

NORME INTERNATIONALE



157

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Houille — Détermination de la teneur en différentes formes de soufre

Hard coal — Determination of forms of sulphur

Première édition — 1975-01-15

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 157:1975

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/08b57311-f618-47b2-bc01-d26d806213b8/iso-157-1975>

CDU 662.66 : 543.845

Réf. No : ISO 157-1975 (F)

Descripteurs : charbon, analyse chimique, dosage, soufre, sulfate.

Prix basé sur 10 pages

AVANT-PROPOS

L'ISO (Organisation Internationale de Normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (Comités Membres ISO). L'élaboration de Normes Internationales est confiée aux Comités Techniques ISO. Chaque Comité Membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du Comité Technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

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.

Avant 1972, les résultats des travaux des Comités Techniques étaient publiés comme Recommandations ISO; maintenant, ces documents sont en cours de transformation en Normes Internationales. Compte tenu de cette procédure, le Comité Technique ISO/TC 27 a examiné la Recommandation ISO/R 157 et est d'avis qu'elle peut, du point de vue technique, être transformée en Norme Internationale. Celle-ci remplace donc la Recommandation ISO/R 157-1960 à laquelle elle est techniquement identique.

ISO 157:1975
La Recommandation ISO/R 157 a été approuvée par les Comités Membres des pays suivants : <https://standards.iso.org/standards/catalog/iso/157-1975.html> f618-47b2-bc01-d26d806213b8/iso-157-1975

Afrique du Sud, Rép. d'	Inde	Roumanie
Allemagne	Irlande	Royaume-Uni
Autriche	Italie	Suède
Belgique	Japon	Suisse
Canada	Mexique	Tchécoslovaquie
Danemark	Nouvelle-Zélande	U.S.A.
Espagne	Pays-Bas	Yougoslavie
Grèce	Pologne	
Hongrie	Portugal	

Le Comité Membre du pays suivant avait désapprouvé la Recommandation pour des raisons techniques :

France

Aucun Comité Membre n'a désapprouvé la transformation de la Recommandation ISO/R 157 en Norme Internationale.

Houille – Détermination de la teneur en différentes formes de soufre

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie des méthodes de détermination de la teneur en soufre, sous forme de sulfates et sous forme pyritique, dans la houille, ainsi que des méthodes de calcul de la teneur en soufre organique.

2 PRINCIPE

2.1 Généralités

Le principe à appliquer pour le dosage du soufre dans le charbon dépend de la forme sous laquelle le soufre est présent.

Le soufre se trouve habituellement présent dans le charbon à l'état

- de sulfates minéraux;
- de pyrite de fer (FeS_2), et
- de composés sulfurés organiques.

Ces trois formes de soufre sont connues respectivement sous les noms de

- soufre «sulfate»;
- soufre pyritique;
- soufre organique.

2.2 Soufre «sulfate»

Le soufre «sulfate» est dosé après extraction du charbon par l'acide chlorhydrique dilué,

- soit par gravimétrie, voir chapitre 4;
- soit par titrimétrie, voir chapitre 5.

2.3 Soufre pyritique

Le soufre pyritique est insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, mais est quantitativement dissous par l'acide nitrique dilué, dans les conditions d'analyse décrites.

On le dose commodément par méthode indirecte, c'est-à-dire en déterminant la quantité de fer combiné à l'état de pyrite, et en calculant la quantité de soufre associé à ce fer, voir chapitre 6.

En variante, on broie finement le charbon pour libérer les particules de pyrites, dont le soufre est réduit à l'état de sulfure d'hydrogène par action de l'hydrogène naissant; ce

sulfure d'hydrogène est absorbé par de l'acétate de cadmium, et le soufre est dosé ensuite par iodométrie, voir chapitre 7.

2.4 Soufre organique

Le soufre organique est déterminé en déduisant la somme des pourcentages de soufre «sulfate» et de soufre «pyritique» du soufre total contenu dans le charbon, voir chapitre 8.

2.5 Calcul d'après d'autres bases

Les résultats de ces déterminations sont rapportés à la base «sec à l'air»; le calcul des résultats sur d'autres bases est traité dans l'ISO/R 1170.

3 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Le charbon utilisé pour le dosage du soufre «sulfate» et du soufre pyritique est l'échantillon pour analyse, broyé pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de maille. Si nécessaire, étaler l'échantillon en couche mince pendant le temps minimum nécessaire pour parvenir à un équilibre approximatif entre l'humidité de l'échantillon et l'atmosphère du laboratoire.

