

NORME
INTERNATIONALE

ISO
4283

Deuxième édition
1990-06-01

**Tous les spaths fluor — Dosage des
carbonates — Méthode titrimétrique**

*All grades of fluorspar — Determination of carbonate content —
Titrimetric method*



Numéro de référence
ISO 4283:1990(F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 4283 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 175, *Spath fluor*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 4283:1978), dont elle constitue une révision mineure.

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

© ISO 1990

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Tous les spaths fluor — Dosage des carbonates — Méthode titrimétrique

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode titrimétrique pour le dosage des carbonates dans tous les spaths fluor.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en carbonates, exprimés en carbonate de calcium (CaCO_3), est égale ou supérieure à 0,04 % (m/m).

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 565:1983, *Tamis de contrôle — Tissus métalliques, tôles perforées et feuilles électroformées — Dimensions nominales des ouvertures.*

ISO 4282:1977, *Spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique — Détermination de la perte de masse à 105 °C.*

ISO 4793:1980, *Filtres frittés de laboratoire — Échelle de porosité — Classification et désignation.*

3 Principe

Traitement d'une prise d'essai par une solution d'acide chlorhydrique et absorption du dioxyde de carbone dégagé dans une solution d'hydroxyde de baryum. Neutralisation de l'excès d'alcalinité avec

une solution d'acide chlorhydrique; ajout d'un excès exactement mesuré d'une solution titrée d'acide chlorhydrique afin de dissoudre le carbonate de baryum précipité, et titrage en retour par une solution titrée d'hydroxyde de sodium, en présence de méthylorange comme indicateur, ou d'un indicateur mixte au méthylorange.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente, exempte de dioxyde de carbone.

4.1 Butanol-1.

4.2 Azote, exempt de dioxyde de carbone.

4.3 Acide borique.

4.4 Chlorure de baryum dihydraté ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), solution à 122 g/l.

4.5 Acide chlorhydrique, ρ 1,12 g/ml environ, solution à 25 % (m/m) environ.

Diluer 3 volumes d'acide chlorhydrique concentré, ρ 1,19 g/ml environ, avec 2 volumes d'eau.

4.6 Pierre ponce, imprégnée de sulfate de cuivre(II).

Mélanger des grains de pierre ponce avec une solution saturée de sulfate de cuivre(II). Laisser reposer durant 1 h et filtrer les grains de la pierre ponce. Sécher ces grains dans l'étuve (5.3) réglée à 150 °C – 180 °C.

4.7 Hydroxyde de potassium, solution à 20 % (m/m) environ.

4.8 Acide chlorhydrique, solution à 36,5 g/l environ.

4.9 Hydroxyde de sodium, solution à 40 g/l environ.

4.10 Acide chlorhydrique, solution titrée, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

4.11 Hydroxyde de sodium, solution titrée, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

4.12 Méthylorange, solution d'indicateur à 1 g/l, ou

4.13 Indicateur mixte au méthylorange, solution.

Dissoudre 1 g de méthylorange et 1,4 g de xylène cyanole FF dans 500 ml d'éthanol à 50 % (V/V).

4.14 Phénolphthaléine, solution à 0,25 g/l dans de l'éthanol à 50 % (V/V).

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Appareil pour le dégagement et l'absorption du gaz (du type représenté à la figure 1), comprenant les éléments suivants.

5.1.1 Flacon laveur, équipé d'un disque en verre fritté de porosité P 1,6 (voir ISO 4793), comme représenté à la figure 1, ou d'un modèle similaire, contenant de la solution d'hydroxyde de potassium (4.7).

5.1.2 Ballon à trois cols, de capacité 500 ml, muni d'une ampoule à introduire et d'un réfrigérant à reflux à circulation d'eau.

5.1.3 Tube absorbeur en U (non représenté à la figure 1), contenant une quantité convenable de la pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre(II) (4.6), normalement 8 g environ.

NOTE 1 Un appauvrissement du pouvoir absorbant de la pierre ponce imprégnée peut être détecté assez facilement par le changement de couleur de la pierre ponce d'une couleur grisâtre-bleue à noire. Le tube est complètement efficace tant qu'une petite zone du matériau d'absorption actif est visible.

5.1.4 Deux flacons absorbeurs, type Durand.

5.2 Étuve électrique, réglable à $105 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$.

5.3 Étuve, réglable à $150 \text{ °C} - 180 \text{ °C}$.

6 Échantillon pour essai

Utiliser le résidu provenant de la détermination de la perte de masse à 105 °C (voir ISO 4282) pour préparer l'échantillon pour essai.

