

175

NORME INTERNATIONALE

ISO 9438

Première édition
1989-11-01

Spaths fluor utilisables dans l'industrie métallurgique — Dosage du phosphore total — Méthode spectrométrique au molybdophosphate réduit

*Metallurgical-grade fluorspar — Determination of total phosphorus content —
Reduced molybdophosphate spectrometric method*



Numéro de référence
ISO 9438 : 1989 (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 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 9438 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 175, *Spath fluor*.

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

© 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

Spahts fluor utilisables dans l'industrie métallurgique — Dosage du phosphore total — Méthode spectrométrique au molybdophosphate réduit

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode spectrométrique au molybdophosphate réduit, pour le dosage du phosphore total dans les spahts fluor utilisables dans l'industrie métallurgique.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en phosphore total, exprimé en PO_4^{3-} , est comprise entre 0,01 % (m/m) et 1,0 % (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, *Spahts fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique — Détermination de la perte de masse à 105 °C.*

3 Principe

Fusion alcaline d'une prise d'essai avec un mélange de carbonate de sodium, d'acide borique et de nitrate de sodium, puis dissolution de la masse fondue dans un excédent d'acide nitrique. Précipitation du phosphate de fer(III) avec une solution d'ammoniaque et filtration, dissolution du précipité avec de l'acide nitrique. Formation du complexe de molybdophosphate et extraction avec un mélange d'acétate d'éthyle et d'acétate de butyle, et réduction sélective en bleu de molybdène du complexe par le chlorure d'étain(II) ajouté à la phase organique.

Mesurage spectrométrique de l'absorbance à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (aux environs de 710 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 Carbonate de sodium/acide borique, mélange.

Mélanger 100 g de carbonate de sodium et 50 g d'acide borique.

4.2 Nitrate de sodium.

4.3 Acide nitrique (ρ 1,38 g/ml environ).

4.4 Méthanol (ρ 0,794 g/ml environ).

4.5 Acétate d'éthyle/acétate de butyle, mélange solvant.

Mélanger 7 volumes d'acétate d'éthyle et 3 volumes d'acétate de butyle.

4.6 Ammoniaque, solution à 28 % (m/m) environ.

4.7 Ammoniaque, solution à 0,14 % (m/m) environ.

Diluer 1 volume de la solution d'ammoniaque (4.6) avec 200 volumes d'eau et mélanger.

4.8 Molybdate d'ammonium, solution à 30 g/l.

Dissoudre 30 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et 10 g d'amidosulfate d'ammonium $(\text{NH}_4\text{OSO}_2\text{NH}_2)$ dans 500 ml environ d'eau, compléter à 1 000 ml et mélanger.

4.9 Chlorure d'étain(II), solution à 20 g/l.

Peser, dans une fiole jaugée de 1 000 ml, 20 g de chlorure d'étain(II) dihydraté $(\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$. Ajouter 200 ml d'acide chlorhydrique (ρ 1,18 g/ml environ). Agiter le contenu de temps en temps jusqu'à dissolution complète. Compléter au volume avec de l'eau et mélanger.

4.10 Fer, solution à 4 g/l.

Dissoudre 0,4 g de fer pur de faible teneur en phosphore dans 10 ml environ d'acide chlorhydrique (ρ 1,18 g/ml environ) sur une plaque chauffante. Ajouter 3 ml de l'acide nitrique (4.3) et chauffer jusqu'à ébullition. Laisser refroidir jusqu'à la température ambiante. Transvaser cette solution dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau et mélanger.

4.11 Phosphore, solution étalon correspondant à 0,100 g de PO_4^{3-} par litre.

Sécher du dihydrogène-orthophosphate de potassium (KH_2PO_4) par chauffage durant 2 h dans l'étuve (5.1) réglée à $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Laisser refroidir dans un dessiccateur. Peser, à 0,2 mg près, 0,143 3 g du produit séché et le transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Dissoudre dans de l'eau, compléter au volume et mélanger.

1 ml de cette solution étalon contient $100 \text{ } \mu\text{g}$ de PO_4^{3-} .

