
NORME INTERNATIONALE 1693

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

Cryolithe, naturelle et artificielle — Dosage du fluor — Méthode de Willard-Winter modifiée

Cryolite, natural and artificial — Determination of fluorine content — Modified Willard-Winter method

iTeh STANDARD PREVIEW

Première édition — 1976-09-15

(standards.iteh.ai)

[ISO 1693:1976](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c59ccc6-34f1-4f2a-b2ff-ceac549624ad/iso-1693-1976)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c59ccc6-34f1-4f2a-b2ff-
ceac549624ad/iso-1693-1976](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c59ccc6-34f1-4f2a-b2ff-ceac549624ad/iso-1693-1976)

CDU 553.634 : 546.16 : 543.24

Réf. n° : ISO 1693-1976 (F)

Descripteurs : minerais d'aluminium, cryolithe, analyse chimique, dosage, fluor.

AVANT-PROPOS

L'ISO (Organisation Internationale de Normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (Comités Membres ISO). L'élaboration des Normes Internationales est confiée aux Comités Techniques 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.

Avant 1972, les résultats des travaux des Comités Techniques étaient publiés comme Recommandations ISO; maintenant, ces documents sont en cours de transformation en Normes Internationales. Compte tenu de cette procédure, le Comité Technique ISO/TC 47 a examiné la Recommandation ISO/R 1693 et est d'avis qu'elle peut, du point de vue technique, être transformée en Norme Internationale. La présente Norme Internationale remplace donc la Recommandation ISO/R 1693-1970 à laquelle elle est techniquement identique.

La Recommandation ISO/R 1693 avait été approuvée par les Comités Membres des pays suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	Grèce	Pologne
Allemagne	Hongrie	Roumanie
Australie	Inde	Royaume-Uni
Autriche	Iran	Suisse
Belgique	Israël	Tchécoslovaquie
Brésil	Italie	Thaïlande
Canada	Norvège	Turquie
Égypte, Rép. arabe d'	Nouvelle-Zélande	U.R.S.S.
Espagne	Pays-Bas	Yougoslavie
France	Pérou	

Aucun Comité Membre n'avait désapprouvé la Recommandation.

Aucun Comité Membre n'a désapprouvé la transformation de la Recommandation ISO/R 1693 en Norme Internationale.

Cryolithe, naturelle et artificielle — Dosage du fluor — Méthode de Willard-Winter modifiée

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie une méthode de Willard-Winter modifiée pour le dosage du fluor dans la cryolithe, naturelle et artificielle, ainsi que dans les produits, naturels et synthétiques, à rapport molaire (NaF/AlF₃) compris entre 3 et 1,7 environ.

2 RÉFÉRENCE

ISO 1619, *Cryolithe, naturelle et artificielle — Préparation et conservation des échantillons pour essai.*

3 PRINCIPE

Fusion d'une prise d'essai par le carbonate de sodium.

Séparation du fluor par distillation à l'acide sulfurique ou à l'acide perchlorique. Titration avec une solution de nitrate de thorium, en présence d'alizarine sulfonate de sodium et de bleu de méthylène comme indicateurs.

Le titrage peut être exécuté, en variante, avec une solution de nitrate de thorium en présence d'alizarine sulfonate de sodium seulement, en opérant par voie spectrophotométrique aux environs de 525 nm, jusqu'à atteindre l'absorbance de 0,60, conventionnellement fixée, dans des conditions bien définies.

4 RÉACTIFS

Au cours de l'analyse, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue, et que de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

4.1 Carbonate de sodium, anhydre.

4.2 Acide chlorhydrique, solution 0,06 N environ.

Diluer 5 ml d'acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ, solution à 38 % (m/m) environ, avec de l'eau et compléter le volume à 1 000 ml.

4.3 Hydroxyde de sodium, solution à 20 g/l.

4.4 Acide sulfurique, solution 24 N environ.

Ajouter, avec précaution et par petites fractions, 200 ml d'acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml environ, solution à 96 % (m/m) environ, à 100 ml environ d'eau et, après refroidissement, compléter le volume à 300 ml.

ou

4.4.1 Acide perchlorique, ρ 1,60 g/ml environ, solution à 64,5 % (m/m) environ.

4.5 Solution tampon, de pH 2,7.

Dissoudre 9,45 g d'acide monochloracétique dans 50 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium 1 N et compléter le volume à 100 ml.

4.6 Nitrate de thorium, solution titrée 0,067 N environ.

1 ml de cette solution titrée correspond à 1,3 mg environ de fluor (F).

