

Norme internationale 5790

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

Produits chimiques inorganiques à usage industriel — Méthode générale de dosage des chlorures — Méthode mercurimétrique

Inorganic chemical products for industrial use — General method for determination of chloride content — Mercurimetric method

Première édition — 1979-07-15

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5790:1979

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8dd747ee-0c74-4003-acce-c8fdc390849d/iso-5790-1979>

CDU 661.2/.6 : 546.131 : 543.242

Réf. n° : ISO 5790-1979 (F)

Descripteurs : composé minéral, analyse chimique, dosage, chlorure, méthode mercurimétrique.

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 5790 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 47, *Chimie*, et a été soumise aux comités membres en juin 1977.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

[ISO 5790:1979](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8dd747ee-0c74-4003-acce-c8fd39164420/iso-5790-1979)

Afrique du Sud, Rép. d'	Égypte, Rép. arabe d'	Pologne
Allemagne, R.F.	France	Roumanie
Autriche	Hongrie	Royaume-Uni
Belgique	Inde	Suisse
Brésil	Israël	Tchécoslovaquie
Bulgarie	Italie	Turquie
Chili	Kenya	URSS
Corée, Rép. de	Nouvelle-Zélande	Yougoslavie

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Produits chimiques inorganiques à usage industriel — Méthode générale de dosage des chlorures — Méthode mercurimétrique

1 Objet

La présente Norme internationale spécifie une méthode mercurimétrique générale de dosage des chlorures.

2 Domaine d'application

La méthode est applicable aux produits chimiques inorganiques à usage industriel. Elle permet le dosage de quantités de chlorures (Cl^-) supérieures à 1 mg dans la prise d'essai, avec une erreur absolue de l'ordre de 0,2 à 0,5 mg selon la concentration de la solution titrée utilisée.

Le dosage n'est pas perturbé par les éléments ou les composés répertoriés dans l'annexe A, lorsqu'ils sont présents aux limites indiquées.

Dans certains cas, cette annexe donne des indications sur le traitement à appliquer pour réduire ou supprimer les interférences.

3 Principe

Transformation des ions Cl^- en chlorure de mercure(II) peu ionisé, au moyen d'une solution titrée de nitrate de mercure(II) fortement ionisée. Détection de la fin du titrage par réaction de l'excès de nitrate de mercure(II) sur la diphénylcarbazone-1,5 utilisée comme indicateur, avec apparition d'une coloration violette.

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.

4.1 Acide nitrique, $\rho \approx 1,40$ g/ml, solution à 68 % (m/m) environ, dont la teneur en chlorures, exprimés en chlore (Cl), n'est pas supérieure à 0,5 mg/kg.

4.2 Acide nitrique, solution à 126 g/l environ, préparée par dilution de la solution d'acide nitrique (4.1).

4.3 Hydroxyde de sodium, solution à 80 g/l environ, dont la teneur en chlorures, exprimés en chlore (Cl), n'est pas supérieure à 5 mg/kg.

4.4 Chlorure de sodium, solution étalon de référence, $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/l}^{(1)}$.

Peser, à 0,000 1 g près, 5,844 2 g de chlorure de sodium préalablement séché durant 1 h à 500 °C environ puis refroidi en dessiccateur, et les dissoudre dans de l'eau. Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume et homogénéiser.

4.5 Chlorure de sodium, solution étalon de référence, $c(\text{NaCl}) = 0,05 \text{ mol/l}^{(2)}$.

Prélever 100,0 ml de la solution étalon de référence (4.4), les introduire dans une fiole jaugée de 200 ml, compléter au volume et homogénéiser.

4.6 Chlorure de sodium, solution étalon de référence, $c(\text{NaCl}) = 0,02 \text{ mol/l}^{(3)}$.

Prélever 100,0 ml de la solution étalon de référence (4.4), les introduire dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume et homogénéiser.

4.7 Témoin de virage.

Préparer ce témoin au moment de l'emploi. Ne pas utiliser la solution plus de 30 min après sa préparation.