4.12 Phosphore, solution étalon correspondant à 0,010 g de PO_4^{3-} par litre.

Transvaser 100,0 ml de la solution étalon de phosphore (4.11) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et mélanger.

1 ml de cette solution étalon contient $10 \text{ } \mu\text{g}$ de PO_4^{3-} .

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

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

5.2 Capsule en platine, de diamètre 45 mm environ et de profondeur 25 mm environ.

5.3 Ampoule à décanter, de capacité 100 ml, munie d'un trait repère à 60 ml.

5.4 Spectromètre à sélecteur de radiations à variation continue

ou

spectromètre à sélecteur de radiations à variation discontinue, muni de filtres assurant un maximum de transmission aux environs de 710 nm.

5.5 Cuves optiques, de 1 cm d'épaisseur.

6 Échantillon pour essai

Utiliser, comme échantillon pour essai, le résidu provenant de la détermination de la perte de masse à $105 \text{ }^\circ\text{C}$ (voir ISO 4282).

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

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai et préparation de la solution 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 $63 \text{ } \mu\text{m}$ (voir ISO 565). Sécher le produit broyé durant 2 h dans l'étuve (5.1) réglée à $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ et laisser refroidir dans un dessiccateur. En peser, à 0,2 mg près, 0,2 g environ dans la capsule en platine (5.2), contenant 2 g du mélange de carbonate de sodium et d'acide borique (4.1) et 0,2 g du nitrate de sodium (4.2), et bien mélanger, de préférence avec une spatule en platine.

Dans le cas de spaths fluor contenant plus de 0,1 % (*m/m*) de phosphore total exprimé en PO_4^{3-} , utiliser une prise d'essai de 0,1 g.

Couvrir avec 2 g supplémentaires du mélange de carbonate de sodium et d'acide borique (4.1). Chauffer avec la flamme d'un brûleur à gaz, doucement au début et ensuite au rouge sombre durant 3 min. Agiter le contenu de la capsule une fois pendant la fusion pour s'assurer que la prise d'essai est bien en contact avec le mélange fondu.

NOTE — Dans le cas d'une fusion dans un four électrique, il convient de chauffer durant 10 min à $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Laisser la capsule se refroidir et mettre la capsule dans un bécher de 400 ml en verre exempt de phosphore, par exemple en silice. Ajouter 20 ml environ d'eau et 10 ml de l'acide nitrique (4.3). Chauffer doucement jusqu'à dissolution complète du contenu de la capsule. Transvaser quantitativement le contenu de la capsule dans le bécher, en rinçant la capsule avec de l'eau et en recueillant les eaux de lavage dans le bécher.

Ajouter 5 ml de la solution de fer (4.10) et compléter à 200 ml environ avec de l'eau. Neutraliser la solution avec de la solution d'ammoniaque (4.6) et ajouter ensuite 3 ml en excédent. Faire bouillir durant 1 min et laisser refroidir. Filtrer le contenu du bécher sur un papier filtre sans cendres pour filtration rapide et de rétention $25 \text{ } \mu\text{m}$ ou sur un papier filtre de qualité équivalente¹⁾. Rincer le précipité sur le papier filtre avec de la solution d'ammoniaque (4.7).

Faire un trou dans le papier filtre et utiliser de l'eau chaude pour faire couler le précipité dans le bécher de 400 ml prescrit précédemment. Dissoudre le reste du précipité sur le papier filtre avec 2 ml de l'acide nitrique (4.3) chaud et rincer avec de l'eau chaude. Rincer avec 2 ml de l'acide nitrique (4.3) chaud et ensuite 4 ou 5 fois avec de l'eau chaude. Chauffer la solution afin de compléter la dissolution du précipité. Après refroidissement, transvaser la solution quantitativement dans une ampoule à décanter de 100 ml (5.3) et rincer le bécher avec 10 ml environ d'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.

1) Whatman n° 41 est un exemple de papier filtre approprié disponible sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du papier filtre ainsi désigné.

