

NORME  
INTERNATIONALE

ISO  
9503

Première édition  
1991-12-15

---

---

**Spaths fluor utilisables dans l'industrie  
métallurgique — Dosage du fluor utilisable —  
Méthode de Willard-Winter modifiée**

**iTeh STANDARD PREVIEW**

*(Metallurgical-grade fluorspar) — Determination of available fluorine  
content — Modified Willard-Winter method*

ISO 9503:1991

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/889c5da6-8235-4c54-9e54-  
e41d1b510073/iso-9503-1991](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/889c5da6-8235-4c54-9e54-e41d1b510073/iso-9503-1991)



Numéro de référence  
ISO 9503:1991(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 vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 9503 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 175, *Spath fluor*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/889c5da6-8235-4c54-9e54-e41d1b510073/iso-9503-1991>

# Spaths fluor utilisables dans l'industrie métallurgique — Dosage du fluor utilisable — Méthode de Willard-Winter modifiée

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode de Willard-Winter modifiée pour le dosage du fluor utilisable dans les spaths fluor utilisables dans l'industrie métallurgique.

## 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 565:1990, *Tamis de contrôle — Tissus métalliques, tôles métalliques perforées et feuilles électroformées — Dimensions nominales des ouvertures.*

ISO 8868:1989, *Spaths fluor — Échantillonnage et préparation des échantillons.*

## 3 Principe

Addition d'acide perchlorique à une prise d'essai qui est ensuite soumise à la distillation à la vapeur. Après séparation du fluor, titrage de la solution par une solution titrée de nitrate de thorium afin de doser le fluor utilisable.

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

**AVERTISSEMENT** — L'acide perchlorique peut provoquer des explosions en présence d'ammoniac, de vapeurs nitreuses ou de la matière organique en général.

**4.2 Alizarine sulfonate de sodium**, solution à 0,5 g/l.

Dissoudre 0,05 g d'alizarine sulfonate de sodium dans de l'eau et compléter le volume à 100 ml.

**4.3 Hydroxyde de sodium**, solution à 4 g/l.

**4.4 Acide chlorhydrique**, dilué à 1 + 200.

Diluer 1 volume d'acide chlorhydrique,  $\rho$  1,19 g/ml environ, solution à 36 % (m/m) environ avec 200 volumes d'eau.

**4.5 Solution tampon**, pH 3.

Dissoudre 9,45 g d'acide monochloroacétique dans une solution froide de 2,0 g d'hydroxyde de sodium (comme NaOH 100 %) dans 50 ml environ d'eau et compléter le volume à 100 ml.

Vérifier régulièrement le pH de la solution tampon et rectifier soigneusement si nécessaire.

**4.6 Fluorure de sodium**, matière étalon primaire.

#### 4.7 Nitrate de thorium, solution titrée, $c[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = 0,025 \text{ mol/l}$ .

Dissoudre 14 g environ de nitrate de thorium tétrahydraté  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  dans 1 000 ml d'eau. Afin de maîtriser toute tendance au vieillissement, laisser la solution reposer une semaine puis la passer sur filtre pour obtenir un filtrat limpide. Avant emploi, déterminer l'équivalent en fluorure de calcium du filtrat limpide conformément au mode opératoire ci-après. Sécher la quantité appropriée de fluorure de sodium (4.6) durant 40 min à 50 min de 500 °C à 550 °C dans un creuset en platine et laisser refroidir dans un dessiccateur au-dessus d'acide sulfurique. Traiter le fluorure de sodium conformément au mode opératoire prescrit dans l'article 7 et calculer l'équivalent de 1 ml de cette solution en fluorure de calcium,  $m_2$ , à l'aide de l'équation

$$m_2 = \frac{0,9297 \times m_1}{V_1} \times \frac{1}{10}$$

où

$m_1$  est la masse, en grammes, de fluorure de sodium (4.6) prélevée;

$V_1$  est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate de thorium utilisé pour le titrage.

S'assurer que les mêmes conditions d'éclairage sont utilisées pour l'étalonnage de la solution de nitrate de thorium et pour le titrage (7.3).

