
**Essais des matières premières pour
produits réfractaires — Dosage du
soufre dans les matières premières
non oxydantes sous forme de poudre
et de granulés —**

Partie 2:
**Spectrométrie d'émission optique avec
plasma induit par haute fréquence
(ICP/OES) ou chromatographie
ionique après combustion dans un
courant d'oxygène**

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/c5a967b2-b676-4a76-b973-a73bc08099b5/iso-14720-2-2013>
*Testing of ceramic raw and basic materials — Determination of sulfur in
powders and granules of non-oxidic ceramic raw and basic materials —*

*Part 2: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry
(ICP/OES) or ion chromatography after burning in an oxygen flow*



iTeh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

[ISO 14720-2:2013](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/c5a967b2-b676-4a76-b973-a73bc08099b5/iso-14720-2-2013)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/c5a967b2-b676-4a76-b973-a73bc08099b5/iso-14720-2-2013>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2013

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	2
5 Interférences	2
5.1 ICP/OES.....	2
5.2 Chromatographie ionique.....	3
6 Appareillage	3
7 Réactifs	3
8 Échantillonnage et préparation de l'échantillon	4
9 Préparation	4
9.1 Dispositif de combustion.....	4
9.2 Oxygène (7.10).....	4
9.3 Spectromètre d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (6.7).....	4
9.4 Chromatographe ionique (6.8).....	4
10 Étalonnage	5
10.1 Spectromètre d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence.....	5
10.2 Chromatographe ionique.....	5
11 Performance	5
11.1 Détermination de la valeur à blanc.....	5
11.2 Dosage du soufre.....	5
12 Calcul et consignation des résultats	6
13 Fidélité	6
13.1 Répétabilité.....	6
13.2 Reproductibilité.....	6
14 Rapport d'essai	7
Annexe A (informative) Exemple de dispositif de combustion	8
Annexe B (informative) Exemple de paramètres opérationnels appropriés pour le dosage du soufre par chromatographie ionique	9
Annexe C (informative) Exemple de paramètres opérationnels appropriés pour le dosage du soufre par chromatographie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence	10
Annexe D (informative) Résultats de l'essai interlaboratoires	11
Annexe E (informative) Informations relatives à la validation de l'incertitude de la valeur moyenne	14
Annexe F (informative) Matériaux de référence certifiés commerciaux (MRC)	15
Bibliographie	16

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 en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 14720-2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 33, *Matériaux réfractaires*.

L'ISO 14720 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Essais des matières premières pour produits réfractaires — Dosage du soufre dans les matières premières non oxydantes sous forme de poudre et de granulés*:

- *Partie 1: Méthodes d'essai par infrarouge*
- *Partie 2: Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP/OES) ou chromatographie ionique après combustion dans un courant d'oxygène*

[ISO 14720-2:2013](https://standards.iteh.ai/ISO/14720-2:2013)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/c5a967b2-b676-4a76-b973-a73bc08099b5/iso-14720-2-2013>

Essais des matières premières pour produits réfractaires — Dosage du soufre dans les matières premières non oxydantes sous forme de poudre et de granulés —

Partie 2:

Spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP/OES) ou chromatographie ionique après combustion dans un courant d'oxygène

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 14720 définit une méthode de dosage du soufre dans des matières premières et des matériaux céramiques en poudre et en granulés non oxydants, qui sont complètement oxydés à haute température dans une atmosphère d'oxygène, par exemple des matériaux carbonés et des matériaux de graphite.

Pour les matériaux qui ne peuvent être complètement oxydés dans ces conditions, il est possible de doser le soufre qui peut être libéré dans ces conditions, par exemple le soufre adhérent.

La présente partie de l'ISO 14720 est applicable aux matériaux dont la fraction massique de soufre est $\leq 10\%$ et dont la fraction massique de cendres est $< 20\%$. La méthode définie est limitée aux matériaux dont la fraction massique de baryum est $< 10\text{ mg/kg}$ parce que le soufre lié dans le sulfate de baryum ne peut pas être détecté par cette méthode.

Pour ce qui est de la limite de détection inférieure, une fraction massique de soufre de $0,5\text{ mg/kg}$ dans le cas de la spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP/OES) et de 5 mg/kg dans le cas de la chromatographie ionique (IC) doit être considérée comme la valeur recommandée pour cette méthode.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 11885, *Qualité de l'eau — Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)*

ISO 10304-1, *Qualité de l'eau — Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide — Partie 1: Dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

3.1

teneur en soufre

fraction massique de soufre inorganique et organique lié

4 Principe

L'échantillon sec, placé dans un creuset en porcelaine, est oxydé dans un courant d'oxygène à la température de 1 100 °C. Les oxydes de soufre libérés sont absorbés dans une solution d'hydroxyde de sodium et de peroxyde d'hydrogène. Si le matériau échantillon contient du sulfate de calcium, la matière résiduelle (cendres) est dissoute et combinée au liquide d'absorption. La concentration en soufre de la solution échantillon est déterminée par spectrométrie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP/OES) conformément à l'ISO 11885 ou par chromatographie ionique (IC), sous forme de sulfate, conformément à l'ISO 10304-1.