Introduire, dans une fiole conique de 500 ml, un volume d'eau égal à celui de la solution d'essai (6.2.1), 3 gouttes de la solution de bleu de bromophénol (4.11) et de la solution d'acide nitrique (4.2), ajoutée, goutte à goutte, jusqu'à virage du bleu au jaune. Ajouter un excès de 3 gouttes de cet acide, 0,5 à 1,0 ml de la solution de diphénylcarbazone (4.12) et, à l'aide de la burette (5.1), le volume minimal de la solution titrée de nitrate de mercure(II) appropriée (4.8, 4.9 ou 4.10) nécessaire pour faire virer la solution du jaune au mauve.

1) Auparavant 0,1 N

2) Auparavant 0,05 N

3) Auparavant 0,02 N

4.8 Nitrate de mercure(II), solution titrée,
 $c[1/2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 0,1 \text{ mol/l}^{(1)}$.

Utiliser cette solution pour doser les quantités de chlorures (Cl^-) supérieures à 20 mg dans la prise d'essai.

4.8.1 Préparation de la solution

Peser $10,85 \pm 0,01 \text{ g}$ d'oxyde de mercure(II) (HgO) et les dissoudre dans 10 ml de la solution d'acide nitrique (4.1). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume et homogénéiser.

NOTE — Cette solution peut également être préparée par dissolution d'une masse de 17,13 g de nitrate de mercure(II) monohydraté [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] dans de l'eau acidifiée par 1 ml de la solution d'acide nitrique (4.1).

Étalonner cette solution selon le mode opératoire spécifié en 4.8.2 et l'ajuster éventuellement au titre exact 0,1 mol/l.

4.8.2 Étalonnage de la solution

Introduire, dans une fiole conique de 500 ml, 40,0 ml de la solution étalon de référence de chlorure de sodium (4.4), 160 ml d'eau et 3 gouttes de la solution de bleu de bromophénol (4.11). Ajouter de la solution d'acide nitrique (4.2), goutte à goutte, jusqu'à virage de l'indicateur du bleu au jaune, ajouter un excès de 3 gouttes de cet acide puis un volume de la solution de diphénylcarbazone (4.12) égal à celui qui a été introduit dans le témoin de virage (4.7). Titrer (voir note en 6.2.2) le chlorure à l'aide de la solution de nitrate de mercure(II) à étalonner (4.8.1) jusqu'à la plus proche égalité de teintes mauves avec le témoin de virage, et décompter le volume de la solution de nitrate de mercure(II) (4.8.1) introduit lors de la préparation de ce témoin de virage (en général, 1 goutte).

Le volume correspondant au titre exact 0,1 mol/l est 40,0 ml.

NOTE — Conserver la solution résiduaire provenant du titrage et la traiter selon l'annexe B, afin d'éviter la pollution des eaux de rejet par le mercure.

4.9 Nitrate de mercure(II), solution titrée,
 $c[1/2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 0,05 \text{ mol/l}^{(2)}$.

Utiliser cette solution pour doser les quantités de chlorures (Cl^-) comprises entre 1 et 20 mg dans la prise d'essai.

4.9.1 Préparation de la solution

Utiliser l'une des deux méthodes suivantes :

- diluer 100 ml de la solution (4.8.1) à 200 ml en fiole jaugée et homogénéiser;

- peser $5,43 \pm 0,01 \text{ g}$ d'oxyde de mercure(II) (HgO) et les dissoudre dans 10 ml de la solution d'acide nitrique (4.1). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume et homogénéiser. [Voir note en 4.8.1 pour l'utilisation de 8,565 g de nitrate de mercure(II) monohydraté.]

Étalonner cette solution selon le mode opératoire spécifié en 4.9.2 et l'ajuster éventuellement au titre exact 0,05 mol/l.

4.9.2 Étalonnage de la solution

Introduire, dans une fiole conique de 500 ml, 10,0 ml de la solution étalon de référence de chlorure de sodium (4.5), 190 ml d'eau et 3 gouttes de la solution de bleu de bromophénol (4.11). Ajouter de la solution d'acide nitrique (4.2), goutte à goutte, jusqu'à virage de l'indicateur du bleu au jaune, ajouter un excès de 3 gouttes de cet acide puis un volume de la solution de diphénylcarbazone (4.12) égal à celui qui a été introduit dans le témoin de virage (4.7). Titrer (voir note en 6.2.2) le chlorure à l'aide de la solution de nitrate de mercure(II) à étalonner (4.9.1) jusqu'à la plus proche égalité de teintes mauves avec le témoin de virage, et décompter le volume de la solution de nitrate de mercure(II) (4.9.1) introduit lors de la préparation de ce témoin de virage (en général, 2 gouttes).