Avant de commencer le dosage, homogénéiser l'échantillon de charbon «sec à l'air», durant au moins 1 min, de préférence par un procédé mécanique.

4 SOUFRE SULFATE – MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE

4.1 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité pour analyse et de l'eau distillée.

4.1.1 Acide chlorhydrique, ρ 1,18 g/ml.

4.1.2 Acide chlorhydrique.

Diluer 420 ml d'acide chlorhydrique (4.1.1) à 1 l avec de l'eau.

4.1.3 Acide chlorhydrique.

Diluer 42 ml d'acide chlorhydrique (4.1.1) à 1 l avec de l'eau.

4.1.4 Chlorure de baryum, solution à 85 g/l.

Dissoudre 100 g de chlorure de baryum dihydraté dans de l'eau, et diluer à 1 l. Filtrer avant usage à travers un papier ou tampon filtre à grain fin, deux fois lavé à l'acide.

4.1.5 Ammoniaque, ρ 0,88 g/ml, ou la plus proche possible.

4.1.6 Eau de brome.

Préparer une solution saturée dans de l'eau.

4.1.7 Sulfate, solution étalon.

Dissoudre 0,600 0 g de sulfate de potassium dans de l'eau et diluer à 1 000 ml. 10 ml de la solution étalon de sulfate \cong 0,008 0 g de BaSO₄.

4.1.8 Indicateur au méthylorange.

Dissoudre 0,5 g d'acide diméthylaminoazobenzènesulfonique (méthylorange) dans 1 l d'eau; filtrer la solution froide s'il se forme un précipité.

4.2 Appareillage

Toute la verrerie volumétrique doit être de la meilleure qualité possible pour analyse, et la balance doit être sensible à 0,1 mg.

4.2.1 Four électrique à moufle, permettant de maintenir une zone de température sensiblement uniforme de 800 \pm 25 °C et plaque de silice (ou d'autre matière isolante), de 6 mm d'épaisseur, s'adaptant aisément au moufle, ou

4.2.2 Étuve à air chaud, permettant de maintenir une température de 130 \pm 10 °C destinée à sécher des filtres de Gooch.

4.2.3 Réfrigérant à doigt froid (voir figure 1).

4.3 Mode opératoire

Peser exactement 5 g environ de l'échantillon, les transférer dans une fiole conique de 250 ml, ajouter 50 ml d'acide chlorhydrique (4.1.2) et adapter un réfrigérant à doigt froid (4.2.3) au col de la fiole. Faire bouillir durant 30 min et filtrer à travers un papier à grain moyen deux fois lavé à l'acide. Laver 6 fois avec, au total, 20 ml environ d'acide chlorhydrique (4.1.3). Rejeter le résidu de charbon.

Ajouter au filtrat 1 ml d'eau de brome (4.1.6) et faire bouillir durant 5 min pour bien s'assurer que le fer se trouve en totalité à l'état ferrique. Précipiter le fer par addition lente d'ammoniaque (4.1.5) en léger excès, puis en ajouter 5 ml en plus, filtrer sur un papier à filtration rapide demi-dur, dans un bécher de 250 ml. Laver à l'eau chaude; conserver le précipité (précipité A) éventuellement pour le dosage du fer non pyritique, dans le cas où la méthode par oxydation doit être utilisée pour le dosage du soufre pyritique (voir 6.3, dernier alinéa).

Ajouter au filtrat 2 ou 3 gouttes d'indicateur au méthylorange (4.1.8), puis, avec précaution, de l'acide chlorhydrique (4.1.1) jusqu'au virage de la couleur de la solution, puis 1 ml d'acide en excès. Le volume de la solution doit alors être de 150 à 250 ml.

Ajouter 10,0 ml de solution étalon de sulfate (4.1.7); couvrir le bécher, porter à l'ébullition, puis réduire légèrement le chauffage jusqu'à cessation de l'ébullition. Ajouter, en agitant le mélange, 10 ml de solution froide de chlorure de baryum (4.1.4) à l'aide d'une pipette ayant un temps d'écoulement d'environ 20 s, en prenant soin que le jet de chlorure de baryum tombe au centre de la solution chaude. Maintenir la solution juste au-dessous de son point d'ébullition durant 30 min, sans agitation (voir note 1).

