

NORME
INTERNATIONALE

ISO
9502

Première édition
1989-12-01

**Spaths fluor utilisables dans l'industrie
métallurgique — Dosage de la silice — Méthode
spectrométrique au molybdosilicate réduit**

*Metallurgical-grade fluorspar — Determination of silica content —
Reduced-molybdosilicate spectrometric method*



Numéro de référence
ISO 9502:1989(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 9502 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

Spahs fluor utilisables dans l'industrie métallurgique — Dosage de la silice — Méthode spectrométrique au molybdosilicate réduit

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode spectrométrique au molybdosilicate réduit pour le dosage de la silice dans les spahs fluor utilisables dans l'industrie métallurgique.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en silice, exprimée en SiO_2 , est comprise entre 0,2 % (m/m) et 30 % (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, *Spahs fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique — Détermination de la perte de masse à 105 °C.*

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par fusion avec du carbonate de sodium, suivie d'une acidification avec de l'acide chlorhydrique en présence d'acide borique pour complexer les fluorures. Formation de l'acide molybdosilicique et réduction sélective en

bleu du complexe de l'acide molybdosilicique avec addition d'acide tartrique pour éliminer l'interférence du phosphate.

Mesurage spectrométrique de l'absorbance du complexe coloré à une longueur d'onde aux environs de 650 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. Tous les réactifs doivent avoir une teneur en silice très faible.

4.1 **Carbonate de sodium**, anhydre.

4.2 **Acide borique**, solution à 40 g/l.

4.3 **Acide chlorhydrique**, $c(\text{HCl}) \approx 7 \text{ mol/l}$.

4.4 **Acide sulfurique**, $c(0,5\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 7 \text{ mol/l}$.

4.5 **Acide sulfurique**, $c(0,5\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 18 \text{ mol/l}$.

4.6 **Molybdate**, solution contenant 55 g de Mo par litre, préparée de l'une des façons suivantes:

a) Dissoudre 28 g de molybdate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 150 ml d'eau et diluer à 200 ml. Conserver la solution dans un flacon (5.3) et rejeter la solution si un précipité apparaît.

b) Dissoudre 20 g de molybdate d'ammonium tétrahydraté [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] dans 150 ml d'eau et diluer à 200 ml. Conserver la solution dans un flacon (5.3) et rejeter la solution si un précipité apparaît.

4.7 **Acide tartrique**, solution à 100 g/l.

4.8 Acide ascorbique, solution à 20 g/l.

Préparer cette solution le jour de l'emploi.

4.9 Silicate, solution étalon correspondant à 750 mg de SiO₂ par litre.

Dans un creuset en platine (5.1), peser, à 0,2 mg près, soit:

0,375 g de silice (SiO₂) provenant de l'acide silicique pur (H₂SiO₃) calciné à 1000 °C jusqu'à masse constante (c'est-à-dire jusqu'à ce que deux pesées consécutives ne diffèrent pas de plus de 1 mg),

soit

0,375 g de quartz pur, finement broyé et préalablement calciné durant 1 h à 1000 °C et refroidi en dessiccateur.

Ajouter, dans le creuset, 4 g du carbonate de sodium (4.1). Bien mélanger à l'aide de l'agitateur (5.5) et faire fondre soigneusement. Ajouter, directement dans le creuset, de l'eau chaude, chauffer modérément jusqu'à complète dissolution, et transvaser quantitativement dans un bécher (5.2) de capacité convenable.

Refroidir, diluer la solution à 400 ml environ, la transvaser ensuite quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml (5.4), compléter au volume et homogénéiser. Transvaser immédiatement la solution dans un flacon (5.3).

1 ml de cette solution étalon contient 750 µg de SiO₂.

4.10 Solution de dilution.

Introduire, dans un bécher de 600 ml (5.2), 4 g du carbonate de sodium (4.1) et les dissoudre dans 300 ml environ d'eau. Ajouter 20 ml de la solution d'acide borique (4.2) et ajuster le pH à 2 environ avec l'acide chlorhydrique (4.3) en contrôlant avec un papier indicateur. Diluer à 500 ml avec de l'eau. Conserver la solution dans un flacon (5.3).

