



## Combustibles minéraux solides — Détermination de la teneur en arsenic utilisant la méthode photométrique au diéthyldithiocarbamate d'argent normalisée dans l'ISO 2590

*Solid mineral fuels — Determination of arsenic content using the standard silver diethyldithiocarbamate photometric method of ISO 2590*

**ITeH STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

Première édition — 1981-12-15

ISO 601:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c13fe653-df8-49c0-8759-f8ff710bb540/iso-601-1981>

---

CDU 662.62 : 543.42 : 546.19

Réf. n° : ISO 601-1981 (F)

Descripteurs : combustible solide, charbon, essai, dosage, arsenic, diéthyldithiocarbamate d'argent, méthode spectrophotométrique.

## 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 601 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 27, *Combustibles minéraux solides*, et a été soumise aux comités membres en novembre 1979.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée : [ISO 601:1981](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c13fe653-dfc8-49c0-8759-f8ff710bb540/iso-601-1981)  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c13fe653-dfc8-49c0-8759-f8ff710bb540/iso-601-1981>

Afrique du Sud, Rép. d'	Canada	Roumanie
Allemagne, R. F.	Corée, Rép. de	Royaume-Uni
Australie	Danemark	URSS
Autriche	Inde	USA
Belgique	Pays-Bas	Yougoslavie
Bulgarie	Pologne	

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

Tchécoslovaquie

Cette Norme internationale annule et remplace la Recommandation ISO/R 601-1967, dont elle constitue une révision technique.

# Combustibles minéraux solides — Détermination de la teneur en arsenic utilisant la méthode photométrique au diéthylthiocarbamate d'argent normalisée dans l'ISO 2590

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination photométrique des quantités d'arsenic dans la houille, charbon brun, lignite et coke, utilisant la méthode au diéthylthiocarbamate d'argent conformément à l'ISO 2590.

La méthode est applicable à la détermination de quantités d'arsenic (As), contenues dans la totalité de la solution d'essai ou dans la partie aliquote prélevée pour le dosage, comprises entre 1 et 20 µg, correspondant à au moins 1 ppm dans la prise d'essai.

## 2 Références

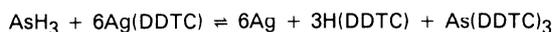
ISO 383, *Verrerie de laboratoire — Assemblages coniques rodés interchangeables*.

ISO 2590, *Méthode générale de dosage de l'arsenic — Méthode photométrique au diéthylthiocarbamate d'argent*.

## 3 Principe

Oxydation de l'échantillon par les acides nitrique et sulfurique ou en utilisant le mélange Eschka. En appliquant la méthode spécifiée dans l'ISO 2590, réduction de l'arsenic par le zinc en milieu sulfurique ou chlorhydrique avec formation d'arsine et son absorption par une solution de diéthylthiocarbamate d'argent dans la pyridine, suivie du mesurage photométrique de la coloration rouge-violet produite par l'argent colloïdal dispersé, au maximum de la courbe d'absorption (longueur d'onde approximative 540 nm).

NOTE — La réaction de la formation de l'argent colloïdal est la suivante :



## 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente. Tous les réactifs, et le zinc en particulier, doivent être exempts d'arsenic ou avoir une teneur très faible en arsenic. En plus des réactifs prévus dans l'ISO 2590, chapitre 4, les réactifs suivants sont demandés.

4.1 **Acide sulfurique**, concentré, ρ 1,84 g/ml (pour 7.2).

4.2 **Acide nitrique**, concentré, ρ 1,42 g/ml (pour 7.2).

4.3 **Acide chlorhydrique**, ρ 1,18 g/ml (pour 7.1).

4.4 **Mélange Eschka** (pour 7.1).

Mélanger deux parties (en masse) d'oxyde de magnésium légèrement calciné avec une partie de carbonate anhydre de sodium (ou potassium). Le mélange doit passer entièrement à travers les mailles d'un tamis de 212 µm d'ouverture nominale.

## 5 Appareillage

Tous les récipients utilisés doivent être en verre borosilicaté. Si l'on utilise des assemblages rodés, ils doivent être conformes aux spécifications de l'ISO 383. La balance doit avoir une précision de 0,1 mg.

En plus de celui qui est spécifié dans l'ISO 2590, chapitre 5, l'appareillage suivant est demandé.

