

GM 35060

METHODES D'ANALYSE DE CONTROLE DE LA QUALITE DU SEL, PROJET MADELEINE 10-798

Documents complémentaires

Additional Files



Licence



Licence

Cette première page a été ajoutée
au document et ne fait pas partie du
rapport tel que soumis par les auteurs.

Énergie et Ressources
naturelles

Québec 

PROJET MADELEINE

10-798

METHODES D'ANALYSE DE CONTROLE
DE LA QUALITE DU SEL

Le 20 août 1975

Françoise Beauchesne

Ministère de l'Énergie et des Ressources
Gouvernement du Québec
Documentation Technique

DATE: 13 NOV. 1979

No. G.M.: 35060

SOMMAIRE

- A. ECHANTILLONNAGE
- B. INSOLUBLES
- C. POURCENTAGE D'HUMIDITE
 - 1. Par séchage
 - 2. Karl Fisher
- D. SULFATES
- E. CALCIUM
 - 1. Spectrophotométrie d'absorption atomique
 - 2. Méthode par absorption atomique
 - 3. Méthode de Versene
 - 4. Précipitation par oxalate d'ammonium
- F. CHLORURES
 - 1. Méthode de Volhar
 - 2. Méthode de Mohr
- G. POTASSIUM
 - 1. Méthode de chloroplatinate
 - 2. L'émission atomique
 - 3. Détermination du K et du Na par émission atomique
 - 4. Titration par le sodium tetraphenyl boron
- H. SODIUM
 - 1. Butyl alcohol - ethyl acetate method
 - 2. Détermination par électrode à ion spécifique

.../2

- I. ANALEX
- J. FONDATION DE LA RECHERCHE DE LA NOUVELLE-ECOSSE
(Nova Scotia Research Foundation)
- K. INSTITUT INTERNATIONAL DU SEL
(International Salt Institute)
- L. BUREAU DE NORMALISATION DU QUEBEC
- M. CONSEIL DE RECHERCHE DE LA SASKATCHEWAN
(Saskatchewan Research Council)
- N. CONCLUSION

INTRODUCTION

Ce rapport consiste en un inventaire des principales méthodes d'analyse des éléments et composés les plus abondants contenus dans le sel.

Parmi ces derniers se trouvent le calcium, le potassium, le sodium, le magnésium, le chlore et les sulfates. Ces éléments sous forme d'ions se retrouvent principalement comme anhydrite (CaSO_4), chlorure de potassium (KCl), chlorure de sodium (NaCl), et carnallite ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Les analyses déjà effectuées montrent que le magnésium est peu abondant ou presque inexistant. Les composés ci-haut totalisent près de 100%. La détermination de tous les composés ci-haut mentionnés n'est pas toujours nécessaire, dépendant de l'usage que l'on fait du sel.

Différentes méthodes peuvent être employées pour l'analyse d'un même élément. Les plus couramment utilisées sont décrites ici; celles employées par les différents laboratoires visités ne sont que mentionnées. Ce rapport propose seulement les méthodes de contrôle qui semblent convenir le mieux dans le cas du sel de déglacage et les analyses nécessaires à effectuer dans le cas de la production de chlore et de potasse.

A. ECHANTILLONNAGE

Que l'échantillon soit représentatif du gisement est le facteur primordial en guise de contrôle de la qualité. Des analyses peuvent être très exactes mais les résultats n'être applicables qu'à l'échantillon lui-même. La représentativité de l'échantillon est aussi importante que l'analyse elle-même.

L'emballage de l'échantillon est également important pour ne pas que le sel soit exposé à l'humidité. L'exposition à l'humidité donnera, il va de soi, des résultats erratiques.

En général, l'échantillon est réduit entre 2 et 25 livres avant d'être expédié au laboratoire. Avec un échantillon trop réduit, on augmente le danger qu'une ou deux larges particules soient omises ou incluses et, de ce fait, que les résultats ne soient ni exacts, ni représentatifs.

B. INSOLUBLES

L'anhydrite (CaSO_4) représente la grande majorité des Insolubles. L'anhydrite est quand même en partie soluble. L'anhydrite est soluble au maximum dans une solution 10-20% de sel. La solubilité dans une solution saturée de sel est inférieure à 6 grammes par litre ou en-dessous de 1.9% basé sur la quantité de sel présent.

La solubilité de l'anhydrite est fonction de plusieurs facteurs. Avec un sel de particules fines et une longue période de dissolution, on obtient un fort pourcentage de l'anhydrite dissout. Par contre, lorsque les particules sont moins fines et le temps de dissolution court, on obtient une bonne quantité d'insolubles et moins de CaSO_4 dissout. Dans les deux cas, la somme des deux pourcentages sera la même. La somme est donc une approximation de la quantité totale de CaSO_4 dans le sel en omettant les autres minéraux insolubles comme le quartz, etc.

Il s'ensuit que pour obtenir des résultats consistants d'un laboratoire à l'autre, les mêmes procédures de moulage et de dissolution doivent être suivies.

Puisque l'anhydrite est difficilement soluble, la portion d'anhydrite trouvée comme insoluble sera fonction de la finesse des particules, la température de dissolution, le temps de dissolution et la quantité d'eau utilisée par poids de sel. Cinquante grammes de sel dissouts dans 200 ml. d'eau donneront des résultats différents de 50 g. dissouts dans 400 ou 600 ml. d'eau. La procédure employée pour déterminer les insolubles peut donc varier considérablement selon que l'on souhaite une solubilité maximale des sulfates ou non.

Procédure: (Kaufmann, 1971)

En premier lieu, l'échantillon doit être moulu et réduit.

- Placer 50 g. de sel dans un bécher de 400 ml.;
- ajouter 200 ml. d'eau distillée et dissoudre 5 minutes en remuant;
- filtrer le résidu dans un creuset préalablement pesé et séché à 750° C.;
- conserver le filtrat;
- rinser 3 fois le bécher avec 8-10 ml. d'eau distillée pour amener tout le résidu dans le creuset;
- laver le résidu et le creuset 6 fois avec 8-10 ml. d'eau distillée;
- sécher le creuset avec résidu, 2 heures à 105-110° C;
- refroidir au dessiccateur et peser à nouveau;
- l'augmentation du poids du creuset est le poids des insolubles;
- diluer le filtrat à 500 ml. dans un ballon volumétrique et conserver pour déterminations du calcium et du magnésium.

La procédure utilisée par International Salt Institute est une méthode standard de détermination des insolubles.

C. POURCENTAGE D'HUMIDITE

Le pourcentage d'humidité peut être déterminé par méthode de séchage ou par la méthode "Karl Fisher".

1. Par séchage:

- Prélever 100 g. de sel, peser au .01 g. près;
- sécher au four à 110° C. pendant 4 heures;
- refroidir au dessiccateur et peser à nouveau;

$$\% \text{ humidité: } \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100$$

2. Karl Fisher

La méthode de Karl Fisher consiste en une titration de l'eau avec une solution anhydrique de dioxyde de soufre et de méthanol. L'échantillon peut être titré directement avec le réactif ou bien traité avec un excès de réactif et ensuite le réactif résiduel titré avec une solution standard d'eau dans le méthanol.