NOTE 2 L'ISO 4282 est non seulement applicable aux spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique mais aussi à tous les spaths fluor.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai

Dans un mortier en agate, broyer quelques grammes de l'échantillon pour essai (article 6) jusqu'à passage total au tamis d'ouverture de maille $63 \mu\text{m}$ (voir ISO 565). Sécher le produit tamisé durant 2 h dans l'étuve (5.2) réglée à $105 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$, laisser refroidir en dessiccateur et peser, à 1 mg près, 5 g environ de cet échantillon.

Il est essentiel que la quantité totale de dioxyde de carbone, exprimée en carbonate de calcium, dans la prise d'essai, ne dépasse pas 100 mg. Pour des échantillons contenant plus de 2 % (m/m) de CaCO_3 , la masse de la prise d'essai doit être, par conséquent, proportionnellement réduite.

7.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage et en suivant le même mode opératoire, un essai à blanc en employant les mêmes réactifs que ceux utilisés pour le dosage, mais en omettant la prise d'essai.

7.3 Dosage

Transférer quantitativement la prise d'essai (7.1) dans le ballon (5.1.2), en utilisant 100 ml environ d'eau. Ajouter 4 g de l'acide borique (4.3). Fermer les cols du ballon et faire passer un courant de l'azote (4.2) dans le ballon, par l'intermédiaire du flacon laveur (5.1.1), à un débit de 50 ml/min, durant 10 min.

Sans interrompre le passage de l'azote, relier le tube absorbeur en U (5.1.3), et les flacons absorbeurs (5.1.4) contenant chacun 10 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.9), 10 ml de la solution de chlorure de baryum (4.4), 1 ml de la solution de phénolphthaléine (4.14), 1 ml du butanol-1 (4.1) et 20 ml d'eau. Introduire, dans le ballon, 30 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.5) par l'ampoule à introduire, en utilisant, si nécessaire, une poire en caoutchouc. Fermer le robinet de l'ampoule.

Chauffer doucement le ballon et maintenir son contenu à douce ébullition durant 45 min. Arrêter le chauffage et laisser refroidir durant 10 min sans interrompre le passage de l'azote.

Débrancher le deuxième flacon absorbeur (voir figure 1) de l'appareil (5.1), enlever et rincer le tube d'admission en recueillant les eaux de rinçage dans le flacon absorbeur. Titrer le contenu du flacon absorbeur avec la solution d'acide chlorhydrique (4.8) jusqu'à l'approche du point de fin de titrage, en évi-

tant l'absorption du dioxyde de carbone atmosphérique pendant le titrage de l'excès d'hydroxyde de sodium dans la solution d'absorption; pour cela, faire passer un courant de l'azote (4.2) à travers l'espace libre au-dessus de la solution dans le flacon absorbeur.

Poursuivre le titrage avec la solution titrée d'acide chlorhydrique (4.10) jusqu'à décoloration complète de la phénolphtaléine, en prenant soin de ne pas dépasser le point de fin de titrage.

Ajouter un volume exactement mesuré de la solution titrée d'acide chlorhydrique (4.10) jusqu'à dissolution complète du précipité. Plonger le tube d'admission dans la solution en vue de dissoudre le carbonate de baryum y adhérent, l'enlever et le rincer à nouveau. Ajouter quelques gouttes de la solution de méthylorange (4.12) ou de la solution d'indicateur mixte au méthylorange (4.13), et titrer en retour l'excès d'acide chlorhydrique avec la solution titrée d'hydroxyde de sodium (4.11).

Neutraliser et titrer le contenu du premier flacon absorbeur (voir figure 1) en procédant de la même manière.

8 Expression des résultats

La teneur en carbonates, exprimée en pourcentage en masse de carbonate de calcium (CaCO_3), est donnée par la formule

$$\frac{[(V_1c_1 - V_2c_2) - (V_3c_1 - V_4c_2)] \times 0,05005 \times 100}{m}$$

où

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution titrée d'acide chlorhydrique (4.10), utilisé pour la dissolution du carbonate de baryum dans les deux flacons absorbeurs;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution titrée d'hydroxyde de sodium (4.11), utilisé pour le titrage en retour de l'excès d'acide chlorhydrique dans les deux flacons absorbeurs;

V_3 et V_4 sont les volumes, en millilitres, respectifs de la solution titrée d'acide chlorhydrique (4.10) et de la solution titrée d'hydroxyde de sodium (4.11), utilisés pour l'essai à blanc (7.2);

c_1 est la concentration réelle, exprimée en moles de HCl par litre, de la solution titrée d'acide chlorhydrique (4.10) utilisée;

c_2 est la concentration réelle, exprimée en moles de NaOH par litre, de la solution titrée d'hydroxyde de sodium (4.11) utilisée;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.1);

0,050 05 est la masse, en grammes, de carbonate de calcium correspondant à 1,00 ml de solution d'acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 1,000 \text{ mol/l}$.

