
**Dosage du soufre dans les produits
réfractaires et les matières premières
par des méthodes gravimétriques,
photométriques et titrimétriques**

*Determination of sulfur in refractory products and raw materials by
gravimetric, photometric and titrimetric methods*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22016:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/973b3c19-2827-42a4-ab81-ecf6f5faf149/iso-22016-2015>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22016:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/973b3c19-2827-42a4-ab81-ec6f5faf149/iso-22016-2015>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2015, Publié en Suisse

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
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire	Page
Avant-propos	4
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Appareillage	1
4.1 Généralités	1
4.2 Appareillage spécifié pour la méthode B	2
5 Réactifs	3
5.1 Généralités	3
5.2 Solutions étalons pour la méthode B	5
6 Préparation des échantillons	6
7 Dosage du soufre	6
7.1 Généralités	6
7.2 Méthode A	6
7.2.1 Méthode A1	6
7.2.2 Méthode A2	8
7.3 Méthode B	9
7.3.1 Principe	9
7.3.2 Masse de la prise d'essai	9
7.3.3 Mode opératoire	9
7.3.4 Essai à blanc	9
7.3.5 Calculs	9
7.4 Méthode C	10
7.4.1 Principe	10
7.4.2 Masse de la prise d'essai	10
7.4.3 Mode opératoire	10
7.4.4 Calculs	10
8 Rapport d'essai	11
Annexe A (informative) Résultats statistiques des analyses de soufre dans les produits réfractaires et leurs matières premières	12
A.1 Échantillons d'analyse	12
A.2 Résultats analytiques	12
Bibliographie	15

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant : [Avant-propos — Informations supplémentaires](#).

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 33, *Matériaux réfractaires*.

Dosage du soufre dans les produits réfractaires et les matières premières par des méthodes gravimétriques, photométriques et titrimétriques

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie des méthodes pour l'analyse chimique par voie humide de produits réfractaires et de leurs matières premières ayant une teneur en soufre inférieure à 5 % (pourcentage en masse).

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 836, *Terminologie des matériaux réfractaires*

ISO 6353-1, *Réactifs pour analyse chimique - Partie 1: Méthodes générales d'essai*

ISO 6353-2, *Réactifs pour analyse chimique - Partie 2: Spécifications - Première série*

ISO 6353-3, *Réactifs pour analyse chimique - Partie 3: spécifications - Deuxième série*

ISO 8656-1, *Produits réfractaires - Échantillonnage des matières premières et des matériaux non façonnés préparés - Partie 1: Schéma d'échantillonnage*

ISO 26845, *Analyse chimique des matériaux réfractaires - Exigences générales pour les méthodes d'analyse chimique par voie humide, par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-AES)*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 836 et l'ISO 26845 ainsi que le suivant, s'appliquent.

3.1

soufre

terme général désignant le soufre élémentaire, les sulfures, les sulfates, les sulfites, etc. dans les produits réfractaires et leurs matières premières

4 Appareillage

4.1 Généralités

L'appareillage suivant est nécessaire en plus du matériel courant de laboratoire et de l'appareillage indiqué dans l'ISO 26845.

ISO 22016:2015 (F)

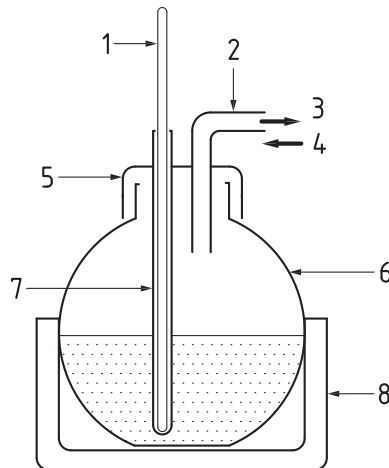
4.1.1 **Creuset en platine**, d'un volume nominal de 25 ml, constitué par exemple de Pt/Au 95/5 %.

4.1.2 **pH-mètre**.

4.1.3 **Four électrique**, réglable à $(1\ 150 \pm 25)$ °C.

4.2 Appareillage spécifié pour la méthode B

4.2.1 **Appareillage pour la préparation d'une solution d'étain(II) et d'acide phosphorique fort**, un exemple d'appareillage composé d'une fiole en quartz est illustré à la Figure 1.