Dans le cas d'une titration directe d'une solution non colorée, le point d'équilibre peut être observé visuellement par le changement de couleur. Le point d'équilibre peut être observé différemment, lorsque pour titrer on emploie des électrodes de platine et un courant d'environ 5-10 ampères. Lorsque la réaction est complète, on peut observer un changement brusque de courant. Par l'emploi de titrateurs automatiques, le changement de

courant constitue le signal refermant automatiquement la valve qui contrôle le débit de titrant. Le réactif peut être obtenu commercialement ou peut être préparé facilement. Le réactif doit être standardisé régulièrement. Habituellement, la solution est titrée directement, à moins que la solution n'exige qu'elle soit titrée indirectement.

Appareils nécessaires pour cette méthode:

"Karl Fisher titration unit"
coût: environ \$700
ph mètre: environ \$800
solvent: méthanol
réactif: "Karl Fisher"

D. SULFATES

Les sulfates sont présents comme anhydrite inclus dans les insolubles et également dans le filtrat des insolubles. Donc le % en sulfates déterminé n'est que la partie soluble des sulfates.

Procédure:

- Mesurer exactement 100 ml. de filtrat des insolubles dans un bécher de 300 ml. et diluer à 150 ml. Ajouter 5 ml. HCl concentré et amener à ébullition;
- au point d'ébullition, ajouter goutte par goutte 15 ml. de 10% de solution de chlorure de barium (BaCl_2). Bouillir environ 10 minutes;
- laisser le précipité reposer pour environ 30 minutes et transférer dans un creuset pesé préalablement;

- rincer le bécher environ 3 fois avec 10 ml. d'eau distillée à chaque fois;
- rincer le creuset 6 fois;
- placer au four à 750-800° C. et sécher le précipité pour environ 20-30 minutes;

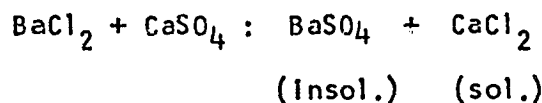
Calculs:

$$\text{BaSO}_4 \text{ (grammes)} \times .4116 \times 10 : \% \text{ sulfates solubles dans l'échantillon original}$$

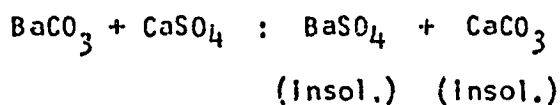
500 ml. de filtrat

50 g. d'échantillon

La solution est acidifiée pour empêcher la précipitation possible des sels de barium, d'anions comme les carbonates et les phosphates, lesquels sont insolubles dans des solutions basiques ou neutres. La présence de HCl a également l'avantage de former des particules de BaSO_4 suffisamment grosses pour être facilement filtrables. Le précipité peut être lavé à l'eau. La perte de BaSO_4 soluble dans l'eau est négligeable. Le BaSO_4 est très peu soluble dans l'eau.



Les ions de sulfate peuvent également être extraits par précipitation avec BaCO_3 .



L'avantage d'utiliser le BaCO_3 est que le réactif est moins coûteux et précipite à la fois le calcium. Toutefois, dans le cas d'analyse de sel, le BaCl_2 est plutôt utilisé car il réagit plus vite et ne précipite pas les sulfates.

E. CALCIUM

1. Spectrophotométrie d'absorption atomique

La spectrophotométrie étudie les interactions des radiations avec la matière et comprend toute la gamme électromagnétique de longueurs d'ondes des différentes régions spectroscopiques en passant des radio-ondes aux rayons-x.

Les radiations sont considérées comme étant des particules d'énergie appelées photons. Plus la longueur d'onde est courte plus l'énergie est grande. La radiation produite dépend de la transition à l'intérieur d'un même niveau électronique. Plus la transition est grande, plus l'énergie pour effectuer la transition est forte et plus la radiation émise aura une fréquence plus grande et une longueur plus courte.

Les transitions électroniques constituent le phénomène d'absorption. Les transitions d'un niveau électronique à un autre s'effectuent dans U.V. ou le visible.

L'absorption atomique est dépendante du fait qu'un élément dans son état fondamental absorbe des radiations d'une longueur d'onde spécifique égale à celle émise par ce même élément. Quand des radiations d'une longueur d'onde spécifique, caractéristique d'un élément, passe à travers une flamme contenant des atomes d'un élément dans son état fondamental, l'intensité de la radiation diminue en proportion avec la quantité d'atomes dans la flamme.

Une lampe à cathode creuse est utilisée comme source, laquelle cathode est faite de l'élément à déterminer. Les atomes sont aspirés dans la flamme et tombent dans la direction du faisceau de radiations. Un monochromateur isole la longueur d'onde spécifique et un détecteur mesure la radiation transmise.

Calcium

Le calcium peut être déterminé de diverses façons: par absorption atomique, par la méthode de "Versene", par précipitation avec oxalate d'ammonium.

2. Absorption atomique

La principale difficulté dans la détermination du calcium par absorption atomique consiste en l'interférence de certains anions qui réagissent dans la flamme et empêchent l'élément de s'atomiser. Le calcium est sujet à l'interférence avec les phosphates, mais selon la procédure employée, l'interférence peut être éliminée jusqu'à une concentration de 600 mg. par litre de phosphate.

Procédure:

Préparer au moins 4 solutions standards pour établir une courbe linéaire qui réponde à la loi de Beer Lambert, soit:

A; abc	A; Absorption
	a: coefficient d'absorptivité
	b: longueur de cellule
	c: concentration de la solution

L'absorption est donc proportionnelle à la concentration.

- Mettre l'appareil en marche;
- laisser l'appareil réchauffer;
- fournir de l'oxydant et de l'acétylène au brûleur; ajuster la pression en fonction de l'appareil. Suivre les instructions du manufacturier pour obtenir une sensibilité maximale;
- atomiser le produit et vérifier la vitesse d'aspiration;
- ajuster la longueur d'onde de l'appareil pour l'élément à analyser;
- vérifier les standards et préparer la courbe de calibration linéaire en plaçant les valeurs de concentrations versus absorbance;
- entre chaque détermination, rincer l'atomiseur en aspirant de l'eau;
- déterminer la concentration en mg./litre de l'échantillon.

3. Méthode de Versene

Cette méthode consiste en la formation d'un complexe avec de l' "éthylènediamine tétraacetic acid" ou de son sel de sodium EDTA comme réactif. Le calcium peut être déterminé directement par le EDTA lorsque le ph de la solution est élevé (12-13). A ph élevé le magnésium se précipite comme hydroxyde et un indicateur est utilisé qui réagit seulement avec le calcium formant une couleur rose. Ce complexe change sa couleur au pourpre quand le calcium est complexé avec le EDTA.

Il peut y avoir des interférences possibles avec des métaux de poids atomique élevé dépendant de la quantité présente. Si le point d'équilibre est indistinct, c'est donc dire qu'il y a interférence et à ce moment, le calcium devrait être déterminé par absorption atomique. Il ne semble pas qu'il y ait d'interférence lorsque cette méthode sert à l'analyse du sel.

