

---

# NORME INTERNATIONALE



# 334

---

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

---

## Charbon et coke — Dosage du soufre total — Méthode Eschka

*Coal and coke — Determination of total sulphur — Eschka method*

Première édition — 1975-01-15

---

CDU 662.66 : 662.749.2 : 543.845

Réf. N° : ISO 334-1975 (F)

**Descripteurs** : charbon, analyse chimique, dosage, soufre, analyse gravimétrique, analyse volumétrique.

Prix basé sur 5 pages

# Charbon et coke – Dosage du soufre total – Méthode Eschka

## 1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie une méthode de dosage du soufre total dans la houille, le charbon brun, le lignite et le coke, par la méthode Eschka. En variante, une autre méthode de dosage du soufre total est donnée dans l'ISO 351<sup>1)</sup>.

## 2 PRINCIPE

L'échantillon de charbon ou de coke est calciné en contact intime avec un mélange Eschka dans une atmosphère oxydante, afin que les matières combustibles soient éliminées et le soufre transformé en sulfate. Celui-ci est ensuite extrait et dosé par l'une des deux méthodes suivantes :

- 1) Méthode gravimétrique, par précipitation au moyen du chlorure de baryum;
- 2) Méthode titrimétrique, par précipitation au moyen du chromate de baryum, suivie du dosage iodométrique du chromate passé en solution.

## 3 RÉACTIFS

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

### 3.1 POUR LES DEUX MÉTHODES

#### 3.1.1 Mélange Eschka

Mélanger deux parties en masse d'oxyde de magnésium léger, calciné, avec une partie en masse de carbonate anhydre de sodium (ou de potassium). Le mélange doit passer entièrement à travers un tamis d'essai de 0,2 mm d'ouverture de maille.

#### 3.1.2 Acide chlorhydrique, $\rho$ 1,18 g/ml.

#### 3.1.3 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 cette solution correspondent à :

0,008 0 g de sulfate de baryum et

1,033 ml de solution de thiosulfate de sodium 0,1 N.

### 3.2 POUR LA MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE

#### 3.2.1 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 la solution à travers un papier filtre à texture fine, deux fois lavé à l'acide.

#### 3.2.2 Indicateur au rouge de méthyle, solution.

Dissoudre 1 g de carboxy-2 diméthylamine-4' azobenzène (rouge de méthyle) dans 600 ml d'éthanol ou d'alcool dénaturé industriel, et diluer à 1 l avec de l'eau.

### 3.3 POUR LA MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE AVEC EXTRACTION À L'ACIDE

#### 3.3.1 Ammoniaque, $\rho$ 0,88 g/ml, ou la plus proche possible.

### 3.4 POUR LA MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE AVEC EXTRACTION AQUEUSE ET POUR LA MÉTHODE TITRIMÉTRIQUE

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

### 3.5 POUR LA MÉTHODE TITRIMÉTRIQUE

#### 3.5.1 Iodure de potassium.

#### 3.5.2 Hydroxyde de sodium, solution à 80 g/l.

Dissoudre 80 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau, et diluer à 1 l.

#### 3.5.3 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 ( $\rho$  1,54 g/l), et chauffer jusqu'à

1) ISO 351, Charbon et coke – Dosage du soufre total – Méthode par combustion à haute température.

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 une nuit avant l'emploi.

La solution préparée à partir du chromate de baryum du commerce doit subir un essai préalable d'aptitude à l'emploi. Pour cela, l'utiliser pour effectuer des dosages en double, par la méthode décrite au chapitre 6, sur des portions de sulfate de potassium pesées avec précision et comprises entre 0,13 g 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 doit être rejeté.

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 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 de papier filtre à texture fine, deux fois lavé à l'acide, et laver à l'eau distillée 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 distillée et 100 ml d'acide perchlorique ( $\rho$  1,54 g/ml), puis 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.

#### 3.5.4 Acétate de sodium, solution à 136 g/l.

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

#### 3.5.5 Acétate de sodium, solution à 9 g/l.

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

#### 3.5.6 Ammoniaque, diluée.

Diluer la solution d'ammoniaque (3.3.1) dans un volume égal d'eau; diluer les autres concentrations d'une manière convenable. Conserver cette solution sur de l'oxyde de calcium afin d'éliminer les carbonates.