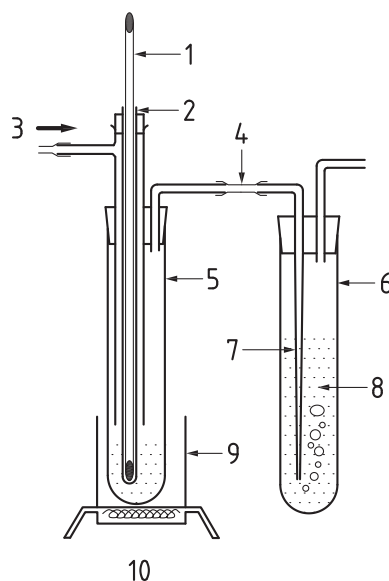
Légende

- | | | | |
|---|---------------------------|---|--------------------------|
| 1 | thermomètre (360 °C) | 5 | bouchon en quartz |
| 2 | tubes en quartz (ø 10 mm) | 6 | fiole en quartz (500 ml) |
| 3 | robinet d'aspiration | 7 | tube en quartz (ø 10 mm) |
| 4 | N ₂ gazeux | 8 | chauffe-ballon |

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/975b5c19-2827-42a4-ab81-ecf6f5faf149/iso-22016-2015>

Figure 1 — Exemple d'appareillage pour la préparation d'une solution d'étain(II) et d'acide phosphorique fort

4.2.2 **Équipement de décomposition d'échantillon et d'absorption de gaz**, un exemple d'appareillage est illustré à la Figure 2.



Légende

1	thermomètre de 0 °C à 310 °C	6	tube à essai pour l'absorption (ø 30 mm)
2	tube en quartz	7	tube en verre pour l'absorption
3	N ₂ gazeux	8	solution d'acétate de zinc
4	tube de raccordement en résine de tétrafluorure de polyéthylène	9	paroi en papier aluminium
5	tube à essai pour la décomposition (ø 30 mm)	10	chauffage (300 W)

Figure 2 — Exemple d'équipement de décomposition d'échantillon et d'absorption de gaz

ISO 22016:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/973b3c19-2827-42a4-ab81-ccf6f5faf149/iso-22016-2015>

5 Réactifs

5.1 Généralités

Préparer les réactifs suivants et ceux indiqués dans l'ISO 26845, en fonction des besoins.

Sauf indication contraire, pendant l'analyse utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou de pureté équivalente.

Il convient que les réactifs soient conformes aux exigences de l'ISO 6353-1, l'ISO 6353-2 et l'ISO 6353-3, suivant le cas.

5.1.1 Solution de nitrate d'argent (10 g/l), dissoudre 1 g de nitrate d'argent dans 100 ml d'eau. Conserver cette solution dans un flacon en verre brun.

5.1.2 Solution de carbonate de sodium (5 g/l), dissoudre 5 g de carbonate de sodium anhydre dans 1 l d'eau.

5.1.3 Thiosulfate de sodium pentahydraté pour la méthode B, Na₂S₂O₃·5H₂O (ISO 6353-2, R 36), d'une fraction massique minimale de 99,0 %.

5.1.4 Nitrate de potassium.

5.1.5 Chlorure de baryum dihydraté pour la méthode A2, BaCl₂·2H₂O.

5.1.6 Solution de chlorure de baryum.

5.1.6.1 BaCl₂ anhydre à 100 g/l pour la méthode A1, dissoudre 10 g de chlorure de baryum anhydre dans l'eau et compléter à 100 ml.

5.1.6.2 BaCl₂·2H₂O à 100 g/l pour la méthode A2, dissoudre 10,0 g de chlorure de baryum dihydraté (5.1.5) dans l'eau et compléter à 100 ml.

5.1.6.3 BaCl₂ anhydre à 5,42 g/l pour la méthode C, dissoudre 0,542 g de chlorure de baryum anhydre dans l'eau et compléter à 100 ml.