7.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Dans une série de huit ampoules à décanter de 100 ml (5.3), introduire respectivement les volumes de la solution étalon de phosphore (4.12) indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1 — Gamme des solutions d'étalonnage

| Solution étalon de phosphore (4.12) ml | Masse correspondante de PO_4^{3-} μg |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| 0 ^{*)} | 0 |
| 2,0 | 20,0 |
| 5,0 | 50,0 |
| 8,0 | 80,0 |
| 11,0 | 110,0 |
| 14,0 | 140,0 |
| 17,0 | 170,0 |
| 20,0 | 200,0 |

^{*)} Solution de compensation (terme zéro).

7.3.2 Formation du composé absorbant

Traiter chacune des solutions d'étalonnage (7.3.1) de la façon suivante.

Ajouter 20 ml environ d'eau, 4 ml de l'acide nitrique (4.3) et 10 ml de la solution de molybdate d'ammonium (4.8). Compléter au volume (60 ml) avec de l'eau et mélanger. Ajouter 10 ml du mélange solvant (4.5) et agiter durant 60 s environ. Laisser les couches se séparer et rejeter la couche inférieure. Utiliser un papier filtre pour enlever l'eau qui reste à l'intérieur de la tige de l'ampoule à décanter et transvaser ensuite la couche du mélange solvant dans une fiole jaugée de 50 ml. Ajouter 20 ml de la solution de chlorure d'étain(II) (4.9) et compléter au volume avec du méthanol (4.4). Agiter durant 20 s; ensuite apparaît la couleur bleue du complexe de molybdophosphate réduit.

7.3.3 Mesurages spectrométriques

Effectuer les mesurages spectrométriques sur les phases organiques obtenues en 7.3.2, à l'aide du spectromètre (5.4) réglé à une longueur d'onde aux environs de 710 nm, en moins de 10 min après la formation du composé absorbant (7.3.2), après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport au mélange solvant (4.5).

7.3.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

Soustraire l'absorbance de la solution de compensation (voir tableau 1) de l'absorbance de chacune des solutions d'étalonnage pour obtenir l'absorbance nette.

Tracer une courbe d'étalonnage en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, les masses, en microgrammes, de PO_4^{3-} contenues dans 60 ml des solutions d'étalonnage et, sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes des absorbances nettes.

7.4 Dosage

7.4.1 Formation du composé absorbant

Appliquer le mode opératoire suivant pour la formation du complexe de molybdophosphate et son extraction à une température de 20 °C à 30 °C.

Ajouter 10 ml de la solution de molybdate d'ammonium (4.8) à la solution d'essai contenue dans l'ampoule à décanter (voir 7.1), compléter au volume (60 ml) avec de l'eau et agiter. Ajouter 10 ml du mélange solvant (4.5) et effectuer l'extraction conformément aux modalités prescrites en 7.3.2.

Dans le cas de spaths fluor contenant plus de 0,1 % (*m/m*) de phosphore total exprimé en PO_4^{3-} , suivre le mode opératoire ci-dessous.

Transvaser la solution d'essai dans une fiole jaugée de 100 ml au lieu de l'ampoule à décanter (5.3), compléter au volume avec de l'eau et bien mélanger. Transvaser ensuite une partie aliquote de 20 ml de cette solution dans l'ampoule à décanter (5.3).

Ajouter 3,2 ml de l'acide nitrique (4.3) et 10 ml de la solution de molybdate d'ammonium (4.8), compléter au volume (60 ml) avec de l'eau et effectuer l'extraction conformément aux modalités prescrites en 7.3.2.

7.4.2 Mesurages spectrométriques

Effectuer les mesurages spectrométriques sur les phases organiques obtenues à partir de la solution d'essai (7.4.1) et de la solution de l'essai à blanc (7.2), conformément aux modalités prescrites en 7.3.3, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport au mélange solvant (4.5).

8 Expression des résultats

Au moyen de la courbe d'étalonnage (7.3.4), déterminer les masses de PO_4^{3-} correspondant aux valeurs des absorbances de la solution d'essai et de la solution d'essai à blanc.