Filtrer, en utilisant l'une des techniques suivantes (voir note 2) :

1 Par gravité sur un papier filtre sans cendres, à grain fin, deux fois lavé à l'acide, de 100 à 125 mm de diamètre, disposé dans un entonnoir ouvert à 60°, cannelé et à longue tige;

2 Par gravité, sur un tampon de papier filtre préparé à partir de papier sans cendres, deux fois lavé à l'acide;

3 Par succion, en utilisant un creuset de Gooch garni d'amiante, préalablement séché durant 1 h à 130 \pm 10 °C et taré.

Laver le filtre avec de l'eau chaude, en utilisant 250 ml au maximum, jusqu'à ce que les derniers 20 ml des eaux de lavage ne donnent plus qu'une faible opalescence avec une solution de nitrate d'argent.

Placer le papier filtre mouillé (obtenu selon l'une des techniques 1 ou 2) dans une capsule préalablement calcinée et tarée, en silice, en porcelaine ou en platine, placée sur la plaque isolante; mettre et maintenir l'ensemble dans le four à moufle à 800 \pm 25 °C durant 15 min (voir note 3), puis laisser refroidir et peser. Si l'on utilise un creuset de Gooch (technique 3), le sécher durant 1 h à 130 \pm 10 °C, puis, après refroidissement, le peser.

NOTES

1 Durée du dépôt. Il a été montré qu'on peut récupérer la totalité du sulfate de baryum par filtration après 30 min dans les conditions préconisées, c'est-à-dire en présence d'acide chlorhydrique de concentration environ 0,05 N et d'un grand excès d'ions baryum. Dans ces conditions, le précipité de sulfate de baryum devrait se déposer au cours des 30 min d'attente précitée.

2 Filtration du précipité. Chacune des techniques 1, 2 et 3, indiquées en 4.3, permet une filtration rapide.

Technique 1 : plier soigneusement un filtre circulaire pour l'adapter à l'entonnoir.

Technique 2 : pour préparer le tampon de papier filtre, agiter des coupures d'environ 1 cm² de papier filtre deux fois lavé à l'acide, avec de l'eau distillée dans un flacon jusqu'à ce que le papier soit complètement désagrégé.

Placer une plaque perforée en porcelaine de 25 mm de diamètre dans un entonnoir de 75 mm, fermer la tige de l'entonnoir avec le doigt et ajouter de l'eau distillée pour remplir la tige et couvrir le cône. Déposer sur le cône suffisamment de pulpe pour constituer un tampon de 5 mm d'épaisseur et l'égaliser avec une

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 157-1975

https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/68b57311-7118-47b2-bc01-664806213b8/iso-157-1975

baguette en verre à bout plat. Laisser écouler l'eau en excès en retirant le doigt de la tige de l'entonnoir et tasser légèrement le tampon sur les bords avec la baguette de verre lorsque l'écoulement d'eau cesse. Un lavage final à l'eau rend le filtre propre à être utilisé.

Après avoir mis le tampon de papier filtre dans la capsule de silice, essuyer l'entonnoir successivement avec les deux moitiés d'un cercle de papier filtre sans cendres et incinérer ensemble le tampon et le papier.

Technique 3 : employer un creuset de Gooch garni d'amiante, spécial pour filtration.

3 Incinération. L'incinération du papier mouillé est rapide et l'emploi d'une plaque isolante épaisse évite les pertes mécaniques.

4.4 Essai à blanc

Conduire un essai à blanc, dans les mêmes conditions que l'essai proprement dit, mais sans charbon. Ajouter 10,0 ml de solution étalon de sulfate (4.1.7) au filtrat avant l'addition d'indicateur au méthylorange (4.1.8). La masse de sulfate de baryum obtenue au cours de l'essai à blanc, diminuée de la masse de sulfate de baryum correspondant à la solution étalon de sulfate ajoutée, est déduite de celle obtenue lors de la détermination proprement dite.

4.5 Expression des résultats

La teneur en soufre sulfate (S_s) de l'échantillon analysé, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$S_s = \frac{13,74 (m_2 - m_3)}{m_1}$$

où

m_1 est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

m_2 est la masse, en grammes, de sulfate de baryum trouvée lors de l'essai proprement dit;

m_3 est la masse, en grammes, de sulfate de baryum trouvée lors de l'essai à blanc.

Le résultat (de préférence la moyenne de deux déterminations, voir 4.6) doit être exprimé à 0,1 % près.

4.6 Fidélité de la méthode

Soufre «sulfate»	Différences maximales admissibles entre les résultats obtenus (calculés pour un même taux d'humidité)	
	dans un même laboratoire (Répétabilité)	dans des laboratoires différents (Reproductibilité)
	0,02 % en valeur absolue	0,03 % en valeur absolue

4.6.1 Répétabilité

Les résultats de deux déterminations, effectuées à différentes périodes, dans un même laboratoire, sur un même échantillon pour analyse, par une même personne

utilisant le même appareillage, ne doivent pas différer de plus de la valeur indiquée ci-dessus.

