

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO R 1994

HOUILLE

DOSAGE DE L'OXYGÈNE

1ère ÉDITION

Novembre 1971

REPRODUCTION INTERDITE

Le droit de reproduction des Recommandations ISO et des Normes ISO est la propriété des Comités Membres de l'ISO. En conséquence, dans chaque pays, la reproduction de ces documents ne peut être autorisée que par l'organisation nationale de normalisation de ce pays, membre de l'ISO.

Seules les normes nationales sont valables dans leurs pays respectifs.

Imprimé en Suisse

Ce document est également édité en anglais et en russe. Il peut être obtenu auprès des organisations nationales de normalisation.

HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 1994, *Houille – Dosage de l'oxygène*, a été élaborée par le Comité Technique ISO/TC 27, *Combustibles minéraux solides*, dont le Secrétariat est assuré par la British Standards Institution (BSI).

Les travaux relatifs à cette question aboutirent à l'adoption du Projet de Recommandation ISO N° 1994 qui fut soumis, en juin 1970 à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO.

Le Projet a été approuvé, sous réserve de quelques modifications d'ordre rédactionnel, par les Comités Membres suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	Grèce	Royaume-Uni
Allemagne	Inde	Suède
Australie	Italie	Suisse
Belgique	Japon	Tchécoslovaquie
Canada	Nouvelle-Zélande	Thaïlande
Chili	Pays-Bas	Turquie
Danemark	Pologne	U.S.A.
Espagne	Portugal	Yougoslavie
France	R.A.U.	

Aucun Comité Membre ne se déclara opposé à l'approbation du Projet.

Ce Projet de Recommandation ISO fut alors soumis par correspondance au Conseil de l'ISO, qui décida de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

HOUILLE

DOSAGE DE ~~D~~'OXYGÈNE

INTRODUCTION

La présente Recommandation ISO se base sur les méthodes mises au point par Schütze¹⁾, Unterzaucher²⁾, et Oita et Conway³⁾, pour le dosage direct de l'oxygène dans les composés organiques. Des modifications ont été apportées à ces méthodes, afin d'éviter les erreurs dues à la présence d'humidité dans le charbon. De l'oxygène se dégage (sous la forme d'eau et de dioxyde de carbone) des matières minérales contenues dans le charbon, lors de la pyrolyse de l'échantillon. Afin de réduire les erreurs de cette origine, les charbons contenant plus de 5 % de cendres et tous les échantillons de caractéristiques inconnues doivent être déminéralisés⁴⁾ avant l'analyse.

1. OBJET

La présente Recommandation ISO décrit les méthodes semi-micrométriques pour le dosage direct de l'oxygène dans les houilles.

2. PRINCIPE

L'échantillon est séché entre 105 et 110 °C sous courant d'azote, puis pyrolysé dans des conditions telles que les matières organiques laissent un résidu ne contenant pas d'oxygène. Les produits volatils, qui contiennent de l'oxygène à liaison organique, ainsi que de l'eau et du dioxyde de carbone provenant de n'importe quelle matière minérale, sont décomposés sur du carbone pur ou platiné pour transformer l'oxygène en monoxyde de carbone. Le monoxyde de carbone est oxydé pour donner du dioxyde de carbone dont le dosage est effectué par un procédé volumétrique⁵⁾ ou gravimétrique.

3. RÉACTIFS

3.1 *Azote.* L'azote utilisé pour la pyrolyse ne doit pas contenir plus de 10 ppm d'oxygène. Si l'on peut disposer en commerce d'azote de cette pureté, une purification ultérieure n'est pas nécessaire, pour autant que le résultat de l'essai à blanc se trouve dans les limites indiquées au chapitre 6.

3.2 *Autres réactifs permettant de transformer les produits volatils de pyrolyse en monoxyde de carbone.*

a) *Carbone pur*, 0,7 à 2,0 mm⁶⁾, teneur en cendres inférieure à 0,01 %.

Le carbone doit être porté au rouge sombre dans une atmosphère inerte pour éliminer toute trace d'huile, avant de l'introduire dans le tube de pyrolyse.