La teneur en phosphore total, exprimée en pourcentage en masse de PO_4^{3-} , est donnée par la formule

$$\frac{r_D(m_1 - m_2)}{10^6} \times \frac{100}{m_0} = \frac{r_D(m_1 - m_2)}{m_0 \times 10^4}$$

où

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

m_1 est la masse, en microgrammes, de PO_4^{3-} correspondant à la valeur de l'absorbance de la solution d'essai (voir 7.1);

m_2 est la masse, en microgrammes, de PO_4^{3-} correspondant à la valeur de l'absorbance de la solution d'essai à blanc (7.2);

r_D est le rapport du volume de la solution d'essai au volume de la partie aliquote prélevée pour le dosage (voir 7.4.1).

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) identification de l'échantillon;
- b) référence de la méthode utilisée (référence à la présente Norme internationale);
- 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.

Annexe A (informative)

Fidélité de la méthode

Tableau A.1 — Valeurs déterminées de la teneur en phosphore total des spaths fluor utilisables dans l'industrie métallurgique

Teneurs en PO_4^{3-} [% (m/m)]

| Laboratoire | Échantillon | |
|-------------|---------------|--------------|
| | Mexique (F-5) | Chine (F-11) |
| A | 0,128 | 0,007 |
| | 0,128 | 0,009 |
| | 0,127 | 0,007 |
| | 0,131 | 0,007 |
| | 0,129 | 0,009 |
| B | 0,133 | 0,005 |
| | 0,131 | 0,006 |
| | 0,135 | 0,006 |
| | 0,131 | 0,005 |
| | 0,136 | 0,006 |
| C | 0,124 | 0,007 |
| | 0,125 | 0,007 |
| | 0,128 | 0,007 |
| | 0,125 | 0,008 |
| | 0,127 | 0,008 |
| D | 0,128 | 0,009 |
| | 0,127 | 0,009 |
| | 0,128 | 0,009 |
| | 0,126 | 0,009 |
| | 0,128 | 0,009 |

Tableau A.2 — Résultats d'analyses statistiques effectuées sur les résultats indiqués dans le tableau A.1

PO_4^{3-} [% (m/m)]

| Laboratoire | Échantillon | | Chine (F-11) | |
|-----------------|---------------|------------|--------------|------------|
| | Mexique (F-5) | | | |
| | \bar{x} | σ_x | \bar{x} | σ_x |
| A | 0,128 6 | 0,001 5 | 0,007 8 | 0,001 1 |
| B | 0,133 2 | 0,002 3 | 0,005 6 | 0,000 5 |
| C | 0,125 8 | 0,001 6 | 0,007 4 | 0,000 5 |
| D | 0,127 4 | 0,001 5 | 0,009 0 | 0 |
| $\bar{\bar{x}}$ | 0,128 8 | | 0,007 4 | |
| σ_r | 0,001 8 | | 0,000 6 | |
| σ_R | 0,001 8 | | 0,000 7 | |
| CV(%) | 1,4 | | 9,5 | |

où

x est le résultat d'une détermination;

\bar{x} est la moyenne des déterminations effectuées dans un laboratoire particulier sur un échantillon particulier;

σ_x est l'écart-type de ces déterminations donné par l'équation suivante:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x - \bar{x})^2}$$

n est le nombre de ces déterminations;

$\bar{\bar{x}}$ est la moyenne globale de \bar{x} pour chaque échantillon, donnée par l'équation suivante:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{p} \sum \bar{x}$$

p est le nombre de laboratoires participants;

σ_r est l'écart-type de répétabilité donné par l'équation suivante:

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{1}{p} \sum \sigma_{\bar{x}}^2}$$

σ_R est l'écart-type de reproductibilité donné par l'équation suivante:

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum (\bar{x} - \bar{\bar{x}})^2 - \frac{\sigma_r^2}{n} + \sigma_r^2}$$

CV est le coefficient de variation donné par l'équation suivante:

$$CV = \frac{\sigma_R}{\bar{\bar{x}}} \times 100$$