#### 4.8 Solution étalon de coloration.

Dissoudre 2,33 g de nitrate de cobalt(II) et 0,027 9 g de chromate neutre de potassium dans de l'eau et compléter le volume à 1 000 ml afin de préparer la solution étalon mère de coloration. Ajouter 0,05 g de fluorure de sodium et 25 ml d'eau pour le dissoudre, à 75 ml de cette solution mère. Ajouter 8 ml de la solution de nitrate de thorium (4.7) et bien agiter.

Préparer cette solution étalon de coloration peu de temps avant emploi.

## 5 Appareillage

5.1 **Appareil de distillation**, tel que représenté à la figure 1, à titre d'exemple.

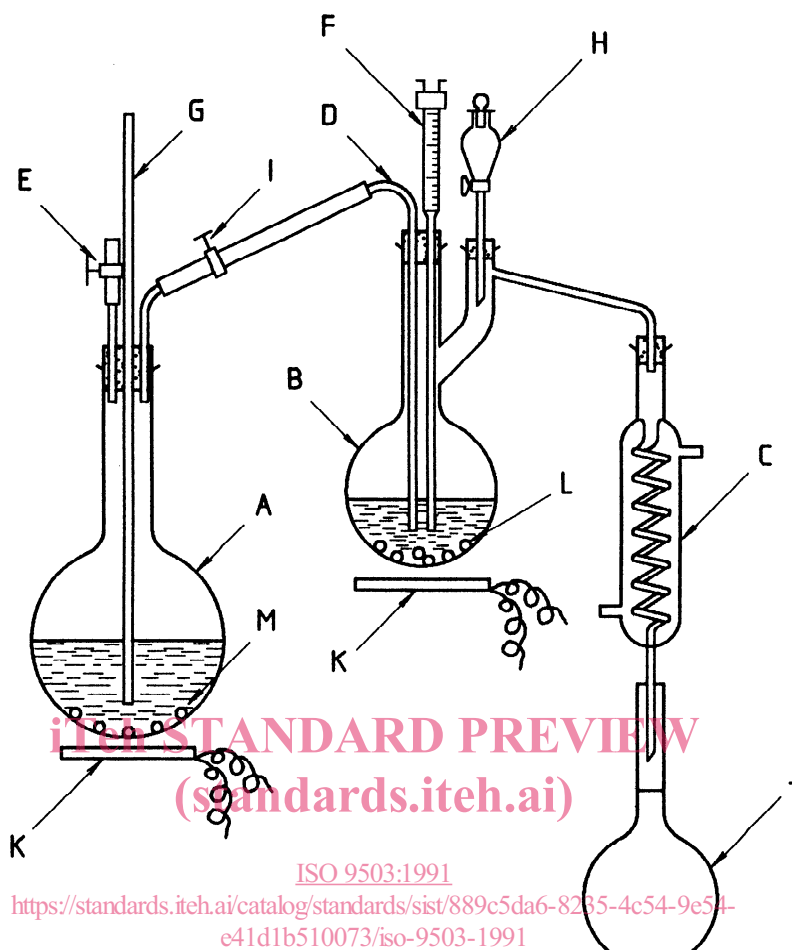
5.2 **Agitateur magnétique**.

5.3 **Burette**, de capacité 10 ml, graduée à intervalles de 0,02 ml.

