
**Spaths fluor pour la fabrication de l'acide
fluorhydrique et spaths fluor utilisables dans
l'industrie céramique — Dosage du manganèse
— Méthode spectrométrique au periodate**

*Acid-grade and ceramic-grade fluorspar — Determination of manganese content —
Periodate spectrometric method*



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 approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 9062 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 175, *Spath fluor*.

© ISO 1989

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

Spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique et spaths fluor utilisables dans l'industrie céramique — Dosage du manganèse — Méthode spectrométrique au periodate

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode spectrométrique au periodate pour le dosage du manganèse dans les spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique et les spaths fluor utilisables dans l'industrie céramique.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en manganèse, exprimée en Mn, est comprise entre 0,006 % (m/m) et 0,4 % (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.*

3 Principe

Décomposition de la prise d'essai dans une capsule en platine en utilisant de l'acide nitrique et de l'acide perchlorique. Après dilution, oxydation du manganèse dans une partie aliquote de la solution à l'état d'ion permanganate en utilisant du métaperiodate de sodium et mesurage spectrométrique de l'absorbance à une longueur d'onde de 545 nm.

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, ρ 1,40 g/ml environ, solution à 68 % (m/m) environ.

4.2 Acide perchlorique, solution à 70 % (m/m) environ.

4.3 Acide phosphorique, solution à 85 % (m/m) environ.

4.4 Métaperiodate de sodium, solution à 50 g/l.

4.5 Manganèse, solution étalon mère A correspondant à 1 000 mg de Mn par litre.

Dissoudre 0,5 g de manganèse métallique pur (> 99,5 %) dans 20 ml d'eau et 20 ml d'acide nitrique (4.1). Ajouter 50 ml d'eau et faire bouillir durant 10 min. Laisser refroidir, transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon mère contient 1 000 μ g de Mn.

4.6 Manganèse, solution étalon B correspondant à 100 mg de Mn par litre.

Dans une fiole jaugée de 250 ml, introduire 25,0 ml de la solution étalon mère A de manganèse (4.5), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 100 μ g de Mn.

4.7 Manganèse, solution étalon C correspondant à 20 mg de Mn par litre.

Dans une fiole jaugée de 250 ml, introduire 50,0 ml de la solution étalon B de manganèse (4.6), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 20 μ g de Mn.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

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

5.2 Capsule en platine, de capacité 100 ml environ.

5.3 Creuset en platine, de capacité 30 ml.

5.4 Spectromètre d'absorption moléculaire, capable de mesurer l'absorbance à 0,001 unité d'absorbance près à 545 nm.

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 — L'ISO 4282 est applicable aux spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique et aux spaths fluor utilisables dans l'industrie céramique.

7 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — L'acide perchlorique peut provoquer des explosions en présence d'ammoniac, de vapeurs nitreuses ou de matières organiques en général.

7.1 Prise d'essai et préparation de la solution d'essai

Broyer quelques grammes d'échantillon pour essai (article 6) dans un mortier en agate ou un mortier semblable jusqu'à passage au tamis d'ouverture de maille 63 µm (voir ISO 565). Sécher le produit tamisé durant 2 h dans l'étuve (5.1) réglée à 105 °C ± 2 °C, laisser refroidir en dessiccateur et peser, dans la capsule en platine (5.2), à 0,2 mg près, 1 g environ de cet échantillon.

Ajouter 2 ml à 3 ml d'eau et agiter légèrement afin de mettre en suspension l'échantillon dans l'eau. Ajouter 10 ml de l'acide nitrique (4.1) et 10 ml de l'acide perchlorique (4.2). Chauffer soigneusement jusqu'à formation de fumées d'acide perchlorique et maintenir doucement le dégagement de fumées durant 5 min. Laisser refroidir et ajouter 2 ml à 3 ml d'eau. Chauffer de nouveau jusqu'à formation de fumées d'acide perchlorique et maintenir doucement le dégagement de fumées durant encore 5 min. Laisser refroidir.

Ajouter 10 ml d'eau et 5 ml d'acide nitrique et chauffer pour dissoudre les sels. Transvaser quantitativement la solution dans un bécher de 150 ml. Recouvrir le bécher d'un couvercle en verre et chauffer jusqu'à formation de fumées d'acide perchlorique et reflux de l'acide perchlorique sur les parois du bécher. Laisser refluer durant 5 min. Ne pas laisser le volume d'acide perchlorique baisser au-dessous de 3 ml. Ajouter encore de l'acide perchlorique si nécessaire. Laisser refroidir.

Ajouter 20 ml d'eau et 5 ml d'acide nitrique. Porter à l'ébullition et faire bouillir doucement durant 5 min. Laisser refroidir. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

NOTE — S'il y a une quantité appréciable de matière insoluble, traiter la solution comme suit.

Transvaser quantitativement la solution et la matière insoluble sur un petit papier filtre à texture serrée, en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml. Laver le papier filtre trois fois à l'eau chaude. Introduire le papier filtre et son contenu dans le creuset en platine (5.3), laisser sécher et incinérer ensuite entre 500 °C et 600 °C. Fondre le résidu avec 1 g de carbonate de sodium anhydre. Dissoudre dans 10 ml d'eau et 3 ml de l'acide nitrique (4.1) et faire bouillir afin d'éliminer le dioxyde de carbone. Ajouter cette solution au filtrat dans la fiole jaugée de 100 ml. Laisser refroidir et compléter au volume avec de l'eau.

