filtrer et neutraliser le plus rapidement possible.

2. La titration peut également s'effectuer au moyen de l'indicateur (4.26), mais le point de virage est alors plus difficile à observer.

7.6.2. *Essai à blanc*

Voir point 7.2.3.

7.6.3. *Expression des résultats*

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

où

a = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 N (4.17) utilisés pour l'essai à blanc, effectué exactement dans les mêmes conditions que l'analyse,

A = ml de solution titrée d'hydroxyde de sodium ou de potassium 0,1 N (4.17) utilisés pour l'analyse,

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée pour l'analyse.

7.6.4. *Méthode gravimétrique au xanthydrol*

Pipetter, dans un becher de 100 ml, une prise aliquote du filtrat (7.1) ne contenant pas plus de 20 mg d'urée. Ajouter 40 ml d'acide acétique (4.11). Agiter avec une baguette en verre pendant une minute. Laisser déposer le précipité éventuel pendant cinq minutes. Filtrer, laver avec quelques gouttes d'acide acétique (4.11) puis ajouter au filtrat, goutte à goutte, 10 ml de xanthydrol (4.23) en agitant continuellement avec une baguette de verre. Laisser reposer jusqu'à apparition du précipité. Agiter de nouveau pendant une à deux minutes. Laisser reposer une heure et demie. Filtrer sur creuset filtrant en verre, préalablement séché et taré, en s'aidant d'une légère dépression ; laver trois fois avec 5 ml d'éthanol (4.28) sans chercher à éliminer tout l'acide acétique. Porter à l'étuve et maintenir une heure à 130 °C (ne pas dépasser 145 °C). Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser.

7.6.5. *Expression des résultats*

$$\text{N \% uréique} = \frac{6{,}67 \times m}{M}$$

où

m = masse du précipité obtenu, en grammes,

M = masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée pour le dosage.

Effectuer les corrections pour le blanc. Le biuret peut, en général, être assimilé à l'azote uréique sans grande erreur, sa teneur restant faible en valeur absolue dans les engrais composés.

7.6.6. *Méthode par différence*

L'azote uréique peut également être calculé selon le tableau ci-après :

Cas	N nitrique	N ammoniacal	N uréique
1	absent	présent	(7.2.4) - (7.5.3)
2	présent	présent	(7.3.3) - (7.5.3)

8. VÉRIFICATION DES RÉSULTATS

Préalablement à chaque analyse, contrôler le bon fonctionnement des appareils et l'exécution correcte des techniques avec une solution étalon renfermant les différentes formes d'azote en proportions voisines de celles de la prise d'essai. Cette solution étalon est préparée à partir de solutions titrées de nitrate de potassium (4.3), de sulfate d'ammonium (4.4) et d'urée (4.5).

Méthodes 3

PHOSPHORE

Méthodes 3.1

EXTRACTIONS

Méthode 3.1.1

EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS LES ACIDES MINÉRAUX

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans les acides minéraux.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement aux engrais phosphatés figurant à l'annexe 1 de la directive 76/116/CEE.

3. PRINCIPE

Extraction du phosphore de l'engrais par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Acide sulfurique (d_{20} = 1,84).

4.2. Acide nitrique (d_{20} = 1,40).

5. APPAREILLAGE

Appareillage courant de laboratoire.

5.1. Matras de Kjeldahl d'une capacité d'au moins 500 ml ou ballon de 250 ml muni d'une canne en verre formant réfrigérant à reflux.

5.2. Fiole jaugée de 500 ml.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Prise d'essai**

Peser, à 0,001 g près, 2,5 g de l'échantillon préparé et introduire cette prise d'essai dans un matras de Kjeldahl (5.1).

7.2. **Extraction**

Ajouter 15 ml d'eau et agiter afin de mettre la substance en suspension. Ajouter 20 ml d'acide nitrique (4.2) et, prudemment, 30 ml d'acide sulfurique (4.1).

Une fois qu'une forte réaction éventuelle initiale a cessé, porter lentement le contenu du ballon à ébullition et l'y maintenir trente minutes. Laisser refroidir et ajouter ensuite, prudemment et en agitant, environ 150 ml d'eau. Porter à nouveau à ébullition pendant quinze minutes.

Refroidir complètement et transvaser le liquide quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml. Porter au volume, mélanger et filtrer sur filtre plissé sec, exempt de phosphates, en rejetant la première portion du filtrat.

7.3. **Dosage**

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

Méthode 3.1.2

EXTRACTION DU PHOSPHATE SOLUBLE DANS L'ACIDE FORMIQUE À 2 % (20 g/l)

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans l'acide formique à 2 % (20 g/l).

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement aux phosphates naturels tendres.

3. PRINCIPE

Pour différencier les phosphates naturels durs des phosphates naturels tendres, extraction du phosphore soluble dans l'acide formique dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIF

4.1. Acide formique à 2 % (20 g/l).

Note

Porter 82 ml d'acide formique (concentration 98-100 %, $d_{20} = 1{,}22$) à 5 l avec de l'eau distillée ou déminéralisée.

5. APPAREILLAGE

Appareillage normal de laboratoire.

5.1. Fiole jaugée de 500 ml (exemple : fiole de Stohmann).

5.2. Agitateur rotatif réglé à la vitesse de 35 à 40 tours par minute.

6. ÉCHANTILLONNAGE

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Prise d'essai**

Peser, à 0,001 g près, 5 g de l'échantillon préparé et introduire cette prise d'essai dans une fiole jaugée sèche de 500 ml (5.1).

7.2. **Extraction**

Tout en imprimant à la main un mouvement de rotation continu au flacon, ajouter de l'acide formique à 2 % (4.1) à la température de 20 ± 1 °C jusqu'à environ 1 cm en dessous de la jauge et porter au volume. Boucher le flacon à l'aide d'un bouchon en caoutchouc et agiter pendant trente minutes dans un agitateur rotatif, en maintenant la température à 20 ± 2 °C (5.2).

Filtrer sur filtre plissé sec, exempt de phosphates, dans un récipient sec en verre. Jeter la première portion du filtrat.

7.3. **Dosage**

Doser l'anhydride phosphorique dans une partie aliquote du filtrat entièrement limpide, selon la méthode 3.2.

Méthode 3.1.3

EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS L'ACIDE CITRIQUE À 2 % (20 g/l)

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans l'acide citrique à 2 % (20 g/l).

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement au type «scories de déphosphoration» (annexe I A de la directive 76/116/CEE).

3. PRINCIPE

Extraction du phosphore de l'engrais au moyen d'une solution d'acide citrique à 20 g/l dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIF

Eeau distillée ou déminéralisée.

4.1. Solution d'acide citrique à 2 % (20 g/l), préparée au moyen d'acide citrique pur, cristallisé ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) non effleuri.

Note

Vérifier la concentration de cette solution en acide citrique en titrant 10 ml de celle-ci au moyen d'une solution titrée d'hydroxyde de sodium 0,1 N en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur.

Si la solution est exacte, on doit trouver 28,55 ml.

5. APPAREILLAGE

5.1. Agitateur rotatif réglé à la vitesse de rotation de 35 à 40 tours par minute.

6. ÉCHANTILLONNAGE

L'analyse s'effectue sur le produit tel quel après avoir soigneusement mélangé l'échantillon original afin d'en assurer l'homogénéité. Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Prise d'essai**

Peser, à 0,001 g près, une prise d'essai de 5 g et l'introduire dans un récipient sec, flacon ou ballon à col suffisamment large, d'une capacité d'au moins 600 ml permettant une agitation complète.

7.2. **Extraction**

Ajouter 500 ± 1 ml de solution d'acide citrique à la température de 20 ± 1 °C. En introduisant les premiers ml de réactif, agiter vigoureusement à la main pour éviter la formation de grumeaux et pour empêcher toute adhérence de la substance aux parois. Boucher le récipient à l'aide d'un bouchon de caoutchouc et l'agiter dans un agitateur rotatif pendant exactement trente minutes à la température de 20 ± 2 °C.

Filtrer immédiatement sur un filtre plissé sec, exempt de phosphates, dans un récipient de verre sec et rejeter les 20 premiers ml du filtrat. Continuer la filtration jusqu'à obtention d'une quantité de filtrat suffisante pour le dosage du phosphore proprement dit.

