
Norme internationale



352

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

Combustibles minéraux solides — Dosage du chlore — Méthode par combustion à haute température

Solid mineral fuels — Determination of chlorine — High temperature combustion method

Deuxième édition — 1981-04-01

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 352:1981](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03a61b98-851d-4783-a7d6-2df3fb5f62f/iso-352-1981)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03a61b98-851d-4783-a7d6-2df3fb5f62f/iso-352-1981>

CDU 662.66 : 662.749.2 : 543.849 : 546.13

Réf. n° : ISO 352-1981 (F)

Descripteurs : charbon, analyse chimique, chlore, méthode volumétrique, dosage, combustion.

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 confiée aux comités techniques de l'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.

La Norme internationale ISO 352 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 27, *Combustibles minéraux solides*.

Cette deuxième édition fut soumise directement au Conseil de l'ISO, conformément au paragraphe 5.10.1 de la partie 1 des Directives pour les travaux techniques de l'ISO. Elle annule et remplace la première édition (ISO 352-1975), qui avait été approuvée par les comités membres des pays suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	Inde	Portugal
Allemagne, R. F.	Israël	Roumanie
Autriche	Italie	Royaume-Uni
Belgique	Japon	Tchécoslovaquie
Chili	Mexique	URSS
Danemark	Nouvelle-Zélande	Yougoslavie
Espagne	Pays-Bas	
Grèce	Pologne	

Le comité membre du pays suivant l'avait désapprouvée pour des raisons techniques :

France

Combustibles minéraux solides — Dosage du chlore — Méthode par combustion à haute température

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination de la teneur en chlore des combustibles minéraux solides, par combustion à haute température. En variante, une autre méthode de dosage du chlore est donnée dans l'ISO 587.¹⁾

2 Principe

L'échantillon est calciné dans un courant d'oxygène, dans un four tubulaire, à une température de 1 250 ou de 1 350 °C; les gaz acides (chlore et oxydes de soufre) qui se forment, sont absorbés par le peroxyde d'hydrogène. La solution acide est neutralisée avec du tétraborate de sodium, et le chlorure de sodium produit est transformé, par l'action de l'oxycyanure de mercure(II), en hydroxyde de sodium, qui est dosé par volumétrie.

3 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

3.1 Kaolin, ou

3.2 Phosphate de fer(III), si le dosage doit être effectué à 1 250 °C, ou

3.3 Oxyde d'aluminium (alumine) fin, si le dosage doit être effectué à 1 350 °C.

3.4 Peroxyde d'hydrogène, solution aqueuse contenant 30 ml de H₂O₂ à 30 % (m/m) par litre, neutralisée avec la solution de tétraborate de sodium (3.6), en présence de l'indicateur mixte (3.8).

3.5 Oxycyanure de mercure(II), solution saturée à 20 °C (solution à environ 45 g/l).

Saturer un volume convenable d'eau distillée avec de l'oxycyanure de mercure(II) [3Hg(CN)₂.HgO]²⁾, par agitation prolongée;

filtrer et neutraliser le filtrat avec de l'acide sulfurique (3.7) en utilisant le bleu de bromothymol comme indicateur externe. Conserver la solution dans un flacon en verre foncé pendant 4 jours au plus.

3.6 Tétraborate de sodium décahydraté, solution titrée, $c(1/2 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}) = 0,050 \text{ mol/l}$.³⁾

3.7 Acide sulfurique, solution titrée, $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 0,025 \text{ mol/l}$.⁴⁾

3.8 Indicateur mixte, solution.

Solution A — Dissoudre 0,125 g de carboxy-2 diméthyl-amino-4' azobenzène [rouge de méthyle] dans 60 ml d'éthanol ou de méthanol 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 de méthanol dénaturé industriel. Conserver dans une bouteille en verre foncé.

Mélanger 1 volume de la solution A et 1 volume de la solution B. Ne pas conserver la solution mélangée plus de 1 semaine.

4 Appareillage

Matériel courant de laboratoire : la verrerie volumétrique doit être conforme aux Normes internationales élaborées par l'ISO/TC 48, *Verrerie de laboratoire et appareils connexes*.

4.1 Four, permettant de chauffer, à une température maximale de 1 250 ou de 1 350 °C, un tube d'environ 28 mm de diamètre extérieur sur une longueur d'environ 150 mm. Un mode convenable de chauffage d'un four électrique consiste à utiliser comme résistance des baguettes en carbure de silicium (avec réglage par transformateur variable) ou bien un enroulement métallique (avec réglage par résistance variable).