Un carbone contenant jusqu'à 0,05 % de cendres peut généralement être purifié comme suit :

Chauffer une quantité suffisante de carbone pour remplir le tube de pyrolyse, et pour disposer d'un échantillon en vue de la détermination de la teneur en cendres, jusqu'au rouge sombre dans une atmosphère inerte, afin d'éliminer toute huile résiduelle. Laisser refroidir et reprendre le résidu par l'acide chlorhydrique ($d = 1,18$) à ébullition commençante pendant 1 heure. Laisser reposer et décanter le liquide sur papier filtre résistant dans un entonnoir de Büchner. Laver le carbone plusieurs fois par décantation, puis le faire passer dans le filtre et continuer jusqu'à ce que les eaux de rinçage soient exemptes de chlorure. Sécher tout d'abord par le vide puis dans un four à 120 °C.

Broyer et tamiser le résidu sec avec soin pour obtenir un maximum de particules de 0,7 à 2,0 mm. Déterminer leur teneur en cendres.

1) Schütze, M.Z., Anal. Chem. 1939, 118, 258.

2) Unterzaucher, J., Analyst, 1952, 77, 584.

3) Oita, I.J. and Conway, H.A., Anal. Chem. 1954, 26, 600.

4) Voir Recommandation ISO/R 602, Détermination du taux de matières minérales dans les charbons.

5) Blom. L., Zeit. Anal. Chem., 1962, 189, 91.

6) Afin d'éviter d'offrir au courant gazeux une trop grande résistance, il est important que les particules < 0,7 mm soient éliminées par tamisage. Une résistance excessive à l'écoulement du courant gazeux peut nécessiter une augmentation jusqu'à 3 mm de la dimension maximale des particules.

ou

- b) *Carbone platiné*, 0,7 à 2,0 mm¹⁾, contenant 50 % de platine.

Une méthode de préparation satisfaisante est donnée ci-dessous :

Dissoudre 5 g de platine dans de l'eau régale et évaporer la solution jusqu'à l'approche de la siccité. Ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique ($d = 1,18$) et évaporer de nouveau jusqu'à l'approche de la siccité. Continuer à ajouter des doses d'acide chlorhydrique de 5 ml et à évaporer jusqu'à l'approche de la siccité, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de vapeurs nitreuses qui se dégagent, puis évaporer la solution jusqu'à siccité. Ajouter au résidu 2 ml d'acide chlorhydrique et une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le chlorure de platine. Ajouter 5 g de carbone, préalablement porté au rouge, contenant moins de 0,01 % de cendres (voir paragraphe 3.2 a)), et un peu d'eau, si nécessaire, pour faire une pâte. Mélanger à fond et évaporer jusqu'à siccité au bain-marie, en remuant fréquemment avec une spatule ou un agitateur en verre afin d'assurer l'homogénéité du produit. Sécher à 150 °C.

Briser le résidu en morceaux et introduire dans un tube de quartz de 10 à 12 mm de diamètre intérieur. Faire passer de l'azote sec (3.1) dans le tube et chauffer lentement le tube au rouge, par étapes, à l'aide d'un bec Bunsen. Commencer à chauffer le tube à l'entrée et lorsque cette partie est chaude, déplacer lentement la flamme le long du tube jusqu'à ce que tout le résidu ait été chauffé. Remplacer l'azote par de l'hydrogène et chauffer de la même manière dans un courant d'hydrogène. Répéter l'opération de chauffage sous hydrogène jusqu'à ce que l'effluent gazeux soit exempt d'acide chlorhydrique, ce qui sera confirmé par la neutralité au papier de tournesol. Remplacer l'hydrogène par de l'azote et laisser le contenu du tube se refroidir sous courant d'azote jusqu'à la température ordinaire.

Retirer le carbone platiné, broyer et passer au tamis le produit obtenu en opérant avec soin pour obtenir le maximum de particules de 0,7 à 2,0 mm.

3.3 *Toile de cuivre*

3.4 *Amiante sodée*, 0,7 à 2,0 mm¹⁾.

3.5 *Perchlorate de magnésium sec*, 0,7 à 2,0 mm^{1) 2)}.

3.6 *Coton imprégné d'iodure de potassium*.