5.1.7 Solution d'étain(II) et d'acide phosphorique fort pour la méthode B, transférer 500 g d'acide phosphorique dans la fiole en quartz illustrée à la Figure 1 dans l'Article 5, chauffer à 250 °C pendant 1 h pour déshydrater, aspirer au moyen d'un aspirateur d'eau pour éliminer la vapeur produite, puis refroidir. Ajouter 80 g de chlorure d'étain(II) anhydre, chauffer le mélange sous azote gazeux à 300 °C, refroidir à la température ambiante sous azote gazeux, puis conserver dans un dessiccateur.

5.1.8 Solution d'acétate de zinc pour la méthode B, dissoudre 40 g d'acétate de zinc anhydre dans environ 300 ml d'eau, ajouter 30 ml d'acide acétique à cette solution, diluer à 1 000 ml avec de l'eau, puis conserver dans une bouteille en plastique.

5.1.9 Solution d'amidon pour la méthode B, dissoudre 0,1 g d'amidon (soluble) dans environ 10 ml d'eau, ajouter cette solution dans 200 ml d'eau chaude (80 °C ± 10 °C) tout en agitant, faire bouillir pendant environ 1 min et refroidir à la température ambiante, conserver au frais et jeter au bout de 10 jours.

5.1.10 Solution de sulfate, S, à 0,1 mg/ml, sécher environ 1 g de sulfate de sodium, Na₂SO₄, à 110 °C ± 5 °C pendant 2 h. Dissoudre 0,443 g dans l'eau et diluer à 1 000 ml dans une fiole jaugée.

5.1.11 Iodate de potassium, KIO₃, matériau de référence pour l'analyse volumétrique ou réactif ayant au moins une pureté de 99,95 % en fraction massique.

5.1.12 Iodure de potassium, KI (ISO 6353-2, R 25), d'une fraction massique minimale de 99,5 %.

5.1.13 Solution d'iodure pour la méthode B, à 0,01 mol/l, peser 1,27 g d'iode et 10 g d'iodure de potassium (5.1.12), dissoudre dans environ 50 ml d'eau et diluer à 1 000 ml dans une fiole jaugée. Conserver cette solution dans un flacon en verre brun.

5.1.14 Mélange d'acides pour la méthode C, acide chlorhydrique (concentré) et acide nitrique (V) (concentré) dans un rapport de 3:1, préparés avant utilisation.

5.1.15 Solution d'ammoniaque, concentrée, ρ = 0,91 g/ml et solution 1+1 pour la méthode C.

5.1.16 Solution d'EDTA et de sel d'ammonium acide pour la méthode C, dissoudre 10 g d'EDTA dans 200 ml d'eau, ajouter 100 ml d'ammoniaque (concentré) et diluer à 500 ml avec de l'eau.

5.1.17 Mélange de carbonate de sodium/carbonate de potassium pour la méthode A2, bien mélanger une part de Na₂CO₃ et une part de K₂CO₃.

5.1.18 Nitrate de potassium, KNO₃.

5.1.19 Acide chlorhydrique, HCl ≈ 6 mol/l, fourni à 6M ou à préparer en diluant environ 530 ml de HCl concentré (SG 1.18) à environ 1 l dans l'eau.

5.1.20 Acide chlorhydrique, $\text{HCl} \approx 2 \text{ mol/l}$, fourni à 2M ou à préparer en diluant une part d'acide chlorhydrique (5.1.19) dans deux parts d'eau.

5.1.21 Acide fluorhydrique, HF , $w(\text{HF}) = 40 \%$, $\rho = 1,13 \text{ g/ml}$.

5.2 Solutions étalons pour la méthode B

5.2.1 Solution étalon de thiosulfate de sodium à 0,01 mol/l, peser 2,6 g de thiosulfate de sodium pentahydraté (5.1.3) et 0,2 g de carbonate de sodium, dissoudre dans 1 l d'eau exempte d'oxygène dissous. Conserver cette solution dans un récipient étanche. Laisser reposer pendant 2 jours avant utilisation.