Calculer la concentration de calcium comme suit:

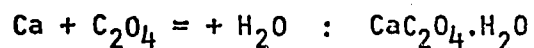
mg. de Ca : Facteur x ml. EDTA.

Avec le même réactif EDTA, on peut déterminer à la fois le calcium et le magnésium. Pour ce faire, on utilise un indicateur différent qui réagit à la fois avec le calcium et le magnésium pour donner une couleur caractéristique de l'indicateur. Le titrant EDTA réagit à son tour en complexant les ions de calcium et de magnésium ramenant l'indicateur à sa couleur normale, après que les ions

ont réagi avec le titrant. L'analyse peut donc déterminer à la fois le calcium et le magnésium. Le calcium et magnésium sont donc déterminés ensemble, le calcium analysé séparément et le magnésium déterminé par différence.

4. Précipitation par oxalate d'ammonium

Cette méthode consiste à précipiter le calcium comme oxalate.



L'oxalate de calcium est ensuite titré avec une solution 1. N/ 10 KMnO_4 jusqu'au point d'équilibre.

Les réactifs utilisés sont les suivants:

Soln. NH_4Cl 10%

Soln. NH_4OH concentré

Soln. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 10%

soln. KMnO_4 1/10 N.

Indicateur: Phénolphtaleine

Calculs:

$$\% \text{ Ca} = \frac{\text{ml. } \text{KMnO}_4 \times \text{facteur de conversion en g. de Ca} \times 100}{w. \text{ de l'échantillon}}$$

F. CHLORURES

Les chlorures peuvent être déterminés par colorimétrie. La concentration d'une solution déterminée par l'intensité de la couleur de la solution réfère à la colorimétrie.

En colorimétrie, un faisceau de lumière naturelle ou artificielle peut être utilisé comme source de radiations (faisceau continu entre I.R. et U.V.). Les mesures d'intensité s'effectuent avec un colorimètre. Les méthodes colorimétriques s'appliquent surtout pour déterminer de faibles concentrations. Pour des concentrations plus fortes, on doit effectuer des dilutions ou employer des méthodes gravimétriques ou volumétriques.

Quelquefois, la colorimétrie peut introduire des erreurs assez considérables. L'intensité de couleur de la solution peut être fonction du temps après addition des réactifs; ou encore si la solution contient des matières en suspension, la comparaison avec un standard ne donnera pas de résultats précis. Dans d'autres cas, la solution peut être colorée par des substances différentes de celle que l'on veut déterminer.

Dans le cas de l'analyse des chlorures par colorimétrie, une solution de thiocyanate de mercure et de sulfate d'ammonium ferrique est ajoutée à la solution contenant l'échantillon. Les ions de thiocyanate du thiocyanate de mercure sont déplacés par les ions de chlore, lesquels réagissent avec les ions de fer pour former le produit rouge de thiocyanate de fer. Le complexe formé est proportionnel à la quantité originale d'ions de chlore et est mesuré par un colorimètre à la longueur d'onde 480 m μ .

Les chlorures sont présents principalement comme NaCl et KCl. Ils peuvent être déterminés par volumétrie et gravimétrie.

1. Méthode de Volhar

L'échantillon est dissout dans l'eau distillée légèrement acidifiée avec de l'acide nitrique (HNO_3) et une solution standard de nitrate d'argent (AgNO_3) est ajoutée en excès pour précipiter les ions de chlore comme AgCl. Le précipité peut être pesé comme tel ou l'excès de AgNO_3 titré avec KCNS ou NH_4CNS standard.

2. Méthode de Mohr

De toutes les méthodes de titration, celle qui s'avère la plus adéquate est la titration avec une solution AgNO_3 employant du chromate de potassium (K_2CrO_4) comme indicateur.

Cette méthode est basée sur le fait que le chromate d'argent est beaucoup plus soluble que le chlorure d'argent dans une solution neutre ou acidifiée faiblement. De ce fait, aucun précipité rouge de chromate d'argent ne peut être obtenu dans une solution contenant des chromates et des chlorures aussi longtemps que ces derniers n'aient complètement précipité. Le pH de la solution est neutre ou légèrement acide. La solution est titrée avec du AgNO_3 standardisé en présence du K_2CrO_4 comme indicateur. A la fin de la réaction, c'est-à-dire au point d'équilibre, une couleur rouge brique apparaît.

$$\% \text{ Cl} : \frac{V_1 - V_2 \times N \times .03545 \text{ g./ ml.} \times 100}{w. \text{ de l'échantillon}}$$

$V_1 - V_2$: Ml. AgNO_3 utilisés

N : Normalité

.03545g : Grammes de Cl / ml. soln 1 N.

W. : Poids de l'échantillon.

G. POTASSIUM

Le potassium peut être déterminé par la "chloro-platinate method", par émission atomique et par titration par le sodium tétraphényl boron.

1. Méthode de Chloroplatinate (Chloroplatinate method)

Par cette méthode, le potassium est précipité par l'acide chloroplatinique dans une solution de chlorures d'alcalins. La quantité de NaCl peut alors être déterminée par la soustraction du chlore équivalent du précipité de chloroplatinate du poids total des ions de chlore. La différence en chlore est alors transformée en NaCl.

Procédure

A la solution de chlorures, ajouter suffisamment d'acide chloroplatinique contenant 10% de platine pour réagir avec le sodium et le potassium. Le précipité qui peut être formé est dissout quand chauffé dans un bain-marie. Evaporer ensuite jusqu'à ce que la solution soit sirupeuse. Ensuite drainer la solution avec 80% alcool (par vol.). Le sodium est dissout dans l'alcool. Filtrer par décantation. Le résidu doit être jaunâtre. S'il est orange,

le sodium n'est pas complètement dissout. Sécher quelques minutes pour évaporer l'alcool. Dissoudre le précipité dans l'eau chaude récoltant la solution dans un creuset pesé préalablement. Evaporer jusqu'à ce que ce soit sec et ensuite sécher au four. Refroidir et peser comme $K_2 Pt Cl_6$.



Cette méthode est basée sur l'insolubilité du chloroplatinate de potassium dans l'alcool éthylique (80%), et de la solubilité du chloroplatinate de sodium. Il est important d'ajouter suffisamment d'acide chloroplatinique pour convertir tout le sodium en chloroplatinate, puisque le NaCl est insoluble dans l'alcool à 80%. Lors du calcul du poids de KCl le facteur empirique de conversion du K_2PtCl_6 au KCl est de .3056 au lieu du facteur théorique .3067.

2. L'émission atomique

L'émission atomique peut servir à déterminer le potassium et le sodium puisque ces alcalins sont très excitables dans la flamme.

Par émission atomique, on entend atomisation des éléments dans la flamme et radiation émise, caractéristique de ces éléments. L'appareil utilisé en émission atomique reproduit la même intensité de radiations pour une même concentration d'un

élément. L'intensité doit être déterminée sans interférence excessive due à l'émission d'un autre élément.