4.6.2 Reproductibilité

Les moyennes des résultats de deux déterminations, effectuées dans deux laboratoires différents, sur des prises d'essai représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la préparation de l'échantillon, ne doivent pas différer de plus de la valeur indiquée ci-dessus.

5 SOUFRE «SULFATE» – MÉTHODE TITRIMÉTRIQUE

5.1 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité pour analyse et de l'eau distillée.

5.1.1 Résine échangeuse de cations¹⁾, de qualité pour analyse, à grains de 0,5 à 1,5 mm.

5.1.2 Iodure de potassium.

5.1.3 Acide chlorhydrique, ρ 1,18 g/ml.

5.1.4 Acide chlorhydrique.

Diluer 420 ml d'acide chlorhydrique (5.1.3) à 1 l avec de l'eau.

5.1.5 Acide chlorhydrique.

Diluer 42 ml d'acide chlorhydrique (5.1.3) à 1 l avec de l'eau.

5.1.6 Peroxyde d'hydrogène, solution à 300 g/l («100 volumes»).

5.1.7 Hydroxyde de sodium, solution à 80 g/l.

Dissoudre 80 g de soude caustique dans 1 l d'eau.

5.1.8 Chromate de baryum, solution à 30 g/l.

À 30 g de chromate de baryum, ajouter 100 ml d'eau et 100 ml d'acide perchlorique (ρ 1,54 g/ml) et chauffer jusqu'à dissolution complète. Diluer la solution à 1 l et la filtrer dans une bouteille de stockage sur un papier ou tampon filtre à texture serrée, deux fois lavé à l'acide. Laisser reposer pendant la nuit avant emploi.

La solution préparée à partir de chromate de baryum du commerce doit subir un essai préalable d'aptitude à l'emploi. Pour cela, utiliser cette solution pour effectuer des déterminations en double, par la méthode décrite en 5.3, sur des portions de sulfate de potassium, pesées avec précision et comprises entre 0,13 et 0,14 g. Si la moyenne des résultats, exprimée en pourcentage de la quantité de soufre prélevée, est inférieure à 99,5 ou supérieure à 100,5, le chromate de baryum en question doit être rejeté.

1) Des résines telles que l'Amberlite IR-120 (H) ou la Léwatit 22 conviennent.

Une solution satisfaisante peut être préparée par la méthode suivante : dissoudre 28,92 g de chlorure de baryum dihydraté dans 500 ml d'eau. Dissoudre 23,00 g de chromate de potassium dans 500 ml d'eau. Chauffer les deux solutions au voisinage du point d'ébullition et ajouter lentement la solution de chlorure de baryum à la solution de chromate de potassium, en agitant pendant l'addition. Laisser bouillir durant 5 min, filtrer par aspiration sur un Buchner garni d'un papier filtre à texture fine, deux fois lavé à l'acide, et laver à l'eau chaude jusqu'à ce que les derniers 20 ml du filtrat ne donnent plus qu'une faible trace d'opalescence avec une solution de nitrate d'argent.

Faire passer le précipité avec un jet d'eau dans un bécher de 2 l, ajouter 200 ml d'eau et 100 ml d'acide perchlorique (ρ 1,54 g/ml) et chauffer jusqu'à dissolution complète. Diluer la solution à 1 l avec de l'eau et filtrer dans une bouteille de stockage sur un papier filtre à texture fine, deux fois lavé à l'acide, ou sur un tampon de papier filtre.

5.1.9 Acétate de sodium, solution à 136 g/l.

Dissoudre soit 136 g d'acétate de sodium anhydre, soit 225 g du sel trihydraté, dans de l'eau, et diluer à 1 l.

5.1.10 Acétate de sodium, solution à 9 g/l.

Dissoudre soit 9 g d'acétate de sodium anhydre, soit 15 g du sel trihydraté, dans de l'eau, et diluer à 1 l.

5.1.11 Ammoniaque,

Diluer de l'ammoniaque (ρ 0,88 g/ml ou la plus proche possible) avec un volume égal d'eau. Conserver cette solution sur de l'oxyde de calcium afin d'éliminer les carbonates.

5.1.12 Sulfate, solution étalon.

Dissoudre 0,600 0 g de sulfate de potassium dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.

10 ml de la solution étalon de sulfate $\hat{=}$ 1,033 ml de solution 0,1 N de thiosulfate de sodium (5.1.13).