5.2.1.1 Étalonnage

Sécher 0,5 g d'iodate de potassium (5.1.11) à 130 °C pendant 2 h et laisser refroidir dans un dessiccateur. Peser entre 0,3 g et 0,4 g à 0,1 mg près, dissoudre dans l'eau et diluer à 1 000 ml dans une fiole jaugée. Prélever à la pipette 25 ml dans un Erlenmeyer de 200 ml, ajouter 2 g d'iodure de potassium (5.1.12) et 2 ml d'acide sulfurique (1+1), boucher immédiatement la fiole, agiter doucement pendant 1 min, puis laisser reposer pendant 5 min à l'abri de la lumière. Ajouter la solution d'amidon et titrer avec la solution étalon de thiosulfate de sodium à 0,01 mol/l jusqu'à ce que la solution vire au jaune pâle, ce qui montre que le point de virage est proche. La disparition complète de la couleur bleue indique que le point de virage est atteint.

Séparément, ajouter 25 ml d'eau et 2 g d'iodure de potassium dans un Erlenmeyer de 200 ml, ajouter 2 ml d'acide sulfurique (1+1), boucher immédiatement la fiole, agiter doucement, puis laisser reposer pendant 5 min à l'abri de la lumière. Réaliser un essai à blanc dans les mêmes conditions que ci-dessus et corriger le volume nécessaire pour le titrage.

5.2.1.2 Calculs

ISO 22016:2015

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/973b3c19-2827-42a4-ab81-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/973b3c19-2827-42a4-ab81-ec5ff149/iso-22016-2015)

[ec5ff149/iso-22016-2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/973b3c19-2827-42a4-ab81-ec5ff149/iso-22016-2015)

Calculer le facteur à l'aide de la Formule (1) :

$$f = \frac{m \times 25 / 1\,000}{0,000\,356\,67 \times (v_1 - v_2)} \times \frac{a}{100} \quad (1)$$

où

- f est le facteur de la solution étalon de thiosulfate de sodium à 0,01 mol/l ;
- m est la masse d'iodate de potassium pesée, en g ;
- a est la pureté de l'iodate de potassium, en % ;
- 0,000 356 67 est la masse d'iodate de potassium équivalant à 1 ml de solution étalon de thiosulfate de sodium à 0,01 mol/l, en g ;
- v_1 est le volume de solution étalon de thiosulfate de sodium à 0,01 mol/l nécessaire pour le titrage de l'iodate de potassium, en ml ;
- v_2 est le volume de solution étalon de thiosulfate de sodium à 0,01 mol/l nécessaire pour le titrage lors de l'essai à blanc, en ml.

6 Préparation des échantillons

L'échantillonnage doit être réalisé selon l'ISO 8656-1 ou comme convenu entre les parties impliquées. L'échantillon doit être séché à (110 ± 5) °C à masse constante. Si nécessaire, tout matériau aggloméré doit être broyé et homogénéisé.

7 Dosage du soufre

7.1 Généralités

Le dosage du soufre est réalisé à l'aide de l'une des méthodes suivantes :

- **Méthode A** : Fusion avec du carbonate alcalin et du sulfate de baryum par une méthode gravimétrique. Cette méthode est appliquée à des échantillons dont la teneur en soufre est comprise entre 0,01 % et 5 % (pourcentage en masse).
- **Méthode B** : Décomposition par une solution d'étain(II) et d'acide phosphorique fort – méthode de titrage en retour à l'iode et au thiosulfate. Cette méthode est appliquée à des échantillons dont la teneur en soufre est inférieure à 0,1 % (pourcentage en masse).
- **Méthode C** : Détermination par photométrie de flamme du sulfate de baryum (VI) précipité par oxydation. Cette méthode est appliquée à des échantillons dont la teneur en soufre est inférieure ou égale à 5 % (pourcentage en masse).

7.2 Méthode A

NOTE Les modes opératoires d'analyse du soufre pour la méthode gravimétrique sont décrits individuellement bien qu'ils reposent sur le même principe et sont subdivisés en méthode A1 et méthode A2.

7.2.1 Méthode A1

7.2.1.1 Principe

ISO 22016:2015
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/973b3c19-2827-42a4-ab81-ecf6f5faf149/iso-22016-2015>

Le carbonate de sodium et le nitrate de potassium sont ajoutés à un échantillon et le mélange est fondu par chauffage dans un four électrique. Le soufre contenu dans l'échantillon est stabilisé sous forme de sulfate alcalin. Les sels fondus sont dissous dans l'eau et la solution obtenue est filtrée pour séparer la matière insoluble. L'éthanol et l'acide chlorhydrique sont ajoutés au filtrat et chauffés afin de réduire l'oxyde de chrome (VI) et d'éliminer le dioxyde de carbone issu de la décomposition du carbonate de sodium. Une solution de chlorure de baryum est ajoutée à la solution obtenue pour précipiter le soufre sous forme de sulfate de baryum. Le précipité est filtré, calciné et pesé.

