

---

---

**Spaths fluor utilisables dans l'industrie  
métallurgique — Dosage de l'antimoine —  
Méthode par spectrométrie d'absorption  
atomique après extraction**

*Metallurgical-grade fluorspar — Determination of antimony content — Solvent  
extraction atomic absorption 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 9504 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.

# Spaths fluor utilisables dans l'industrie métallurgique — Dosage de l'antimoine — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique après extraction

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode par spectrométrie d'absorption atomique après extraction, pour le dosage de l'antimoine dans les spaths fluor utilisables dans l'industrie métallurgique.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en antimoine est égale ou supérieure à 0,001 % (*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

Mise en solution d'une prise d'essai avec un mélange d'acide nitrique, d'acide fluorhydrique et d'acide perchlorique. Après évaporation jusqu'à formation de vapeurs d'acide sulfurique, dissolution des sels dans de l'acide chlorhydrique.

Extraction de l'antimoine d'une solution diluée d'acide chlorhydrique de l'échantillon contenant de l'acide L(+)-ascorbique et de l'iodure de potassium dans une solution d'oxyde de tri-*n*-octylphosphine dans de la méthyl-4 pentanone-2.

Aspiration de l'extrait organique dans la flamme air/acétylène d'un spectromètre d'absorption atomique, en utilisant la raie de résonance de l'antimoine à une longueur d'onde de 217,6 nm d'une lampe à cathode creuse à l'antimoine, puis mesurage de l'absorbance obtenue.

## 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 Méthyl-4 pentanone-2**, comme solution de tarage.

**4.2 Acide chlorhydrique**, dilué 1+1.

Diluer 1 volume d'acide chlorhydrique ( $\rho$  1,18 g/ml) avec 1 volume d'eau.

**4.3 Acide chlorhydrique**, dilué 1+9.

Diluer 1 volume d'acide chlorhydrique ( $\rho$  1,18 g/ml) avec 9 volumes d'eau.

**4.4 Acide nitrique**,  $\rho$  1,38 g/ml.

**4.5 Acide perchlorique**,  $\rho$  1,54 g/ml, 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.

**4.6 Acide fluorhydrique**,  $\rho$  1,13 g/ml, solution à 40 % (*m/m*) environ, ou  $\rho$  1,185 g/ml, solution à 48 % (*m/m*) environ.

**AVERTISSEMENT** — Très toxique par inhalation, contact avec la peau et par ingestion. Provoque de graves brûlures.

Conserver le récipient bien fermé dans un endroit bien ventilé. En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

Porter un vêtement de protection et des gants appropriés. En cas d'accident ou de malaise, consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).

**4.7 Acide sulfurique**, dilué 1+1.

Verser, lentement et avec précaution, 1 volume d'acide sulfurique ( $\rho$  1,84 g/ml) dans 1 volume d'eau.

**4.8 Acide chlorhydrique/acide nitrique, mélange (eau régale).**

Mélanger 3 volumes d'acide chlorhydrique ( $\rho$  1,18 g/ml) avec 1 volume d'acide nitrique (4.4).

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

**4.9 Iodure de potassium /acide L(+)-ascorbique, solution chlorhydrique.**

Dissoudre 30 g d'iodure de potassium et 10 g d'acide L(+)-ascorbique dans 100 ml d'acide chlorhydrique dilué 1+9 (4.3).

Utiliser chaque jour une nouvelle solution.

**4.10 Oxyde de tri-*n*-octylphosphine, solution à 50 g par litre de méthyl-4 pentanone-2.**

Dissoudre 5 g d'oxyde de tri-*n*-octylphosphine dans 100 ml de méthyl-4 pentanone-2 (4.1).

**4.11 Antimoine, solution étalon mère correspondant à 0,500 0 g de Sb par litre.**

Peser, à 0,1 mg près, 0,500 0 g d'antimoine (pureté minimale 99,9 %) et le dissoudre dans 20 ml du mélange acide (4.8). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'acide chlorhydrique dilué 1+1 (4.2) et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,500 0 mg de Sb.

**4.12 Antimoine, solution étalon correspondant à 0,050 0 g de Sb par litre.**

Prélever, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon mère d'antimoine (4.11) et les introduire dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter au volume avec de l'acide chlorhydrique dilué 1+1 (4.2) et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,050 0 mg de Sb.