5.1 **Dispositif d'attaque** (voir la figure) (pour 7.2), constitué par les éléments suivants :

5.1.1 **Ballons de Kjeldahl**, de 300 ml de capacité, à col rodé de 24/29 conforme aux spécifications de l'ISO 383.

5.1.2 **Conduites de fumées**, d'environ 28 mm de diamètre, munies d'une ampoule à introduire d'au moins 15 ml de capacité et d'un raccord conique rodé de 24/29 conforme aux spécifications de l'ISO 383. Les conduites de fumées peuvent être d'une seule pièce ou assemblées par unités séparées au moyen de joints en verre rodés.

5.1.3 **Extracteur de fumées**, constitué par un tube de verre d'environ 40 mm de diamètre, scellé à l'une de ses extrémités et étiré à l'autre pour être relié à la pompe à eau. Le tube est muni d'un robinet de purge et d'une série de trous pour les conduites de fumées.

5.1.4 **Pompe à eau**, en verre.

**5.1.5 Support pour ballons de Kjeldahl**, à plusieurs positions, permettant de maintenir chaque ballon de Kjeldahl à 45°, avec un support pour l'extracteur de fumées.

**5.2 Four à moufle** (pour 7.1), chauffé électriquement, comportant une zone de température sensiblement uniforme de  $800 \pm 25$  °C. La ventilation du four à moufle doit être telle qu'elle puisse permettre cinq changements d'air par minute.

NOTE — Le nombre de changements d'air par minute peut être fixé en mesurant le débit d'air dans le four à moufle au moyen d'un tube de Pitot double et d'un manomètre sensible.

**5.3 Creusets** (pour 7.1), en porcelaine ou en silice, d'environ 25 ml de capacité.

**5.4 Plaque isolante** (pour 7.1), en silice de 6 mm d'épaisseur ou en un autre matériau approprié, d'un format tel qu'elle puisse facilement être glissée dans le four à moufle (5.2).

## 6 Préparation de l'échantillon

L'échantillon de charbon ou de coke doit être l'échantillon pour analyse (séché à l'air), broyé de façon à passer à travers un tamis de 212 µm d'ouverture de maille. Immédiatement avant la détermination, l'échantillon doit être homogénéisé avec soin durant au moins 1 min, de préférence par des moyens mécaniques.

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Méthode d'oxydation à sec

**7.1.1** Peser, à 0,1 mg près, environ 1 g de l'échantillon dans une nacelle.

**7.1.2** Transvaser la prise d'essai (7.1.1) dans un creuset (5.3) contenant environ 2 g de mélange Eschka (4.4). Mélanger soigneusement à l'aide d'une petite spatule et recouvrir avec 1 g de mélange Eschka.

**7.1.3** Placer le creuset sur la plaque (5.4). Disposer cette plaque et ce creuset dans le four à moufle froid (5.2) et chauffer le four à une température de 800 °C. Maintenir cette température durant 5 h. Retirer le creuset et le laisser refroidir.

**7.1.4** Transvaser quantitativement le mélange incinéré dans un flacon. Laver le creuset avec 10 ml d'eau chaude et transvaser les eaux de lavage dans le flacon. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.3) pour dissoudre le mélange.

**7.1.5** Transvaser quantitativement dans la fiole conique (voir ISO 2590, paragraphe 5.1.1) la totalité de la solution, ou une partie aliquote adéquate de cette solution qui contienne entre 1 et 20 µg d'arsenic, et diluer à 40 ml.

NOTE — Si une partie aliquote est prélevée, une quantité suffisante d'acide chlorhydrique devrait être ajoutée afin de s'assurer que la concentration en HCl est approximativement de 3 mol/l.

### 7.2 Méthode d'oxydation par voie humide

**7.2.1** Peser, à 0,1 mg près, environ 1 g de l'échantillon dans une nacelle.

**7.2.2** Transvaser la prise d'essai (7.2.1) dans un ballon de Kjeldahl (5.1.1) propre et sec, en tapotant légèrement le col du ballon. Assembler l'appareillage (5.1) comme représenté à la figure, sous une hotte bien ventilée. Ajouter 7 ml d'acide sulfurique (4.1) et 3,5 ml d'acide nitrique (4.2) à l'aide de l'ampoule à robinet, en imprimant un mouvement de rotation au ballon de manière à détacher toutes les traces de l'échantillon qui seraient restées dans le col.