#### 3.5.7 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 l'emploi avec de l'iodate de potassium 0,1 N, en présence d'une trace d'iodure de potassium.

#### 3.5.8 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 cette solution dans une bouteille en verre foncé.

Mélanger un volume de la solution A avec un volume de la solution B. Ne pas conserver ce mélange plus de 1 semaine.

#### 3.5.9 Indicateur au rouge de phénol, solution.

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.

#### 3.5.10 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 le jour de l'emploi.

## 4 APPAREILLAGE

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

### 4.1 POUR LES DEUX MÉTHODES

4.1.1 Four à moufle chauffé électriquement<sup>1)</sup>, présentant une zone de température sensiblement uniforme à  $800 \pm 25$  °C. La ventilation doit renouveler l'air environ 5 fois par minute.

NOTE – La vitesse requise de renouvellement de l'air est obtenue en utilisant un four conçu en conséquence, et peut être contrôlée au moyen d'un tube de Pitot.

4.1.2 Creusets, en platine ou en porcelaine émaillée, de capacité environ 25 ml.

### 4.2 POUR LA MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE

4.2.1 Plaque isolante, de 6 mm d'épaisseur, en silice ou en toute autre matière convenable, pouvant facilement être adaptée au moufle.

4.2.2 Creusets, de silice fondue ou de platine, ou creusets de Gooch de porcelaine émaillée.

1) Bien qu'il soit recommandé d'utiliser un four à moufle chauffé électriquement, on peut utiliser un four chauffé au gaz, à condition de prendre les précautions convenables, en vue d'éviter toute contamination par le soufre éventuellement présent dans les gaz de combustion.

## 5 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Le charbon ou le coke utilisé pour le dosage du soufre 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 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 ou de coke «sec à l'air», durant au moins 1 min, de préférence par un procédé mécanique.

## 6 MODE OPÉRATOIRE

### 6.1 Masse de l'échantillon

La masse de l'échantillon de charbon requis varie suivant sa teneur en soufre et la méthode choisie pour doser le sulfate.

Masse de l'échantillon	Marge des teneurs en soufre total	
	Méthode gravimétrique	Méthode titrimétrique
grammes	%	%
1	0,1 à 5	0,6 à 2,5
0,5	5 à 10	1,2 à 5
0,25	10 à 20	2,4 à 10
0,1	—	5 à 25

Pour le coke, un échantillon de 1 g est nécessaire.

### 6.2 Préparation de la solution

#### 6.2.1 Échantillon de charbon

Couvrir uniformément le fond du creuset de 25 ml avec 0,5 g de mélange Eschka (3.1.1). Peser avec précision 1 g, 0,5 g, 0,25 g ou 0,1 g de l'échantillon de charbon (selon la teneur présumée en soufre et la méthode de détermination) et mélanger intimement avec 2,5 g de mélange Eschka dans un récipient convenable. Transvaser le mélange dans le creuset de 25 ml; niveler le contenu en tapotant doucement le creuset sur la table et le recouvrir uniformément avec 1,0 g de mélange Eschka.

NOTE — Peser un total de 4 g de mélange Eschka, et prélever les portions de 0,5 g et 1 g nécessaires aux couches du fond et du dessus. À cet effet, il est commode d'étalonner un petit tube de verre pour chaque fournée de mélange, de façon à prélever soit 0,5 g, soit 1 g sans peser. La couche inférieure de mélange Eschka sous le mélange de charbon diminue l'attaque de la surface de la porcelaine et rend l'extraction du sulfate par l'eau chaude complète, même si la surface est attaquée.

Placer le creuset chargé (avec d'autres, dans la mesure de la capacité du moufle) dans le four froid, faire monter la température à  $800 \pm 25^\circ\text{C}$  en 1 h environ, et maintenir cette température durant encore 1 h 1/2. Retirer le creuset (ou les creusets) et laisser refroidir.

NOTE — On évite la fissuration des creusets de porcelaine en les refroidissant lentement; pour cela, on peut les introduire dans des supports construits en briques réfractaires légères et poreuses, dès qu'ils sont retirés du moufle.