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Creusets en platine, de diamètre 40 mm environ et de profondeur 30 mm environ, munis de couvercles en platine.

5.2 Bêchers, en matière exempte de silice, de capacité respective 100 ml, 250 ml, 600 ml et 1000 ml.

5.3 Flacons, en matière exempte de silice.

5.4 Fioles jaugées, en matière exempte de silice.

5.5 Agitateur, avec un méplat à une extrémité, en matière exempte de silice.

5.6 Spectromètre à sélecteur de radiations à variation continue, équipé de cuves de 1 cm d'épaisseur, ou

5.7 Spectromètre à sélecteur de radiations à variation discontinue, équipé des mêmes cuves et de filtres permettant une transmission maximale à une longueur d'onde aux environs de 650 nm.

5.8 pH-mètre, muni d'une électrode de mesurage en verre et d'une électrode au calomel, sensibilité 0,05 unité de pH.

5.9 Étuve électrique, réglable à 105 °C ± 2 °C.

5.10 Mortier et pilon, en matière exempte de silice, par exemple oxyde d'aluminium ou carbure de tungstène.

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 1 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

Broyer quelques grammes de l'échantillon pour essai (article 6) à l'aide du mortier et du pilon (5.10) jusqu'à passage au tamis d'ouverture de maille 63 µm (voir ISO 565). Sécher le produit tamisé durant 2 h dans l'étuve (5.9) réglée à 105 °C ± 2 °C, laisser refroidir en dessiccateur et peser dans un creuset en platine (5.1), à 0,2 mg près, 0,2 g environ de cet échantillon.

Ajouter 4 g du carbonate de sodium (4.1) et mélanger le contenu du creuset à l'aide de l'agitateur (5.5). Couvrir le creuset avec son couvercle et chauffer à l'aide d'un bec à gaz, d'abord doucement et ensuite au rouge. Après avoir obtenu une fusion claire, maintenir au rouge durant 5 min à 10 min. S'assurer que toute la prise d'essai est bien en contact avec le carbonate de sodium en fusion en imprimant un mouvement de rotation au contenu du creuset.

Refroidir le creuset en le plaçant dans de l'eau froide pour détacher le produit de fusion des parois du creuset. Transvaser le produit de fusion solide dans un bécher de 600 ml (5.2); rincer ensuite tout solide restant dans le creuset et transvaser dans le bécher. Ajouter finalement de l'eau au contenu du bécher pour l'amener à un volume total de 200 ml environ. Placer le bécher dans un bain de vapeur, laisser reposer durant 30 min tout en cassant les morceaux à l'aide de l'agitateur. Laisser refroidir, amener à un volume de 300 ml environ avec de l'eau et ajouter 20 ml de la solution d'acide borique (4.2). Tout en agitant, ajouter de l'acide chlorhydrique (4.3) pour ajuster le pH à 2 environ (papier indicateur convenable). Transvaser la solution, qui peut parfois offrir une apparence légèrement opalescente, dans une fiole jaugée 500 ml (5.4), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Si l'on observe un dépôt blanc de sulfate de baryum, laisser reposer avant de continuer.

7.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage (7.4) 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 remplaçant le volume de la solution d'essai par un égal volume d'eau.

7.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Dans une série de cinq béchers de 600 ml (5.2), introduire respectivement les volumes de la solution étalon de silicate (4.9) indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1 — Gamme des solutions d'étalonnage

Volume de la solution étalon de silicate (4.9) ml	Masse de silice rapportée au volume à utiliser pour la formation du composé absorbant (voir 7.3.3) µg
0 ¹⁾	0
5	150
10	300
15	450
20	600

1) Solution de compensation.

Ajouter 4 g du carbonate de sodium (4.1), amener le volume à 300 ml environ avec de l'eau; ajouter 20 ml de la solution d'acide borique (4.2) et, tout en agitant, ajouter de l'acide chlorhydrique (4.3); ajuster le pH à 2 environ (papier indicateur convenable).

Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 500 ml (5.4), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.3.2 Essai préliminaire de contrôle et de correction du pH

Dans l'un des béchers de 100 ml (5.2), introduire 20 ml de la solution d'étalonnage la plus concentrée (voir tableau 1). Diluer à 60 ml environ avec de l'eau et, tout en agitant, ajuster le pH à 1,1 par addition d'acide sulfurique à 7 mol/l environ (4.4).

Noter le volume d'acide sulfurique (4.4) utilisé et rejeter la solution.

7.3.3 Formation du composé absorbant

Dans une série de cinq fioles jaugées de 100 ml (5.4), introduire respectivement 20 ml de chacune des solutions obtenues conformément au mode opératoire prescrit en 7.3.1.

Diluer à 60 ml environ avec de l'eau. Ajouter ensuite le volume d'acide sulfurique à 7 mol/l environ (4.4) noté en 7.3.2 et 10 ml de la solution de molybdate (4.6). Mélanger et laisser reposer durant 15 min. Ajouter 5 ml de la solution d'acide tartrique (4.7), homogénéiser et laisser reposer durant 5 min. Ajouter ensuite 10 ml d'acide sulfurique à 18 mol/l environ (4.5) et 2 ml de la solution d'acide ascorbique (4.8). Compléter au volume avec de l'eau, homogénéiser et laisser reposer durant 30 min.

7.3.4 Mesurages spectrométriques

Effectuer les mesurages spectrométriques à l'aide du spectromètre (5.6) à une longueur d'onde aux environs de 650 nm ou du spectromètre (5.7) muni de filtres appropriés, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'eau.

7.3.5 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 en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, les masses, en microgrammes, de silice (SiO₂) contenues dans les solutions d'étalonnage et, sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes des absorbances nettes.

7.4 Dosage

7.4.1 Essai préliminaire de contrôle et de correction du pH

Dans l'un des béchers de 100 ml (5.2), introduire 20 ml de la solution d'essai (7.1). Diluer à 60 ml en-

viron avec de l'eau et, tout en agitant, ajuster le pH à 1,1 par addition d'acide sulfurique (4.4).

Noter le volume d'acide sulfurique (4.4) utilisé et rejeter la solution.

7.4.2 Formation du composé absorbant

Dans une fiole jaugée de 100 ml (5.4), introduire le volume de la solution d'essai (7.1) indiqué dans le tableau 2. Si une quantité inférieure à 20 ml est utilisée, ajouter de la solution de dilution (4.10) pour obtenir un volume total de 20 ml exactement. Diluer à 60 ml environ avec de l'eau. Ajouter ensuite le volume d'acide sulfurique à 7 mol/l environ (4.4) noté en 7.4.1 et 10 ml de la solution de molybdate (4.6). Mélanger et laisser reposer durant 15 min. Ajouter 5 ml de la solution d'acide tartrique (4.7), homogénéiser et laisser reposer durant 5 min. Ajouter ensuite 10 ml d'acide sulfurique (4.5) et 2 ml de la solution d'acide ascorbique (4.8). Compléter au volume avec de l'eau, homogénéiser et laisser reposer durant 30 min.

Tableau 2 — Volume de solution d'essai à utiliser pour la formation du composé absorbant

Teneur en silice % (m/m)	Partie aliquote à prélever ml
moins de 6	20
6 à 12	10
plus de 12	5

7.4.3 Mesurages spectrométriques

Effectuer les mesurages spectrométriques de la solution d'essai (7.4.2) et de la solution d'essai à blanc (7.2) conformément aux modalités prescrites en 7.3.4, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'eau.

8 Expression des résultats

Au moyen de la courbe d'étalonnage (7.3.5), déterminer les masses de silice (SiO₂) correspondant aux valeurs des absorbances de la solution d'essai et de la solution d'essai à blanc.

La teneur en silice, exprimée en pourcentage en masse de SiO₂, est donnée par la formule

$$\frac{m_1 - m_2}{m_0} \times r_D \times 10^{-4}$$

où

- m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.1);
- m_1 est la masse, en microgrammes, de silice (SiO₂) déterminée dans la partie aliquote de la solution d'essai prélevée pour la formation du composé absorbant;
- m_2 est la masse, en microgrammes, de silice (SiO₂) déterminée dans la partie aliquote correspondante de la solution d'essai à blanc;
- r_D est le rapport du volume de la solution d'essai au volume de la partie aliquote prélevée pour la formation du composé absorbant.