Le volume correspondant au titre exact 0,05 mol/l est 10,00 ml.

4.10 Nitrate de mercure(II), solution titrée,
 $c[1/2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 0,02 \text{ mol/l}^{(3)}$.

L'opérateur capable de distinguer facilement le virage de la diphénylcarbazone utilisera avantageusement cette solution pour doser les faibles quantités de chlorures (Cl^-) comprises entre 1 et 5 mg dans la prise d'essai.

4.10.1 Préparation de la solution

Utiliser l'une des deux méthodes suivantes :

- diluer 100 ml de la solution (4.8.1) à 500 ml en fiole jaugée et homogénéiser;
- peser $2,18 \pm 0,01 \text{ g}$ d'oxyde de mercure(II) (HgO) et les dissoudre dans 10 ml de la solution d'acide nitrique (4.1). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume et homogénéiser. [Voir note en 4.8.1 pour l'utilisation de 3,43 g de nitrate de mercure(II) monohydraté.]

Étalonner cette solution selon le mode opératoire spécifié en 4.10.2 et l'ajuster éventuellement au titre exact 0,02 mol/l.

1) Auparavant 0,1 N
 2) Auparavant 0,05 N
 3) Auparavant 0,02 N

4.10.2 Étalonnage de la solution

Introduire, dans une fiole conique de 500 ml, 5,00 ml de la solution étalon de référence de chlorure de sodium (4.6), 195 ml d'eau et 3 gouttes de la solution de bleu de bromophénol (4.11). Ajouter de la solution d'acide nitrique (4.2), goutte à goutte, jusqu'à virage du bleu au jaune, ajouter un excès de 3 gouttes de cet acide puis un volume de la solution de diphénylcarbazone (4.12) égal à celui qui a été introduit dans le témoin de virage (4.7). Titrer (voir note en 6.2.2) le chlorure à l'aide de la solution de nitrate de mercure(II) à étalonner (4.10.1) jusqu'à la plus proche égalité de teintes mauves avec le témoin de virage, et décompter le volume de la solution de nitrate de mercure(II) (4.10.1) introduit lors de la préparation de ce témoin de virage.

Le volume correspondant au titre exact 0,02 mol/l est 5,00 ml.

4.11 Bleu de bromophénol, solution à 1 g/l dans de l'éthanol à 95 % (V/V).

4.12 Diphénylcarbazone-1,5, solution à 5 g/l dans de l'éthanol à 95 % (V/V).

Conserver cette solution au réfrigérateur, et la remplacer lorsqu'elle ne donne pas un virage suffisamment net.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Burette, de capacité 50 ml, conforme à l'ISO/R 385, classe A, munie d'une pointe effilée permettant de délivrer au moins 30 gouttes par millilitre.

6 Mode opératoire

6.1 Prise d'essai

Peser une quantité de l'échantillon pour essai ne dépassant pas 10 g, contenant 1 à 175 mg de chlorures (Cl^-), mais ne contenant pas plus d'une des quantités des éléments énumérées dans l'annexe A, chapitre A.1, ou de l'ensemble des quantités énumérées dans l'annexe A, chapitre A.2.

6.2 Dosage

6.2.1 Préparation de la solution d'essai

Introduire la prise d'essai (6.1) dans une fiole conique de 500 ml et, selon la solubilité de l'échantillon, ajouter entre 50 et 350 ml d'eau. Neutraliser avec précaution à l'aide de la solution d'acide nitrique (4.1) ou de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3). Diluer, le cas échéant, pour que le volume dans la fiole soit compris entre 200 et 350 ml, refroidir à la température ambiante, ajouter 3 gouttes de la solution de bleu de bromophénol (4.11) puis successivement :

- de la solution d'acide nitrique (4.2), si nécessaire, jusqu'à virage au jaune;
- de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3), goutte à goutte, jusqu'à virage au bleu;
- de la solution d'acide nitrique (4.2) jusqu'à virage au jaune;
- un excès de 3 gouttes de cet acide (4.2).