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

## 6 Échantillon pour essai

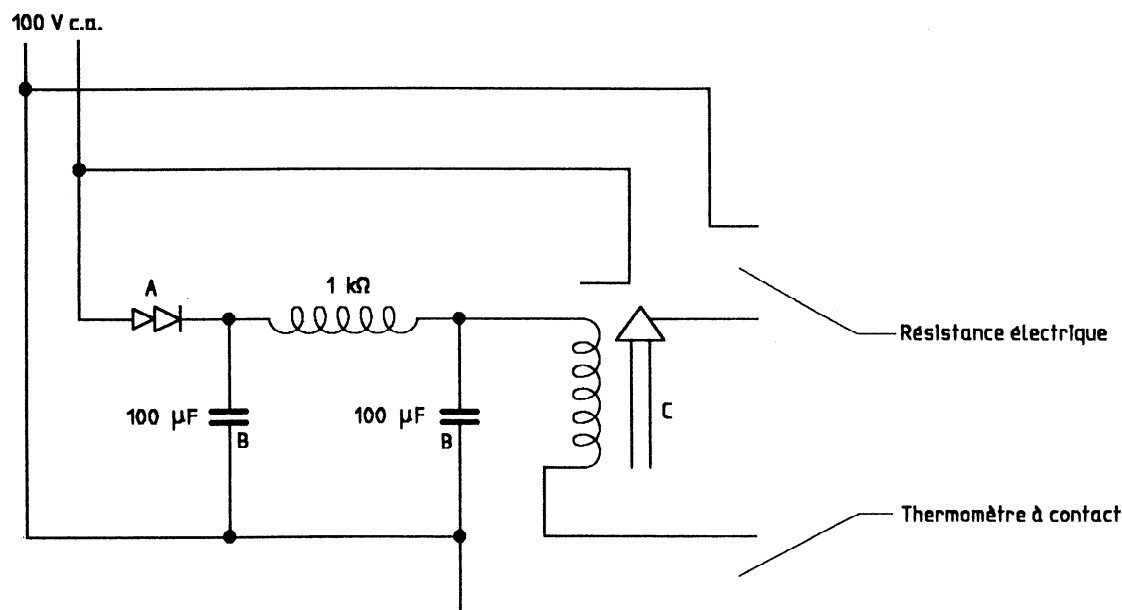
Préparer l'échantillon pour essai conformément au mode opératoire prescrit dans l'ISO 8868:1989, paragraphe 9.3.



ISO 9503:1991  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/889c5da6-8235-4c54-9e54-e41d1b510073/iso-9503-1991>

- A: Générateur de vapeur d'eau, ballon de 3 000 ml à 5 000 ml de capacité, rempli d'une quantité adéquate d'eau et contenant plusieurs morceaux de pierre ponce (M). Ajouter de l'hydroxyde de sodium pour rendre l'eau légèrement alcaline.
- B: Ballon à distiller de Claisen, de 250 ml de capacité, fabriqué en verre dur n° 1 et muni d'une tubulure latérale pour loger un entonnoir à robinet (H). Un tube principal est raccordé au tube d'admission de la vapeur (D). Ce tube (D), ainsi qu'un thermomètre à contact (F), sont insérés dans le col du ballon à travers un bouchon en caoutchouc.
- C: Réfrigérant à serpentin, de longueur 300 mm.
- D: Tube d'admission de la vapeur, de diamètre extérieur 6 mm environ, inséré jusqu'au fond du ballon à distiller de Claisen.
- E: Robinet à vis.
- F: Thermomètre à contact, conçu pour fonctionner selon le principe du thermomètre à maxima. La température requise dans le ballon à distiller de Claisen (B) est de 135 °C et est contrôlée de la façon suivante.
- Le courant est fourni à la résistance électrique (K) par l'intermédiaire du circuit de régulation de la température (voir figure 2). Ce circuit de régulation est relié aux fils de platine dans le thermomètre à contact. La température est contrôlée au moyen du fil de mercure dans le thermomètre à contact, qui relie ou débranche les fils de platine dans le thermomètre selon que la température tombe au-dessous ou s'élève au-dessus de 135 °C, ce qui provoque le passage ou la coupure du courant à la résistance électrique (K).
- G: Tube de garde en verre, de diamètre extérieur 6 mm environ et de longueur 1 m environ.
- H: Entonnoir à robinet, consistant en une ampoule à décanter de 100 ml.
- I: Robinet à vis.
- J: Récepteur, consistant en une fiole jaugée de 500 ml.
- K: Résistances électriques.
- L: Billes de verre, de diamètre 3 mm environ.
- M: Morceaux de pierre ponce.

Figure 1 — Exemple d'appareil de distillation



A: Redresseur à sélénium (80 mA).

B: Condensateur électrolytique (tension de fonctionnement 150 V,  $100 \mu\text{F} \times 2$ ).

C: Micro-interrupteur pour un courant continu de 100 V.

Figure 2 — Circuit de régulation de la température

## 7 Mode opératoire

**AVERTISSEMENT** — Par suite du danger d'accidents graves en employant de l'acide perchlorique, il est conseillé de le manipuler sur une hotte bien ventilée avec une unité absorbante dans le conduit de fumées.