#### 6.2.2 Échantillon de coke

Couvrir uniformément le fond du creuset de 25 ml avec 0,5 g de mélange Eschka (3.1.1). Peser avec précision 1 g de l'échantillon de coke et le mélanger intimement avec 2,5 g de mélange Eschka dans un récipient convenable. Transvaser le mélange dans le creuset de 25 ml; niveler le contenu en tapotant doucement le creuset sur la table et le recouvrir uniformément de 1 g de mélange Eschka.

NOTE — Peser un total de 4 g de mélange Eschka et prélever les portions de 0,5 g et 1 g nécessaires aux couches du fond et du dessus. À cet effet, il est commode d'étalonner un petit tube de verre pour chaque fournée de mélange Eschka, de façon à prélever soit 0,5 g, soit 1 g sans peser. La couche inférieure de mélange Eschka sous le mélange de coke diminue l'attaque sur la surface de la porcelaine et rend l'extraction du sulfate par l'eau chaude complète, même si la surface est attaquée.

Placer le (ou les) creuset(s) chargé(s) sur la plaque isolante froide et introduire le tout dans le four à moufle à une température de  $800 \pm 25^\circ\text{C}$ ; maintenir cette température durant 1,5 h. Retirer le (ou les) creuset(s) et laisser refroidir.

NOTE — On évite la fissuration des creusets de porcelaine en les refroidissant lentement; pour cela, on peut les introduire dans des supports construits en briques réfractaires légères et poreuses, dès qu'ils sont retirés du moufle.

#### 6.2.3 Tous échantillons

Transvaser le mélange calciné du creuset dans un bécher de 400 ml contenant 25 à 30 ml d'eau. S'il existe des particules non brûlées, l'essai doit être rejeté. Laver complètement le creuset avec environ 50 ml d'eau chaude, et ajouter les eaux de lavage au contenu du bécher.

Le dosage peut être achevé selon l'un des modes opératoires décrits en 6.3 et 6.4.

### 6.3 Méthode gravimétrique

Extraire le sulfate du résidu, par l'une ou l'autre des deux méthodes ci-après :

Extraction à l'acide, voir 6.3.1.

Extraction aqueuse, voir 6.3.2.

#### 6.3.1 Extraction à l'acide

Placer un couvercle de verre sur le bécher, ajouter ensuite soigneusement une quantité d'acide chlorhydrique (3.1.2) — il en faut normalement 17 ml — suffisante pour dissoudre la matière solide, et chauffer le contenu du bécher pour effectuer la mise en solution. Faire bouillir durant 5 min pour chasser le dioxyde de carbone, puis filtrer en recueillant le filtrat dans un vase à filtration de 400 ml.

NOTE — Un papier filtre de texture moyenne, deux fois lavé à l'acide, ou un tampon de papier filtre, est recommandé pour réaliser une filtration rapide.

Pour préparer le tampon de papier filtre, agiter dans un flacon, avec de l'eau distillée, des coupures d'environ  $1\text{ cm}^2$  de surface de papier filtre deux fois lavé à l'acide, jusqu'à ce que le papier soit complètement désagrégé.

Placer une plaque perforée en porcelaine de 2,5 cm de diamètre dans un entonnoir de 7,5 cm, fermer la tige de l'entonnoir avec le doigt et ajouter de l'eau distillée pour remplir la tige et couvrir la plaque. Déposer sur la plaque suffisamment de pulpe pour constituer un tampon de 5 mm d'épaisseur et l'égaliser avec une baguette de verre à bout plat. Laisser écouler l'excès d'eau en enlevant le doigt de la tige 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 apte à être utilisé.

Laver le filtre cinq fois de suite, avec 20 ml d'eau chaude chaque fois.

Au filtrat et aux eaux de lavage réunis, ajouter 2 ou 3 gouttes d'indicateur au rouge de méthyle (3.2.2), puis, avec précaution, de l'ammoniaque (3.3.1) jusqu'à ce que la couleur de l'indicateur change et qu'il se forme une trace de précipité. Ajouter alors de l'acide chlorhydrique (3.1.2) en quantité juste suffisante pour redissoudre le précipité, puis en ajouter 1 ml en excès.

### 6.3.2 Extraction aqueuse

Ajouter au contenu du vase à filtration 1 ml de peroxyde d'hydrogène (3.4.1). Chauffer à 80 °C durant 30 min et filtrer en recueillant le filtrat dans un vase à filtration de 400 ml.

NOTE — Un papier filtre de texture moyenne, deux fois lavé à l'acide, ou un tampon de papier filtre, est recommandé pour réaliser une filtration rapide.