6.2.2 Titration de la solution d'essai

Ajouter, à la solution d'essai (6.2.1), un volume de la solution de diphénylcarbazone (4.12) égal à celui qui a été introduit dans le témoin de virage (4.7), et titrer le chlorure à l'aide de la solution titrée de nitrate de mercure(II) appropriée (4.8, 4.9 ou 4.10) jusqu'à la plus proche égalité de teintes mauves avec le témoin de virage.

NOTE — Agiter modérément pendant le titrage afin d'éviter la formation de mousses pouvant adsorber l'indicateur et empêcher ainsi l'apparition du virage.

Ajouter la solution titrée lentement et ralentir fortement vers la fin du titrage, de façon à permettre aux dernières traces de chlorures de réagir avec la solution de nitrate de mercure(II).

Conserver les solutions résiduelles provenant des titrages et les traiter selon l'annexe B, afin d'éviter la pollution des eaux de rejet par le mercure.

7 Expression des résultats

La teneur en chlorures, exprimée en pourcentage en masse de chlore (Cl), est donnée par la formule

$$\begin{aligned} & (V_0 - V_1) \times c \times 0,035\,453 \times \frac{100}{m} \\ &= \frac{3,545\,3 (V_0 - V_1) c}{m} \end{aligned}$$

où

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution titrée de nitrate de mercure(II) (4.8, 4.9 ou 4.10), utilisé pour le dosage;

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution titrée de nitrate de mercure(II) (4.8, 4.9 ou 4.10), utilisé pour constituer le témoin de virage (4.7);

c est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution titrée de nitrate de mercure(II) utilisée (voir 4.8.2, 4.9.2 ou 4.10.2);

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai (6.1);

0,035 453 est la masse, en grammes, de chlore correspondant à 1 ml de solution de nitrate de mercure(II) à la concentration $c[1/2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 1 \text{ mol/l}^{(1)}$ exactement.

1) Auparavant 1 N

8 Procès-verbal d'essai

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

- a) identification de l'échantillon;
- b) référence de la méthode utilisée;
- c) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- d) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- e) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou de toutes opérations facultatives.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5790:1979

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8dd747ee-0c74-4003-acce-c8fdc390849d/iso-5790-1979>

Annexe A

Tableau des interférences

A.1 Interférences présentes séparément

Élément ou composé	Limite de la teneur non gênante	Cause de la limite et remède éventuel
NaNO ₃	100 g/l	
KNO ₃	100 g/l	
NO ₃ ⁻	70 g/l	
SO ₄ ²⁻	70 g/l	Léger effet tampon (voir A.3.1)
SO ₃ ²⁻	1) 1,5 mg/l	Complexe avec Hg
	2) 3 g/l	Après oxydation par HNO ₃ ou par H ₂ O ₂ (voir A.3.2)
S ²⁻	1) 1 mg/l	Précipité de HgS
	2) 2 g/l	Après oxydation par H ₂ O ₂ (voir A.3.3)
SiO ₂	1 g/l	Effet inhibiteur sur la formation de HgCl ₂
CO ₂	70 g/l	Les carbonates neutralisés dégagent du CO ₂ dont la présence ne gêne pas
CH ₃ COONa	2 g/l	Virage peu net, même à pH contrôlé
CrO ₄ ²⁻	1) 1 mg/l	Oxydation de la diphenylcarbazone
	2) 50 mg/l	Si l'on titre immédiatement (voir A.3.4)
F ⁻	1) 100 mg/l	Virage progressif par formation intermédiaire de HgF ₂
	2) 1 g/l	Après précipitation de AlF ₃ (excès de Al : max. 1 g/l)
Br ⁻	< 1 mg/l	Titre comme Cl ⁻
I ⁻	< 1 mg/l	Titre comme Cl ⁻
H ⁺	pH entre 2,5 et 3,0	À pH < 2,5 : erreur par excès À pH > 3,0 : erreur par défaut
Na ⁺	30 g/l	
K ⁺	40 g/l	
Fe ²⁺	1) 100 mg/l	Formation d'hydroxyde insoluble
	2) 1 g/l	Après redissolution de l'insoluble (voir A.3.5)
Fe ³⁺	1) 10 mg/l	Formation d'hydroxyde coloré insoluble
	2) 100 mg/l	En présence de 5 g de Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O par litre
Ca ²⁺	100 g/l	
Mg ²⁺	40 g/l	Saturation

A.1 (fin)