7.2.1.2 Masse de la prise d'essai à peser

La masse de la prise d'essai dépend de la teneur en soufre. Peser la masse indiquée dans le Tableau 1 et la noter à 0,1 mg près.

Tableau 1 — Masse de la prise d'essai

Teneur en soufre % en masse	Masse de la prise d'essai g
0,01 à 0,50	1,0
0,5 à 5,0	0,5

7.2.1.3 Mode opératoire

Peser un échantillon dans une cuve en platine (par exemple de 75 ml), ajouter 10 g de carbonate de sodium et 0,2 g de nitrate de potassium, puis bien mélanger. Poser un couvercle en platine sur la cuve en platine et placer le tout dans un four électrique, puis faire monter progressivement la température à $1\,000\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$, maintenir cette température pendant environ 30 min et laisser refroidir.

Placer la cuve en platine et le couvercle en platine dans un bécher de 300 ml, puis ajouter 100 ml d'eau dans ce dernier, le recouvrir d'un verre de montre et chauffer au bain-marie jusqu'à ce que la matière fondue soit dissoute. Sortir la cuve en platine et le couvercle en platine, frotter la matière insoluble avec un bout en caoutchouc et rincer à l'eau chaude sur un papier filtre fin (à pores fermés, de grade 42) dans un bécher de 500 ml, puis laver plusieurs fois avec une solution de carbonate de sodium (5.1.2) chaude. Conserver le filtrat et les eaux de rinçage dans un bécher de 500 ml.

À cette solution, ajouter exactement 10,0 ml de la solution étalon de sel de sulfate, deux gouttes d'indicateur méthylorange à 0,01 mol/l et 5 ml d'éthanol (95 %). Tout en agitant, ajouter de l'acide chlorhydrique (1+1) goutte à goutte jusqu'au point neutre, puis ajouter un excès de 5 ml. Diluer à environ 200 ml avec de l'eau, recouvrir d'un verre de montre et chauffer jusqu'à ébullition.

Tout en agitant, ajouter doucement 10 ml de la solution de chlorure de baryum chaude dans le bécher, placer dans un bain-marie bouillant, chauffer pendant 2 h, puis laisser reposer une nuit. Filtrer à travers un papier filtre (à pores fermés, de grade 42 pour obtenir un précipité fin), puis laver le précipité et le papier filtre à l'eau chaude. Poursuivre le rinçage du précipité et du papier filtre jusqu'à ce que les eaux de rinçage ne produisent pas de précipité blanc en cas d'ajout de nitrate d'argent à une partie des eaux de rinçage.

Transférer le précipité avec le papier filtre dans un creuset en platine ou en porcelaine taré (par exemple de 30 ml). Chauffer sur un brûleur ou dans un four électrique à une température peu élevée jusqu'à ce que le papier filtre soit complètement réduit en cendres, puis chauffer à $825\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ pendant environ 30 min. Refroidir le creuset dans un dessiccateur à la température ambiante et peser.

7.2.1.4 Essai à blanc

Réaliser le mode opératoire décrit en 7.2.1.3 sans échantillon. On utilise les modes opératoires sans fusion car le creuset en platine est attaqué lorsque les réactifs sont fondus en l'absence d'échantillons et les réactifs, non fondus, peuvent être dissous lors de ce mode opératoire.

7.2.1.5 Calculs

Calculer la fraction massique de soufre, w_s , dans l'échantillon, en pourcentage, à l'aide de la Formule (2) :

$$w_s = \frac{(m_1 - m_2) \times 0,137\,4}{m} \times 100 \quad (2)$$

où

m_1 est la masse du précipité obtenu en 7.2.1.3, en g ;

m_2 est la masse du précipité obtenu en 7.2.1.4, en g ;

0,137 4 est le rapport des masses de soufre (S) par rapport au précipité (BaSO_4) ;

m est la masse de la prise d'essai à peser, en g.