7.3. **Dosage**

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

Méthode 3.1.4

EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS LE CITRATE D'AMMONIUM NEUTRE

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium neutre.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les engrais pour lesquels est prévue la solubilité dans le citrate d'ammonium neutre (voir annexe I de la directive 76/116/CEE).

3. PRINCIPE

Extraction du phosphore à la température de 65 °C au moyen d'une solution de citrate d'ammonium neutre (pH = 7,0) dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIF

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Solution neutre de citrate d'ammoniaque (pH = 7,0).

Cette solution doit contenir par litre 185 g d'acide citrique pur, cristallisé, et doit avoir un poids spécifique de 1,09 à 20 °C et un pH de 7,0.

Le réactif se prépare de la manière suivante.

Dissoudre 370 g d'acide citrique pur cristallisé ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) dans environ 1,5 l d'eau et porter à quasi-neutralité par l'adjonction de 345 ml de solution d'hydroxyde d'ammonium (28-29 % de NH_3). Si la concentration de NH_3 est inférieure à 28 %, ajouter la quantité correspondante plus grande de solution d'hydroxyde d'ammonium et diluer l'acide citrique dans des quantités d'eau correspondantes moins grandes.

Refroidir et porter exactement à neutralité.

En tenant immergées dans la solution les électrodes d'un pH-mètre, ajouter goutte à goutte en agitant continuellement (avec un agitateur mécanique) l'ammoniaque à 28-29 % de NH_3 jusqu'à obtenir exactement le pH de 7,0 à la température de 20 °C. À ce point, porter au volume de 2 l et contrôler à nouveau le pH.

Conserver le réactif dans un récipient fermé et contrôler périodiquement le pH.

5. APPAREILLAGE

5.1. Un becher de 2 l.

5.2. pH-mètre.

5.3. Erlenmeyer de 200 ou 250 ml.

5.4. Fioles jaugées de 500 ml et une de 2 000 ml.

5.5. Bain-marie réglable par thermostat à 65 °C, muni d'un agitateur convenable (voir la figure 8, pour exemple).

6. ÉCHANTILLONNAGE

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Prise d'essai**

Dans un erlenmeyer de 200 ou 250 ml contenant 100 ml de solution de citrate d'ammonium (4.1) préalablement chauffée à 15 °C, transférer 1 ou 3 g d'engrais à analyser (voir annexes I A et I B de la directive 76/116/CEE).

7.2. **Analyse de la solution**

Boucher hermétiquement l'erlenmeyer et agiter pour bien mettre l'engrais en suspension sans formation de grumeaux. Soulever un instant le bouchon pour équilibrer la pression et refermer à nouveau l'erlenmeyer. Mettre la fiole dans un bain-marie réglé pour maintenir le contenu de la fiole à 65 °C exactement et la fixer à l'agitateur (voir figure 8). Pendant l'agitation, le niveau de la suspension dans la fiole doit se trouver constamment en dessous du niveau de l'eau dans le bain-marie (1). L'agitation mécanique sera réglée pour que la suspension soit complète.

Après une agitation d'une heure exactement, retirer l'erlenmeyer du bain-marie.

Refroidir immédiatement sous courant d'eau jusqu'à la température ambiante et, sans attendre, transvaser quantitativement le contenu de l'erlenmeyer dans une fiole jaugée de 500 ml à l'aide d'un jet d'eau. Compléter au volume avec de l'eau. Homogénéiser soigneusement. Filtrer sur un filtre plissé sec à vitesse de filtration moyenne, exempt de phosphates, dans un récipient sec, en éliminant les premières portions du filtrat (50 ml environ).

On recueillera ensuite environ 100 ml du filtrat limpide.

7.3. **Dosage**

Déterminer sur l'extrait ainsi obtenu le phosphate selon la méthode 3.2.

(1) À défaut d'un agitateur mécanique, on peut agiter la fiole à la main toutes les cinq minutes.

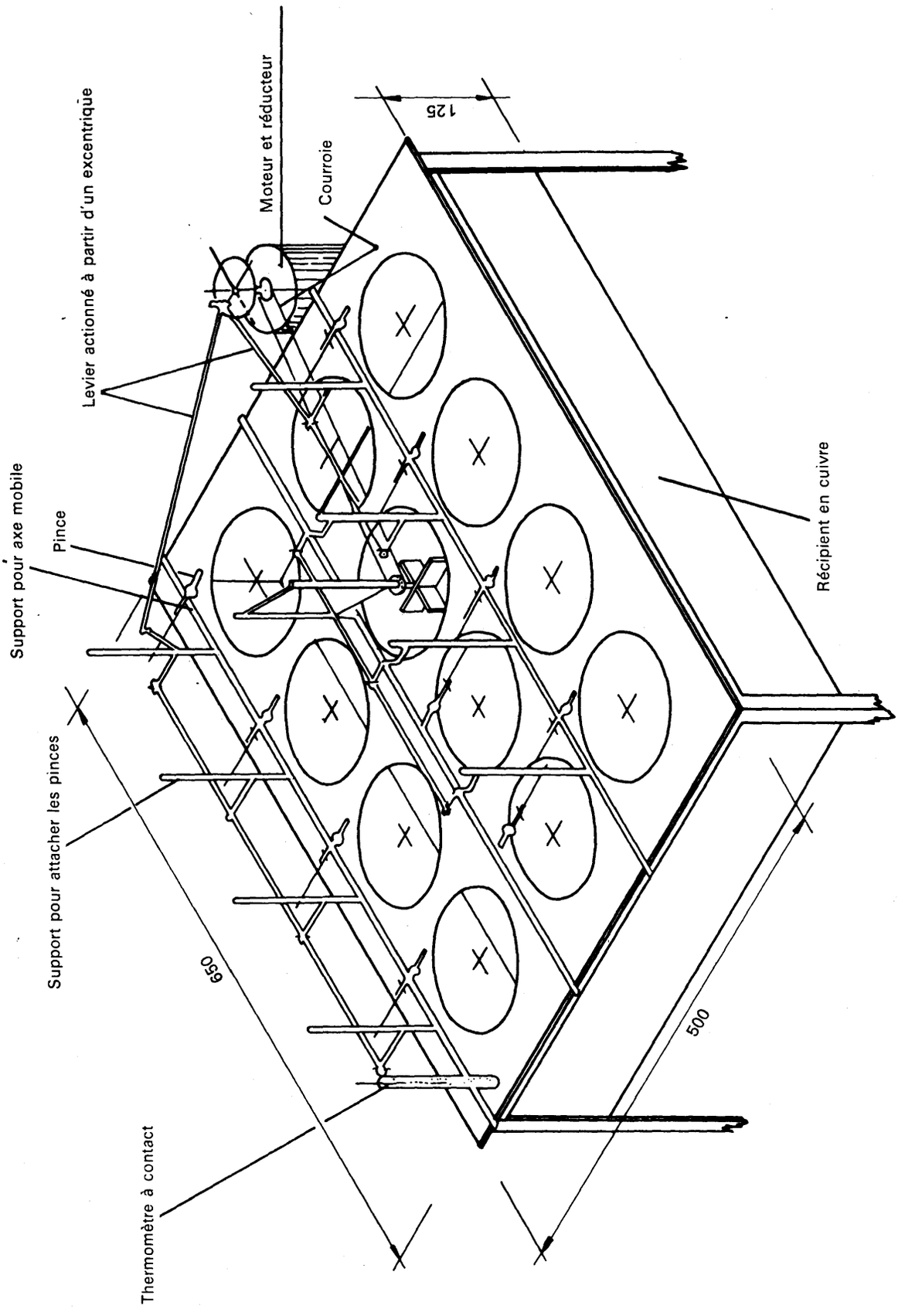
Moteur et réducteur
Courroie
125
Levier actionné à partir d'un excentrique
Support pour axe mobile
Pince
Support pour attacher les pinces
650
500
Thermomètre à contact
Récipient en cuivre

Figure 8

Méthodes 3.1.5

EXTRACTION PAR LE CITRATE D'AMMONIUM ALCALIN

Méthode 3.1.5.1

Extraction du phosphore soluble selon Petermann, à 65 °C

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction à chaud du phosphore soluble dans le citrate d'ammoniaque alcalin.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement au phosphate bicalcique précipité dihydrate ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$).