1) ISO 587, *Charbon et coke — Dosage du chlore au moyen du mélange Eschka*.

2) ATTENTION : Ce composé et sa solution sont toxiques et doivent être manipulés avec de grandes précautions.

3) Jusqu'à présent désignée «solution titrée 0,050 N».

4) Jusqu'à présent désignée «solution titrée 0,025 N».

4.2 Tube en porcelaine. d'environ 28 mm de diamètre extérieur, de 3 mm d'épaisseur de paroi, de 650 mm de longueur, étanche aux gaz à la température d'utilisation. Un tube droit est le plus commode; il peut être utilisé avec un ajutage en silice fondue ayant une extrémité en forme de cloche, qui présente un léger jeu avec la paroi intérieure du tube chauffé, et un bouchon de sortie résistant à la chaleur (l'acrylonitrile ou le chloroprène convient). En variante, le tube peut avoir, à sa sortie, une extrémité en forme de bec, suivi d'une tubulure permettant de laver les produits de condensation à la suite d'un dosage, ou bien on peut utiliser un tube droit en porcelaine alumineuse en même temps qu'un ajutage en verre borosilicaté présentant une extrémité en forme de chapiteau qui s'adapte à la paroi extérieure du tube.

4.3 Bouteille d'oxygène, munie d'un robinet à pointe pour régler le débit de l'oxygène et d'un indicateur de débit permettant les mesures jusqu'à 500 ml/min. À titre de précaution, il convient de faire passer l'oxygène par un tube en U garni d'amiante sodé.

4.4 Nacelles à combustion, en porcelaine exempte de fer et non émaillée, de 62,5 mm de longueur, de 12,5 mm de largeur et de 10 mm de hauteur.

4.5 Fil métallique résistant à la chaleur, d'environ 1,5 mm de diamètre, dont une extrémité recourbée sert à retirer la nacelle du tube.

4.6 Poussoir en silice, présentant une extrémité en forme de disque, destiné à pousser la nacelle dans la zone chaude. Le poussoir passe par un té qui s'adapte au bouchon à l'entrée du tube et est maintenu par un manchon en caoutchouc (voir la note) qui s'adapte au bras libre du té. Le manchon empêche toute fuite de l'oxygène (qui entre par la tige du té), lorsqu'il permet le déplacement du poussoir.

NOTE — Il convient de renouveler le manchon en caoutchouc de temps en temps, afin d'éviter les fuites.

4.7 Deux absorbeurs, d'environ 150 ml de capacité, qui peuvent être constitués par de grands tubes à essais, des flacons à col large ou des flacons de Durand, contenant chacun, dans le tube d'arrivée du gaz, un disque en verre fritté dont les pores ont une dimension maximale de 15 à 40 µm. Le diamètre de l'absorbeur doit être tel que le disque soit recouvert par une hauteur de solution absorbante d'au moins 25 mm. Raccorder l'ajutage en silice, ou bien le tube à réaction muni d'une tubulure, au premier absorbeur. Raccorder ce dernier, en série, au deuxième absorbeur.

En variante, on peut utiliser un seul absorbeur étroit, muni d'un disque en verre fritté, dont les pores ont une dimension maximale de 15 à 40 µm; l'absorbeur a environ 35 mm de diamètre et 150 mm de hauteur, de façon que le barboteur soit immergé jusqu'à la profondeur d'au moins 90 mm.

Pour éviter toute fuite au manchon d'entrée, due à la résistance du barboteur en verre fritté, raccorder le deuxième absorbeur à une trompe à eau par un régulateur de pression contenant du mercure dans lequel plonge un tube ouvert.

Un assemblage commode de cet appareillage est indiqué dans la figure.

5 Préparation de l'échantillon

L'échantillon utilisé pour le dosage du chlore est l'échantillon pour analyse, broyé pour passer au tamis de 200 µm d'ouverture de maille. Si nécessaire, étaler l'échantillon en couche mince pendant le temps minimal 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 «sec à l'air», durant au moins 1 min, de préférence par un procédé mécanique.

6 Mode opératoire

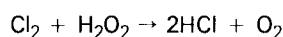
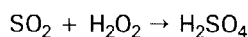
Porter la température du four à 1 250 ou à 1 350 °C, suivant le cas. Peser, à 0,1 mg près, environ 0,5 g de l'échantillon, l'introduire dans une nacelle à combustion et l'étendre uniformément.