5 Interférences

5.1 ICP/OES

5.1.1 Interférences spectrales

La compensation des interférences spectrales s'effectue conformément aux instructions du fabricant du spectromètre.

NOTE 1 Les interférences spectrales peuvent être causées par:

- a) chevauchement avec la raie d'émission d'un autre élément;
- b) chevauchement avec des bandes moléculaires;
- c) bruit de fond non spécifique (par exemple dispersion, recombinaisons).

Le chevauchement des raies peut être compensé par correction arithmétique des données brutes, le cas échéant.

Les facteurs de correction sont déterminés en mesurant au moins une raie d'émission supplémentaire, non perturbée, de l'élément interférent et en étudiant la relation entre l'intensité de cette raie d'émission et l'intensité de la raie d'émission qui interfère avec l'analyte.

En cas d'interférence avec des bandes moléculaires, il faut choisir une autre raie d'émission.

NOTE 2 Un bruit de fond non spécifique se compense, normalement, en mesurant le signal de fond autour de la raie d'émission de l'analyte.

5.1.2 Interférences physiques

Des mesures appropriées doivent être prises pour compenser les interférences physiques.

NOTE Les interférences physiques sont des interférences soit dues au plasma, soit liées au transport. Les deux types d'interférences ont pour origine une différence de comportement entre la solution d'étalonnage et la solution échantillon en raison de leur composition chimique différente. Les interférences dues au plasma ont pour origine des modifications des conditions du plasma, par exemple la distribution de la température et la densité électronique, qui modifient les conditions d'excitation des raies d'émission. Les interférences liées au transport ont pour origine des différences de caractéristiques physiques, principalement la densité, la viscosité et la tension superficielle, entre la solution d'étalonnage et la solution échantillon.

On peut réduire certaines des interférences liées au transport en utilisant des pompes (péristaltiques) appropriées. Les interférences dues au plasma, comme les interférences liées au transport, peuvent être réduites de manière significative en utilisant les raies de référence d'un élément de référence présent en concentration identique dans la solution d'étalonnage et dans la solution échantillon (étalon interne). D'autres solutions consistent à faire en sorte que la composition chimique de la solution d'étalonnage et celle de la solution échantillon soient aussi similaires que possible (correspondance matricielle) ou à utiliser un mode opératoire d'ajout dosé ou un mode opératoire d'étalonnage par ajout dosé à la place du mode opératoire d'étalonnage normalisé.

5.2 Chromatographie ionique

Des mesures appropriées doivent être prises pour éviter les interférences croisées d'anions supplémentaires.

NOTE La présence d'anions chlorures, bromures, fluorures, nitrites, nitrates, formiates et acétates dans le liquide d'absorption peut être à l'origine d'interférences croisées. L'utilisation des paramètres chromatographiques donnés à l'[Annexe B](#) permet normalement de séparer complètement le signal correspondant au sulfate des signaux correspondant aux autres anions.

6 Appareillage

6.1 Dispositif de combustion, réglable à la température de $(1\ 100 \pm 20)$ °C, adapté pour l'oxydation de l'échantillon dans un courant d'oxygène et pour l'absorption complète des gaz de la réaction.

NOTE Un exemple de dispositif approprié est donné à l'[Annexe A](#).

6.2 Creuset en porcelaine, non émaillé.

6.3 Flacons de lavage de gaz, de type normalisé, ayant un volume nominal de 100 ml, remplis de 25 ml de solution d'absorption ([7.6](#) et [Annexe A](#)).

6.4 Adaptateur de filtration, avec une membrane filtrante de 0,45 µm de porosité, pouvant être connecté à la sortie de la seringue jetable ([6.5](#)).

6.5 Seringue jetable, d'un volume nominal de 5 ml.

6.6 Bain à ultrasons, de préférence d'un volume ≥ 1 l et de puissance ultrasonique ≥ 150 W.

6.7 Spectromètre d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence, spectromètre séquentiel ou simultané avec une limite de longueur d'onde inférieure d'au moins 180 nm.

6.8 Chromatographe ionique avec une colonne pour les anions et un détecteur de conductivité, si possible avec supprimeur.

7 Réactifs

7.1 Généralités

Des réactifs de qualité analytique connue doivent être utilisés, sous réserve de s'être assuré auparavant que le réactif est d'un niveau de pureté suffisamment élevé pour pouvoir être utilisé sans diminuer la précision du dosage.