7.2 Essai à blanc

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

7.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage

7.3.1.1 Gamme 0,03 % (m/m) à 0,4 % (m/m) de Mn

a) Dans une série de sept béchers de 150 ml, introduire respectivement les volumes de la solution étalon B de manganèse (4.6) indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

Volume de la solution étalon B de manganèse (4.6) ml	Masse correspondante de Mn µg
0*)	0
0,5	50
1,0	100
2,0	200
4,0	400
6,0	600
8,0	800

*) Solution de compensation de l'étalonnage.

b) Ajouter, au contenu de chaque bécher, 4 ml de l'acide nitrique (4.1), 4 ml de l'acide phosphorique (4.3) et 10 ml de la solution de métaperiodate de sodium (4.4). Diluer chaque solution à 40 ml avec de l'eau. Recouvrir les béchers de couvercles en verre et chauffer à début d'ébullition. Laisser bouillir durant 30 min et maintenir les volumes entre 30 ml et 40 ml avec de l'eau. Laisser refroidir, transvaser quantitativement dans des fioles jaugées de 50 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.3.1.2 Gamme 0,006 % (m/m) à 0,08 % (m/m) de Mn

a) Dans une série de sept béchers de 150 ml, introduire respectivement les volumes de la solution étalon C de manganèse (4.7) indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2

Volume de la solution étalon C de manganèse (4.7) ml	Masse correspondante de Mn µg
0*)	0
0,5	10
1,0	20
2,0	40
4,0	80
6,0	120
8,0	160

*) Solution de compensation de l'étalonnage.

b) Continuer conformément aux modalités prescrites en 7.3.1.1 b).

7.3.2 Mesurages spectrométriques

7.3.2.1 Gamme 0,03 % (m/m) à 0,4 % (m/m) de Mn

Effectuer les mesurages spectrométriques des solutions d'étalonnage (7.3.1.1) à l'aide du spectromètre (5.4) réglé à une longueur d'onde de 545 nm, en utilisant des cuves optiques de 10 mm d'épaisseur, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'eau.

7.3.2.2 Gamme 0,006 % (m/m) à 0,08 % (m/m) de Mn

Effectuer les mesurages spectrométriques des solutions d'étalonnage (7.3.1.2) conformément aux modalités prescrites en 7.3.2.1, mais en utilisant des cuves optiques de 50 mm d'épaisseur au lieu de celles de 10 mm.

7.3.3 Tracé de la courbe d'étalonnage

Soustraire de l'absorbance de chaque solution d'étalonnage l'absorbance de la solution de compensation de l'étalonnage (voir tableaux 1 et 2) afin d'obtenir l'absorbance nette. Tracer une courbe d'étalonnage en portant, par exemple, les masses, en microgrammes, de manganèse contenues dans 50 ml des solutions d'étalonnage en abscisses et les valeurs correspondantes des absorbances nettes en ordonnées.

7.4 Dosage

7.4.1 Formation d'ion permanganate et solution de compensation du dosage

Prélever, à l'aide d'une pipette, deux parties aliquotes de 20 ml de la solution d'essai préparée en 7.1 et les introduire dans deux béchers de 150 ml. Ajouter, au contenu de chaque bécher, 4 ml de l'acide nitrique (4.1) et 4 ml de l'acide phosphorique (4.3). Ajouter, au contenu de l'un des béchers, 10 ml de la solution de métaperiodate de sodium (4.4) et ajouter 10 ml d'eau au contenu de l'autre bécher (solution de compensation du dosage). Recouvrir les béchers de couvercles en verre et chauffer à début d'ébullition. Laisser bouillir durant 30 min et maintenir les volumes entre 30 ml et 40 ml avec de l'eau. Laisser refroidir, transvaser quantitativement dans deux fioles jaugées de 50 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.4.2 Mesurages spectrométriques

Effectuer les mesurages spectrométriques de la solution d'essai et de la solution de compensation du dosage conformément aux modalités prescrites en 7.3.2, en utilisant des cuves optiques de 10 mm ou 50 mm d'épaisseur.

Soustraire de l'absorbance de la solution d'essai l'absorbance de la solution de compensation du dosage afin d'obtenir l'absorbance corrigée de la solution d'essai.

Répéter le même mode opératoire en utilisant deux parties aliquotes de 20 ml de la solution d'essai à blanc (7.2) et en apportant une correction semblable aux absorbances obtenues de cette façon.

Soustraire de l'absorbance corrigée de la solution d'essai l'absorbance corrigée de la solution d'essai à blanc afin d'obtenir l'absorbance nette de la solution d'essai.

8 Expression des résultats

Au moyen de la courbe d'étalonnage (7.3.3), déterminer la masse de manganèse correspondant à la valeur de l'absorbance nette de la solution d'essai.

La teneur en manganèse, exprimée en pourcentage en masse de Mn, est donnée par la formule

$$\frac{m_1 \times 100 \times 100}{m_0 \times 20 \times 10^6}$$

$$= \frac{m_1 \times 5}{m_0 \times 10^4}$$

où

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

m_1 est la masse, en microgrammes, de manganèse déterminée dans la partie aliquote de la solution d'essai.

9 Rapport d'essai

Le rapport 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 dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou de toutes opérations facultatives.