3. PRINCIPE

Extraction du P_2O_5 à la température de 65 °C au moyen d'une solution alcaline de citrate d'ammoniaque (Petermann) dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée ayant les mêmes caractéristiques que l'eau distillée.

4.1. Solution de Petermann.

4.2. Caractéristiques

Acide citrique ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) : 173 g par l.

Ammoniaque : 42 g par l d'azote ammoniacal (exprimé en N) pH compris entre 9,4 et 9,7.

Préparation à partir du citrate biammonique

Dans une fiole jaugée de 5 000 ml, dissoudre 931 g de citrate biammonique (poids moléculaire 226,19) dans environ 3 500 ml d'eau distillée. Tout en agitant et en refroidissant sous bain d'eau courante, ajouter par petites fractions de l'ammoniaque. Par exemple, pour $d_4^{20} = 0{,}906$ correspondant à une teneur de 20,81 % en masse d'azote ammoniacal, il faut employer 502 ml de liqueur ammoniacale. Ajuster la température à 20 °C et compléter à 5 000 ml avec de l'eau distillée.

Préparation à partir de l'acide citrique et de l'ammoniaque

Dans un récipient de 5 l environ, dissoudre 865 g d'acide citrique pur monohydraté dans environ 2 500 ml d'eau distillée. Placer le récipient dans un bain-marie refroidissant et ajouter par petites portions et en agitant constamment de l'ammoniaque au moyen d'un entonnoir dont le bas de la tige plonge dans la solution citrique. Pour $d_4^{20} = 0{,}906$ qui correspond à une teneur de 20,81 % en masse d'azote ammoniacal, il faut employer 1 114 ml de liqueur ammoniacale. Ajuster la température à 20 °C, transvaser dans un ballon jaugé de 5 000 ml. Porter au trait avec de l'eau distillée et homogénéiser.

Contrôle de la teneur en azote ammoniacal

Prélever 25 ml de la solution, les introduire dans une fiole jaugée de 250 ml, porter au volume avec de l'eau distillée ; homogénéiser. Prélever 25 ml de cette

solution et déterminer sa teneur en azote ammoniacal suivant la méthode 2.1. Si la solution est correcte, on doit employer 15 ml de H_2SO_4 0,5 N, soit n le nombre de ml trouvés.

Si la teneur en azote ammoniacal est supérieure à 42 g/l, on pourra chasser NH_3 par un courant de gaz inerte ou par chauffage modéré pour ramener le pH à 9,7. On effectuera une deuxième vérification.

Si la teneur en azote ammoniacal est inférieure à 42 g/l, il faudrait ajouter un poids de liqueur ammoniacale :

$$P = (42 - n \times 2{,}8) \times \frac{500}{20{,}81} \text{ g}$$

soit un volume $V = \frac{M}{0{,}906}$ à 20 °C.

Si V est inférieur à 25 ml, on les ajoutera directement dans le ballon de 5 l avec un poids de V × 0,173 g d'acide citrique pulvérisé.

Si V est supérieur è 25 ml, il conviendra de faire un nouveau litre de réactif dans les conditions suivantes.

Peser 173 g d'acide citrique. Les dissoudre dans 500 ml d'eau. Ajouter, avec les précautions indiquées plus haut, 225 + V × 1 206 ml de la liqueur ammoniacale qui a servi à préparer les 5 l de réactif. Compléter au trait avec de l'eau. Homogénéiser.

Mélanger ce litre aux 4 975 ml préparés précédemment.

5. APPAREILLAGE

5.1. Bain-marie permettant de maintenir la température à 65 ± 1 °C.

5.2. Fiole jaugée de 500 ml, laissant au-dessus du trait suffisamment d'espace pour permettre une bonne agitation du liquide (exemple : fiole de Stohmann).

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, une prise d'essai de 1 g de l'échantillon préparé et l'introduire dans la fiole jaugée de 500 ml (5.2).

7.2. Extraction

Ajouter 200 ml de solution alcaline de citrate d'ammonium (4.1). Boucher la fiole et agiter vigoureusement à la main pour éviter la formation de grumeaux et empêcher toute adhérence de la substance aux parois.

Placer la fiole dans le bain-marie réglé à 65 °C (5.1) et agiter toutes les cinq minutes pendant la première demi-heure. Après chaque agitation, soulever le bouchon pour équilibrer la pression. Le niveau de l'eau dans le bain-marie doit se trouver au-dessus du niveau de la solution dans le flacon.

Laisser la fiole une heure encore dans le bain-marie à 65 °C et agiter toutes les dix minutes. Retirer la fiole, refroidir à la température ambiante (environ 20 °C), porter au volume de 500 ml avec de l'eau distillée, mélanger et filtrer sur filtre plissé sec exempt de phosphates, en rejetant la première portion du filtrat.

7.3. Dosage

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

Méthode 3.1.5.2

Extraction du phosphore soluble selon Petermann, à la température ambiante

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction à froid du phosphore soluble dans le citrate d'ammoniaque alcalin.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement aux phosphates désagrégés.

3. PRINCIPE

Extraction du phospore à une température voisine de 20 °C au moyen d'une solution alcaline de citrate d'ammoniaque (Petermann) dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIFS

Voir méthode 3.1.5.1.

5. APPAREILLAGE

5.1. Fiole jaugée de 250 ml, laissant au dessus du trait suffisamment d'espace pour permettre une bonne agitation du liquide (exemple : fiole de Stohmann).

5.2. Agitateur rotatif, réglé à la vitesse de 35 à 40 tours par minute.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Prise d'essai**

Peser, à 0,001 g près, une prise d'essai de 2,5 g de l'échantillon préparé et l'introduire dans une fiole jaugée de 250 ml (5.1).

7.2. **Extraction**

Ajouter un peu de la solution de Petermann à 20 °C, agiter très vite pour éviter la formation de grumeaux et pour empêcher toute adhérence de la substance aux parois ; compléter au trait avec la solution de Petermann et boucher la fiole avec un bouchon en caoutchouc.

Agiter ensuite pendant deux heures dans un agitateur rotatif (5.2). Filtrer immédiatement à travers un filtre plissé sec, exempt de phosphates, dans un récipient sec, en rejetant la première portion du filtrat.

7.3. **Dosage**

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

Méthode 3.1.5.3

Extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium alcalin de Joulie

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans le citrate d'ammonium alcalin de Joulie.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les engrais phosphatés simples ou composés dont l'anhydride phosphorique se trouve sous forme aluminocalcique.

3. PRINCIPE

Extraction à une température voisine de 20 °C, dans des conditions bien définies et, éventuellement, en présence d'oxine, par une solution alcaline de citrate d'ammonium de spécification définie.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou complètement déminéralisée.

4.1. Solution alcaline de citrate d'ammonium selon Joulie.

Cette solution renferme 400 g d'acide citrique et 153 g de NH_3 par litre. Sa teneur en ammoniac libre est voisine de 55 g/l. Elle peut être préparée suivant l'une des techniques ci-dessous.

4.1.1. Dans une fiole jaugée de 1 l munie d'un bouchon, dissoudre 400 g d'acide citrique pur ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) dans environ 600 ml d'ammoniaque (d_{20} = 0,925 soit 200 g de NH_3 au litre). L'acide citrique est apporté par des ajouts successifs de 50 à 80 g et en refroidissant pour que la température maximale ne dépasse pas 50 °C. Compléter le volume à 1 000 ml avec l'ammoniaque.

4.1.2. Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 432 g de citrate biammonique pur ($C_6H_{14}N_2O_7$). Ajouter 440 ml d'ammoniaque (d_{20} = 0,925). Compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau.

Note

Vérification de la teneur en ammoniac total.

Prélever 10 ml de la solution de citrate. Les placer dans une fiole de 250 ml. Amener au volume avec de l'eau distillée. Prélever 25 ml et déterminer l'azote ammoniacal selon la méthode 2.1.

1 ml de H_2SO_4 0,5 N = 0,008516 g de NH_3.

Dans ces conditions, le réactif est considéré comme correct lorsque le nombre de ml trouvé lors de titration est compris entre 17,7 et 18.