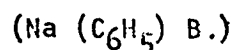
L'appareil consiste en trois principales unités, dont: la source, l'analyseur et le détecteur. A la source, l'échantillon est atomisé et ensuite introduit dans la flamme. La méthode d'atomisation n'est pas importante, mais la température de la flamme détermine quels éléments peuvent être excités dans la flamme. Dans une flamme à oxygène-acétylène plusieurs éléments peuvent émettre: le Na, K, Rb, Cs, La, Ca, Sr, Ba, Cu, Co, Ni, Ag, Mn, Mg, Fe, B. L'analyseur peut être un monochromateur ou un filtre. Il a pour but d'isoler la longueur d'onde spécifique. Le détecteur consiste en une cellule voltaïque ou d'un photomultiplicateur, lequel donne la lecture sur un galvanomètre.

3. Détermination du K et du Na par émission atomique

L'interférence causée par des éléments autres que ceux à déterminer est la principale source d'erreur en émission atomique. Les principaux éléments causant de l'interférence dans la détermination du K et du Na sont des métaux alcalins. La préparation de courbes linéaires standards est nécessaire avant de déterminer les échantillons.

Procédure:

- Préparer des solutions standards de 0 à 100 mg. / l;
- mettre l'appareil en marche;
- calibrer l'appareil pour obtenir la sensibilité maximale;
- fournir de l'air ou oxygène et du gaz au brûleur;
- ajuster la pression;
- introduire l'échantillon. (Si les concentrations ne sont pas de l'ordre des standards, effectuer des dilutions). La longueur d'onde spécifique du sodium est de 589nm.
La longueur d'onde spécifique du potassium est de 768nm.
- déterminer l'intensité de chaque standard;
- tracer le graphique linéaire de l'intensité versus Concentration;
- déterminer la concentration de l'échantillon d'après la courbe de standards.

4. Titration par le "sodium tetraphenyl boron"

Cette méthode consiste à précipiter le potassium par un excès de "sodium tetraphenyl boron" et à titrer l'excès de titrant avec une solution de "Zephiran Chloride".

La titration doit se faire à un pH élevé. Le point d'équilibre de la réaction est atteint avec l'obtention d'une couleur rose de la solution ou au moment où la solution devient très opaque.

- indicateur: "titan yellow".

H. SODIUM

Il est d'usage de déterminer le pourcentage du chlorure de sodium par différence ou d'après le pourcentage des chlorures. Si une vérification est désirée ou s'avère nécessaire, différentes méthodes chimiques peuvent être employées pour déterminer le sodium. Parmi ces méthodes se trouvent:

- l'émission atomique
- la "Butyl alcohol-éthyl acetate method"
- l'électrode à ions spécifiques

1. Butyl alcohol-éthyl acétate method

Par cette méthode, les chlorures sont convertis en perchlorates et le Na et Li sont séparés du potassium par extraction avec un mélange d'alcool butylique-normale et d'acétate d'éthyle. La solution est alors évaporée et l'acétate d'éthyle expulsé. Le Na est précipité comme chlorure en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique (gazeux) dans l'alcool butylique. Le NaCl n'est pas complètement pur, il est donc pesé, ensuite dissout et filtré. Le creuset et les insolubles sont pesés et la différence de poids représente le NaCl pur.

2. Détermination des ions de Na par électrode à ion spécifique

Cette méthode requiert l'utilisation d'une électrode à membrane sensitive aux ions de sodium. La reproductibilité de cette méthode est de plus ou moins 5%. La méthode ne sera pas décrite car elle s'applique à de faibles concentrations, souvent de traces de l'ordre de p.p.b. De plus, il peut y avoir interférence parvenant d'autres éléments monovalents.

Le sodium peut être déterminé par émission atomique comme décrit plus haut. Dans le cas d'analyse de sel, d'ordinaire le NaCl est déterminé par différence ou selon le % de Cl non compris dans les autres déterminations.

1. METHODES D'ANALYSE CONSIDEREES PAR ANALEX

1. Mode de mise en solution des échantillons

- Prise de 1g. ou 15 g. agitée avec 75 ou 200 ml. d'eau, puis chauffée jusqu'à ébullition en agitant.

2. Détermination du Na et du K

Par absorption atomique. D'après Analex, meilleure reproductibilité des résultats et moins de possibilités d'interférences que par émission atomique.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre d'absorption atomique, "Perkin Elmer", modèle 306.

K : longueur d'onde 383 nm. visible.

ou " " 405 nm. U.V.

Courbes standards linéaires de concentrations:

- 0 à 2 p.p.m., 10 à 50 p.p.m., 100 à 500 p.p.m.

La concentration de l'échantillon est déterminée en fonction des standards. Si les concentrations sont élevées, diluer jusqu'à ce que la dilution corresponde à une concentration de l'ordre de celles des standards.

$$\% K : \frac{\text{p.p.m. de K} \times 50 \times 100}{1000 \times 500}$$

éch. : 50 ml.

éch. : 500 mg.

divisé par 1000 pour
ramener en mg.

3. Les chlorures

Les chlorures sont déterminés avec une très bonne reproductibilité ($\pm 5\%$) par argentimétrie.

4. La détermination du Ca et du Mg

- Par absorption atomique. Afin d'éviter les interférences du Na et du Cl ou autres, les solutions de calibration contiennent 10 mg./ml. de NaCl afin de reproduire le milieu dans lequel l'échantillon se trouve.

5. Détermination des sulfates

Les sulfates sont analysés dans le filtrat de la détermination des insolubles. Les sulfates sont analysés par gravimétrie. Ils sont précipités comme BaSO_4 , sulfate de barium, par le BaCl_2 , chlorure de barium.

5. Humidité

Le pourcentage d'humidité est déterminé par séchage.

Un échantillon de 5 g. est chauffé à l'étuve à 140° C. pendant 2 heures et la perte de poids est mesurée.

7. Insolubles

Par gravimétrie. Peser 15 g. d'échantillon dans un bécher de 400 ml. et ajouter 200 ml. d'eau.

- Chauffer à ébullition pendant 15 minutes;
- Filtrer dans un creuset;
- Rincer le bécher et précipiter avec de l'eau distillée chaude;
- Peser le précipité après séchage à 140° C. pendant 2 heures.

Le contrôle de la qualité des résultats s'effectue comme suit:

- La balance de matière est compilée pour chaque échantillon.
- Si les résultats totaux ne sont pas de 98-103.5%, les résultats sont recalculés ou l'analyse complète recommencée.

Chaque lot de 15 échantillons comprend un échantillon en duplicata dont les résultats doivent se reproduire selon certaines normes.

J. FONDATION DE LA RECHERCHE DE LA NOUVELLE-ECOSSE

(Nova Scotia Research Foundation)

1. % humidité

- Peser 5 g. d'échantillon et sécher à l'étude pendant 4 heures à 110° C.
- refroidir et peser à nouveau. La différence de poids est le poids d'humidité.

2. Insolubles

- Peser 5 g. au mg. près dans un bécher de 400 ml.;
- ajouter 250 ml. d'eau et chauffer pour dissoudre;
- filtrer dans un ballon volumétrique;
- rincer avec de l'eau et diluer à la marque;
- refroidir;
- transférer le papier filtre et les insolubles dans un creuset pesé préalablement;
- sécher et chauffer à 550° C.;
- refroidir et peser. Le poids du résidu est le poids des matières insolubles.

