

---

# NORME INTERNATIONALE 5439

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

---

## Spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique — Dosage du fluor utilisable — Méthode potentiométrique après distillation

*Acid-grade fluorspar — Determination of available fluorine content — Potentiometric method  
after distillation*

ITEH STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

Première édition — 1978-09-15

[ISO 5439:1978](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/51c60605-55b7-4f22-be72-5ef80e3182bc/iso-5439-1978>

---

CDU 553.634 : 546.16 : 543.257

Réf. n° : ISO 5439-1978 (F)

**Descripteurs** : spath-fluor, analyse chimique, analyse quantitative, dosage, fluor, méthode potentiométrique, distillation.

## 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 confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 5439 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 47, *Chimie*, et a été soumise aux comités membres en juillet 1976.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

		<a href="https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/51c60605-55b7-4f22-be72-5ef80e300000/iso-5439-1978">ISO 5439:1978</a>
Afrique du Sud, Rép. d'	Israël	Royaume-Uni
Allemagne	Italie	Suisse
Belgique	Mexique	Tchécoslovaquie
Bésil	Pays-Bas	Thaïlande
Chili	Philippines	Turquie
France	Pologne	Yougoslavie
Hongrie	Roumanie	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Cette Norme internationale a également été approuvée par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC).

# Spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique – Dosage du fluor utilisable – Méthode potentiométrique après distillation

## 1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale spécifie une méthode potentiométrique, utilisant une électrode sélective d'ions, après distillation, pour le dosage du fluor utilisable dans les spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) est égale ou supérieure à 90 % (m/m).

## 2 RÉFÉRENCES

ISO 2362, *Fluorure d'aluminium à usage industriel – Dosage du fluor – Méthode Willard-Winter modifiée*

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

## 3 ÉCHANTILLON POUR ESSAI

Pour la préparation de l'échantillon pour essai, utiliser le résidu provenant de la détermination de la perte de masse à 105 °C (voir ISO 4282).

## 4 PRINCIPE

Séparation du fluor d'une prise d'essai par distillation, en présence d'acide perchlorique, à l'aide d'un appareil à distillation à température contrôlée. Titrage potentiométrique du distillat par une solution de nitrate de lanthane, à l'aide d'une électrode sélective d'ions fluorure.

## 5 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. Pour la préparation de la solution de nitrate de lanthane (5.7), utiliser de l'eau exempte de dioxyde de carbone.

**5.1 Permanganate de potassium**, cristallisé.

**5.2 Fluorure de sodium**, recristallisé de la façon suivante :

Dissoudre 5 g environ de fluorure de sodium dans 125 ml d'eau et filtrer la solution sous vide sur un petit entonnoir de Buchner. Évaporer la solution dans une capsule en

platine jusqu'à 60 ml environ. Refroidir à 50 °C environ et séparer les cristaux de fluorure de sodium par centrifugation. Laver trois fois les cristaux par centrifugation, en utilisant de petites quantités d'eau froide. Transférer le produit dans une capsule en platine et le sécher dans l'étuve électrique (6.9) réglée à  $105 \pm 2$  °C. Retirer la capsule de l'étuve, la laisser refroidir en dessiccateur, broyer le produit dans un mortier en agate et le passer au tamis d'ouverture de maille 355  $\mu\text{m}$  (voir ISO 565). Placer le fluorure de sodium tamisé dans une capsule en platine, chauffer durant 2 h dans un four électrique réglé à 600 °C environ et laisser refroidir en dessiccateur.

**5.3 Éthanol**, ou propanol-2.

**5.4 Acide perchlorique**,  $\rho$  1,54 g/ml environ, solution à 60 % (m/m) environ.

**5.5 Acide perchlorique**, solution à 10 % (m/m) environ.

Diluer 16,5 ml de la solution d'acide perchlorique (5.4) à 100 ml.

**5.6 Hydroxyde de sodium**, solution 1 N environ.

Conserver la solution dans un flacon en plastique.