Dissoudre 160 g d'iodure de potassium dans de l'eau et compléter à 250 ml. Imprégner 100 g de coton de cette solution et sécher à 80 °C dans un courant d'azote. Conserver dans une bouteille en verre foncé.

3.7 *Autres réactifs permettant de transformer le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone*

- a) *Réactif de Schütze*. Sécher 30 g de gel de silice pur en grains (1 à 2 mm) à 200 °C pendant 1 heure et mettre dans un ballon à fond plat de 250 ml, muni d'une ouverture conique rodée d'environ 25 mm³⁾. Ajouter lentement, en agitant fréquemment, 25 ml d'acide sulfurique ($d = 1,84$). Ajouter ensuite, par fractions de 1 g, 30 g de pentoxyde d'iode, finement broyé. Après addition de chaque fraction de pentoxyde d'iode, mélanger à fond le contenu du ballon en l'agitant. Boucher le ballon avec un bouchon à tube par lequel on puisse faire le vide dans le ballon. Plonger le ballon, jusqu'au joint rodé, dans un bain d'huile à 200 °C et faire un vide d'une pression inférieure à 0,05 bar pendant 2 heures. Laisser le ballon se refroidir sous vide et transvaser le réactif dans une bouteille en verre sèche à bouchon de verre parfaitement rodé. Ranger la bouteille dans un déshydrateur pour éviter que le réactif absorbe de l'humidité.

1) Afin d'éviter d'offrir au courant gazeux une trop grande résistance, il est important que les particules $\leq 0,7$ soient éliminées par tamisage. Une résistance excessive à l'écoulement du courant gazeux peut nécessiter une augmentation jusqu'à 3 mm de la dimension maximale des particules.

2) S'abstenir de tenter de régénérer le perchlorate de magnésium, en raison du danger d'explosion. Après usage, l'évacuer à l'égout dans un courant d'eau.

3) Voir Recommandation ISO/R 389, *Joints coniques rodés en verre, interchangeables* : 29/32 ou 34/35.

ou

b) *Acide iodhydrique* (HI_3O_8).

Si l'on ne peut obtenir dans le commerce un acide iodhydrique de qualité appropriée pour le dosage du monoxyde de carbone, le préparer de la façon suivante :

Ajouter un excès d'acide iodique ou de pentoxyde d'iode à un mélange bouillant de 3 volumes d'acide nitrique ($d = 1,4$) et de 2 volumes d'eau. Faire bouillir la solution avec l'excès non dissous pendant 1 heure pour obtenir une solution saturée. Filtrer immédiatement la solution chaude sur un filtre en verre fritté (dimension des pores 15 à 40 μm) en s'aidant du vide. Laisser le filtrat cristalliser pendant un jour. Mettre les cristaux dans un filtre de Buchner en verre fritté et les laver avec de l'acide nitrique froid ($d = 1,4$). Sécher les cristaux à la température ordinaire en aspirant tout d'abord l'air situé au-dessus d'eux pendant 1 heure, puis en les plaçant dans un déshydrateur contenant des coupelles remplies de soude et de pentoxyde de phosphore.

ou

c) *Oxyde mercurique rouge*, pastilles d'environ 2 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur préparées à partir d'un produit commercial de bonne qualité.

La composition suivante est jugée acceptable pour l'oxyde mercurique.

Teneur :	pas moins de 99,3 % (sec)
Perte au séchage :	pas plus de 0,3 % à 150 °C
Sels mercureux :	pas plus d'une trace
Chlorure :	pas plus de 0,25 %
Nitrate :	pas de réaction
Résidu non volatil :	pas plus de 0,1 %

A défaut, on peut préparer de l'oxyde mercurique rouge de la façon suivante :

Dissoudre 140 g de mercure dans environ 100 ml d'acide nitrique ($d = 1,4$). Evaporer la solution jusqu'à siccité dans une coupelle en porcelaine. Chauffer à environ 400 °C sous une hotte tirant bien, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de cristaux jaunes de nitrate mercurique [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$].

3.8 *Fil d'argent*, 0,1 à 0,2 mm de diamètre.