Sinon, on doit ajouter 4,25 ml d'ammoniaque (d_{20} = 0,925) par 0,1 ml en dessous des 18 ml indiqués ci-dessus.

4.2. Hydroxy-8-quinoléine (oxine) en poudre.

5. APPAREILLAGE

5.1. Petit mortier en verre ou en porcelaine avec son pilon.

5.2. Fioles jaugées de 500 ml, contrôlées périodiquement.

5.3. Fiole jaugée de 1 000 ml.

5.4. Agitateur rotatif réglé à la vitesse de 35 à 40 tours à la minute.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Prise d'essai**

Placer 1 g d'engrais préparé, pesé à 0,0005 g près, dans un petit mortier. Ajouter une dizaine de gouttes de citrate (4.1) pour l'humecter et désagréger très soigneusement avec le pilon.

7.2. **Extraction**

Ajouter 20 ml de citrate (4.1) et délayer cette pâte dans ce liquide. Laisser reposer une minute environ.

Verser le liquide dans la fiole jaugée de 500 ml en évitant d'entraîner les parties qui auraient pu échapper à la désagrégation humide précédente. Rebroyer celle-ci au pilon et recommencer quatre fois l'opération de façon que tout le produit soit entraîné dans la fiole à la fin de la cinquième opération. La quantité totale de citrate utilisée pour ces opérations doit être d'environ 100 ml.

Rincer le mortier et le pilon au-dessus de la fiole jaugée avec 40 ml d'eau distillée.

La fiole bouchée est agitée mécaniquement pendant trois heures (5.4).

Laisser reposer de quinze à seize heures, reprendre l'agitation dans les mêmes conditions pendant trois heures. La température pendant toute l'opération est maintenue à 20 ± 2 °C.

Ajuster au trait avec de l'eau distillée. Filtrer sur filtre sec, rejeter les premières portions du filtrat et recueillir le filtrat clair dans un flacon sec.

7.3. **Dosage**

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

8. ANNEXE

L'emploi d'oxine rend possible l'application de cette méthode aux engrais contenant du magnésium. Cet emploi est recommandé lorsque le rapport des teneurs en magnésium et en anhydride phosphorique est supérieur à 0,03 (Mg/P_2O_5)0,03). Dans ce cas, ajouter 3 g d'oxine à la prise d'essai humectée. L'emploi d'oxine en l'absence de magnésium n'est d'ailleurs pas de nature à perturber ultérieurement le dosage. En l'absence certaine de magnésium, il est cependant possible de ne pas utiliser d'oxine.

Méthode 3.1.6

EXTRACTION DU PHOSPHORE SOLUBLE DANS L'EAU

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode d'extraction du phosphore soluble dans l'eau.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les engrais, y compris les engrais composés, pour lesquels est prévue la détermination du phosphore.

3. PRINCIPE

Extraction dans l'eau au moyen d'une agitation au culbuteur dans des conditions déterminées.

4. RÉACTIF

Eau distillée ou déminéralisée ayant les mêmes caractéristiques que l'eau distillée.

5. APPAREILLAGE

5.1. Fiole jaugée de 500 ml, laissant au-dessus du trait suffisamment d'espace pour permettre une bonne agitation du liquide (par exemple: fiole de Stohmann).

5.2. Agitateur rotatif, réglé à la vitesse de 35 à 40 tours par minute.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Prise d'essai**

Peser, à 0,001 g près, 5 g de l'échantillon préparé et les introduire dans la fiole jaugée de 500 ml (5.1).

7.2. **Extraction**

Ajouter à la fiole 450 ml d'eau dont la température doit être comprise entre 20 et 25 °C.

Agiter à l'agitateur rotatif (5.2) pendant trente minutes.

Ajuster ensuite au trait de jauge avec de l'eau. Homogénéiser soigneusement par agitation et filtrer à travers un filtre plissé sec exempt de phosphate dans un récipient sec.

7.3. **Dosage**

Le dosage du phosphore extrait sera effectué sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue par la méthode 3.2.

Méthode 3.2

DOSAGE DU PHOSPHORE EXTRAIT

(Méthode gravimétrique au phosphomolybdate de quinoléine)

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de dosage du phosphore dans les extraits d'engrais.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les extraits d'engrais (1) servant à la détermination des différentes formes du phosphore.

3. PRINCIPE

Après une éventuelle hydrolyse des formes de phosphore (1) autres que les orthophosphates, les ions orthophosphatés sont précipités en milieu acide sous forme de phosphomolybdate de quinoléine.

Après filtration et lavage, le précipité est séché à 250 °C et pesé.

Dans les conditions indiquées, aucune action perturbatrice n'est exercée par des composés susceptibles de se présenter dans la solution (acides minéraux et organiques, ions ammonium, silicates solubles, etc.) si l'on utilise pour précipitation un réactif à base de molybdate de sodium ou de molybdate d'ammonium.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Acide nitrique concentré pur ($d_{20} = 1{,}40$).

4.2. Préparation du réactif.

4.2.1. Préparation du réactif à base de molybdate de sodium.

Solution A : dissoudre 70 g de molybdate de sodium (bihydraté) pour analyse dans 100 ml d'eau distillée.

Solution B: dissoudre 60 g d'acide citrique pur monohydraté dans 100 ml d'eau distillée et ajouter 85 ml d'acide nitrique concentré (4.1).

Solution C : ajouter, en agitant, la solution A à la solution B pour obtenir la solution C.

Solution D : à 50 ml d'eau distillée, ajouter 35 ml d'acide nitrique concentré (4.1) puis 5 ml de quinoléine pure fraîchement distillée. Ajouter cette solution à la solution C, homogénéiser avec soin et laisser reposer une nuit dans l'obscurité. Ce délai passé, compléter à 500 ml avec de l'eau distillée, homogénéiser à nouveau et filtrer sur entonnoir filtrant (voir point 5.6).

4.2.2. Préparation du réactif à base de molybdate d'ammonium.

Solution A : dissoudre 100 g de molybdate d'ammonium pour analyse, en chauffant doucement et en agitant de temps à autre dans 300 ml d'eau distillée.

Solution B : dissoudre 120 g d'acide citrique pur monohydraté dans 200 ml d'eau distillée, ajouter 170 ml d'acide nitrique concentré (4.1).

(1) Phosphore soluble dans les acides minéraux, phosphore soluble dans l'eau, phosphore soluble dans des solutions de citrate d'ammonium, phosphore soluble dans l'acide citrique à 2 % et phosphore soluble dans l'acide formique à 2 %.

Solution C : à 70 ml d'acide nitrique concentré (4.1), ajouter 10 ml de quinoléine pure fraîchement distillée.

Solution D : verser lentement, en agitant bien, la solution A dans la solution B. Après avoir homogénéisé avec soin, ajouter la solution C à ce mélange et compléter à 1 l. Laisser reposer pendant deux jours à l'obscurité et filtrer sur entonnoir filtrant (voir point 5.6).

Les réactifs 4.2.1 et 4.2.2 sont d'application équivalente ; tous deux doivent être conservés à l'obscurité dans des flacons en polyéthylène hermétiques.

5. APPAREILLAGE

5.1. Erlenmeyer de 500 ml à col large.

5.2. Pipettes de précision étalonnées de 10, 25 et 50 ml.

5.3. Creuset filtrant de porosité de 5 à 20 μ.

5.4. Fiole pour filtration sous vide.

5.5. Étuve, réglable à 250 ± 10 °C.

5.6. Entonnoir filtrant à verre fritté de porosité de 5 à 20 μ.

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1. **Prélèvement de la solution**

Prélever à l'aide d'une pipette de précision une partie aliquote de l'extrait d'engrais (voir tableau 2) contenant 0,010 g environ de P_2O_5 et l'introduire dans un erlenmeyer de 500 ml. Ajouter 15 ml d'acide nitrique concentré [1] (4.1) et diluer avec de l'eau jusqu'à 100 ml environ.