**5.7 Nitrate de lanthane**, solution titrée 0,01 M environ.

### 5.7.1 Préparation de la solution

Dissoudre 4,33 g de nitrate de lanthane hexahydraté [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] dans de l'eau. Ajouter 10 ml d'une solution d'acide nitrique 0,001 N, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume et homogénéiser.

### 5.7.2 Étalonnage de la solution

Voir 7.4.

**5.8 Solution tampon**, de pH 6,5.

Dissoudre 79 g de pyridine dans 800 ml environ d'eau et neutraliser avec la solution d'acide perchlorique (5.5) jusqu'à pH  $6,5 \pm 0,2$ . Diluer à 1 000 ml avec de l'eau et, si nécessaire, réajuster le pH à 6,5.

**5.9 Phénolphthaléine**, solution à 5 g/l dans de l'éthanol à 95 % (V/V).

## 6 APPAREILLAGE

**6.1 Appareil à distillation**, comprenant un générateur de vapeur, deux chauffe-ballons électriques et un thermomètre de contact avec relais (voir figure 1) permettant de maintenir la température, dans le ballon à distiller, à  $135 \pm 2^\circ\text{C}$ .

La puissance requise pour les chauffe-ballons est

- 150 W environ, pour le ballon à distillation;
- 500 W au minimum, pour le générateur de vapeur.

Il est préférable d'équiper le chauffe-ballon du générateur de vapeur d'un régulateur, en vue d'ajuster l'apport de puissance pour donner la quantité de vapeur désirée.

En variante, l'appareil spécifié dans l'ISO 2362, pour le dosage du fluor dans le fluorure d'aluminium, peut être utilisé.

**6.2 Agitateur électromagnétique.**

**6.3 pH-mètre**, muni d'une électrode en verre et d'une électrode au calomel saturé.

**6.4 Burette**, de capacité 20 ml, graduée en 0,02 ml.

**6.5 Électrode sélective des ions fluorure.**

**6.6 Électrode de référence**, au calomel saturé ou d'un autre type.

**6.7 Potentiomètre**, sensibilité 0,5 mV (potentiel de -500 mV à +500 mV).

Pour des mesurages d'un point final prédéterminé, utilisant un couple spécifique d'électrodes, l'équipement doit reproduire le point final à  $\pm 0,5$  mV.

Des appareils automatiques pour l'enregistrement des graphiques de titrage ou pour des titrages à un point final de potentiel prédéterminé, sont disponibles dans le commerce et peuvent également être utilisés.

**6.8 Coupelles**, en verre borosilicaté, avec arêtes droites et fond plat, de dimensions approximatives

diamètre intérieur : 10 mm

prodonneur : 10 à 12 mm

épaisseur de paroi : 1 mm

**6.9 Étuve électrique**, réglable à  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ .

total au tamis d'ouverture de maille 63  $\mu\text{m}$  (voir ISO 565). Sécher le produit tamisé durant 2 h dans l'étuve (6.9) réglée à  $105 \pm 2^\circ\text{C}$ , laisser refroidir en dessiccateur et peser, dans l'une des coupelles (6.8), à 0,000 2 g près, 0,2 g environ de cet échantillon.

## 7.2 Distillation

Assembler l'appareil à distillation (6.1). Enlever le thermomètre de contact et la colonne à distiller de l'appareil à distillation, et introduire quelques cristaux du permanganate de potassium (5.1) dans le ballon à distiller. Introduire la coupelle en verre contenant la prise d'essai (7.1) dans le ballon. Ajouter 15 ml d'eau et 35 ml de la solution d'acide perchlorique (5.4) dans le ballon et fermer immédiatement l'appareil avec la colonne à distiller et le thermomètre de contact.

Placer une fiole jaugée de 500 ml, contenant 25 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (5.6) et 40 ml d'eau, sous le tube à dégagement qui doit plonger dans ce liquide.

Mettre le robinet d'arrêt, qui est entre le générateur de vapeur et l'appareil à distillation, dans la position 1, régler le thermomètre de contact à  $135^\circ\text{C}$  et mettre en marche les chauffe-ballons du ballon et du générateur de vapeur. Chauffer le contenu du ballon à  $135^\circ\text{C}$  durant 15 min environ, mettre le robinet d'arrêt en position 2 et faire passer la vapeur d'eau dans le ballon à un débit correspondant à 10 ml environ d'eau par minute. Recueillir 400 ml environ de distillat et arrêter la distillation.