3.9 *Pyridine*.

La composition suivante est jugée acceptable pour la pyridine :

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$:	pas moins de 99,0 %
Densité relative à 20 °C :	0,981 à 0,983 g/ml
n_D^{20} :	1,5090 à 1,5100

Pas moins de 95 % distillé à une température de 114 à 117 °C

Limites maximales des impuretés :

corps insolubles dans l'eau :	néant
corps non volatils :	0,002 %
chlorure :	0,0005 %
cuiivre :	0,0002 %
ammoniaque :	0,002 %
oxygène absorbé par le permanganate :	0,0008 %
eau :	0,1 %

Si l'on ne peut obtenir de la pyridine suffisamment pure, redistiller sur une colonne à plateaux de 15 à 20 plateaux théoriques. Avec un coefficient de reflux de 100, distiller et éliminer les premiers 10 %. Ramener le coefficient de reflux à 10, distiller et conserver les 75 % suivants.

3.10 *Ethanolamine.*

3.11 *Indicateur au bleu de thymol*, solution 0,4 % dans la pyridine (3.9).

3.12 *Méthanolate de sodium*, solution 0,05 N.

Dissoudre 1,15 g de sodium dans 500 ml de méthanol et étendre avec de la pyridine pure jusqu'à 1 litre. Ranger la solution de façon à éviter le dioxyde de carbone.

Peser à 0,1 mg près, environ 50 mg d'acide benzoïque. Mettre 15 ml de pyridine (3.9) dans une fiole conique de 100 ml et ajouter 2 gouttes d'indicateur au bleu de thymol (3.11). En faisant passer de l'azote dans la fiole pour chasser l'air, neutraliser son contenu avec la solution de méthanolate de sodium jusqu'au virage au bleu. Calculer la normalité de la solution de méthanolate de sodium au moyen de la formule suivante :

$$N = \frac{m}{122,1 V}$$

où

N est la normalité de la solution de méthanolate de sodium;

m est la masse, en milligrammes, d'acide benzoïque utilisé (mg);

V est le volume, en millilitres, de la solution de méthanolate de sodium utilisée dans le titrage.

4. APPAREILLAGE

La disposition générale de l'appareillage est représentée sur la Figure 1. Les différents appareils doivent être reliés entre eux par des points en verre rodé, à l'exception du tube ou de l'ampoule où le dioxyde de carbone provenant de l'oxygène est absorbé.

4.1 *Appareil pour la purification de l'azote.* Un appareil type pour la purification de l'azote (voir Figure 2) se compose de :

- a) un régulateur de pression contenant de la paraffine épaisse (de qualité médicale); un cylindre de 300 mm de haut et de 50 mm de diamètre est convenable;
- b) un tube vertical d'environ 120 mm de haut et 30 mm de diamètre intérieur contenant du perchlorate de magnésium sec (3.5);
- c) un tube de quartz, vertical, d'environ 300 mm de long et 15 mm de diamètre intérieur contenant du cuivre poreux chauffé à environ 500 °C. Le cuivre poreux est obtenu en réduisant de l'oxyde de cuivre en fil par de l'hydrogène étendu d'azote, à la température la plus basse à laquelle la réduction se produit, généralement entre 200 et 250 °C;
- d) un barboteur contenant de la paraffine épaisse (de qualité médicale) pour avoir une indication visuelle du débit d'azote;
- e) un tube en U, d'environ 150 mm de haut et 15 mm de diamètre intérieur, dont le premier tiers contient de l'amiante sodée (3.4), le tiers suivant du perchlorate de magnésium (3.5), et le dernier tiers un mélange de deux parties en volume de poudre de pentoxyde de phosphore et d'une partie en volume de débris de verre 0,7 à 2,0 mm.

4.2 *Tube de pyrolyse.* Le tube de pyrolyse devra avoir un diamètre intérieur de 10 ± 1 mm et être fabriqué dans le quartz clair le plus pur, exempt de stries et autres défauts visibles.