**5 Appareillage**

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Spectromètre d'absorption atomique, muni d'un brûleur air/acétylène et d'une lampe à cathode creuse à l'antimoine.**

**5.2 Capsule en platine, d'environ 100 ml de capacité.**

**5.3 Étuve électrique, réglable à 105 °C  $\pm$  2 °C.**

**5.4 Ampoules à décanter, de capacité 100 ml.**

**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 métallurgique.

**7 Mode opératoire**

**AVERTISSEMENT — Par suite du danger d'accidents graves en employant de l'acide perchlorique, il est conseillé de le manipuler sous 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  $\mu$ m d'ouverture de maille (voir ISO 565). Sécher le produit broyé durant 2 h dans l'étuve (5.3) réglée à 105 °C  $\pm$  2 °C. Laisser refroidir en dessiccateur et peser, à 1 mg près, environ 0,5 g dans la capsule en platine (5.2).

**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 Étalonnage et dosage**

**7.3.1 Préparation de la gamme des solutions d'étalonnage**

Dans une série de six ampoules à décanter de 100 ml (5.4), introduire les volumes de la solution étalon d'antimoine (4.12), de l'acide chlorhydrique dilué 1+1 (4.2) et de l'eau indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1 — Gamme des solutions d'étalonnage

Solution étalon d'antimoine (4.12)	Masse correspondante d'antimoine	Acide chlorhydrique dilué 1+1 (4.2)	Eau
ml	mg	ml	ml
0*)	0	10	25
1,0	0,050	9	25
2,0	0,100	8	25
3,0	0,150	7	25
4,0	0,200	6	25
5,0	0,250	5	25

\*) Terme zéro de la gamme d'étalonnage.

Traiter chacune de ces solutions de la façon suivante.

Ajouter 15 ml de la solution chlorhydrique d'iodure de potassium/acide L(+)-ascorbique (4.9). Ajouter ensuite, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution d'oxyde de tri-*n*-octylphosphine (4.10) et agiter l'ampoule à décanter durant 1 min. Laisser la phase organique se déposer, l'extraire après avoir rejeté la phase aqueuse et l'introduire dans une éprouvette munie d'un bouchon en verre rodé.

### 7.3.2 Préparation de la solution de dosage

Transvaser la prise d'essai (7.1) dans la capsule en platine (5.2). Ajouter 5 ml de l'acide nitrique (4.4), 10 ml de l'acide fluorhydrique (4.6) et 10 ml de l'acide perchlorique (4.5). Chauffer jusqu'à dissolution complète et évaporer la solution jusqu'à apparition de fumées blanches d'acide perchlorique.

Ajouter 10 ml de l'acide sulfurique dilué 1 + 1 (4.7). Évaporer jusqu'à apparition de fumées blanches épaisses d'acide sulfurique après le dégagement de fumées d'acide perchlorique et chauffer durant 8 min à 10 min. Enlever la capsule en platine de la plaque chauffante et laisser refroidir. Ajouter 10 ml de l'acide chlorhydrique dilué 1 + 1 (4.2), couvrir la capsule d'un verre de montre, chauffer durant quelques minutes et laisser refroidir.

Transvaser la solution dans une ampoule à décanter de 100 ml (5.4) avec 25 ml d'eau. Ajouter 15 ml de la solution chlorhydrique d'iode de potassium/acide L (+)-ascorbique (4.9). Ajouter ensuite, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution d'oxyde de tri-*n*-octylphosphine (4.10) et suivre le mode opératoire d'extraction prescrit en 7.3.1, dernier alinéa.

### 7.3.3 Réglage du spectromètre d'absorption atomique

Régler la longueur d'onde à 217,6 nm. Ajuster le brûleur alimenté en air et en acétylène et allumer la flamme conformément aux instructions du fabricant. Préchauffer le brûleur durant 10 min. Régler le combustible et le brûleur au maximum d'absorbance en aspirant la solution d'étalonnage la plus concentrée (voir tableau 1).

Aspirer successivement de la méthyl-4 pentanone-2 (4.1) et la solution d'étalonnage la plus concentrée jusqu'à ce que la lecture soit constante et ajuster ensuite la lecture initiale de la méthyl-4 pentanone-2 au zéro d'absorbance.