Tableau 2

Détermination des parties aliquotes des solutions de phosphate pour la précipitation du phosphomolybdate de quinoléine

% P_2O_5 dans l'engrais	% P dans l'engrais	Prise d'essai (g)	Dilution (à ml)	Prélèvement (ml)	Dilution (à ml)	Prélèvement pour la précipitation (ml)	Facteur « F » de conversion du phosphomolybdate de quinoléine en % P_2O_5	Facteur « F' » de conversion du phosphomolybdate de quinoléine en % P
5-10	2,2-4,4	1	500	—	—	50	32,074	13,984
		5	500	—	—	10	32,074	13,984
10-25	4,4-11,0	1	500	—	—	25	64,148	27,968
		5	500	50	500	50	64,148	27,968
+ 25	+ 11	1	500	—	—	10	160,370	69,921
		5	500	50	500	25	128,296	55,937

[1] Vingt et un ml, lorsque la solution à précipiter contient plus de 15 ml de solution de citrate (citrate neutre, citrate alcalin de Petermann ou de Joulie).

6.2. **Hydrolyse**

Si l'on craint la présence de métaphosphates, de pyrophosphates ou de polyphosphates dans la solution, on effectue une hydrolyse de la façon suivante.

Porter le contenu de l'erlenmeyer à douce ébullition et maintenir celle-ci jusqu'à ce que l'hydrolyse soit complète (en général une heure). On veillera, en utilisant par exemple un système de réfrigération à reflux, à éviter des pertes par projection ainsi qu'une évaporation excessive qui ferait diminuer le volume initial de plus de moitié. En fin d'hydrolyse, rétablir le volume initial avec de l'eau distillée.

6.3. **Tarage du creuset**

Sécher le creuset filtrant (5.3) pendant quinze minutes dans l'étuve (5.5) réglée à 250 ± 10 °C. Le tarer après refroidissement dans un dessiccateur.

6.4. **Précipitation**

La solution acide contenue dans l'erlenmeyer est chauffée à début d'ébullition, puis on procède à la précipitation du phosphomolybdate de quinoléine en ajoutant goutte à goutte et en agitant continuellement 40 ml du réactif précipitant [4.2.1 ou 4.2.2 (1)]. Placer l'erlenmeyer dans un bain-marie bouillant pendant quinze minutes en agitant de temps à autre. On peut filtrer immédiatement ou après refroidissement.

6.5. **Filtration et lavage**

Filtrer sous vide en décantant. Laver le précipité dans l'erlenmeyer avec 30 ml d'eau. Décanter et filtrer la solution. Recommencer cinq fois cette opération. Transférer quantitativement le reste du précipité dans le creuset par jets de pissette. Laver quatre fois avec 20 ml d'eau au total en ne rajoutant l'eau de lavage qu'après filtration pratiquement complète. Essorer à fond le précipité.

6.6. **Séchage et pesée**

Essuyer l'extérieur du creuset avec un papier filtre. Placer ce creuset dans une étuve (5.5) et le maintenir jusqu'à poids constant à une température effective de 250 ± 10 °C (en général, quinze minutes) ; laisser refroidir dans le dessiccateur à la température ambiante et peser rapidement.

6.7. **Essai à blanc**

Pour chaque série de déterminations, effectuer un essai à blanc en employant uniquement les réactifs et les solvants dans les proportions utilisées pour l'extraction (solution de citrate, etc.) et en tenir compte dans le calcul du résultat final.

6.8. **Vérification**

Effectuer la détermination sur une partie aliquote d'une solution aqueuse de phosphate monopotassique pour analyse, partie aliquote contenant 0,010 g de P_2O_5.

(1) Pour précipiter des solutions de phosphate contenant plus de 15 ml de solution de citrate (neutre, de Petermann ou de Joulie) et qui ont été acidifiées avec 21 ml d'acide nitrique concentré, utiliser 80 ml de réactif.

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Si l'on utilise les prises d'essai et les dilutions indiquées dans le tableau, la formule qui s'applique est la suivante:

P_2O_5 % de l'engrais = $(A - a) \times F$

P % de l'engrais % = $(A - a) \times F'$

où:

A = poids, en grammes, du phosphomolybdate de quinoléine,

a = poids, en grammes, du phosphomolybdate de quinoléine obtenu dans l'essai à blanc,

F et F' = facteurs appropriés pour P_2O_5 ou P des deux dernières colonnes du tableau 2.

Avec des prises d'essai et des dilutions différentes de celles du tableau 2, la formule qui s'applique est la suivante:

$$P_2O_5 \text{ \% de l'engrais} = \frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

$$P \text{ \% de l'engrais} = \frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

où

f et f' = facteur de transformation du phosphomolybdate de quinoléine en P_2O_5 = 0,032074, en P = 0,013984,

D = facteur de dilution,

M = masse, en grammes, de l'échantillon analysé.

Méthode 4

POTASSIUM

Méthode 4.1

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN POTASSIUM SOLUBLE DANS L'EAU

1. OBJET

La présente méthode a pour objet une détermination de la teneur en potassium soluble dans l'eau, sous forme de tétraphénylborate de potassium.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les engrais potassiques figurant à l'annexe I de la directive 76/116/CEE.

3. PRINCIPE

Le potassium de l'échantillon à analyser est mis en solution dans l'eau. Après élimination ou fixation des substances qui peuvent gêner le dosage, le potassium est précipité en milieu faiblement alcalin, sous forme de tétraphénylborate de potassium.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Formol pour analyse.

Solution limpide à 25-35 % de formaldéhyde.

4.2. Chlorure de potassium pur pour analyse.

4.3. Solution d'hydroxyde de sodium 10 N.

On veillera à n'employer que de l'hydroxyde de sodium pour analyse, exempt de potassium.

4.4. Solution d'indicateur.

Dissoudre 0,5 g de phénolphtaléine dans l'éthanol à 90° et porter au volume de 100 ml.

4.5. Solution d'EDTA.

Dissoudre 4 g du sel disodique dihydraté de l'acide éthylènediaminetétraacétique dans l'eau, dans un ballon jaugé de 100 ml. Porter au volume et homogénéiser.

Conserver ce réactif dans un récipient en plastique.

4.6. Solution de TPBS.

Dissoudre, dans 480 ml d'eau, 32,5 g de tétraphénylborate de sodium, ajouter 2 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) et 20 ml d'une solution de chlorure de magnésium (100 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ par litre).

Agiter pendant quinze minutes et filtrer sur filtre sans cendre à filtration lente.

Conserver ce réactif dans un récipient en plastique.

4.7. Liqueur de lavage.

Diluer 20 ml de la solution TPBS (4.6) à 1 000 ml avec de l'eau.

4.8. Eau de brome.

Solution saturée de brome dans l'eau.

5. APPAREILLAGE

5.1. Fioles jaugées de 1 000 ml.

5.2. Becher de 250 ml.

5.3. Creusets filtrants de porosité de 5 à 20 μ.

5.4. Étuve réglable à 120 ± 10 °C.

5.5. Dessiccateur.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

Dans le cas des sels potassiques, la finesse de mouture de l'échantillon doit être telle que la prise d'essai soit bien représentative ; il est recommandé pour ces produits de s'en tenir à ce qui est prescrit à la méthode 1 point 6 sous a).

Ensuite, l'échantillon doit être particulièrement homogénéisé.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Prise d'essai**

Peser, à 0,001 g près, une quantité de 10 g de l'échantillon préparé (5 g pour les sels de potasse contenant plus de 50 % d'oxyde de potassium). Introduire cette prise d'essai dans un becher de 600 ml avec environ 400 ml d'eau. Porter à ébullition et laisser bouillir pendant trente minutes. Refroidir, transvaser quantitativement dans un ballon jaugé de 1 000 ml, porter au volume, homogénéiser et filtrer dans un récipient sec. Rejeter les 50 premiers ml de filtrat [voir au point 7.6 la note concernant le mode opératoire sous a)].

7.2. **Préparation de la partie aliquote en vue de la précipitation**

Prélever à la pipette une partie aliquote du filtrat contenant de 0,025 à 0,050 g de potassium (voir tableau 3) et la placer dans un becher de 250 ml. Compléter éventuellement avec de l'eau à 50 ml.

Pour éviter d'éventuelles interférences, ajouter 10 ml de la solution d'EDTA (4.5), quelques gouttes de solution de phénolphtaléine (4.4) et, en agitant, goutte à goutte de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) jusqu'à coloration rouge, et finalement quelques gouttes d'hydroxyde de sodium en excès (généralement 1 ml d'hydroxyde de sodium suffit pour la neutralisation et l'excès).