### 7.1 Prise d'essai

Broyer, dans un mortier en agate, quelques grammes de l'échantillon pour essai (article 6) jusqu'à passage au tamis de  $63 \mu\text{m}$  d'ouverture de maille (voir ISO 565). Sécher le produit broyé durant 2 h dans l'étuve (5.4) réglée à  $105 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ , laisser refroidir en dessiccateur et peser à 0,1 mg près, environ 0,2 g de cet échantillon.

### 7.2 Distillation

Ouvrir le robinet à vis (E), fermer le robinet à vis (I) et chauffer le générateur de vapeur d'eau (A) afin de faire bouillir l'eau.

Entraîner la prise d'essai avec 50 ml environ d'eau dans le ballon à distiller de Claisen (B) et ajouter 10 billes de verre (L) environ dans le ballon. Insérer le tube d'admission de la vapeur (D) et le thermomètre

ISO 9503:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/619e82a6-8d35-4c34-9e54-e41d1b510075/iso-9503-1991>

à contact (F) à travers un bouchon en caoutchouc dans le ballon (B).

Introduire 50 ml de l'acide perchlorique (4.1) dans l'entonnoir à robinet (H).

Relier le générateur de vapeur d'eau (A) et le réfrigérant à serpentins (C) au ballon à distiller de Claisen (B), placer le récepteur (J) sous le réfrigérant à serpentins (C) et relier le thermomètre à contact (F) et la résistance électrique (K) au circuit de régulation de la température.

Faire circuler l'eau à travers le réfrigérant à serpentins (C) et ouvrir le robinet de l'entonnoir à robinet (H) afin de permettre l'introduction de la totalité de l'acide perchlorique dans le ballon (B), puis fermer le robinet.

Tourner le ballon (B) doucement et mettre la résistance électrique en circuit.

Lorsque la température atteint  $135 \text{ °C}$  dans le ballon (B), ouvrir le robinet à vis (I) et fermer le robinet à vis (E) de façon à faire passer la vapeur dans le ballon (B). Poursuivre la distillation à un débit ne dépassant pas 4 ml/min jusqu'à obtenir presque 500 ml de distillat. En général, cette distillation dure de 2 h à 2,5 h. Compléter le distillat au trait de jauge à 500 ml avec de l'eau et mélanger.

### 7.3 Titrage

Prélever une partie aliquote de 50,0 ml de la fiole jaugée de 500 ml (J) et l'introduire dans une fiole conique de 300 ml. Ajouter 50 ml d'eau et 1,0 ml de la solution d'alizarine sulfonate de sodium (4.2). Ajouter de la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) jusqu'à obtenir une coloration rouge, puis de l'acide chlorhydrique (4.4) jusqu'à obtenir une coloration jaune-orange. Ajouter ensuite 1,0 ml de la solution tampon (4.5).

Mettre l'agitateur magnétique (5.2) en circuit de façon à remuer vigoureusement la solution et titrer avec la solution de nitrate de thorium (4.7). Ajouter 1 ou 2 gouttes par seconde jusqu'à ce que la coloration de la solution soit semblable à celle de la solution étalon de coloration (4.8).

S'assurer que les mêmes conditions d'éclairage sont utilisées pour l'étalonnage de la solution de nitrate de thorium et pour le titrage.

### 8 Expression des résultats

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

$$\frac{m_2 \times V_2}{m_0} \times 1\,000$$

où

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

$m_2$  est la masse, en grammes, de fluorure de calcium correspondant à 1 ml de la solution de nitrate de thorium (4.7);

$V_2$  est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate de thorium (4.7) utilisé pour le titrage (7.3).

### 9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- identification de l'échantillon;
- référence à la présente Norme internationale;
- 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 les opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou de toutes opérations facultatives.

ISO 9503:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/889c5da6-8235-4c54-9e54-e41d1b510073/iso-9503-1991>

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

ISO 9503:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/889c5da6-8235-4c54-9e54-e41d1b510073/iso-9503-1991>

---

---

**CDU 553.634.12:543.24:546.16**

**Descripteurs:** minéral, spath-fluor, analyse chimique, dosage, fluor, méthode volumétrique.

Prix basé sur 5 pages

---

---