5.1.13 Thiosulfate de sodium, solution environ 0,1 N.

Dissoudre 25 g de thiosulfate de sodium pentahydraté dans de l'eau fraîchement bouillie, ajouter 1 ml de chloroforme et diluer à 1 000 ml avec de l'eau. Titrer cette solution avant emploi avec de l'iodate de potassium 0,1 N, en présence d'une trace d'iodure de potassium.

5.1.14 Indicateur mixte, en solution.

Solution A — Dissoudre 0,125 g de carboxy-2 diméthylamino-4'azobenzène (rouge de méthyle) dans 60 ml d'éthanol ou d'alcool dénaturé industriel et diluer à 100 ml avec de l'eau.

Solution B — Dissoudre 0,083 g de chlorure de bis(diméthylamino)-3,7 phénothiazinium (bleu de méthylène) dans 100 ml d'éthanol ou d'alcool dénaturé industriel. Conserver dans une bouteille en verre sombre.

Mélanger un volume de la solution A avec un volume de la solution B. Ne pas utiliser la solution mélangée après plus de 1 semaine.

5.1.15 Indicateur au rouge de phénol

Broyer 1 g de phénolsulfonephthaléine (rouge de phénol) avec 28,4 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 0,4 % et diluer à 1 l avec de l'eau.

5.1.16 Indicateur à l'amidon, solution à 1 g/l.

Mettre en suspension 1 g d'amidon soluble dans 5 ml d'eau et ajouter rapidement à 90 ml d'eau bouillante. Faire bouillir durant 1 min et refroidir. Préparer le jour de l'emploi.

5.2 Appareillage

Toute la verrerie volumétrique doit être de la meilleure qualité possible pour analyse, et la balance doit être sensible à 0,1 mg.

5.2.1 Échangeur de cations. Colonne de 200 ± 20 mm de hauteur, de 20 à 25 mm de diamètre intérieur, contenant 35 ± 5 g de résine échangeuse de cations, la sortie étant obturée par une rondelle en verre fritté ou terminée par un tube capillaire de 2 à 3 mm de diamètre intérieur, en forme de S. Régler la vitesse linéaire d'écoulement à 40 mm/min environ.

5.3 Mode opératoire

Peser exactement 5 g environ de l'échantillon, les transférer dans une fiole conique de 250 ml, ajouter 50 ml d'acide chlorhydrique (5.1.4), et adapter un réfrigérant à doigt froid (4.2.3) au col de la fiole. Faire bouillir durant 30 min, et filtrer sur un papier à grain moyen, deux fois lavé à l'acide. Laver 6 fois avec au total 20 ml environ d'acide chlorhydrique (5.1.5). Rejeter le résidu de charbon.

Ajouter au filtrat 1 goutte d'eau oxygénée (5.1.6), et évaporer à sec. Mouiller le résidu avec de l'acide chlorhydrique (5.1.3), ajouter 30 ml d'eau, faire bouillir et faire passer dans l'échangeur de cations; laver avec 60 à 70 ml d'eau. Ajouter à la solution et aux eaux de lavage, au moyen d'une pipette, 10,0 ml de solution étalon de sulfate (5.1.12) et faire bouillir la solution. Pendant qu'elle est encore chaude, ajouter 2 ou 3 gouttes d'indicateur mixte (5.1.14) ou d'indicateur au rouge de phénol (5.1.15), puis goutte à goutte, de la solution d'hydroxyde de sodium (5.1.7), jusqu'au virage alcalin.

À la solution chaude, ajouter goutte à goutte, en agitant, 10 ml de solution de chromate de baryum (5.1.8) à l'aide d'une pipette, puis faire bouillir durant 2 à 3 min. Ajouter 10 ml de solution d'acétate de sodium (5.1.9). Faire bouillir à nouveau durant 2 à 3 min, puis ajouter avec soin de l'ammoniaque (5.1.11), jusqu'à ce que la solution soit devenue nettement alcaline; continuer l'ébullition jusqu'à expulsion de l'ammoniaque en excès, puis laisser refroidir durant 20 min.

Filtrer la solution froide dans une fiole conique ou dans un bécher conique de 400 ml, en utilisant l'une des techniques suivantes (voir note) :

- 1) par gravité sur un papier filtre, sans cendres, à grain fin, deux fois lavé à l'acide, de 100 à 125 mm de diamètre, disposé dans un entonnoir à 60°, cannelé et à longue tige; ou
- 2) par succion, en utilisant un creuset de Gooch garni d'amiante.

Laver le filtre deux fois avec 10 ml de solution d'acétate de sodium (5.1.10).