Pour éliminer la majeure partie de l'ammoniac [voir au point 7.6 la note concernant le mode opératoire sous b)], faire bouillir doucement pendant quinze minutes.

Ajouter, si nécessaire, de l'eau jusqu'au volume de 60 ml.

Porter la solution à ébullition, retirer le becher du feu et ajouter 10 ml de formol (4.1). Ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine et, si nécessaire, encore quelques gouttes d'hydroxyde de sodium jusqu'à coloration rouge bien marquée. Placer le becher recouvert d'un verre de montre pendant quinze minutes dans un bain-marie bouillant.

7.3. **Tarage du creuset**

Sécher le creuset filtrant (voir le point 5.3) à poids constant (quinze minutes environ) dans l'étuve (5.4) réglée à 120 °C.

Laisser refroidir le creuset dans un dessiccateur et le tarer.

7.4. **Précipitation**

Retirer le becher du bain-marie et, tout en agitant, ajouter goutte à goutte 10 ml de la solution de TPBS (4.6). (Cette addition s'effectue en deux minutes environ.) Attendre au moins dix minutes avant de filtrer.

7.5. **Filtration et lavage**

Filtrer sous vide sur le creuset taré, rincer le becher avec le liquide de lavage (4.7), laver le précipité trois fois avec le liquide de lavage (environ 60 ml au total) et deux fois avec 5 à 10 ml d'eau.

Essorer à fond le précipité.

7.6. **Séchage et pesée**

Essuyer l'extérieur du creuset avec un papier filtre. Placer le creuset avec son contenu dans l'étuve pendant une heure et demie à une température effective de 120 °C. Laisser refroidir dans un dessiccateur à la température ambiante et peser rapidement.

Note concernant le mode opératoire

a) Si le filtrat est de coloration sombre, prélever à la pipette une partie aliquote contenant au maximum 0,10 g de K_2O dans un ballon jaugé de 100 ml, ajouter de l'eau de brome et porter à ébullition pour éliminer l'excès de brome. Après refroidissement, porter au volume, filtrer et doser le potassium dans une partie aliquote du filtrat.

b) Dans le cas où l'azote ammoniacal est absent ou n'est présent qu'en faible quantité, on peut se dispenser de faire bouillir pendant quinze minutes.

7.7. **Parties aliquotes à prélever et facteurs**

Tableau 3

Pour la méthode 4

% K_2O dans l'engrais	% K dans l'engrais	Prise d'essai (g)	Prélèvement de la solution d'extraction pour la dilution (ml)	Dilution (à ml)	Partie aliquote à prélever pour la précipitation (ml)	Facteur de conversion « F » $\frac{\%\ K_2O}{g\ TPBK}$	Facteur de conversion « F' » $\frac{\%\ K}{g\ TPBK}$
5-10	4,2- 8,3	10	—	—	50	26,280	21,812
10-20	8,3-16,6	10	—	—	25	52,560	43,624
20-50	16,6-41,5	10	soit —	—	10	131,400	109,060
			soit 50	250	50	131,400	109,060
plus de 50	plus de 41,5	5	soit —	—	10	262,800	218,120
			soit 50	250	50	262,800	218,120

7.8. **Essai à blanc**

Pour chaque série de déterminations, effectuer un essai à blanc en employant uniquement les réactifs dans les proportions utilisées dans l'analyse et en tenir compte dans le calcul du résultat final.

7.9. **Essai de contrôle**

Effectuer, en vue du contrôle de la technique analytique, une détermination sur une partie aliquote d'une solution aqueuse de chlorure de potassium, partie aliquote contenant au maximum 0,040 g de K_2O.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Si on utilise les prises d'essai et les dilutions indiquées au tableau 3, la formule qui s'applique est la suivante:

% K_2O de l'engrais = (A – a) F

ou

% K de l'engrais = (A – a) F'

où

A = poids, en grammes, de TPBK,

a = poids, en grammes, du TPBK obtenu après l'essai à blanc,

F et F' = facteurs appropriés pour K_2O et K des deux dernières colonnes du tableau 3.

Avec des prises d'essai et des dilutions différentes de celles du tableau 3, la formule qui s'applique est la suivante:

$$\frac{(A - a) \times f \times D \times 100}{M}$$

ou

$$\frac{(A - a) \times f' \times D \times 100}{M}$$

où

f = facteur de conversion du TPBK en K_2O = 0,1314,

f' = facteur de conversion du TPBK en K = 0,109,

D = facteur de dilution,

M = masse, en grammes, de la pesée d'essai.

Méthode 5

MAGNÉSIUM

Méthode 5.1

DÉTERMINATION DU MAGNÉSIUM SOLUBLE DANS L'EAU

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de détermination du magnésium soluble dans l'eau.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement aux engrais simples pour lesquels l'annexe I A de la directive 76/116/CEE du Conseil prévoit l'indication du magnésium soluble dans l'eau.

3. PRINCIPE

Mise en solution du magnésium par l'ébullition d'une prise d'essai de l'échantillon dans l'eau.

Premier titrage à l'EDTA de C + Mg en présence de noir d'ériochrome T. Second titrage à l'EDTA de Ca en présence de calcéine ou d'acide calconecarbonique. Détermination du magnésium par différence.

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou déminéralisée.

4.1. Solution étalon de magnésium 0,05 molaire.

Peser 2,016 g d'oxyde de magnésium pour analyse calciné au préalable à 600 °C pendant deux heures. Le mettre dans un becher avec 100 ml d'eau. Ajouter en agitant 120 ml d'acide chlorhydrique environ N. Après dissolution, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 1 l, amener au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Contrôler avec précision par gravimétrie au phosphate le titre de la solution.

Un ml de cette solution devrait contenir 1,216 mg de Mg (= 2,016 mg de MgO).

4.2. Solution 0,05 molaire d'EDTA.

Peser 18,61 g du sel disodique dihydraté de l'acide éthylènediaminetétraacétique ($C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$) que l'on place dans un becher de 1 000 ml et que l'on dissout dans 600 à 800 ml d'eau. Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 1 l. Amener au volume et homogénéiser. Contrôler cette solution par la solution 4.1 en prélevant 20 ml de cette dernière et en titrant selon la technique analytique (7.4.1).

Un ml de la solution d'EDTA devrait correspondre à 1,216 mg de Mg ou 2,016 mg de MgO et à 2,004 mg de Ca ou 2,804 mg de CaO (voir points 9.1 et 9.6).

4.3. Solution étalon de calcium 0,05 molaire.

Peser 18,61 g du sel disodique dihydraté de l'acide éthylènediaminetétraacétique becher avec 100 ml d'eau. Ajouter progressivement et en agitant 120 ml d'acide chlorhydrique environ normal.

Porter à ébullition pour chasser l'anhydride carbonique, refroidir, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 1 l, amener au volume avec de l'eau et homogénéiser. Contrôler la correspondance de cette solution avec la solution 4.2 suivant la technique analytique 7.4.2. Un ml de cette solution devrait contenir 2,004 mg de Ca (= 2,804 mg de CaO) et correspondre à 1 ml de la solution d'EDTA 0,05 molaire.

4.4. Indicateur calcéine.

Mélanger avec soin dans un mortier 1 g de calcéine avec 100 g de chlorure de sodium. Utiliser 0,010 g de ce mélange. L'indicateur vire de vert à orange. L'on doit titrer jusquà obtention d'un orange exempt de reflets verts.

4.5. Indicateur acide calconecarbonique.

Dissoudre 0,40 g d'acide calconecarbonique dans 100 ml de méthanol. Utiliser trois gouttes de cette solution. L'indicateur vire de rouge à bleu. L'on doit titrer jusqu'à obtention d'un bleu exempt de reflets rouges.

4.6. Indicateur noir d'ériochrome T.

Dissoudre 0,30 g de noir d'ériochrome T dans un mélange de 25 ml d'alcool propylique et de 15 ml de triéthanolamine. Utiliser trois gouttes de cette solution. Cet indicateur vire de rouge à bleu et l'on doit titrer jusqu'à obtention d'un bleu exempt de reflets rouges. Il ne vire qu'en présence de magnésium. Si nécessaire, ajouter 0,1 ml de la solution étalon 4.1.