Deux modèles types sont représentés pour l'entrée du tube de pyrolyse. Le modèle de la Figure 3a) comprend un tube auxiliaire avec lequel il est possible d'évacuer l'air, lorsqu'on introduit l'échantillon. Celui-ci est à la fois séché et pyrolysé entre le tube d'arrivée d'azote et le remplissage de carbone, de sorte que cette partie doit être suffisamment longue pour que l'on puisse y prévoir un four quelconque en vue du séchage ainsi que de la pyrolyse de l'échantillon. La Figure 4 représente un manchon de chauffage amovible pour le séchage de l'échantillon.

Dans le modèle de la Figure 3b), l'air qui pénètre lorsque l'on introduit l'échantillon est évacué, avec l'humidité, avant la pyrolyse de l'échantillon. La distance comprise entre l'arrivée d'azote et le bouchon du tube de pyrolyse doit être suffisante pour le manchon de chauffage destiné au séchage de l'échantillon et la distance comprise entre l'arrivée d'azote et le remplissage de carbone doit être suffisante pour la pyrolyse de l'échantillon.

L'échantillon peut être pyrolysé à l'aide d'un four électrique ou à gaz, mais les fours électriques sont préférables pour le chauffage des réactifs.

La transformation de l'oxygène des produits volatils de pyrolyse en monoxyde de carbone peut être réalisée soit avec du carbone pur (3.2a)) soit avec du carbone platiné (3.2b)). Si l'on utilise du carbone pur (3.2a)), la longueur du remplissage doit être de 190 à 200 mm. Utiliser des tampons de toile de platine roulée de 5 mm de long pour retenir le remplissage en place. Un four doit être prévu pour chauffer le carbone à 1125 ± 25 °C.

Si l'on utilise du carbone platiné (3.2b)), le remplissage doit être constitué par deux sections de 45 à 50 mm, séparées et retenues par des tampons de toile de platine de 5 mm de long. Un four doit être prévu pour chauffer le carbone platiné à 940°, mais la température normale est de 910 ± 10 °C.

L'un ou l'autre réducteur doit être suivi d'un rouleau de toile de cuivre (3.3) de 50 à 60 mm de long, chauffé par un four approprié à 900 °C.

- 4.3 *Tube de purification du monoxyde de carbone*, de 190 à 210 mm de long et de 10 à 15 mm de diamètre intérieur. Remplir d'amiante sodée sur une longueur de 130 à 140 mm, (3.4) afin d'éliminer les gaz acides (HCl, H₂S, etc.), puis de perchlorate de magnésium sec (3.5) sur 60 à 70 mm, destiné à éliminer l'eau produite par la réaction des gaz acides avec l'amiante sodée.

- 4.4 *Tube d'oxydation du monoxyde de carbone*, de 10 ± 1 mm de diamètre intérieur et d'une longueur de 220 à 250 mm (selon l'agent oxydant utilisé). Le tube est garni de l'un des réactifs suivants dans l'ordre donné dans chaque cas :

- a) 1) 15 à 20 mm remplis de coton imprégné d'iodure de potassium (3.6);
- 2) 100 à 110 mm remplis de réactif de Schütze (3.7a));
- 3) 35 à 40 mm remplis de coton imprégné d'iodure de potassium (3.6);
- 4) 45 à 50 mm remplis de perchlorate de magnésium sec (3.5).

Chacun de ces remplissages est séparé du suivant par un tampon de laine de verre de 5 mm de long.

ou

- b) 1) 130 à 140 mm remplis d'acide iodhydrique (3.7b)) chauffé à 120 °C;
- 2) 35 à 40 mm remplis de coton imprégné d'iodure de potassium (3.6);
- 3) 45 à 50 mm remplis de perchlorate de magnésium sec (3.5).

Chacun de ces remplissages est séparé du suivant par un tampon de laine de verre de 5 mm de long.

ou

- c) 1) 140 à 150 mm remplis d'oxyde mercurique rouge (3.7c)) retenu par des tampons de laine de verre de 5 mm et chauffé à 200 °C.
- 2) 45 à 50 mm non remplis (à la température ordinaire) pour permettre au mercure de se condenser;
- 3) 35 à 40 mm remplis par un tampon de fil d'argent (3.8) pour absorber la vapeur de mercure.