4.6.1 Préparation de la solution

Dissoudre 9,45 g de nitrate de thorium tétrahydraté [Th(NO₃)₄·4H₂O], ou la masse correspondante de nitrate de thorium d'hydratation différente, dans de l'eau et compléter le volume à 1 000 ml.

4.6.2 Étalonnage de la solution

4.6.2.1 PRÉPARATION DE LA SOLUTION ÉTALON DE RÉFÉRENCE

Peser, à 0,000 1 g près, 0,2 g environ de fluorure de sodium anhydre extra-pur, préalablement calciné à 600 °C dans une capsule en platine et refroidi en dessiccateur. Transférer, en lavant avec 20 à 30 ml d'eau, dans le ballon à distiller (5.4.1) contenant quelques billes en verre (de diamètre 2 à 3 mm).

Boucher le ballon à distiller et ajouter, à travers l'ampoule à décanter (5.4.5), en fonction du milieu de distillation choisi, soit 50 ml de la solution d'acide sulfurique (4.4), soit 30 ml de la solution d'acide perchlorique (4.4.1).

Effectuer ensuite la distillation selon les modalités spécifiées en 6.3.2.

Recueillir le distillat en fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume et homogénéiser.

NOTE — Si l'on ne dispose pas de fluorure de sodium extra-pur, procéder à la recristallisation du produit. Dans ce but, dissoudre 5 g environ de fluorure de sodium pur dans 125 ml d'eau et, après dissolution, filtrer sous vide à l'aide d'un petit entonnoir de Büchner. Évaporer ensuite la solution, dans une capsule en platine, jusqu'à 60 ml environ.

Refroidir à 50 °C environ et séparer par centrifugation le fluorure de sodium cristallisé. Le laver ensuite trois fois, toujours par centrifugation, avec de petites quantités d'eau froide.

Transférer le produit dans une capsule en platine et dessécher dans une étuve électrique réglée à 110 ± 2 °C.

Retirer la capsule de l'étuve, laisser refroidir dans un dessiccateur, broyer le produit dans un mortier en agate, puis le passer à travers un tamis de 355 µm d'ouverture de maille (voir ISO 565). Placer le fluorure de sodium tamisé dans une capsule en platine et le calciner durant 2 h à 600 °C, puis le laisser refroidir dans un dessiccateur.

4.6.2.2 TITRAGE

Prélever une partie aliquote de 50,0 ml de la solution étalon de référence (4.6.2.1), la placer dans le bécher (5.7) et titrer selon les modalités spécifiées en 6.3.3.

Vers la fin du titrage, avoir soin d'ajouter les dernières gouttes de la solution de nitrate de thorium (4.6) avec une extrême précaution, en agitant énergiquement la solution.

4.6.2.3 ESSAI À BLANC

Effectuer, parallèlement et en suivant le même mode opératoire (distillation selon les modalités spécifiées en 6.3.2 et titrage selon les modalités spécifiées en 6.3.3), un essai à blanc en employant les mêmes quantités de tous les réactifs que celles utilisées en 4.6.2.1. Titrer selon les modalités spécifiées en 4.6.2.2.

4.6.2.4 CALCUL DU TITRE DE LA SOLUTION

La masse, en milligrammes, de fluor (F) correspondant à 1 ml de solution de nitrate de thorium, est donnée par la formule

$$\frac{m_1 \times 0,452\ 5}{V_1 - V_2}$$

où

m_1 est la masse, en milligrammes, de fluorure de sodium (NaF) contenue dans la partie aliquote de la solution étalon de référence (4.6.2.1) prélevée pour le titrage (4.6.2.2);

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate de thorium (4.6) utilisé pour le titrage de la partie aliquote de la solution étalon de référence (4.6.2.1);

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate de thorium (4.6) utilisé pour le titrage d'une partie aliquote correspondante de la solution de l'essai à blanc (4.6.2.3);

0,452 5 est le facteur de conversion du fluorure de sodium en fluor (F).

4.7 Alizarine sulfonate de sodium, solution à 0,5 g/l.

Dissoudre 0,05 g d'alizarine sulfonate de sodium dans de l'eau et compléter le volume à 100 ml.

4.8 Bleu de méthylène, solution à 0,5 g/l.

Dissoudre 0,05 g de bleu de méthylène dans de l'eau et compléter le volume à 100 ml.

NOTE — Pour le titrage visuel (6.3.3.1), au lieu d'employer les deux indicateurs (4.7 et 4.8), on peut utiliser soit la seule solution d'alizarine sulfonate de sodium (4.7), soit une solution de bleu de méthyl thymol, ou tout autre indicateur donnant des résultats équivalents dans le domaine de pH considéré.