Rincer le tube à dégagement à l'intérieur et à l'extérieur, avec de l'eau, en recueillant les eaux de rinçage dans la même fiole jaugée de 500 ml. Neutraliser le distillat avec la solution d'acide perchlorique (5.5), en présence de quelques gouttes de la solution de phénolphaléine (5.9) comme indicateur. Compléter au volume et homogénéiser.

## 7.3 Titration potentiométrique

Prélever 50,0 ml de la solution contenue dans la fiole jaugée de 500 ml et les introduire dans un bécher de 250 ml. Ajouter 10 ml de la solution tampon (5.8) et 60 ml de l'éthanol ou du propanol-2 (5.3). Introduire, dans le bécher, le barreau de l'agitateur électromagnétique (6.2), placer le bécher sur l'agitateur, immerger l'électrode sélective des ions fluorure (6.5) et l'électrode de référence (6.6) (à moins qu'une électrode combinée ne soit utilisée) dans la solution et relier au potentiomètre (6.7). Mettre en marche l'agitateur électromagnétique et titrer avec la solution de nitrate de lanthane (5.7) à une vitesse de titrage ne dépassant pas 3,0 ml/min, en notant le volume de solution titrante et la lecture correspondante du potentiomètre. Titrer plus lentement au voisinage de l'accélération rapide du changement de potentiel. Évaluer graphiquement le point final à partir du tracé ou à partir du graphique d'étalonnage enregistré. En variante, titrer jusqu'à un potentiel final prédéterminé déduit à partir de courbes types de titrage, établies dans des conditions identiques.

Un exemple de graphique type de titrage est donné à la figure 2.

## 7 MODE OPÉRATOIRE

### 7.1 Prise d'essai

Dans un mortier en agate, broyer quelques grammes de l'échantillon pour essai (voir chapitre 3) jusqu'à passage

#### 7.4 Étalonnage

Suivre le mode opératoire spécifié en 7.2 et 7.3, en utilisant 0,200 g environ du fluorure de sodium recristallisé (5.2) pesé à 0,000 1 g près, à la place de la prise d'essai (7.1). Calculer la masse de fluorure de sodium correspondant à 1 ml de la solution de nitrate de lanthane (5.7), en tenant compte de l'essai à blanc (7.5).

#### 7.5 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.

### 8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

#### 8.1 Calcul

La teneur en fluor utilisable, exprimée en pourcentage en masse de fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ), est donnée par la formule

$$\frac{0,929\ 7 \times m_1 (V_1 - V_0) \times 1\ 000}{m_0}$$

et, exprimée en pourcentage de masse de fluor (F), par la formule

$$\frac{0,452\ 4 \times m_1 (V_1 - V_0) \times 1\ 000}{m_0}$$

où

$m_0$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.1);

$m_1$  est la masse, en grammes, du fluorure de sodium recristallisé (5.2) correspondant à 1 ml de la solution de nitrate de lanthane (5.7);

$V_0$  est le volume, en millilitres, de la solution titrée de nitrate de lanthane (5.7), utilisé pour l'essai à blanc;

$V_1$  est le volume, en millilitres, de la solution titrée de nitrate de lanthane (5.7), utilisé pour le dosage.

#### 8.2 Répétabilité et reproductibilité

Des analyses comparatives effectuées dans cinq laboratoires, sur trois échantillons, ont donné l'information statistique indiquée dans le tableau suivant :

Échantillon	1	2	3
Moyenne [% (m/m) de $\text{CaF}_2$ ]	97,04	96,79	96,41
de répétabilité, $\sigma_r$	0,85	0,77	0,56
Écart-type de reproductibilité, $\sigma_R$	1,22	0,82	0,76

### 9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- identification de l'échantillon;
- référence de la méthode utilisée;
- 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.