Pour préparer le tampon de papier filtre, agiter dans un flacon, avec de l'eau distillée, des coupures d'environ 1 cm<sup>2</sup> de surface de papier filtre deux fois lavé à l'acide, jusqu'à ce que le papier soit complètement désagrégé.

Placer une plaque perforée en porcelaine de 2,5 cm de diamètre dans un entonnoir de 7,5 cm, fermer la tige de l'entonnoir avec le doigt et ajouter de l'eau distillée pour remplir la tige et couvrir la plaque. Déposer sur la plaque suffisamment de pulpe pour constituer un tampon de 5 mm d'épaisseur et l'égaliser avec une baguette de verre à bout plat. Laisser écouler l'excès d'eau en enlevant le doigt de la tige 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 apte à être utilisé.

Laver le filtre cinq fois, avec 20 ml d'eau distillée chaude chaque fois.

Faire bouillir pour éliminer le peroxyde d'hydrogène, en utilisant le rouge de méthyle (3.2.2) comme indicateur d'une élimination complète. Ajouter de l'acide chlorhydrique (3.1.2), goutte à goutte, jusqu'à ce que la couleur vire au rouge, et en ajouter ensuite 1 ml en excès. Faire bouillir durant 5 min pour chasser le dioxyde de carbone.

Après l'une ou l'autre de ces extractions, le volume de la solution doit être compris entre 150 et 250 ml. Chauffer le vase à filtration couvert jusqu'à ébullition de la solution, puis réduire légèrement le chauffage jusqu'à cessation de l'ébullition. Ajouter alors, sous agitation et à l'aide d'une pipette, 10 ml de solution froide de chlorure de baryum (3.2.1). Cette addition doit durer environ 20 s, et être effectuée au centre du liquide chaud que l'on doit remuer. Maintenir la solution juste au-dessous du point d'ébullition durant 30 min.

NOTE — 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.

Filtrer, en utilisant l'une des techniques suivantes :

1) par gravité, sur un papier filtre sans cendres, à grain fin, deux fois lavé à l'acide, disposé dans un entonnoir ouvert à 60°, cannelé à longue tige;

2) par gravité, sur un tampon de papier filtre préparé à partir d'un papier sans cendres, lavé deux fois à l'acide (voir Note en 6.3.1);

3) par succion, en utilisant un creuset de Gooch garni d'amiante, préalablement séché durant 1 h à une température de 130 ± 10 °C et taré.

NOTE — Chacune des techniques 1), 2) ou 3) permet une filtration rapide. Les précautions suivantes doivent être observées :

a) plier soigneusement un filtre rond pour l'adapter à l'entonnoir, de manière que la tige reste pleine de liquide;

b) après avoir mis le tampon de papier filtre dans le creuset, essuyer l'entonnoir successivement avec deux moitiés d'un cercle de papier filtre sans cendres, et incinérer ensemble le tampon et le papier;

c) employer, pour le creuset de Gooch, de l'amiante préparé spécialement pour filtration.

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 humide (provenant de l'une des techniques 1) ou 2)) dans un creuset de silice ou de platine préalablement calciné et taré, poser ce dernier sur une plaque isolante, et introduire le tout dans le four à moufle durant 15 min à 800 ± 25 °C.

NOTE — Dans ces conditions, on réalise une inflammation rapide du papier filtre mouillé; on évite les pertes mécaniques en utilisant une plaque isolante.

Si l'on utilise un creuset de Gooch (technique 3)), le sécher au préalable durant 1 h à 130 ± 10 °C, puis le laisser refroidir et peser.

### 6.3.3 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions, mais sans charbon. Ajouter 10 ml de solution étalon de sulfate (3.1.3) au filtrat, avant d'ajouter l'indicateur au rouge de méthyle (3.2.2). La masse du 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.

## 6.4 Méthode titrimétrique

### 6.4.1 Traitement de la solution

Ajouter, au contenu du vase à filtration, 1 ml de peroxyde d'hydrogène (3.4.1). Chauffer à 80 °C durant 30 min, et filtrer en recueillant le filtrat dans un vase à filtration de 400 ml (voir Note en 6.3.1). Laver le filtre cinq fois de suite, avec 20 ml d'eau chaude chaque fois.