Le couvrir d'environ 0,5 g de kaolin (3.1) ou d'environ 0,15 g de phosphate de fer(III) (3.2) si le dosage s'effectue à 1 250 °C, ou bien d'environ 0,5 g d'alumine (3.3) si le dosage s'effectue à 1 350 °C (voir note 1). Mesurer 100 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène (3.4) et diviser cette quantité entre les deux absorbeurs, ou bien verser la quantité entière dans l'absorbeur unique.

Régler la trompe à eau de façon à établir un courant d'air rapide dans l'absorbeur ou dans les absorbeurs, et un courant d'air constant dans le régulateur de pression. Introduire l'ajutage en silice dans le tube à combustion et placer le bouchon de fermeture. Régler le débit de l'oxygène à 300 ml/min.

Introduire la nacelle chargée par l'entrée du tube à combustion, de façon que le milieu de la nacelle se trouve à 240 mm du milieu de la zone la plus chaude et fixer le bouchon supportant le poussoir et l'entrée d'oxygène. À la fin de chacune des six périodes d'une minute qui suivent, pousser la nacelle d'environ 40 mm, en retirant chaque fois le poussoir en silice pour éviter toute déformation. Après la dernière poussée, la nacelle doit se trouver au milieu de la zone la plus chaude (voir note 2). Laisser la nacelle dans la zone la plus chaude durant encore 4 min. Débrancher l'absorbeur ou les absorbeurs, retirer la nacelle, et la placer sur une plaque d'amiante.

Laver l'ajutage en recueillant les eaux de lavage dans l'absorbeur unique ou dans le premier des deux absorbeurs; verser le contenu de l'absorbeur ou des absorbeurs dans un vase à filtration conique de 250 ml; laver ensuite l'absorbeur, ou les absorbeurs, en recueillant les eaux de lavage dans le même vase à filtration. Ajouter 2 ou 3 gouttes de la solution d'indicateur mixte (3.8) et titrer avec la solution de tétraborate de sodium (3.6). On obtient ainsi l'acidité totale due au chlore et aux oxydes de soufre selon les réactions suivantes :



Après le titrage, l'ion chlorure se trouve sous forme de chlorure de sodium. Ajouter 20 ml (excès suffisant dans le cas des échantillons contenant jusqu'à 1,2 % de chlore) de la solution

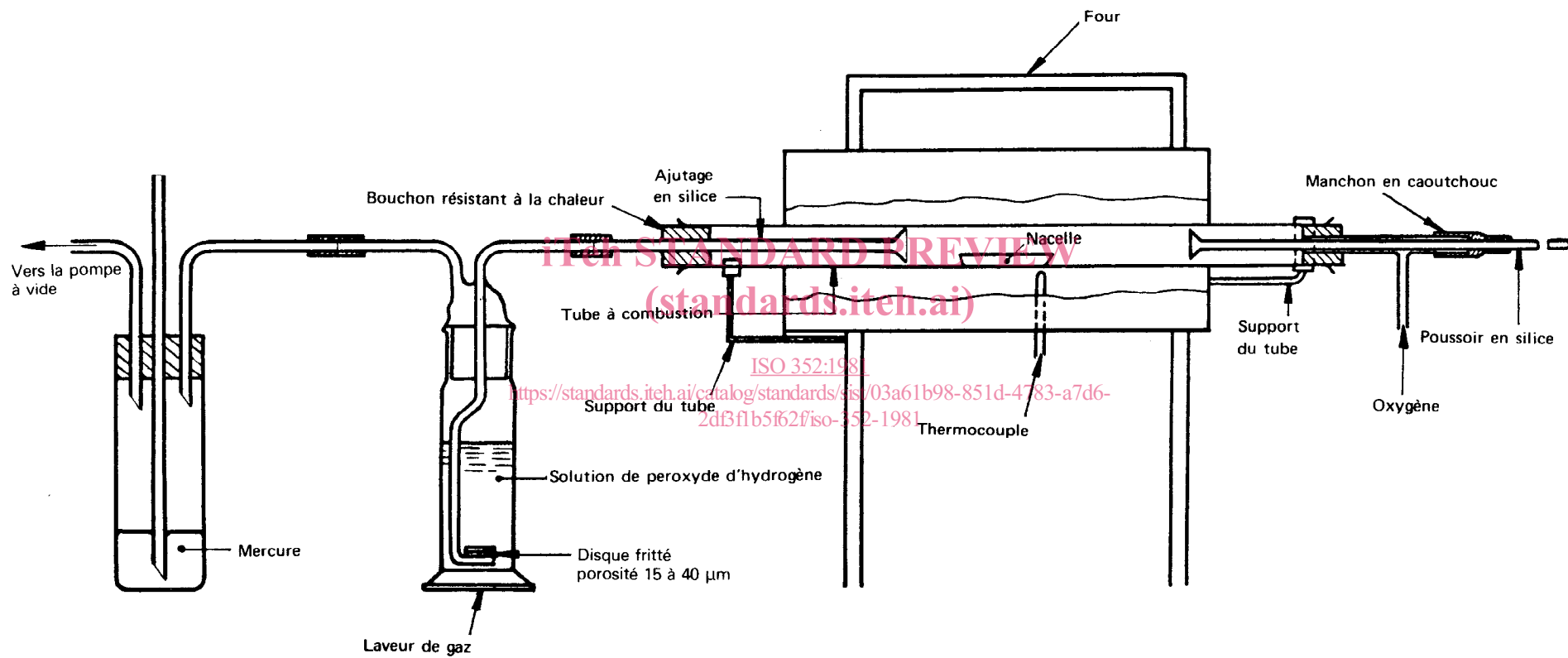
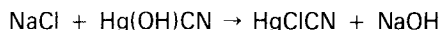