3. Sodium

Par émission atomique. Préparer des solutions standards de 20 p.p.m., 40 p.p.m., 60 p.p.m., 80 p.p.m., 100 et 120 p.p.m. dans 100 ml. d'eau. La longueur d'onde utilisée est la longueur d'onde qui donne la transmittance maximale. L'émission atomique est utilisée parce

que selon le N.S.R.F. en émission 90% des atomes émettent dans la flamme, tandis que seulement 10% des atomes absorbent les radiations. Le même phénomène se reproduit pour le potassium.

Préparer des courbes de calibration, concentrations versus transmittance, et déterminer la concentration de l'échantillon par comparaison avec les standards.

4. Potassium

Le potassium est analysé par émission atomique. Préparer des solutions de calibration. Ajouter du NaCl aux standards pour qu'ils se trouvent dans les mêmes conditions que l'échantillon. Déterminer le % de potassium d'après les courbes linéaires de concentrations versus transmittance. Des analyses consécutives effectuées sur un même échantillon donnent des résultats très près l'un de l'autre (voir résultats analyses ci-joints). Il faut noter que pour des quantités aussi minimes le % d'erreur sera évidemment plus élevé.

5. Magnésium

Le magnésium est déterminé par absorption atomique. Préparer des solutions standards. Déterminer la concentration de l'échantillon par comparaison avec les courbes linéaires de calibration.

6. Calcium

Le calcium est déterminé par absorption atomique ou émission atomique. Préparer des solutions standards et déterminer l'échantillon en fonction des standards.

7. Chlorures

Les chlorures sont analysés par argentimétrie. Prendre 20 ml. d'échantillon dans un ballon volumétrique. Ajouter l'indicateur, chromate de potassium (K_2CrO_4), 10%, et titrer avec du nitrate d'argent ($AgNO_3$) .1 N.

$$\% Cl = \frac{Ml. AgNO_3 \times .1 N \times .03545 \times 100}{Poids de \acute{e}ch. \times 20/500}$$

Le point d'équilibre de la réaction est atteint lorsque la solution tourne du jaune à orange.

Les résultats sont interprétés comme suit:

Le % de Ca est converti en $CaSO_4$. Si les sulfates sont plus abondants, ils sont transformés en K_2SO_4 . Le K restant est converti en KCl. Les Cl en surplus sont convertis au NaCl.

K. INSTITUT INTERNATIONAL DU SEL

(International Salt Institute)

Pour déterminer le NaCl, les analyses suivantes doivent être effectuées et le % NaCl trouvé par différence. Ces méthodes sont des méthodes standards A.S.T.M.

1. Préparation de l'échantillon

Réduire l'échantillon et obtenir 25 g. représentatifs.

Placer 200 ml. d'eau distillée dans un broyeur, y ajouter l'échantillon de sel et faire tourner à haute vitesse pour 5 minutes.

2. Insolubles

Transférer l'échantillon du broyeur dans un erlenmeyer d'un litre, ajouter de l'eau pour obtenir un total de 600 ml.

- ajouter avec une barre magnétique pour une heure;
- filtrer les insolubles par succion;
- transférer les insolubles sur un filtre;
- diluer le filtrat à un litre et conserver pour analyses subséquentes;
- sécher le filtre et insolubles à 110° C. pour une heure.

3. % humidité

Cette méthode ne détermine pas les moles d'eau incluses à l'intérieur des cristaux de sel mais l'humidité libre dans le sel.

- peser 100 g. de sel au .05 g. près;
- sécher à 110° C. pour 2 heures;
- refroidir au dessiccateur et peser à nouveau;
- la différence en poids représente le poids d'humidité.

$$\% \text{ humidité} : \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100$$

4. Calcium et magnésium

Le calcium et magnésium sont déterminés par titration avec le EDTA. (Ethylene diamine tetraacetic acid). Il est possible de déterminer le Ca seul et d'obtenir le Mg par différence.

Réactifs utilisés

"Erichrome Black T" Indicateur.

"Murexide" (ammonium purpurate) ou son équivalent.

Solution standard EDTA.

Solution buffer: 50 ml. d'une solution de $MgSO_4$ dans un bécher.

Ajouter 1 ml. de potassium cyanide. Ajouter suffisamment de "Erichrome Black T" Indicateur. Titrer avec la solution de EDTA en remuant constamment jusqu'à la fin de la réaction, soit jusqu'à l'obtention d'un bleu. Noter le volume EDTA employé équivalent à la solution de 50 ml. $MgSO_4$.

Procédure: Ca et Mg.

A un échantillon de poids connu. Déterminer le Ca et le Mg. en ajoutant 5 ml. de la solution buffer, l'indicateur et titrer avec EDTA jusqu'au point final de la réaction. Noter les ml. utilisés.

Procédure: Ca seul

Ajouter 2 ml. de 8N. KOH à l'échantillon, 1 ml. de 5% de potassium cyanide et agiter 2 minutes pour précipiter le Mg.

- ajouter suffisamment de "murexide" indicateur;
- filtrer jusqu'au bleu final;
- noter les ml. de titrant utilisés.

Calculer le % de Ca comme suit:

$$\text{Ca} : \frac{T_2 \times \text{facteur} \times .1N}{W. \text{ échantillon}}$$

W: poids échantillon

T₂: ml. de titrant

Facteur: mg. Ca/ml.

$$\cdot \% \text{ Mg} : \frac{(T_1 - T_2) \times \text{facteur} \times .6068 \times .1}{W. \text{ échantillon}}$$

5. Sulfates

Les sulfates sont précipités comme BaSO₄ par une solution 10% BaCl₂.

- Le méthyle orange est employé comme indicateur.

Procédure:

Du filtrat des Insolubles, pipetter 40 ml. dans un bécher de 400 ml. Diluer à 200 ml., ajouter quelques gouttes de méthyle orange et acidifier avec 1 ml. (1:1) HCL si nécessaire.

- Chauffer la solution jusqu'au point d'ébullition et ajouter 10 ml. de 10% BaCl₂;
- Laisser chauffer à un point moindre que le point d'ébullition pour environ 30 minutes;
- refroidir et reposer toute la nuit;
- filtrer dans un creuset préalablement pesé. Chauffer à 800° C. pour 30 minutes. Rinses avec des portions d'eau distillée;
- refroidir et peser à nouveau.

$$\text{Calculs: } \% \text{ CaSO}_4 : \frac{W. \text{ du } \downarrow \text{ en g. } \times .4115 \times 100}{W. \text{ échantillon}}$$

.4115: facteur de conversion du BaSO_4 au SO_4 .

6. Alcalinité ou acidité

Le NaCl pur n'est ni alcalin ni acide. La variation du pH dépend donc des impuretés présentes dans la solution.

Appareils employés:

- pH mètre
- agitateur magnétique

Réactifs:

- HCl (.01 N)
- NaOH (.01 N)

Procédure:

Mesurer 250 ml. d'eau dans un bécher de 400 ml. Placer une barre magnétique, insérer les électrodes et placer sur l'agitateur.