Ajouter au filtrat 1 à 2 g d'iodure de potassium (5.1.2), agiter avec un mouvement circulaire pour les dissoudre, puis ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique (5.1.3). Laisser reposer durant 5 minutes et titrer l'iode libéré avec la solution de thiosulfate de sodium (5.1.13), en utilisant la solution d'amidon (5.1.16) comme indicateur.

NOTE — On obtient une filtration rapide par l'une des deux techniques suivantes :

- 1) plier soigneusement un filtre circulaire pour l'adapter à l'entonnoir, de façon que la tige reste pleine de liquide;
- 2) employer un creuset de Gooch garni d'amiante, spécial pour filtration.

5.4 Essai à blanc

Conduire un essai à blanc dans les mêmes conditions que l'essai proprement dit, mais sans charbon.

5.5 Expression des résultats

La teneur en soufre sulfate (S_s) de l'échantillon analysé, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$S_s = \frac{1,069 N (V_1 - V_2)}{m}$$

où

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

V_1 est le volume, en millilitres, de thiosulfate de sodium nécessaire à l'essai proprement dit;

V_2 est le volume, en millilitres, de thiosulfate de sodium nécessaire à l'essai à blanc;

N est la normalité de la solution de thiosulfate de sodium (c'est-à-dire 0,100 0 si la solution est exactement décimale).

Le résultat (de préférence la moyenne de deux déterminations, voir 5.6) doit être exprimé à 0,1 % près.

5.6 Fidélité de la méthode

Soufre «sulfate»	Différences maximales admissibles entre les résultats obtenus (calculés pour un même taux d'humidité)	
	dans un même laboratoire (Répétabilité)	dans des laboratoires différents (Reproductibilité)
	0,02 % en valeur absolue	0,03 % en valeur absolue

5.6.1 Répétabilité

Les résultats de deux déterminations, effectuées à différentes périodes, dans un même laboratoire, sur un même échantillon pour analyse, par une même personne utilisant le même appareillage, ne doivent pas différer de plus de la valeur indiquée ci-dessus.

5.6.2 Reproductibilité

Les moyennes des résultats de deux déterminations, effectués dans deux laboratoires différents, sur des prises d'essai représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la préparation de l'échantillon, ne doivent pas différer de plus de la valeur indiquée ci-dessus.

6 SOUFRE PYRITIQUE — MÉTHODE PAR OXYDATION

6.1 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité pour analyse et de l'eau distillée.

6.1.1 Acide nitrique.

Diluer 125 ml d'acide nitrique (ρ 1,42 g/ml) à 1 l avec de l'eau.

6.1.2 Peroxyde d'hydrogène, solution à 300 g/l («100 volumes»).

6.1.3 Acide chlorhydrique.

Diluer 420 ml d'acide chlorhydrique (ρ 1,18 g/ml) à 1 l avec de l'eau.

6.1.4 Mélange acide sulfurique-phosphorique.

Mélanger soigneusement 150 ml d'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml) et 150 ml d'acide phosphorique (ρ 1,75 g/ml). Verser le mélange dans 600 ml d'eau, refroidir et diluer à 1 l.

6.1.5 Chlorure d'étain(II), solution à 50 g/l.

Dissoudre 5 g de chlorure d'étain(II) anhydre ou 6 g de sel dihydraté dans 50 ml d'acide chlorhydrique (ρ 1,18 g/ml) et ajouter cette solution à 50 ml d'eau.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

6.1.6 Chlorure de mercure(II), solution à 60 g/l.

Ajouter 6 g de chlorure de mercure(II) à 100 ml d'eau et agiter le mélange durant 10 min.

6.1.7 Ammoniaque, ρ 0,88 g/ml, ou la plus proche possible.

6.1.8 Dichromate de potassium, 0,017 9 N.

Dissoudre 0,878 0 g de dichromate de potassium dans de l'eau, et diluer à 1 000 ml.

6.1.9 Indicateur diphénylamine-sulfonate de sodium, solution à 2 g/l.

Dissoudre 0,2 g de diphénylamine-sulfonate de sodium dans de l'eau et étendre à 100 ml. Conserver dans une bouteille en verre sombre.

6.2 Appareillage

Toute la verrerie volumétrique doit être de la meilleure qualité possible pour analyse et la balance doit être sensible à 0,1 mg.

6.3 Mode opératoire

Peser exactement 1 g environ de l'échantillon, le transférer dans une fiole conique, ajouter 50 ml d'acide nitrique (6.1.1) et adapter un réfrigérant à doigt froid (4.2.3) au col de la fiole. Faire bouillir durant 30 min et filtrer sur un papier à grain moyen, deux fois lavé à l'acide. Laver six fois à l'acide nitrique (6.1.1).