4.5 Appareil pour le dosage du dioxyde de carbone produit dans le tube d'oxydation (4.4)

4.5.1 *Dosage volumétrique.* La Figure 5 représente un appareil approprié pour absorber et doser le dioxyde de carbone.

4.5.2 *Dosage gravimétrique.* La Figure 6 représente un modèle approprié de tube d'absorption. Ce tube est suivi d'un tube de garde contenant du perchlorate de magnésium sec (3.5) et de l'amiante sodée (3.4). Une balance, sensible au 0,01 mg, est nécessaire pour peser le tube d'absorption.

4.6 *Nacelle de platine,* d'environ 15 mm de long, 4 mm de large et 4 mm de profondeur, ayant une languette percée d'un trou, fixée à l'une des extrémités supérieures, pour faciliter son retrait de l'appareil.

5. ÉCHANTILLON

Le charbon destiné à la détermination est l'échantillon pour analyse, broyé pour passer un tamis de 0,2 mm d'ouverture des mailles. Avant de commencer un dosage, mélanger à fond l'échantillon du charbon «sec à l'air» pendant au moins 1 minute, de préférence par un procédé mécanique.

6. PRÉPARATION DE L'APPAREILLAGE

Monter les différentes parties de l'appareillage, contenant les réactifs appropriés comme indiqué aux chapitres 3 et 4 dans l'ordre indiqué sur la Figure 1¹⁾. Utiliser de la graisse et de la cire ayant une faible tension de vapeur et étanches à l'oxygène, au dioxyde de carbone et à la vapeur d'eau de l'atmosphère, pour faire l'étanchéité des joints. Utiliser du tube étanche à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone²⁾ pour raccorder l'ampoule ou le tube d'absorption au tube d'oxydation; les extrémités des tubes en verre à l'intérieur du manchon doivent se toucher.

Régler le débit d'azote à 25 ml/min. Vérifier l'étanchéité aux gaz de l'appareil en augmentant sa pression jusqu'à la pression fournie par le régulateur de l'appareil de purification de l'azote (Figure 2a)) et remarquer si le débit d'azote ou barboteur s'arrête (Figure 2d)). Chauffer les réactifs à leur température d'utilisation et chauffer la partie du tube de pyrolyse, dans laquelle l'échantillon sera pyrolysé, à une température minimale de 900 °C. Ventiler l'appareillage par un courant d'azote pendant au moins 15 heures.

Effectuer un essai à blanc ainsi qu'il est indiqué au chapitre 7, mais sans mettre d'échantillon. Si l'essai à blanc équivaut à plus de 0,12 mg d'oxygène, c'est-à-dire à plus de 0,15 ml de solution 0,05 N de méthanolate de sodium (dosage volumétrique) ou à plus de 0,33 mg de dioxyde de carbone (dosage gravimétrique), ventiler de nouveau l'appareillage à l'azote et refaire ensuite l'essai à blanc³⁾. Lorsque le résultat est satisfaisant, vérifier le fonctionnement de l'appareillage en utilisant un composé organique pur^{4) 5)}. Si le résultat obtenu correspond, à 0,2 % près, à la teneur théorique en oxygène, l'appareillage est prêt à être utilisé⁶⁾.

1) Les réactifs utilisés dans la méthode volumétrique contiennent de la pyridine, ce qui exige d'installer l'appareillage dans un endroit bien aéré.

2) Du tube de polyéthylène ou de polytétrafluoréthylène convient pour raccorder l'ampoule d'absorption dans le cas du dosage volumétrique, et du caoutchouc naturel ou du caoutchouc butyle imprégné de cire dans le cas du dosage gravimétrique.

3) Il peut être nécessaire de poursuivre cette ventilation d'azote pendant quelques jours, avant d'obtenir un essai à blanc satisfaisant.

4) Les composés suivants conviennent : acétanilide, anthraquinone, acide benzoïque, 2-naphtol, octadécanol, sucrose et vaniline.

5) La masse de la prise d'essai doit être telle que l'essai à blanc corresponde à une teneur en oxygène ne dépassant pas 0,25 %.