Figure — Appareillage convenable

d'oxycyanure de mercure(II) (3.5) pour transformer le chlorure de sodium en hydroxyde de sodium :



Titrer l'alcali libéré avec la solution d'acide sulfurique (3.7).

NOTES

1 L'emploi d'un produit tel que l'oxyde d'aluminium fin comme couverture évite une décomposition trop rapide de l'échantillon et empêche son expulsion de la nacelle, ce qui conduirait à un dépôt de carbone dans le tube. Si l'oxyde d'aluminium à utiliser a une haute teneur en chlore, le chauffer à 1 350 °C durant 30 min dans un courant d'oxygène, le refroidir et le conserver, jusqu'à utilisation, dans un récipient bien fermé.

2 Pour certains combustibles qui libèrent très rapidement des matières volatiles, un chauffage prématuré peut provoquer l'entraînement de particules de carbone. Pour de tels combustibles, l'allure de la poussée devrait être réduite de la manière suivante :

Introduire la nacelle chargée de façon que son milieu se trouve à environ 240 mm du milieu de la zone la plus chaude. À la fin de la première minute, avancer la nacelle d'environ 40 mm; à la fin de chacune des huit périodes d'une minute qui suivent, avancer la nacelle d'environ 20 mm; et, à la fin de la dixième minute, avancer la nacelle d'environ 40 mm. Laisser la nacelle dans la zone la plus chaude durant encore 4 min.

7 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions, mais sans échantillon.

8 Expression des résultats

La teneur en chlore (Cl) de l'échantillon analysé¹⁾, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{3,546 c(V_1 - V_2)}{m}$$

où

- m est la masse, en grammes, de la prise d'essai;
- V_1 est le volume, en millilitres, de solution d'acide sulfurique utilisé pour la détermination;
- V_2 est le volume, en millilitres, de solution d'acide sulfurique utilisé pour l'essai à blanc;

c est la concentration, en moles par litre, de la solution titrée d'acide sulfurique (3.7).

Les résultats (de préférence la moyenne de deux déterminations — voir chapitre 9) doivent être exprimés à 0,01 % près.

9 Fidélité de la méthode

Chlore	Différences maximales admissibles entre les résultats obtenus (calculés pour un même taux d'humidité)	
	Dans un même laboratoire (Répétabilité)	Dans des laboratoires différents (Reproductibilité)
	0,03 % en valeur absolue	0,06 % en valeur absolue

9.1 Répétabilité

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

9.2 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.

10 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) identification du produit essayé;
- b) référence de la méthode utilisée;
- c) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- d) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- e) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou de toutes opérations facultatives.

1) Le calcul des résultats par rapport à d'autres bases est traité dans l'ISO 1170.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 352:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03a61b98-851d-4783-a7d6-2df3f1b5f62f/iso-352-1981>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 352:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03a61b98-851d-4783-a7d6-2df3f1b5f62f/iso-352-1981>