Ajouter au filtrat 2 ml de peroxyde d'hydrogène (6.1.2), et faire bouillir durant 5 min pour détruire toute coloration provenant de la décomposition du charbon.

Précipiter le fer en ajoutant lentement, à la solution bouillante, de l'ammoniaque (6.1.7) jusqu'à un léger excès, puis en ajouter 5 ml de plus. Filtrer sur papier filtre demi-dur et laver le précipité à l'eau chaude. Percer le papier filtre et faire passer le précipité avec un jet mince d'eau chaude dans une fiole conique ou un bécher conique de 500 ml. Verser 10 ml de l'acide chlorhydrique (6.1.3) sur le filtre, par petites portions, pour enlever les dernières traces de fer, et faire un lavage final à l'eau chaude. Si nécessaire, chauffer la solution pour dissoudre l'hydroxyde de fer. Le volume total ne devra pas dépasser de beaucoup 20 ml; si besoin est, réduire le volume par évaporation avant de continuer.

Chauffer jusqu'à ébullition et ajouter goutte à goutte, avec une pipette ou un flacon compte-gouttes, la solution de chlorure d'étain(II) (6.1.5), en agitant jusqu'à ce que la couleur jaune disparaisse. Ajouter 5 gouttes en excès, refroidir à la température ambiante et ajouter rapidement 10 ml de solution de chlorure de mercure(II) (6.1.6); il se forme un précipité soyeux de chlorure de mercure(I).

Ajouter 15 ml de mélange acide sulfurique-phosphorique (6.1.4), diluer jusqu'à 150 à 200 ml avec de l'eau, ajouter 5 gouttes d'indicateur en solution (6.1.9) et titrer avec la solution de dichromate de potassium (6.1.8). Au voisinage du point final, la couleur de la solution fonce vers le bleu-vert ou, en présence d'une grande quantité de fer, vers le bleu-verdâtre. Ajouter goutte à goutte le dichromate jusqu'à ce que la couleur passe au violet-bleu intense. Ce titrage donne la teneur totale en fer de l'échantillon.

Déterminer, par la méthode décrite ci-dessus, la teneur en fer non pyritique, en utilisant le précipité A, réservé à cet effet lors de la détermination du soufre «sulfate», selon 4.3.

6.4 Expression des résultats

La teneur en soufre pyritique (S_p) de l'échantillon, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$S_p = 0,115 \left(\frac{V_1}{m_1} - \frac{V_2}{m_2} \right)$$

où

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de dichromate de potassium utilisée au dosage du fer total d'une prise d'essai de masse m_1 , en grammes;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de dichromate de potassium utilisée au dosage de fer non pyritique d'une prise d'essai de masse m_2 , en grammes.

Le résultat (de préférence la moyenne de deux déterminations, voir 6.5) doit être exprimé à 0,1 % près.

6.5 Fidélité de la méthode

Soufre pyritique	Différences maximales admissibles entre les résultats obtenus (calculés pour un même taux d'humidité)	
	dans un même laboratoire (Répétabilité)	dans des laboratoires différents (Reproductibilité)
moins de 0,5 %	0,05 % en valeur absolue	0,10 % en valeur absolue
de 0,5 à 1,5 %	0,07 % en valeur absolue	0,15 % en valeur absolue
au-dessus de 1,5 %	5 % du résultat	10 % du résultat

6.5.1 Répétabilité

Les résultats de deux déterminations, effectuées à différentes périodes, dans un même laboratoire, sur un même échantillon pour analyse, par une même personne utilisant le même appareillage, ne doivent pas différer de plus de la valeur indiquée ci-dessus.

6.5.2 Reproductibilité

Les moyennes des résultats de deux déterminations, effectuées dans deux laboratoires différents, sur des prises d'essai représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la préparation de l'échantillon, ne doivent pas différer de plus de la valeur indiquée ci-dessus.

7 SOUFRE PYRITIQUE – MÉTHODE PAR RÉDUCTION

7.1 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité pour analyse et de l'eau distillée.

7.1.1 Carbonate de sodium, anhydre.

7.1.2 Chrome, métallique, pulvérisé.

7.1.3 Zinc, métallique, granulé.

7.1.4 Éthanol, à 95 % (V/V).

7.1.5 Acide chlorhydrique, ρ 1,18 g/ml.

7.1.6 Acide chlorhydrique.

Diluer 525 ml d'acide chlorhydrique (7.1.5) à 1 l avec de l'eau.