7.2 Solution de peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , $w(H_2O_2) = 30\ %$.

7.3 Solution d'hydroxyde de sodium, $NaOH$, $c(NaOH) = 0,001$ mol/l.

7.4 Acide chlorhydrique, HCl , $w(HCl) = 18\ %$.

7.5 Eau ultrapure, avec une résistance spécifique de $18\ M\Omega \cdot cm$ (à 25 °C).

7.6 Solution d'absorption, solution d'hydroxyde de sodium ([7.3](#)) et solution de peroxyde d'hydrogène ([7.2](#)) mélangées dans un rapport 9:1.

7.7 Solution mère étalon de sulfate, solution mère étalon monoélément ou multiéléments certifiée, de préférence à concentration en soufre de 1 000 µg/ml.

7.8 Solution d'étalonnage, au moins deux solutions d'étalonnage doivent être préparées par dilution de la solution mère étalon (7.7) avec de l'eau (7.5) en fonction des concentrations en soufre attendues.

7.9 Éluant, uniquement pour la chromatographie ionique; suivre les instructions du fabricant pour l'utiliser.

NOTE Selon la colonne, des éluants différents sont utilisés. Un éluant approprié est indiqué à l'Annexe B.

7.10 Oxygène, d'une bouteille de gaz comprimé, pureté $\geq 99,998\%$ V/V.

8 Échantillonnage et préparation de l'échantillon

L'échantillonnage doit être réalisé de sorte que l'échantillon à analyser soit représentatif de la totalité du matériau, par exemple conformément à l'ISO 8656-1[4].

La granulométrie du matériau échantillon doit être $\leq 160\ \mu\text{m}$; si nécessaire, broyer et homogénéiser le matériau. Les échantillons qui brûlent complètement peuvent être utilisés sans être broyés à condition de tenir dans le creuset en porcelaine (6.2).

Si l'état de séchage du matériau n'est pas connu, sécher l'échantillon à $(110 \pm 5)\ \text{°C}$ à masse constante. Refroidir ensuite l'échantillon à la température ambiante et le conserver dans un dessiccateur.

Il est important d'éviter toute manipulation inappropriée susceptible de contaminer l'échantillon (par exemple contact avec les doigts).

9 Préparation

9.1 Dispositif de combustion

La température de la zone de combustion doit être réglée à $(1\ 100 \pm 20)\ \text{°C}$.

9.2 Oxygène (7.10)

L'oxygène de la bouteille de gaz comprimé est prélevé au moyen d'un détendeur. Le courant d'oxygène est réglé à $(20 \pm 10)\ \text{l/h}$ au moyen d'un régulateur de débit gazeux.

9.3 Spectromètre d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (6.7)

Suivre les modes opératoires recommandés dans le mode d'emploi du fabricant de l'instrument utilisé. Des longueurs d'onde de 180,731 nm et 182,034 nm devraient être utilisées pour le soufre.

NOTE Des recommandations relatives au fonctionnement du spectromètre d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (6.7) sont données à l'Annexe C.

9.4 Chromatographe ionique (6.8)

Suivre les modes opératoires recommandés dans le mode d'emploi du fabricant de l'instrument utilisé.

NOTE Des recommandations relatives au fonctionnement du chromatographe ionique (6.8) sont données à l'Annexe B.

10 Étalonnage

10.1 Spectromètre d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence

L'étalonnage doit être réalisé conformément aux instructions du fabricant en utilisant les solutions d'étalonnage conformément à 7.8. La concentration des solutions d'étalonnage doit être ajustée en fonction de la concentration en soufre des solutions échantillons. La concentration de la solution échantillon doit être située dans la plage (quasi-)linéaire de la courbe d'étalonnage. Si nécessaire, la solution d'analyse doit être diluée.

10.2 Chromatographe ionique

L'étalonnage doit être réalisé conformément aux instructions du fabricant. Un étalonnage en au moins deux points avec les solutions d'étalonnage conformes à 7.8 doit être réalisé.

11 Performance

11.1 Détermination de la valeur à blanc

La valeur à blanc doit être déterminée avec un creuset en porcelaine vide avant de procéder aux mesurages sur les échantillons. Le mode opératoire décrit en 11.2 doit être appliqué à l'identique. Après une série de mesurages, l'apparition d'effets mémoire doit être vérifiée par un mesurage à blanc supplémentaire.

NOTE S'il est nécessaire d'analyser des échantillons à teneur élevée en soufre et des échantillons à faible teneur en soufre (<50 mg/kg), il est recommandé d'utiliser des bancs d'appareils distincts.

11.2 Dosage du soufre

Deux flacons de lavage de gaz (6.3) sont remplis chacun de 25 ml de solution d'absorption (7.6) et raccordés à la sortie du dispositif de combustion (6.1) (Annexe A). L'échantillon préparé conformément à l'Article 8 est pesé à 0,1 mg près dans le creuset en porcelaine (6.2). Le creuset en porcelaine (6.2) est ensuite inséré dans le dispositif de combustion (6.1) et amené vers la zone de combustion. En cas de risques de réaction violente des matériaux, par exemple pour les matériaux carbonés, il faut introduire le creuset (6.2) de manière progressive dans la zone de combustion en déplaçant l'ensemble du tube de combustion.