### 7.3.4 Mesurages spectrométriques

Aspirer de la méthyl-4 pentanone-2 (4.1) jusqu'à obtention de la lecture initiale (voir 7.3.3). Aspirer les solutions de la gamme d'étalonnage (7.3.1), la solution de dosage (7.3.2) et la solution d'essai à blanc (7.2) en ordre d'absorbance croissante, en commençant par la solution d'essai à blanc, le terme zéro de la gamme d'étalonnage (voir tableau 1) et la solution de dosage étant aspirés aux moments appropriés de la série. Noter la lecture quand une réponse constante est obtenue pour chaque solution. Aspirer de la méthyl-4 pentanone-2 entre chaque solution. Répéter les mesurages au moins deux fois.

### 7.3.5 Tracé de la courbe d'étalonnage

Soustraire de l'absorbance de chaque solution d'étalonnage l'absorbance du terme zéro de la gamme d'étalonnage (voir tableau 1) afin d'obtenir l'absorbance nette. Tracer une courbe

d'étalonnage en portant sur un graphique les moyennes des absorbances nettes d'antimoine obtenues pour les solutions d'étalonnage en fonction des concentrations d'antimoine.

## 8 Expression des résultats

### 8.1 Mode de calcul

Au moyen de la courbe d'étalonnage (7.3.5), déterminer la concentration d'antimoine dans la solution de dosage correspondant à la valeur de l'absorbance nette de cette solution.

La teneur en antimoine, exprimée en pourcentage en masse de Sb, est donnée par la formule

$$\frac{\varrho(\text{Sb})_1 - \varrho(\text{Sb})_0}{m} \times 100$$

où

$\varrho(\text{Sb})_0$  est la concentration d'antimoine, exprimée en milligrammes par 10 ml, dans la solution d'essai à blanc, correspondant à la valeur d'absorbance nette lue sur la courbe d'étalonnage (7.3.5);

$\varrho(\text{Sb})_1$  est la concentration d'antimoine, exprimée en milligrammes par 10 ml, dans la solution de dosage, correspondant à la valeur d'absorbance nette lue sur la courbe d'étalonnage (7.3.5);

$m$  est la masse, en milligrammes, de la prise d'essai (7.1).

### 8.2 Fidélité

Voir annexe A à titre d'information.

## 9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes :

- identification de l'échantillon;
- référence de la méthode utilisée (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 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**

#### **A.1 Généralités**

La méthode a été essayée avec trois échantillons de spaths fluor utilisables dans l'industrie métallurgique. Les essais ont été effectués par huit laboratoires au Japon. Les résultats, montrant une bonne corrélation, sont énumérés dans le tableau A.1.

#### **A.2 Confirmation de la non-interférence de l'acide sulfurique et du calcium**

Des essais ont été effectués avec 100 µg d'antimoine afin de déterminer l'influence de l'acide sulfurique et du calcium sur l'extraction d'antimoine.

Les résultats sont notés aux figures A.1 et A.2. Les figures indiquent que ces facteurs ne perturbent pas la détermination de 100 µg d'antimoine.

Tableau A.1 — Résultats des essais effectués entre les laboratoires

Sb [ppm (m/m)]

Échantillon Laboratoire	Thaïlande-1			Thaïlande-2			Mexique		
	$x$	$\bar{x}$	$\sigma_x$	$x$	$\bar{x}$	$\sigma_x$	$x$	$\bar{x}$	$\sigma_x$
1	33 34	33,5	0,7	30 30	30,0	0	10 10	10,0	0
2	36 33	34,5	2,1	27 31	29,0	2,8	10 8	9,0	1,4
3	29 31	30,0	1,4	31 28	29,5	2,1	13 9	11,0	2,8
4	40 41	40,5	0,7	32 31	31,5	0,7	17 13	15,0	2,8
5	37 38	37,5	0,7	29 29	29,0	0	8 9	8,5	0,7
6	33 30	31,5	2,1	31 29	30,0	1,4	9 12	10,5	2,1
7	33 33	33,0	0	34 29	31,5	3,5	7 5	6,0	1,4
8	36 34	35,0	1,4	30 24	27,0	4,2	16 12	14,0	2,8
$\bar{\bar{x}}$	34,4			29,7			10,5		
$\sigma_r$	1,3			2,4			2,0		
$\sigma_R$	3,4			2,8			3,5		
CV	9,9			9,4			35,2		

où

 $x$  est le résultat d'une détermination; $\bar{x}$  est la moyenne des déterminations effectuées dans un laboratoire particulier sur un échantillon particulier; $\sigma_x$  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; $\sigma_r$  est l'écart-type de répétabilité donné par l'équation suivante:

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{1}{p} \sum \sigma_x^2}$$

 $\sigma_R$  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:

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