6) Certains lots de carbone platiné exigent une température supérieure à 920 °C. Si les valeurs ne sont que légèrement faibles, élever la température à 940 °C, et vérifier de nouveau le fonctionnement de l'appareil.

7. MODE OPÉRATOIRE

Chauffer la nacelle en platine sous azote, à la température de pyrolyse, et la laisser refroidir sous azote. Peser, à 0,1 mg près, 20 à 50 mg¹⁾ de l'échantillon et les mettre dans la nacelle.

7.1 Tube de pyrolyse de la forme indiquée sur la Figure 3a)

7.1.1 *Dosage volumétrique.* Le débit d'azote dans l'appareillage étant d'environ 25 ml/min, faire couler environ 12 ml de pyridine (3.9) du ballon dans l'ampoule d'absorption, en procédant lentement pour que la pyridine ne pénètre pas dans le bec. Ajouter environ 100 mg d'éthanolamine (3.10) et 2 gouttes de solution au bleu de thymol (3.11). Attendre 2 à 3 minutes pour que le contenu de l'ampoule se mélange et neutraliser ensuite la solution avec la solution 0,05 N de méthanolate de sodium (3.12) jusqu'au virage au bleu. Fermer le robinet S₂ (Figure 5) à l'entrée de l'ampoule d'absorption²⁾.

Faire passer de l'azote dans le tube auxiliaire à environ 50 ml/min. Retirer le bouchon du tube de pyrolyse et fixer le tube auxiliaire. A l'aide d'un aimant, faire glisser le support de la nacelle dans le tube auxiliaire. Introduire la nacelle contenant la prise d'essai dans le support et la glisser immédiatement dans le tube de pyrolyse, retirer le tube auxiliaire et reboucher le tube de pyrolyse.

Augmenter la pression dans l'appareillage à la pression fournie par le régulateur de l'appareil de purification de l'azote (Figure 2a)). Ouvrir le robinet S₂ (Figure 5). Chauffer la nacelle à une température de 105 à 110 °C pendant environ 10 minutes. Doser le dioxyde de carbone provenant de l'humidité de la prise d'essai jusqu'au virage au bleu par titration continue. Maintenir la nacelle à une température de 105 à 110 °C jusqu'à ce que la production de dioxyde de carbone s'arrête (environ 20 minutes), ce qui indique que l'échantillon est sec³⁾. Liser la burette, pyrolyser l'échantillon à une température minimale de 900 °C pendant 20 minutes et doser le dioxyde de carbone jusqu'au virage au bleu par titration continue. Ventiler encore l'appareil pendant 10 minutes et achever le dosage⁴⁾.

7.1.2 *Dosage gravimétrique.* Faire passer de l'azote dans le tube auxiliaire à raison de 50 ml/min et introduire la nacelle dans le tube de pyrolyse comme décrit au paragraphe 7.1.1. Sécher la prise d'essai par chauffage à une température de 105 à 110 °C dans le tube de pyrolyse sous un courant d'azote à 25 ml/min pendant au moins 20 minutes.

Pendant que la prise d'essai sèche, essuyer le tube d'absorption⁵⁾ avec une peau de chamois humide, le frotter avec une peau de chamois sèche et le laisser dans l'enceinte vitrée de la balance pendant 20 minutes pour l'amener en équilibre thermique avec l'atmosphère. Ouvrir et fermer immédiatement l'un des robinets du tube d'absorption et peser le tube à 0,01 mg près.

Raccorder le tube d'absorption à l'appareillage, pyrolyser l'échantillon sec pendant 20 minutes et ventiler l'appareillage pendant 10 minutes encore⁴⁾. Fermer le robinet du tube d'absorption, le débrancher et remettre le tube de garde.

Frotter et peser le tube d'absorption comme indiqué pour la pesée initiale.

1) La masse de la prise d'essai doit être telle que l'essai à blanc corresponde à une teneur en oxygène ne dépassant pas 0,25 %.

2) Ce robinet doit être fermé lorsque le tube de pyrolyse est ouvert pour recevoir l'échantillon, afin d'éviter que le réactif contenu dans l'ampoule d'absorption coule dans le bec, où le dioxyde de carbone serait absorbé, mais non titré.