NOTE 1 Une autre possibilité pour éviter une réaction violente consiste à mélanger l'échantillon à une substance inerte telle que l'oxyde d'aluminium afin de répartir la chaleur dans un plus grand volume.

NOTE 2 La masse des prises d'essai doit être ajustée en tenant compte de la teneur en soufre de l'échantillon, ainsi que de la sensibilité et de la plage linéaire de l'ICP/OES et de l'IC. Les valeurs recommandées sont:

- prise d'essai de 10 g pour les échantillons dont la fraction massique de soufre est inférieure à 500 mg/kg;
- prise d'essai de 0,5 g pour les échantillons dont la fraction massique de soufre est comprise entre 500 mg/kg et 1 %;
- prise d'essai de 0,5 g et dilution de facteur 10 de la solution échantillon pour les échantillons dont la fraction massique de soufre est comprise entre 1 % et 10 %.

Lorsqu'au bout d'environ 30 min, la combustion est terminée, les solutions d'absorption des deux flacons de lavage de gaz (6.3) sont transférées dans une fiole jaugée de 100 ml. Chaque flacon de lavage de gaz est rincé deux fois avec 10 ml d'eau (7.5) qui sont versés dans la fiole jaugée. Pour dégazer le liquide contenu dans la fiole jaugée, la solution est placée dans le bain à ultrasons (6.6) pendant 5 min. Le contenu de la fiole est ensuite dilué au volume requis avec de l'eau (7.5).

La teneur en soufre de la solution obtenue est déterminée par ICP/OES dans un cas et par IC dans l'autre. Dans le cas du dosage par IC, la solution échantillon est prélevée dans une seringue jetable (6.5) et passée à travers un adaptateur de filtration (6.4) avant le mesurage. Si la concentration en soufre de la solution échantillon sort de la plage d'étalonnage, la solution échantillon doit être diluée en conséquence.

Si le matériau échantillon contient du sulfate de calcium, faire bouillir le résidu présent dans le creuset en porcelaine (6.2) avec 5 ml d'acide chlorhydrique (7.4). Ajouter cet extrait à la solution d'absorption (7.6).

Mesurer la solution par ICP/OES.

Répéter l'analyse au moins deux fois pour chaque échantillon. Si l'écart entre les valeurs individuelles du double essai dépasse un niveau donné, qui est fonction de la répétabilité de la méthode, répéter l'analyse conformément au présent Article.

NOTE 3 la précision des méthodes d'analyse par ICP/OES et IC peut être vérifiée en utilisant un matériau de référence certifié comme échantillon. Voir l'Annexe F.

12 Calcul et consignation des résultats

La teneur en soufre de l'échantillon doit être calculée conformément à l'Équation (1), en tenant compte de la masse de l'échantillon et des valeurs à blanc. La teneur en soufre, en tant que moyenne des valeurs individuelles corrigées des différents dosages, doit être exprimée en fractions massiques et arrondie en fonction de l'incertitude de mesure (Annexe E).

$$w(S) = \frac{\beta(S) \cdot V}{m} \cdot F \quad (1)$$

où

$w(S)$ est la fraction massique du soufre dans l'échantillon, en milligrammes par kilogramme;

$\beta(S)$ est la concentration en soufre de la solution échantillon, corrigée du blanc, en milligrammes par litre;

V est le volume de la solution échantillon, en litres;

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

F est le facteur de dilution de la solution échantillon.

13 Fidélité

13.1 Répétabilité

La limite de répétabilité, r , ne sera pas dépassée dans plus de 5 % des cas par la différence absolue entre deux résultats d'essai individuels déterminés en succession rapide sur le même matériau échantillon par le même analyste utilisant le même mode opératoire d'analyse et le même équipement dans le même laboratoire.

NOTE La limite de répétabilité, r , dépend du type de matériau étudié et de la masse de soufre déterminée.

Les données de fidélité déterminées dans le cadre d'un essai interlaboratoires figurent à l'Annexe D.

13.2 Reproductibilité

La limite de reproductibilité, R , ne sera pas dépassée dans plus de 5 % des cas par la différence absolue entre deux résultats d'essai individuels déterminés par des analystes différents sur le même matériau échantillon en utilisant le même mode opératoire d'analyse et un équipement différent dans des laboratoires différents.

NOTE La reproductibilité, R , dépend du type de matériau étudié et de la masse de soufre déterminée.

Les données de fidélité déterminées dans le cadre d'un essai interlaboratoires figurent à l'Annexe D.