7.1.7 Acide acétique, cristallisable, ρ 1,05 g/ml.

7.1.8 Acétate de cadmium,

Dissoudre 50 g d'acétate de cadmium dihydraté dans de l'eau, ajouter 10 ml d'acide acétique cristallisable (7.1.7), et diluer à 1 l avec de l'eau.

7.1.9 Thiosulfate de sodium, solution environ 0,1 N.

Dissoudre 25 g de thiosulfate de sodium pentahydraté dans de l'eau fraîchement bouillie, ajouter 1 ml de chloroforme, et diluer à 1 000 ml avec de l'eau. Titrer cette solution avant usage avec la solution iodure-iodate de potassium (7.1.11).

7.1.10 Iode, solution environ 0,1 N.

Dissoudre environ 12,7 g d'iode dans une solution contenant 25 g d'iodure de potassium dans environ 35 ml d'eau. Quand tout l'iode est dissous, étendre à 1 000 ml avec de l'eau. Titrer cette solution avec la solution de thiosulfate de sodium (7.1.9).

7.1.11 Iodure-iodate de potassium, solution 0,031 25 N par rapport à l'iodate de potassium.

Dissoudre 1,114 6 g d'iodate de potassium et 10 g d'iodure de potassium dans de l'eau, et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

7.1.12 Indicateur à l'amidon, solution à 10 g/l.

Mettre en suspension 1 g d'amidon soluble dans 5 ml d'eau, et ajouter rapidement à 90 ml d'eau bouillante. Faire bouillir durant 1 min et refroidir. Préparer au moment de l'emploi.

7.2 Appareillage

Toute la verrerie volumétrique doit être de la meilleure qualité pour analyse possible et la balance doit être sensible à 0,1 g. L'appareillage doit comporter les éléments suivants (voir figure) :

7.2.1 Ballon à réaction, à fond rond en verre, d'environ 100 ml de capacité, à col large et à embouchure rodée conique normalisée.

7.2.2 Tête rapportée, s'adaptant au ballon, et composée d'un tube de verre large présentant, à son extrémité supérieure :

- une ampoule compte-gouttes, soudée dans l'axe du tube,
- une tubulure d'évacuation des gaz.

Le rôle de cette tête est d'agir comme protection contre les éclaboussures et d'empêcher la sortie des brouillards acides.

7.2.3 Flacon de garde, à mercure.

7.2.4 Flacon laveur, contenant de l'eau distillée destinée à l'absorption du gaz chlorhydrique.

7.2.5 Deux flacons laveurs, contenant une solution d'acétate de cadmium destinée à l'absorption du sulfure d'hydrogène produit.

7.2.6 Bouteille, contenant du dioxyde de carbone sous pression.

7.3 Mode opératoire

Broyer 5 à 10 g de l'échantillon jusqu'à ce qu'au moins 95 % de la prise soit plus fin que 0,02 mm (voir note 1). Bien mélanger.

Peser, puis transférer 0,500 g de l'échantillon de charbon finement broyé dans le ballon à réaction de l'appareil schématisé à la figure 2, en prenant soin d'éviter, pendant la pesée, la réabsorption d'humidité par le charbon sec. Ajouter de 3 à 5 ml d'éthanol (7.1.4), 15 g de zinc (7.1.3) et 0,1 g de chrome (7.1.2) et agiter le contenu du ballon jusqu'à ce qu'il se forme une pâte. Relier le ballon au reste de l'appareil et verser dans l'ampoule compte-gouttes (reliée à la bouteille de gaz carbonique) 70 ml d'acide chlorhydrique (7.1.5), auquel ont été ajoutés 3 ml d'éthanol (7.1.4). Laisser couler 5 ml environ de cet acide dans le ballon à réaction pour permettre la formation de Cr^{2+} et ensuite le reste de l'acide en portions successives pendant une période de 10 min. Quand le dégagement d'hydrogène cesse, ce qui demande 15 à 20 min, faire passer un courant de gaz carbonique pour purger l'appareil du sulfure d'hydrogène et l'envoyer dans les absorbeurs à acétate de cadmium (voir note 2).

Ajouter à l'absorbeur contenant le précipité de sulfure de cadmium (voir note 3) un volume mesuré, en excès suffisant, soit de la solution d'iode (7.1.10), soit de la solution iodure-iodate de potassium (7.1.11) et 20 ml d'acide chlorhydrique (7.1.6), agiter jusqu'à dissolution du précipité. Faire passer le contenu de l'absorbeur dans un bécher ou une fiole conique, laver ensuite l'absorbeur avec