Élément ou composé	Limite de la teneur non gênante	Cause de la limite et remède éventuel
Al^{3+}	1 g/l	Précipité de $Al(OH)_3$, adsorbant l'indicateur
Zn^{2+}	100 g/l	
Pb^{2+}	100 g/l	
Ni^{2+}	2,5 g/l	Coloration propre
Cr^{3+}	200 mg/l	Coloration propre (voir A.3.6)
Cu^{2+}	200 mg/l	Réaction colorée avec la diphénylcarbazone
Mn^{2+}	500 mg/l	Précipité de $Mn(OH)_2$ et $MnO_2 \cdot H_2O$
Co^{2+}	1 g/l	Coloration propre
Hg^{2+}	0,5 mg/l	Complexe Cl^-
Ag^+	0,5 mg/l	Précipité de $AgCl$
PO_4^{3-}	1) 3,5 g/l 2) > 10 g/l	Effet tampon Après fixation du pH entre 2,5 et 3
NH_4^+	1) 300 mg/l 2) > 1 g/l	Complexe Hg^{2+} Après ébullition en présence de $NaOH$

A.2 Interférences présentes simultanément

Élément ou composé	Limite de la teneur non gênante	Cause de la limite	Remède
SiO_2	1 g/l	Précipité adsorbant	Ajout de 5 g de $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ par litre. Dans ces conditions, il reste un léger trouble qui ne gêne que faiblement (précision du virage réduite de moitié).
Al^{3+}	1 g/l	Précipité adsorbant	
Zn^{2+}	1 g/l	Précipité adsorbant	
Mg^{2+}	1 g/l	Précipité adsorbant	
Fe^{3+}	0,05 g/l		
Mn^{2+}	0,05 g/l		
Cu^{2+}	0,02 g/l		
Ni^{2+}	0,02 g/l		
Cr^{3+}	0,02 g/l		
Co^{2+}	0,02 g/l		

A.3 Remède aux interférences

A.3.1 Interférence des ions sulfate (SO_4^{2-})

La neutralisation est difficile par suite d'un effet tampon. Pour passer du bleu à l'incolore, 2 gouttes de la solution d'acide nitrique (4.2) suffisent, mais il en faut encore 10 à 15 gouttes pour passer de l'incolore au jaune pâle.

A.3.2 Interférence des ions sulfite (SO_3^{2-})

A.3.2.1 Oxydation par l'acide nitrique (HNO_3)

Neutraliser avec de la solution d'acide nitrique (4.1) et en ajouter un excès de 5 ml. Faire bouillir durant 5 min, refroidir et neutraliser. Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions.

A.3.2.2 Oxydation par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

Neutraliser, ajouter 1 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3), 10 ml d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 30 % (*m/m*) et 2 ml d'une solution de dinitrate de cobalt hexahydraté $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ à 0,5 g/l. Chauffer légèrement pour amorcer la décomposition, et, lorsqu'elle est complète, ajouter quelques billes en verre, faire bouillir durant 5 min, refroidir et neutraliser avec de la solution d'acide nitrique (4.2). Faire un essai à blanc dans les mêmes conditions.

A.3.3 Interférence des ions sulfure (S^{2-})

Voir A.3.2.2.

A.3.4 Interférence des ions chromate (CrO_4^{2-})

Titrer dans les 2 min qui suivent l'ajout de la solution de diphénylcarbazone (4.12); sinon, rajouter de l'indicateur juste avant le titrage.

La coloration rose parasite ne gêne pas l'appréciation du virage pour un opérateur averti.

A.3.5 Interférence des ions fer(II) (Fe^{2+})

Jusqu'à une teneur de 1 g/l, un précipité apparaît à la neutralisation, mais il se redissout après l'ajout des 2 gouttes de la solution d'acide nitrique (4.2).

Une légère coloration jaune parasite ne gêne pas l'appréciation du virage.

A.3.6 Interférence des ions chrome(III) (Cr^{3+})

Jusqu'à une teneur de 200 mg/l, la neutralisation, qui n'est pas possible en présence du bleu de bromophénol, peut être réalisée en ajoutant de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) jusqu'à coloration vert-jaune puis de la solution d'acide nitrique (4.2) jusqu'à coloration gris-bleu, plus un excès de 3 gouttes de cet acide.