3) La teneur en humidité de la prise d'essai peut être calculée d'après le volume de méthanolate de sodium utilisé. Un millilitre de méthanolate de sodium N équivaut à 18,02 mg d'eau.

4) On peut également supprimer le pré-chauffage et doser l'oxygène total de l'échantillon séché à l'air, y compris celui présent dans l'humidité, en chauffant pendant 10 minutes à une température de 105 à 110 °C pendant 20 minutes à une température minimale de 900 °C, suivie d'une ventilation de 10 minutes. L'humidité est dosée séparément (Voir Recommandation ISO/R 331, *Dosage de l'humidité dans l'analyse d'un échantillon de charbon par la méthode gravimétrique directe*, ou Recommandation ISO/R 348, *Dosage de l'humidité dans un échantillon de charbon par la méthode volumétrique directe*) et l'on déduit l'oxygène présent sous forme d'humidité de la quantité d'oxygène totale (l'eau contient 88,81 % d'oxygène).

5) Les tubes d'absorption fraîchement remplis doivent être ventilés à fond, avec de l'azote, avant utilisation.

7.2 Tube de pyrolyse de la forme indiquée sur la Figure 3b)

7.2.1 *Dosage volumétrique.* Fermer le robinet S₂ (Figure 5). Retirer le bouchon du tube de pyrolyse et introduire la nacelle contenant la prise d'essai puis le bâtonnet de verre à noyau de fer. Ouvrir le robinet S₁ (Figure 3b)) et remettre le bouchon. Amener la nacelle entre le bouchon et l'entrée d'azote. Chauffer la nacelle sous courant d'azote à une température de 105 à 110 °C pendant 20 minutes pour sécher la prise d'essai. Fermer le robinet S₁.

Ouvrir le robinet S₂. Remplir l'ampoule d'absorption et neutraliser la solution comme indiqué au paragraphe 7.1.1.

A l'aide de l'aimant, pousser la nacelle et le bâtonnet de verre à noyau de fer jusqu'à la position de pyrolyse entre l'entrée d'azote et le remplissage de carbone et ramener le bâtonnet jusqu'au bouchon. Pyrolyser la prise d'essai à la température minimale de 900 °C pendant 20 minutes et doser le dioxyde de carbone jusqu'au virage au bleu par titration continue. Ventiler l'appareillage pendant 10 minutes encore et achever le dosage.

7.2.2 *Dosage gravimétrique.* Introduire et sécher la prise d'essai comme indiqué au paragraphe 7.2.1.

Pendant que la prise d'essai sèche, essuyer et peser le tube d'absorption comme indiqué au paragraphe 7.1.2¹⁾ et le raccorder à l'appareillage. Fermer le robinet S₁. Pousser la nacelle jusqu'à la position de pyrolyse, ramener le bâtonnet jusqu'au bouchon, pyrolyser la prise d'essai et ventiler l'appareillage comme indiqué au paragraphe 7.2.1.

Fermer, retirer, frotter et peser le tube d'absorption de la même manière que pour la pesée initiale.

8. MODE DE CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1 Méthode volumétrique

L'oxygène (O) contenu dans le charbon analysé, exprimé en pourcentage, est obtenu par la formule

$$O = \frac{1600 N V}{m}$$

où

m est la masse de la prise d'essai, exprimée en milligrammes;

N est la normalité de la solution de méthanolate de sodium;

V est le volume de méthanolate de sodium utilisé pour titrer le gaz carbonique produit par la pyrolyse (corrigé par l'essai à blanc) exprimé en millilitres.

8.2 Méthode gravimétrique

L'oxygène (O) contenu dans le charbon analysé, exprimé en pourcentage, est obtenu par la formule

$$O = \frac{36,36 a}{m}$$

où

a est l'augmentation de masse du tube d'absorption résultant de l'absorption du dioxyde de carbone produit par la pyrolyse (corrigée par l'essai à blanc), exprimée en milligrammes;

m est la masse de la prise d'essai, exprimée en milligrammes.

¹⁾ Les tubes d'absorption fraîchement remplis doivent être ventilés à fond, avec de l'azote, avant utilisation.