- ajuster le pH à 7 avec HCl ou NaOH selon le cas;
- ajouter 25 g. de sel et dissoudre complètement;
- d'une colonne graduée, ajouter une quantité de .01 N HCl ou .01 N NaOH pour ramener au pH neutre;
- calculer l'acidité ou l'alcalinité comme suit:

Alcalinité (Na_2O) : ml. acide - ml. base $\times .00124$

Acidité (HCl) : ml. base - ml. acide $\times .00146$

7. Chlorure de sodium

Le % en NaCl est calculé par soustraction des impuretés de 100%. Le % d'humidité doit être calculé comme une valeur à part, c'est-à-dire que le 100% est la somme des constituants à partir d'un sel sec.

Dans l'interprétation des résultats, les sulfates sont convertis en CaSO_4 . Si le Ca est en excès, il est transformé en CaCl_2 . Si c'est le sulfate qui est en trop, l'excès est converti en MgSO_4 , et le restant si c'est le cas en Na_2SO_4 . S'il y a un surplus de Mg, il est converti en MgCl_2 . Ces transformations sont arbitraires. Les impuretés sont déterminées au .01 g. près et le NaCl au .1 g. près.

L. BUREAU DE NORMALISATION DU QUEBEC

Dans le cas du sel de déglacage, les normes de contrôle sont les suivantes:

- La pureté du sel, NaCl, doit être de 94.5%. En ce qui concerne la granulométrie, le sel gemme doit être conforme aux exigences suivantes:

<u>Tamis</u>	<u>Type: gros sel</u>	<u>sel fin</u>
3/8 po. (9.5 mm.)	100%	100%
no 4 (4.76 mm.)	20-80%	20-90%
no 8 (2.38 mm.)	10-50%	10-60%
no 30 (.595 mm.)	0-10%	0-10%

tolérance: \pm 5%

Le sel ne doit pas contenir plus de 1% d'humidité.

1. Procédures d'analyse de contrôle

- Granulométrie: tamis;

- humidité: perte par séchage, $\frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$

- % chlorures: par argentimétrie.

Tout le Cl est converti en NaCl.

NaCl : $A/B \times C/D \times 100$

A: g. de NaCl utilisés pour standardiser le $AgNO_3$.

B: ml. $AgNO_3$ utilisés pour réagir avec A.

C: ml. $AgNO_3$ standard utilisés.

D: W. de l'échantillon.

x 100: %.

M. CONSEIL DE LA RECHERCHE DE LA SASKATCHEWAN

(Saskatchewan Research Council)

1. Insolubles

La détermination des insolubles s'effectue par gravimétrie.

La solution est chauffée pour quelques minutes pour que la dissolution s'effectue plus rapidement.

Par la suite, elle est refroidie et reposée pendant plusieurs heures, car la solubilité du sulfate de calcium diminue avec l'augmentation de température. Il est aussi plus facile d'obtenir une meilleure reproductibilité des résultats lorsque la solution est filtrée refroidie.

Il est plus difficile d'obtenir une température stable lorsque la solution est filtrée à chaud et les variations de température empêchent une bonne reproductibilité des résultats.

2. % humidité

Le % d'humidité se calcule par la méthode de perte par séchage.

3. Sulfates

Les sulfates sont précipités par le BaCl_2 et pesés comme BaSO_4 .

4. Les chlorures

Les chlorures sont déterminés par argentimétrie, c'est-à-dire par titration avec le nitrate d'argent et le chromate de potassium comme indicateur.

5. Le fer (s'il y a lieu)

Par absorption atomique.

6. Le magnésium et le calcium

Le Mg et le Ca sont déterminés par titration avec le EDTA. Pour analyser le Ca seul, on effectue une titration avec le EDTA, utilisant le "Cal. Red" comme indicateur. Le Ca et le Mg sont ensuite titrés ensemble par le EDTA, mais utilisant cette fois le "Erichrome Black T" comme indicateur. Le Mg est alors calculé par différence.

Cette méthode est employée pour des déterminations jusqu'à 5 p.p.m. Pour des teneurs plus basses, l'absorption atomique est la méthode qui s'impose.

7. Le Na et le K

Le sodium et le potassium sont déterminés tantôt par absorption atomique tantôt par émission atomique. Pour les faibles quantités de l'ordre de 1 ou 2 p.p.m. ou de traces, on utilise l'absorption atomique. En d'autres cas, on se sert de l'émission atomique.

En absorption atomique, on utilise les photomètres de clinique où le Na et le K peuvent être déterminés simultanément. Le lithium est employé comme standard interne. La lecture est un rapport des 3 absorptions.

L'émission atomique est plus simple et plus rapide. Cependant, l'émission est plus sujette aux interférences. La sensibilité est meilleure que pour l'absorption atomique, cependant la stabilité est moins bonne. Pour de fortes concentrations, un alcalin, habituellement le Li, est ajouté pour prévenir l'ionisation du K dans la flamme.

Absorption atomique:

- bonne sensibilité;
- moins d'interférences;

Quand utilisé pour des concentrations plus fortes, 2000-3000 p.p.m., un autre alcalin est employé pour réduire l'ionisation.

- meilleure pour détermination de traces;
- pas de correction à effectuer même si la vitesse d'aspiration fluctue ou si la température varie sur une longueur de temps puisque la lecture est un rapport des absorptions.

Emission atomique:

- grande sensibilité;
- moins bonne stabilité;
- alcalin utilisé pour réduire ionisation;
- très rapide;
- plus efficace pour déterminer des concentrations de l'ordre de 100 à 200 p.p.m.

Pour ce faire, on peut utiliser comme appareil un photomètre d'absorption atomique et d'émission atomique combiné. Un appareil proposé est le "Perkin Elmer" d'une valeur approximative de \$15,000. Pour des appareils non combinés, on suggère, en absorption atomique, un "Varian" ou un "Tectron" entre \$7,000 et \$8,000 et, en émission atomique, un "Coleman", un "Radiometer de Canlab" ou un appareil de "Corning Co.", tous d'une valeur approximative de \$3,500.

Selon M. Smithson du S.R.C. pour une détermination rapide du K et du Na, précise à $\pm 2\%$, l'émission atomique peut suffire. Cependant, de toutes les méthodes utilisées dans la détermination du K, la plus précise est la méthode chimique volumétrique utilisant le "Sodium tetraphenyl boron". La méthode de "Chloroplatinate" n'est plus utilisée depuis les années 1959-1960 puisque, expérimentalement,

on a prouvé qu'elle était moins précise. Pour une plus grande précision à $\pm 5\%$, la méthode par utilisation du "Sodium tetraphenyl boron" s'avère la meilleure.

8. Analyse du potassium par le "Sodium tetraphenyl boron"

Cette méthode consiste à précipiter le potassium avec un excès de "Sodium tetraphenyl boron" .012 N et à titrer l'excès de titrant avec une solution .0009 N de "Zephiran Chloride". La titration doit être effectuée à un ph basique, (11.7 - 12.2), jusqu'au point d'équilibre, soit jusqu'à l'obtention d'un rose ou au moment où la solution devient très opaque, par l'utilisation du "titan yellow" comme indicateur.