En présence simultanée de calcium et de magnésium, le calcium est d'abord complexé par l'EDTA et ensuite le magnésium. Dans ce cas, ces deux éléments sont titrés globalement.

4.7. Cyanure de potassium pour analyse.

Solution aqueuse de KCN à 2 %.

4.8. Solution d'hydroxyde de potassium et de cyanure de potassium.

Dissoudre 280 g de KOH et 66 g de KCN dans l'eau, porter au volume de 1 l et homogénéiser.

4.9. Solution tampon pH 10.

Dissoudre 33 g de chlorure d'ammonium dans 200 ml d'eau, ajouter 250 ml d'ammoniaque (d = 0,91), porter au volume de 50 ml avec de l'eau et homogénéiser. Contrôler régulièrement le pH de cette solution.

5. APPAREILLAGE

5.1. Agitateur magnétique ou mécanique.

5.2. pH-mètre.

5.3. Fioles jaugées de 500 ml.

5.4. Bechers de 300 ml.

6. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Prise d'essai**

Introduire 5 g de l'échantillon préparé, pesé à 0,001 g près, dans une fiole jaugée de 500 ml.

7.2. **Mise en solution**

Ajouter environ 300 ml d'eau. Faire bouillir pendant une demi-heure. Refroidir, porter au volume, homogénéiser et filtrer.

7.3. **Essai de contrôle**

Effectuer une détermination sur des parties aliquotes des solutions 4.1 et 4.3 telles qu'on ait un rapport Ca/Mg égal à celui de l'échantillon.

À cet effet, prélever a ml de la solution étalon 4.3 et $b - a$ de la solution étalon 4.1.

a et b sont les nombres de ml de solution d'EDTA utilisés dans les deux titrages lors de l'analyse de l'échantillon. Cette manière de procéder n'est correcte que si les solutions d'EDTA, de calcium et de magnésium sont exactement équivalentes. Dans le cas contraire, il est nécessaire d'apporter les corrections éventuelles.

7.4. **Dosage**

7.4.1. *Titrage en présence de noir d'ériochrome T*

Prélever à la pipette une partie aliquote à analyser (voir point 7.5) et l'introduire dans un becher de 300 ml ; diluer avec de l'eau jusqu'à environ 100 ml. Ajouter 5 ml de solution tampon (4.9). Le pH mesuré au pH-mètre doit être 10,5 ± 0,1. Ajouter 2 ml de la solution de cyanure de potassium (4.7) et trois gouttes d'indicateur noir d'ériochrome (4.6). Agiter modérément et titrer avec une solution d'EDTA (4.2) (voir les points 9.2, 9.3 et 9.4). Soit *b* le nombre de ml de solution d'EDTA 0,05 molaire.

7.4.2. *Titrage en présence de calcéine ou d'acide calconecarbonique*

Prélever à la pipette une partie aliquote de la solution à analyser égale à celle prélevée pour le titrage ci-dessus et l'introduire dans un becher. Diluer avec de l'eau jusqu'à 100 ml environ. Ajouter 10 ml de solution KOH, KCN (4.8) et l'indicateur (4.4 ou 4.5). Agiter modérément et titrer avec la solution d'EDTA (4.2) (voir points se rapportant aux indicateurs et également les points 9.2, 9.3 et 9.4). Soit *a* le nombre de ml de solution d'EDTA 0,05 molaire.

7.5. **Parties aliquotes à prélever pour le dosage**

Nature de l'engrais	Partie aliquote à prélever pour chaque titrage (ml)	Quantité d'échantillon présent dans la partie aliquote (g)
Nitrate de calcium et de magnésium	20	0,200
Sulfonitrate ammoniacomagnésien	50	0,500
Sels bruts de potasse	25	0,250
Chlorure de potassium magnésien	25	0,250
Sulfate de potasse et de magnésium	25	0,250

Note

1. Pour tous ces engrais, la prise d'essai est de 5 g et le volume total de la solution à analyser est de 500 ml.

2. Pour le titrage au noir d'ériochrome T, on ne doit pas trop dépasser au titrage les 25 ml d'EDTA, sinon il faut réduire le volume de la partie aliquote.

   D'autre part, on peut éventuellement augmenter celui-ci.

8. EXPRESSION DU RÉSULTAT

$$\text{MgO \% dans l'engrais} = \frac{(b - a) \times T}{M}$$

ou

$$\text{Mg \% dans l'engrais} = \frac{(b - a) \times T'}{M}$$

Si le titre de la solution d'EDTA est exactement 0,05 M, T = 0,2016 et T′ = 0,1216, M étant la masse de l'échantillon, exprimée en grammes, présent dans la partie aliquote prélevée (voir point 7.5).

9. REMARQUES

9.1. Le rapport stœchiométrique EDTA-métal dans les analyses complexométriques est toujours 1 : 1, quelle que soit la valence du métal et quoique l'EDTA soit quadrivalent. La solution du titrage d'EDTA et les solutions étalons seront donc molaires et non normales.

9.2. Les indicateurs complexométriques sont souvent sensibles à l'action de l'air. La solution peut pâlir durant le titrage. Il faut alors ajouter une ou deux gouttes d'indicateur. C'est surtout le cas pour le noir d'ériochrome et aussi pour l'acide calconecarbonique.

9.3. Les complexes métal-indicateur sont parfois relativement stables et le virage peut traîner.

Les dernières gouttes d'EDTA doivent donc être ajoutées lentement et l'on doit s'assurer que l'on n'a pas dépassé le virage en ajoutant une goutte de la solution 0,05 molaire du magnésium (4.1) ou de calcium (4.3).

Cela est spécialement le cas pour le complexe ériochrome-magnésium.

9.4. Le virage de l'indicateur doit être observé non pas de haut en bas, mais horizontalement à travers la solution et le becher doit être placé sur un fond blanc dans une bonne position par rapport à la lumière.

Le virage se laisse également observer aisément en plaçant le becher sur un verre dépoli, éclairé modérément par en dessous (lampe de 25 W).

9.5. L'exécution de cette analyse demande une certaine expérience. On s'exercera, entre autres, à observer les virages avec les solutions étalons 4.1 et 4.3.

Il est conseillé de toujours faire effectuer les déterminations par le même chimiste du laboratoire.

9.6. L'emploi d'une solution d'EDTA à titre garanti (titrisol, Normex, par exemple) peut simplifier le contrôle de l'équivalence des solutions étalons 4.1, 4.2 et 4.3.

Méthode 6

CHLORE

Méthode 6.1

DÉTERMINATION DU CHLORE DES CHLORURES EN L'ABSENCE DE MATIÈRES ORGANIQUES

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de détermination du chlore des chlorures en l'absence de matières organiques.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique à tous les engrais exempts de matières organiques.

3. PRINCIPE

Les chlorures, dissous dans l'eau, sont précipités en milieu acide par une solution titrée de nitrate d'argent en excès. L'excès est titré par une solution de sulfocyanure d'ammonium en présence de sulfate ferri-ammonique (méthode Volhard).

4. RÉACTIFS

Eau distillée ou complètement déminéralisée, exempte de chlorures.

4.1. Nitrobenzène pour analyse ou éther éthylique.

4.2. Acide nitrique 10 N.

4.3. Solution d'indicateur : dissoudre 40 g de sulfate ferri-ammonique $Fe_2(SO_4)_3 (NH_4)_2 SO_4 \cdot 24H_2O$ dans de l'eau et compléter à 1 000 ml.

4.4. Liqueur titrée de nitrate d'argent 0,1 N.

4.5. Liqueur titrée de sulfocyanure d'ammonium 0,1 N.

Préparation : comme ce sel est hygroscopique et ne peut pas être desséché sans risques de décomposition, il est conseillé de peser environ 9 g ; dissoudre dans l'eau et porter au volume de 1 000 ml. Ramener au titre 0,1 N par des titrations avec la solution de $AgNO_3$ 0,1 N.

5. APPAREILLAGE

5.1. Agitateur rotatif réglé à une vitesse de 35 à 40 tours par minute.

5.2. Deux burettes de graduation contrôlée.

5.3. Un ballon jaugé de 500 ml.

5.4. Fiole conique (erlenmeyer) de 250 ml.

6. ÉCHANTILLONNAGE

Voir méthode 1.