NOTE 3 Des exemples de valeurs de teneurs en carbonates de calcium obtenues sur des spaths fluor de référence certifiés sont donnés dans l'annexe A.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- identification de l'échantillon;
- référence à la présente Norme internationale;
- résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou de toutes opérations facultatives.

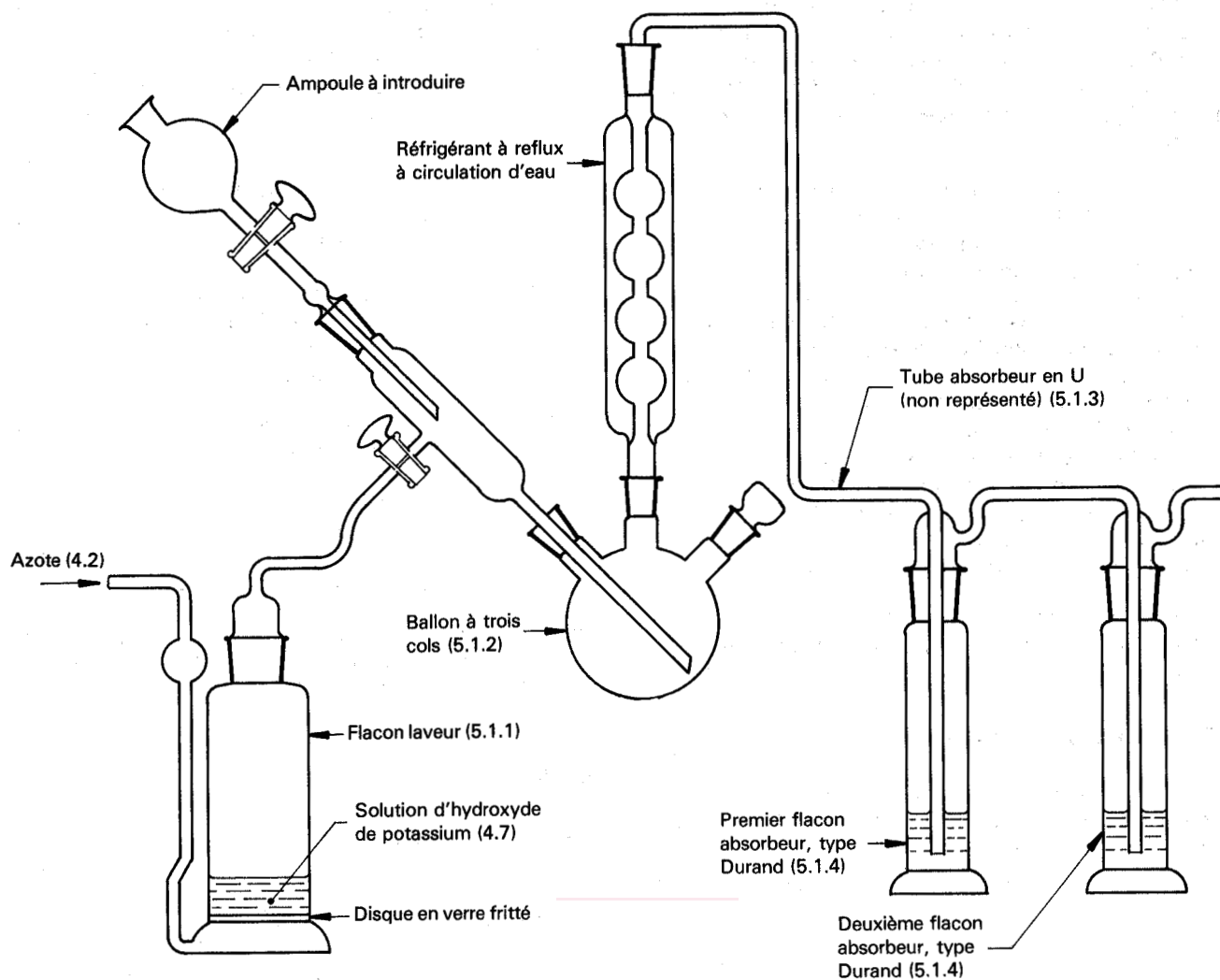


Figure 1 — Appareil type pour le dégagement et l'absorption du gaz

Annexe A (informative)

Exemples de résultats d'essais

Des valeurs de teneurs en carbonates de spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique, obtenues à l'issue d'essais sur des matériaux de référence certifiés (SARM 14 et SARM 15), sont données à titre d'exemples dans le tableau A.1.

Tableau A.1 — Exemples de résultats d'essais sur matériaux de référence certifiés

CaCO₃ [% (m/m)]

Échantillon	Valeur certifiée	Résultats obtenus conformément à la présente Norme internationale
SARM 14	0,34	0,32; 0,30
SARM 15	1,60	1,58; 1,51; 1,57