Solutions utilisées:

- NaOH, 20 g. dans 100 ml. d'eau distillée;
- Solution de buffer, 42 g. de disodium phosphate ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) par litre de solution. Ph ajusté à 12 avec la solution de NaOH;
- Sodium tetraphenyl boron (S.T.P.B.)

Peser 4.1068 g. de S.T.P.B. et vider dans un contenant de 1 litre, ajouter 62.5 ml. de la solution buffer et 7.5 ml. de NaOH (20%). Diluer à la marque, laisser reposer au moins 24 heures. Filtrer et garder dans une bouteille de polypropylene. Le ph de cette solution doit être de 12.0 - 12.1.

- Indicateur.

Peser .07 g. de "titan yellow" et dissoudre dans de l'eau distillée chaude. Refroidir et diluer à 100 ml.

- "Zephiran soIn." (Chlorure de Benzalkonium). Pipetter 4.87 ml. de "Zephiran Chloride" 12.8% dans un ballon volumétrique de 2 litres. Ajouter 20 ml. de la solution d'indicateur et diluer à la marque.

Procédure:

Peser un échantillon contenant de .89 à .93 g. de KCl. (Pour approximation, déterminer le contenu d'un échantillon auparavant par émission atomique).

Transférer dans un flasque volumétrique de 250 ml. Dissoudre dans l'eau distillée chaude, diluer à la marque et refroidir. Le ph doit être neutre. Filtrer la solution.

- Pipetter 10 ml. de filtrat dans un flasque de 100 ml.;
- Ajouter 50 ml. S.T.P.B. Agiter un peu. Laisser reposer ensuite 15 minutes pour une précipitation complète;
- Diluer à la marque. Filtrer avec un filtre très épais. (Whatman no 2V, 12.5 cm.);
- Pipetter 25 ml. de filtrat dans un bécber de 150 ml. et titrer avec la solution de "Zephiran Chloride" jusqu'au point final.
- Un échantillon de poids connu de KCl pur doit être analysé régulièrement pour vérification de la procédure.

Références concernant cette méthode:

Official methods of analysis of the Association
of Official Agricultural Chemists,
Method no 2.083, p. 23.

Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation
C.N. Reilly Interscience, New York.

N. CONCLUSION

Pour respecter les normes établies du ministère de la voirie concernant le sel de déglacage des routes, le sel doit avoir une teneur minimum de 94.5% NaCl.

Pour obtenir un % suffisamment précis de la teneur en NaCl, des analyses autres que pour les chlorures doivent être effectuées, du fait que le KCl compte souvent à lui seul pour un bon pourcentage. L'analyse du K devrait donc s'avérer nécessaire si l'on veut déterminer précisément le % de NaCl.

Cependant, au ministère des transports, comme analyse de contrôle pour déterminer le % de NaCl, on analyse que pour les chlorures et le tout est alors converti directement en NaCl. Il est évident que cette méthode ne donne pas une idée précise du % NaCl surtout dans le cas où le sel possède un % non négligeable de KCl. Comme M. F. Wood (International Salt Institute) le faisait remarquer, il est rare de rencontrer un % assez élevé de KCl dans le sel gemme,

le KCl étant habituellement négligeable. Ce cas constitue donc une exception et il n'en tient donc qu'à l'acheteur de déterminer si le KCl est aussi acceptable que le NaCl dans le cas de sel de déglacage.

Normalement, ce fait ne devrait pas constituer d'inconvénients, le KCl étant un sel avec la propriété d'abaisser le point de fusion presque autant que le NaCl.

Selon M. Hébert du ministère des transports, les méthodes standards d'analyse pourraient éventuellement changer pour de nouvelles méthodes A.S.T.M. (Tentative Method for Chemical Analyses of Sodium Chloride). Ces méthodes sont celles décrites plus haut et suggérées par "International Salt Institute". Selon M. Wood, ces méthodes sont les méthodes courantes employées dans les laboratoires de contrôle de plusieurs compagnies et il est préférable de les employer si l'on veut comparer et établir des spécifications quant à la qualité du sel. Dans ces méthodes on ne tient pas compte de la présence du K, le KCl n'entrant habituellement pas dans la composition du sel gemme.

Si aucune spécification n'est établie au sujet des chlorures, dans le cas du sel de déglacage, il n'est donc pas nécessaire d'analyser pour tous les constituants. Comme analyse de routine, il devrait donc suffire de déterminer les insolubles, le % d'humidité, et les chlorures en tenant compte de la granulation. Dans ce cas, les analyses pour le Ca, le Mg, les sulfates et le K ne seraient donc

pas nécessaires. Pour le laboratoire qui veut exercer un bon contrôle sur la qualité de son produit, il est peut-être bon d'effectuer occasionnellement des analyses complètes.

Cependant, dans le cas de production de Cl et de KOH, il est important de déterminer précisément tous les constituants du sel. Le Ca et le Mg considérés comme les impuretés les plus indésirables, les sulfates, le % d'insolubles, le K, le NaCl et le % d'humidité.

Dans la détermination des insolubles, la seule méthode employée est une méthode gravimétrique. Cependant, les procédures peuvent varier énormément, et pour obtenir des résultats consistants d'un laboratoire à l'autre, les mêmes procédures doivent être suivies. Comme déjà vu, le % de CaSO_4 dissout est fonction de la température, du temps de dissolution, de la quantité d'eau utilisée pour effectuer la dissolution, et de la finesse des particules.

Pour déterminer le % d'humidité, la méthode par séchage s'avère suffisamment précise dans le cas présent; elle est la plus rapide et la seule utilisée dans les laboratoires rencontrés. La méthode de Karl Fisher est très précise mais requiert un appareillage assez complexe et des procédures beaucoup plus longues. De plus, la méthode de Karl Fisher s'emploie surtout dans la détermination de micro quantités.

Des méthodes pour analyser le calcium, la précipitation par oxalate est une procédure à plusieurs opérations. De plus la précipitation comme oxalate de Ca (CaC_2O_4) peut être une cause possible de perte de Ca, le CaC_2O_4 étant quelque peu soluble. Cette méthode est longue, peu employée et s'avère inefficace dans les déterminations de faibles quantités.

Par la méthode A.S.T.M. ou de Versene, le Ca et le Mg sont déterminés par titration avec le EDTA. Le Ca est ensuite analysé séparément et le Mg est déterminé par différence. Cette méthode est également utilisée par le "Saskatchewan Research Council". Cependant, pour des quantités moindres que 5 p.p.m., le Ca et le Mg sont analysés par absorption atomique.

Analex et le "Nova Scotia Research Foundation" analysent le Ca et le Mg par absorption atomique.

Selon un professeur du département de chimie de l'Université Laval, la méthode par absorption atomique est aussi précise et beaucoup plus rapide que la titration avec le EDTA. La titration par le EDTA est habituellement une méthode très précise, seulement les méthodes volumétriques s'appliquent moins bien pour des faibles quantités de l'ordre de quelques p.p.m.