**7.2.3** Une fois la réaction initiale apaisée, chauffer le ballon avec soin de façon que la réaction se poursuive doucement et sans moussage. Poursuivre le chauffage du ballon dans les mêmes conditions jusqu'à cessation du dégagement des fumées d'acide sulfurique. Ajouter 0,2 à 0,4 ml d'acide nitrique (4.2) dans l'ampoule à robinet et laisser tomber l'acide goutte à goutte dans le ballon.

NOTE — Si un moussage trop important apparaît au cours de l'addition de l'acide, entourer le col du ballon d'un chiffon humide et chauffer par intermittence tant que le moussage persiste.

**7.2.4** Chauffer durant 2 à 3 min jusqu'à disparition des fumées brunes. Répéter l'addition d'acide nitrique et le chauffage en imprimant périodiquement au flacon un mouvement de rotation de manière à provoquer la chute des particules charbonneuses adhérant à ses parois, jusqu'à ce que toutes les traces de ces particules charbonneuses aient été oxydés et que la solution ait une couleur jaune-verdâtre pâle. Ce qui peut demander 1 1/2 à 2 h ou même plus dans des cas exceptionnels avec certains échantillons de coke.

NOTE — Durant les premières 15 min de chauffage de l'échantillon de charbon, le mélange réactif est une masse bitumeuse qui change ensuite de couleur et passe du noir au brun-rouge sombre, à l'ambre et finalement au jaune-verdâtre pâle.

Si, après 45 min de chauffage, il reste encore un liquide noir, soit :

- la température était trop basse et l'acide nitrique n'a pas réagi sur l'échantillon; élever la température pour distiller l'excès d'acide nitrique et poursuivre l'oxydation normale comme décrit précédemment, soit
- la température était trop haute et l'acide nitrique a distillé sans réagir; refroidir, ajouter de l'acide nitrique en plus et chauffer le mélange comme décrit précédemment.

**7.2.5** Chauffer plus fort jusqu'à l'apparition des fumées blanches et les laisser se dégager durant 5 min. Refroidir à peu près jusqu'à la température ambiante, enlever l'ampoule à robinet et le montage de conduites de fumées et ajouter quelques billes de verre au contenu du ballon.

NOTE — Si la couleur revient à l'ambre ou au rouge profond, ajouter 0,2 à 0,4 ml d'acide nitrique en plus, chauffer jusqu'à dégagement des fumées et les laisser se dégager durant 5 min.

**7.2.6** Ajouter, avec précaution, 10 ml d'eau, chauffer jusqu'à l'apparition des fumées blanches et les laisser se dégager durant 10 min. Refroidir jusqu'à cessation du dégagement des fumées blanches, ajouter 0,2 ml d'acide nitrique, chauffer de nouveau et laisser les fumées se dégager encore durant 10 min.

**7.2.7** Afin d'assurer l'oxydation complète, refroidir le ballon à peu près jusqu'à la température ambiante et répéter les opérations décrites en 7.2.6.

**7.2.8** Refroidir à peu près jusqu'à la température ambiante, ajouter 10 ml d'eau, chauffer jusqu'à dégagement des fumées, et les laisser se dégager durant 20 min. Ajouter 10 ml d'eau en plus, chauffer jusqu'à dégagement des fumées, les laisser se dégager durant 10 min et refroidir.

NOTE — Il est indispensable de s'assurer que toutes les traces d'acide nitrique sont éliminées, autrement l'essai ne serait pas valable.

**7.2.9** Transvaser quantitativement dans la fiole conique (voir ISO 2590, paragraphe 5.1.1) la totalité de la solution, ou une partie aliquote adéquate de cette solution qui contienne entre 1 et 20 µg d'arsenic, et diluer à 40 ml.

NOTE — Si une partie aliquote est prélevée, une quantité suffisante d'acide sulfurique devrait être ajoutée afin de s'assurer que la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est approximativement de 2 mol/l.

### 7.3 Essai à blanc

Voir ISO 2590, paragraphe 6.2.

### 7.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

Voir ISO 2590, paragraphe 6.3.

### 7.5 Détermination

Voir ISO 2590, paragraphe 6.4.

## 8 Expression des résultats

Calculer la teneur en arsenic (As), en pourcentage en masse, d'après la formule

$$As = \frac{a \times 10^{-4}}{m}$$

où

*a* est l'équivalent en arsenic, en microgrammes, correspondant à la mesure photométrique de la solution d'essai diminué de l'équivalent en arsenic de l'essai à blanc;

*m* est la masse, en grammes, de la prise d'essai ou la masse de produit dans la partie aliquote de la solution d'essai.