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)

Résultats d'essais interlaboratoires

La méthode prescrite dans la présente Norme internationale est une modification de la méthode prescrite dans l'ISO 5438:1985, *Spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique et spaths fluor utilisables dans l'industrie céramique — Dosage de la silice — Méthode spectrométrique au molybdosilicate réduit*, pour application aux spaths fluor utilisables dans l'industrie métallurgique.

Huit laboratoires au Japon ont effectué conjointement un essai en double avec six espèces de spaths

fluor utilisables dans l'industrie métallurgique afin d'assurer l'exactitude analytique de la version modifiée.

Les résultats de cette analyse et de l'évaluation statistique sont énumérés dans le tableau A.1.

Le tableau A.1 montre que la méthode spectrométrique ISO 5438 modifiée convient pour les spaths fluor utilisables dans l'industrie métallurgique.

Tableau A.1 — Résultats de l'essai de la méthode spectrométrique ISO 5438 modifiée

SiO₂ [% (m/m)]

Laboratoire	Échantillon																	
	Mexique			Chine-1			Chine-2			Thaïlande			Chine-3			Chine-4		
	x	\bar{x}	σ_x	x	\bar{x}	σ_x	x	\bar{x}	σ_x	x	\bar{x}	σ_x	x	\bar{x}	σ_x	x	\bar{x}	σ_x
A	21,24 21,04	21,140	0,141	20,40 20,32	20,360	0,057	15,62 15,46	15,540	0,113	14,38 14,30	14,340	0,057	6,73 6,75	6,740	0,014	1,30 1,35	1,325	0,035
B	21,00 21,04	21,020	0,028	20,04 19,89	19,965	0,057	15,67 15,57	15,620	0,071	14,39 14,46	14,425	0,049	6,92 6,81	6,865	0,078	1,47 1,43	1,450	0,028
C	21,40 21,45	21,425	0,035	20,10 20,45	20,275	0,247	15,57 15,95	15,760	0,269	14,36 14,47	14,415	0,078	6,86 6,86	6,860	0	1,44 1,44	1,440	0
D	21,17 21,18	21,175	0,007	20,28 20,22	20,250	0,042	15,56 15,62	15,590	0,042	14,22 14,19	14,205	0,021	6,61 6,64	6,625	0,021	1,42 1,42	1,420	0
E	21,10 21,25	21,175	0,106	20,25 20,25	20,250	0	15,50 15,50	15,500	0	14,40 14,50	14,450	0,071	6,63 6,75	6,690	0,085	1,46 1,44	1,450	0,014
F	21,15 21,00	21,075	0,106	19,90 19,85	19,875	0,035	15,30 15,40	15,350	0,071	14,20 14,25	14,225	0,035	6,72 6,75	6,735	0,021	1,44 1,50	1,470	0,042
G	20,98 20,95	20,965	0,021	20,26 20,05	20,155	0,148	15,51 15,35	15,430	0,113	14,05 14,12	14,085	0,049	6,64 6,58	6,610	0,042	1,47 1,53	1,500	0,042
H	21,34 21,20	21,270	0,099	20,24 20,00	20,120	0,170	15,74 15,70	15,720	0,028	14,55 14,65	14,605	0,071	6,69 6,68	6,685	0,007	1,40 1,50	1,450	0,071
$\bar{\bar{x}}$	21,156			20,156			15,564			14,343			6,726			1,438		
σ_r	0,088			0,132			0,126			0,060			0,048			0,039		
σ_R	0,158			0,189			0,165			0,169			0,102			0,058		

où

x est la valeur observée;

\bar{x} est la moyenne de cellule;

σ_x est l'écart-type intracellule calculé conformément à l'ISO 57251);

$\bar{\bar{x}}$ est la moyenne globale de \bar{x} pour chaque échantillon;

σ_r et σ_R sont respectivement les écarts-types de répétabilité et de reproductibilité calculés conformément à l'ISO 57251).

1) ISO 5725:1986, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais interlaboratoires.*