7. MODE OPÉRATOIRE

7.1. **Prise d'essai et préparation de la solution**

Introduire 5 g de l'échantillon, pesés à 0,001 g près, dans un ballon jaugé de 500 ml et ajouter 450 ml d'eau. Agiter pendant une demi-heure au culbuteur, compléter au volume de 500 ml avec de l'eau distillée, homogénéiser et filtrer dans un becher.

7.2. **Dosage**

Prélever une partie aliquote du filtrat ne contenant pas plus de 0,150 g de chlore, par exemple 25 ml (0,25 g), 50 ml (0,5 g) ou 100 ml (1 g). Si on a prélevé une quantité inférieure à 50 ml, il y a lieu de porter au volume de 50 ml avec de l'eau distillée.

Ajouter 5 ml d'acide nitrique 10 N (4.2), 20 ml de solution d'indicateur (4.3) et deux gouttes de liqueur titrée de sulfocyanure d'ammonium (ce dernier réactif est prélevé de la burette qui a été ajustée à zéro à cet effet).

Ajouter ensuite à la burette de la liqueur titrée de nitrate d'argent (4.4) jusqu'au moment où il y a un excès de 2 à 5 ml. Ajouter 5 ml de nitrobenzène ou 5 ml d'éther éthylique (4.1) et bien agiter afin d'agglutiner le précipité. Titrer l'excès de nitrate d'argent avec le sulfocyanure d'ammonium 0,1 N (4.5) jusqu'à apparition d'une couleur jaune-brun qui persiste après une légère agitation.

Note

Le nitrobenzène ou l'éther éthylique (mais surtout le nitrobenzène) protègent le chlorure d'argent contre la réaction avec les ions de sulfocyanure. De cette façon, on obtient un virage très net.

7.3. **Essai à blanc**

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

7.4. **Essai de contrôle**

Préalablement aux dosages, contrôler l'exécution correcte de la technique en utilisant une solution fraîchement préparée de chlorure de potassium telle que celle-ci contienne une quantité connue de l'ordre de 0,1 g de Cl.

8. EXPRESSION DES RÉSULTATS

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

Calculer le pourcentage en chlore (Cl) par la formule:

$$Cl\ \% = 0{,}003546 \times \frac{(v_z - v_{cz}) - (v_a - v_{ca}) \times 100}{M}$$

où

v_z = nombre de millilitres de nitrate d'argent 0,1 N,

v_{cz} = nombre de millilitres de nitrate d'argent 0,1 N utilisés lors de l'essai à blanc,

v_a = nombre de millilitres de sulfocyanure d'ammonium 0,1 N,

v_{ca} = nombre de millilitres de sulfocyanure d'ammonium 0,1 N utilisés lors de l'essai à blanc,

M = matière contenue dans la partie aliquote, en grammes.

Méthodes 7

FINESSE DE MOUTURE

Méthode 7.1

DÉTERMINATION DE LA FINESSE DE MOUTURE À SEC

1. OBJET

Le présent document a pour objet de fixer une méthode de détermination de la finesse de mouture à sec.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement aux engrais CEE pour lesquels est prévue l'indication de la finesse aux tamis de maille 0,630 mm et 0,160 mm.

3. PRINCIPE

Par tamisage mécanique, on détermine les quantités de produit de granulométrie supérieure à 0,630 et comprise entre 0,160 et 0,630 mm et on calcule les pourcentages de finesse de mouture.

4. APPAREILLAGE

4.1. Appareil mécanique à tamiser.

4.2. Tamis à ouverture de mailles respectivement de 0,160 et 0,630 mm des séries normalisées de 20 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur et avec fond correspondant.

5. MODE OPÉRATOIRE

Peser 50 g de matière à 0,05 g près. Adapter les deux tamis et le fond à l'appareil à tamiser, le tamis à plus grandes mailles étant placé au-dessus. Tamiser pendant dix minutes et écarter la fraction recueillie sur le fond. Remettre l'appareil en marche et vérifier, après une minute, si la quantité recueillie sur le fond pendant ce temps n'est pas supérieure à 250 mg, sinon répéter l'opération (chaque fois une minute). Peser séparément les refus des deux tamis.

6. EXPRESSION DES RÉSULTATS

% finesse au tamis de 0,630 mm = $(50 - M_1) \times 2$

% finesse au tamis de 0,160 mm = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

M_1 = poids de refus au tamis de 0,630 mm,

M_2 = poids du refus au tamis de 0,160 mm (le refus au tamis de 0,630 mm ayant déjà été éliminé). Les résultats sont arrondis à l'unité supérieure.

Méthode 7.2

DÉTERMINATION DE LA FINESSE DE MOUTURE DES PHOSPHATES NATURELS TENDRES

1. OBJET

La présente méthode a pour objet de fixer une méthode de détermination de la finesse de mouture des phosphates naturels tendres.

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode s'applique exclusivement aux phosphates naturels tendres.

3. PRINCIPE

Étant donné l'extrême finesse qu'il convient de déterminer, le tamisage effectué à sec est difficile à pratiquer car les particules les plus fines tendent à s'agglomérer en grumeaux. C'est pourquoi, par convention, on recourt au tamisage par voie humide.

4. RÉACTIFS

Solution d'hexamétaphosphate de sodium à 1 %.

5. APPAREILLAGE

5.1. Tamis d'ouverture de maille de respectivement 0,063 et 0,125 mm des séries de 20 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur, normalisées et à fond correspondant.

5.2. Entonnoir en verre de 20 cm de diamètre sur un support.

5.3. Bechers de 250 ml.

5.4. Étuve de dessiccation.

6. TECHNIQUE ANALYTIQUE

6.1. **Prise d'essai**

Peser 50 g de matière, à 50 mg près. Laver à l'eau les deux faces des tamis et emboîter le tamis d'ouverture de 0,125 mm dans le tamis de 0,063 mm.

6.2. **Mode opératoire**

Placer la prise d'essai sur le tamis supérieur. Tamiser sous un faible jet d'eau froide (on peut utiliser de l'eau ordinaire) jusqu'à ce que celle-ci passe à peu près limpide. On veillera à ce que le débit du jet soit tel que le tamis inférieur ne se remplisse pas d'eau.

Lorsque le refus sur le tamis supérieur paraîtra à peu près constant, disjoindre ce tamis, qui sera posé, en attente, sur le fond.

Continuer le tamisage humide du tamis inférieur pendant quelques minutes, jusqu'à ce que l'eau passe à peu près limpide.

Réajuster le tamis de 0,125 mm dans le tamis de 0,063 mm. Transférer le dépôt éventuel du fond sur le tamis supérieur et reprendre le tamisage sous faible jet d'eau jusqu'à ce que celle-ci soit redevenue à peu près limpide.

Transférer quantitativement chacun des refus dans un becher différent, en s'aidant de l'entonnoir. Les remettre en suspension en remplissant les bechers d'eau. Après environ une minute de repos, décanter en éliminant le plus d'eau possible.

Placer les bechers à l'étuve à 105 °C pendant deux heures.

Laisser refroidir, détacher les refus à l'aide d'un pinceau et les peser.

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Finesse % au tamis de 0,125 mm = $(50 - M_1) \times 2$

Finesse % au tamis de 0,063 mm = $[50 - (M_1 + M_2)] \times 2$

où

M_1 = poids de refus au tamis de 0,125 mm,

M_2 = poids de refus au tamis de 0,063 mm.

Les résultats des calculs sont arrondis à l'unité supérieure.

8. REMARQUE

Au cas où, à la fin du tamisage sous l'eau, on constaterait la présence de grumeaux sur l'un des tamis, il conviendrait de recommencer l'analyse de la façon suivante.

Verser lentement et en agitant 50 g de l'échantillon dans un flacon d'environ 1 l contenant 500 ml de la solution d'hexamétaphosphate de sodium (4). Boucher hermétiquement le flacon et agiter vigoureusement à la main pour détruire les grumeaux. Transférer toute la suspension sur le tamis supérieur en ayant soin de laver le flacon. Continuer l'analyse comme au point 6.2.