Calculer la teneur en oxyde d'arsenic(III) (As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), en pourcentage en masse, d'après la formule

$$As_2O_3 = As \times 1,320 4$$

Exprimer le résultat à 0,000 1 % (*m/m*) près.

## 9 Fidélité de la méthode

### 9.1 Répétabilité

Les résultats de déterminations en double, effectuées à différentes périodes, dans un même laboratoire, par le même opérateur utilisant le même appareillage, sur deux parties représentatives prélevées sur le même échantillon (voir chapitre 6), ne doivent pas différer de plus des valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous.

### 9.2 Reproductibilité

Les moyennes des résultats de déterminations en double, effectuées dans deux laboratoires différents, sur des parties représentatives prélevées sur le même échantillon (voir chapitre 6), ne doivent pas différer de plus des valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous.

Teneur en oxyde d'arsenic(III) (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) % ( <i>m/m</i> )	Répétabilité	Reproductibilité
Inférieure à 0,000 6	0,000 1 % absolu	0,000 1 % absolu
Égale ou supérieure à 0,000 6	± 10 % de la moyenne des deux résultats	± 10 % de la moyenne des deux résultats

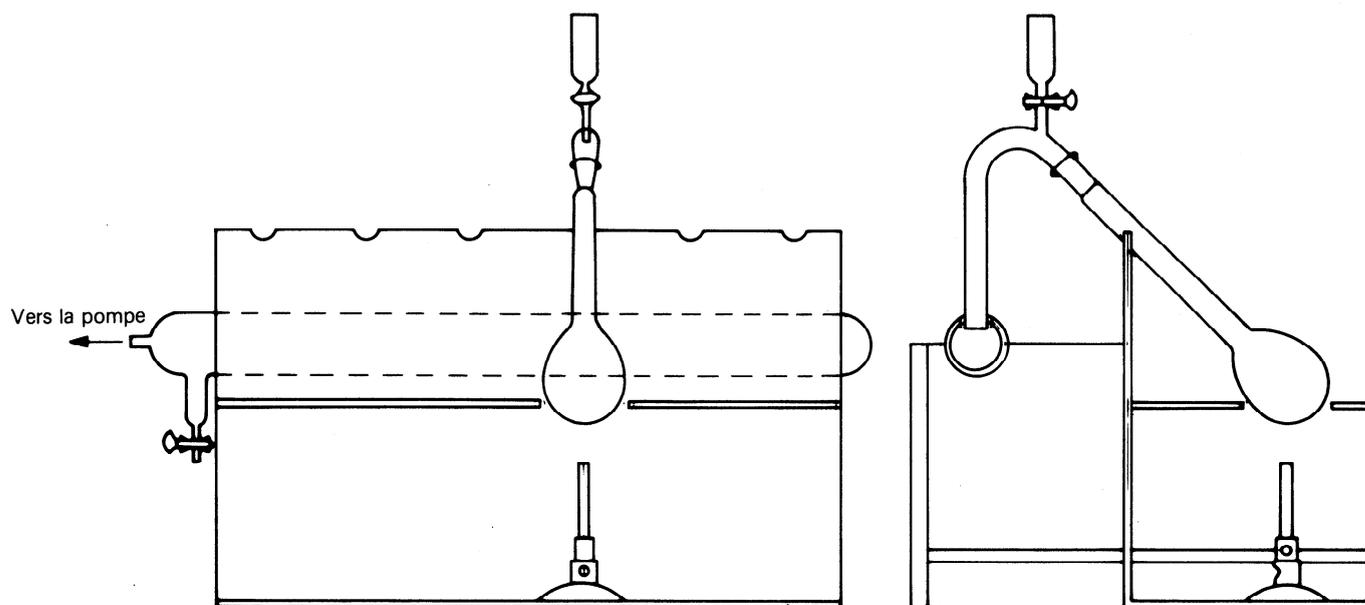


Figure — Appareillage d'oxydation par voie humide de l'échantillon

(standards.iteh.ai)

[ISO 601:1981](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c13fe653-df8-49c0-8759-f8ff710bb540/iso-601-1981)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c13fe653-df8-49c0-8759-f8ff710bb540/iso-601-1981>

Page blanche

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 601:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c13fe653-dfc8-49c0-8759-f8ff710bb540/iso-601-1981>

Page blanche

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 601:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c13fe653-dfc8-49c0-8759-f8ff710bb540/iso-601-1981>