La détermination des ions de chlore, par colorimétrie, est surtout valable pour des faibles concentrations de l'ordre de .02 à 10 p.p.m. Pour déterminer des concentrations plus fortes, des dilutions doivent être effectuées. Dans le cas d'analyse de sel, il faudrait effectuer trop de dilutions, ce qui introduirait des erreurs.

La méthode qui s'avère donc la plus efficace et la seule employée est la méthode standard A.S.T.M., soit par argentimétrie, qui ne requiert qu'une étape.

La détermination du potassium par la méthode de "chloroplatinate" exige des procédures longues à plusieurs étapes et, de plus, utilise un réactif dispendieux. Le précipité ne correspond pas exactement à la formule K_2PtCl_6 et un facteur empirique corrige pour la conversion au poids de potassium. L'émission atomique est une méthode de détermination rapide et selon le S.R.C. peut être utilisée pour les analyses de routine et est précise à $\pm 2\%$.

Pour une détermination à $\pm .5\%$, la méthode reconnue expérimentalement comme la plus précise, supérieure à celle de "Chloroplatinate", est la titration avec le "sodium tetraphényl boron".

Comme le propose le S.R.C., il est possible d'utiliser soit l'émission atomique, soit l'absorption atomique pour déterminer le Na. Cependant, selon le Dr. Wood du International Salt Institute, il est préférable de déterminer le NaCl par différence, c'est-à-dire que tous les contaminants et constituants sont déterminés

et le % de NaCl est déduit par soustraction des autres constituants de 100%. D'autre part, le Na peut être analysé par émission atomique ou par absorption atomique pour vérification.

Les sulfates sont déterminés par précipitation avec le chlorure de barium (BaCl_2). Cette méthode est la seule utilisée par les laboratoires rencontrés et cette méthode est celle proposée par A.S.T.M.

La façon d'interpréter les résultats varie quelque peu d'un laboratoire à l'autre dépendant de la variation de composition du sel d'un endroit à l'autre. Selon le S.R.C., le Ca est converti en CaSO_4 , le Mg en $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, le restant de K en KCl. La somme des % des insolubles, d'humidité, de carnallite, de chlorure de potassium, soustrait de 100%, devrait donner le % de chlorure de sodium. La détermination des ions de chlore peut constituer une vérification à savoir si le % de NaCl, KCl et carnallite est consistant avec la quantité de chlorures déterminée. Si la somme des % ne se situe pas entre 98-102%, les résultats doivent être recalculés ou l'analyse complète reprise s'il y a lieu.

Selon le International Salt Institute, les sulfates sont convertis au CaSO_4 . Si le Ca est en excès, il est transformé en CaCl_2 . Si les SO_4 sont en trop, ils sont convertis au MgSO_4 . S'ils sont encore en excès, ils sont transformés en Na_2SO_4 . Le Mg non utilisé est converti en MgCl_2 . La différence de ces pourcentages de 100% est le % de NaCl.

Dans cette application, on ne tient pas compte de la présence du K et de la $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Le Nova Scotia Research Foundation procède comme suit:

Le % de Ca est converti en CaSO_4 , le surplus de SO_4 en K_2SO_4 . Le potassium en excès est transformé en KCl et le Cl (moins le Cl utilisé par le KCl) en NaCl.

Toutes ces applications sont arbitraires. La méthode d'application est déduite de la composition exacte du sel et est celle dont la somme des % est le plus près de 100%.

FB/lg

1e 8 septembre 1975.

BIBLIOGRAPHIE

- AMERICAN PHARMACEUTICAL ASSOCIATION, (1970). National Formulary XIII, Washington, D.C., 20037.
- A.S.T.M., Tentative Method for Chemical Analysis of NaCl.
- Annual Book of A.S.T.M. Standards, (1974).
- EWING, G.W. (1971), Instrumental Methods of Chemical Analysis.
- HILLEBRAND & LUNDELL, (1950), Applied Inorganic Analysis, John Wiley & Sons, U.S.A.
- INTERSCIENCE, Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis.
- JOLLY, S.C. (1963), Official Standardised & Recommended Methods of Analysis, Published for the Analytical Methods Committee, W. Heffer & Sons Ltd.
- KAUFMANN, W. (1971), The Production & Properties of Salt & Brine, Hafner Publishing Co., N.Y.
- KOLTHOFF, SANDELL, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, Mac Millan, 3 rd ed.
- TRAVEP'SY, W.J. (1971), Methods for Chemical Analysis of Water & Wastewaters, Water Quality Division, Inland Waters Branch, Dept. of Fisheries & Forestry, Ottawa, Canada.
- WILLARD, H., MERRITT, L. Jr., DEAN, J.A., Instrumental Methods of Analysis.

NOVA SCOTIA RESEARCH FOUNDATION
DARTMOUTH NOVA SCOTIA

SCQUEM (Societe Quebecoise D'Exploration Minière)
2333 Chemin Sainte Foy
Sainte Foy, Quebec.

DATE:

ATTENTION: George V. Mueller, Ph. D.

(Gerald D. Lutwick, Ph. D.)

SALT CORE ANALYSIS

HOLE NO. 1-1
Section 7

ANALYSES - Section 7

SRF NO.	DESCRIPTION	% MOISTURE	% INSOLUBLE MATERIAL	% Mg.	% K	% Na	% Cl	% NaCl - Cl ⁻ CONVERSION	% Ca	% SO ₄	% CaSO ₄ - Ca CONVERSION
		.062	.62			37.55	57.27				
		.050	.32	4.01	.19	38.62	57.47		.56	1.17	
		.01	.40	4.01	.17	37.71	57.52		.44	1.09	
			.05	4.01	.17	39.11	57.55		.43	1.24	
			.23	4.01	.17	38.90	57.43		.44	1.21	
			.31	4.01	.15	38.10	57.24		.36	1.08	
			.21	4.01	.17	38.60	57.44		.42	1.17	
			.34	4.01	.16	38.87	57.22		.35	1.03	
			.46	4.01	.16	38.8	57.67		.22	.70	
			.31	4.01	.19	39.6	57.50		.43	1.11	
			.17	4.01	.16	38.6	57.4		.38	1.16	
			.15	4.01	.17	38.2	57.6		.35	1.16	
			.22				57.4			1.13	
			.11				57.6			1.23	
			.32	4.01	.17	38.4	57.4			1.10	
			.12	4.01	.14	38.2	57.1		.47	1.19	

ANNEXE "A-111"

Analysis of Sample 115 from 115
 100% Pure from 100% Pure

Riffled Portion	el ⁻	me ⁺	Relative Moisture	% Moisture
1	59.28	38.41	.77	.012
2	59.57	37.04	.61	.024
3	58.84	37.38	.63	.038
4	59.26	37.47	.57	.038
5	59.17	38.39	.66	.046
6	59.48	37.80	.62	.026
7	59.27	37.55	.62	.062
8	59.25	37.23	.84	.040
9	58.98	38.76	.82	.064
10	59.05	38.90	.92	.044
Average	59.28	37.89	.71	.040
Signa	.306	.67	.128	.015
2 Signa 6	.61	1.34	.25	.031

To Total Accountable - 97.92 (%)

Theoretical Na⁺/Cl⁻ = 0.648
 Exper. Na⁺/Cl⁻ = 0.6392