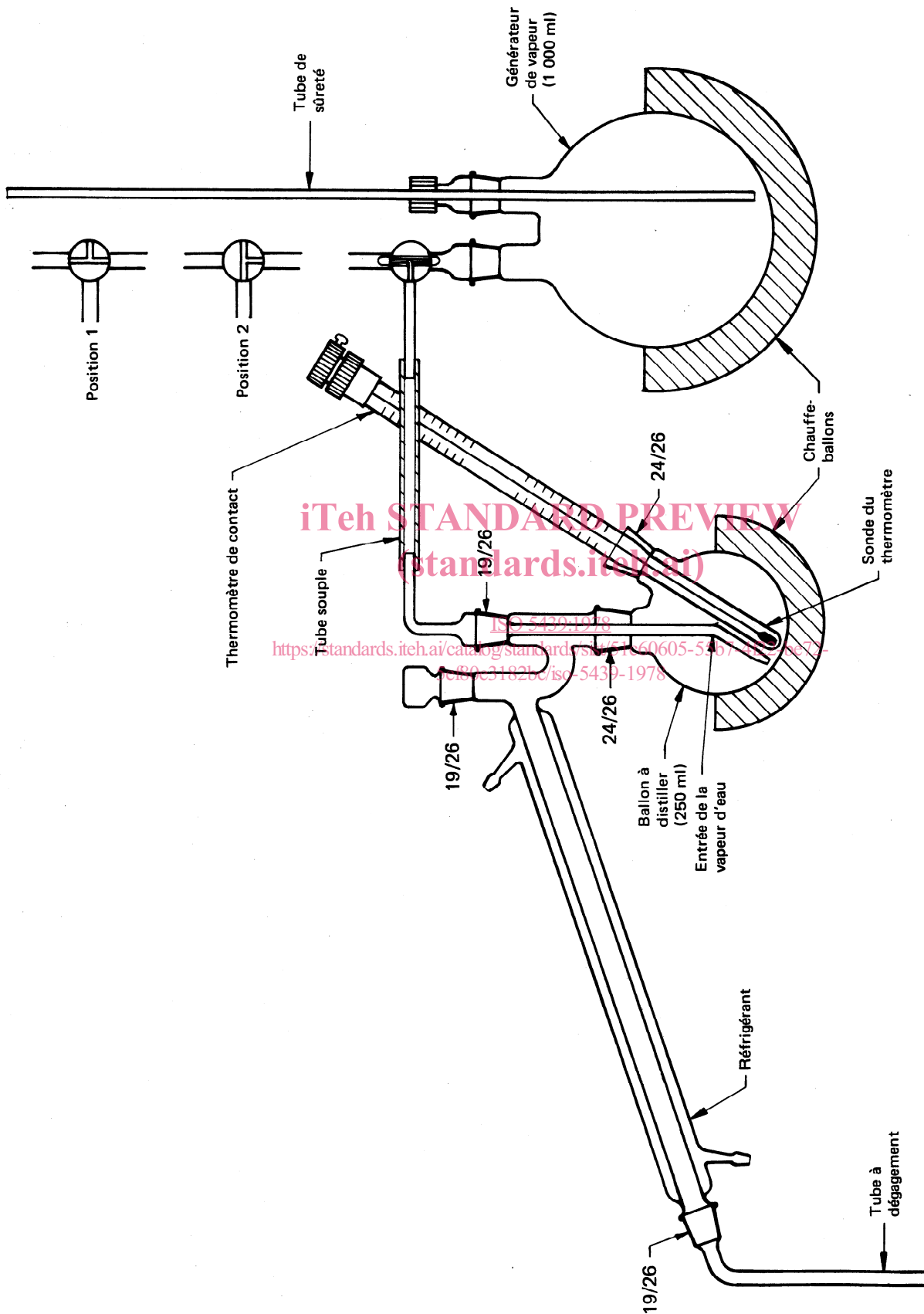


FIGURE 1 — Appareil à distillation

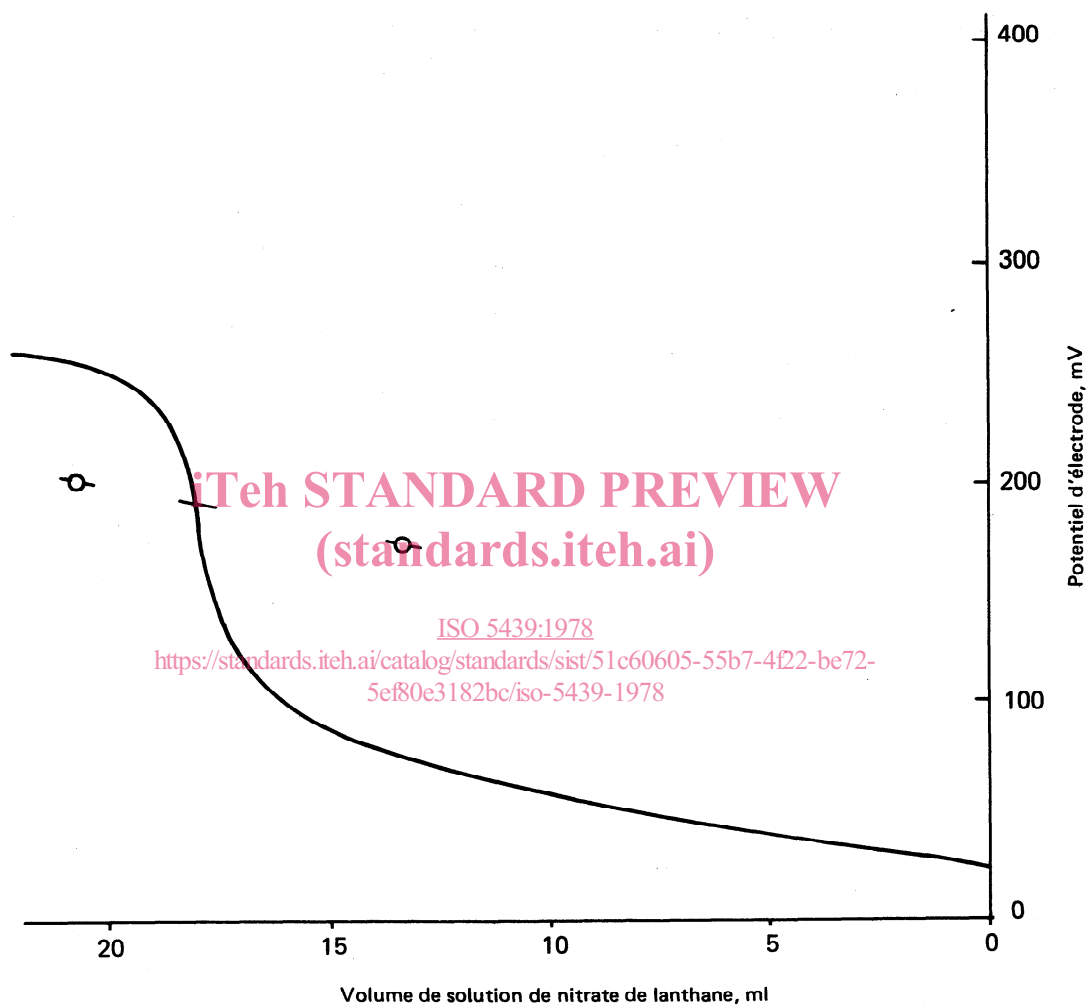


FIGURE 2 – Exemple de graphique type de titrage

ANNEXE

**PUBLICATIONS ISO RELATIVES AUX SPATHS FLUOR POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE**

ISO 3703 – Détermination des agents de flottation.

ISO 4282 – Détermination de la perte de masse à 105 °C.

ISO 4283 – Dosage des carbonates – Méthode titrimétrique.

ISO 4284 – Dosage des sulfures – Méthode iodométrique.

ISO 5437 – Dosage du sulfate de baryum – Méthode gravimétrique.

ISO 5438 – Dosage de la silice – Méthode photométrique au molybdosilicate réduit.

ISO 5439 – Dosage du fluor utilisable – Méthode potentiométrique après distillation.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 5439:1978](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/51c60605-55b7-4f22-be72-5ef80e3182bc/iso-5439-1978)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/51c60605-55b7-4f22-be72-5ef80e3182bc/iso-5439-1978>

---