5 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 **Creuset en platine**, à fond plat, de diamètre supérieur 30 mm environ, de diamètre inférieur 15 mm environ et de hauteur 30 mm environ, muni d'un couvercle en platine.

5.2 **Four électrique**, réglable jusqu'à 800 ± 20 °C.

5.3 **Générateur de vapeur d'eau**, par exemple ballon de capacité 3 000 ml environ, muni d'un bouchon dans lequel sont insérés trois tubes en verre (a, b, c), de diamètre intérieur 6 mm environ, soit :

- Tube à dégagement, à double coude, à branches parallèles, pour introduire la vapeur dans le ballon à distiller (5.4.1). (Une branche doit plonger dans le ballon à distiller.)
- Tube pour réglage du débit de la vapeur, muni à son extrémité externe d'un tube en caoutchouc, équipé d'une pince de Mohr.
- Tube de sûreté, de hauteur 1 m environ.

5.4 **Appareil en verre au borosilicate**, à joints rodés, pour distillation en courant de vapeur d'eau, composé des éléments suivants :

5.4.1 **Ballon à distiller de Claisen**, de capacité 250 ml. Les caractéristiques conseillées sont les suivantes :

- diamètre du col central : 36 mm;
- longueur du col latéral (la colonne de Vigreux (5.4.2) comprise) : 275 mm;
- distance entre le col latéral et le col central : 65 mm;
- diamètre du col latéral : 20 mm.

5.4.2 Colonne de Vigreux. Les caractéristiques conseillées sont les suivantes :

- longueur de la colonne entre la première et la dernière série de pointes : 120 mm;
- onze groupes de trois pointes, disposés à 120° sur la circonférence et à la distance de 12 mm.

5.4.3 Gaine thermométrique plongeante.

5.4.4 Thermomètre, dont l'échelle couvre l'intervalle de température 0 à 200 °C et ayant une longueur utile de 250 mm environ.

5.4.5 Ampoule à décanter de Walter, de capacité 100 ml environ, à insérer sur la colonne de Vigreux (5.4.2).

5.4.6 Réfrigérant à serpentin de Graham, de longueur utile 400 mm environ.

À titre d'exemple, voir le schéma d'ensemble de l'appareillage représenté à la figure.

5.5 Résistance électrique, pour le chauffage du ballon à distiller (5.4.1), réglable de façon à permettre le chauffage progressif de la solution jusqu'à 150 ± 1 °C (distillation en milieu sulfurique) ou à 135 ± 1 °C (distillation en milieu perchlorique).

5.6 pH-mètre.

5.7 Bêcher en verre au borosilicate, forme haute, de capacité 250 ml.

5.8 Burette, de capacité 10 ml, graduée à intervalles de 0,02 ml.

5.9 Agitateur électromagnétique.

5.10 Spectrophotomètre, muni d'un dispositif pour titrage.

5.11 Cuve pour titrage, de 5 cm de parcours optique, de largeur 5 cm et de hauteur 7,5 cm.

NOTE — Toute la verrerie doit être soigneusement lavée au mélange sulfochromique chaud, en prenant les précautions d'usage, puis abondamment rincée à l'eau et enfin à l'eau distillée.

6 MODE OPÉRATOIRE

6.1 Prise d'essai

Dans le creuset en platine (5.1), peser, à 0,000 1 g près, 0,2 g environ de l'échantillon pour essai, séché à 110 °C (voir ISO 1619, 3.3).

6.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage et en suivant le même mode opératoire, un essai à blanc en employant les mêmes quantités de tous les réactifs que celles utilisées pour le dosage.

6.3 Dosage

6.3.1 Préparation de la solution d'essai

Dans le creuset (5.1) contenant la prise d'essai (6.1), introduire 2 g du carbonate de sodium (4.1) et mélanger soigneusement, de préférence avec un fil de platine. Couvrir le creuset avec son couvercle et l'introduire dans le four électrique (5.2) préalablement chauffé à 200 °C environ, et augmenter progressivement la température jusqu'à 800 ± 20 °C. Maintenir à cette température jusqu'à l'élimination du dioxyde de carbone et la fusion complète de la prise d'essai. (Temps nécessaire 20 min environ.)

Retirer le creuset du four et le refroidir rapidement en plongeant la base du creuset dans un bain d'eau froide.

Transférer la masse fondue directement dans le ballon à distiller (5.4.1), dans lequel on a préalablement placé quelques billes en verre (de diamètre 2 à 3 mm), et laver soigneusement le creuset et son couvercle avec 20 à 30 ml d'eau chaude, afin d'amener en solution la partie de masse fondue adhérant encore au creuset, en recueillant toujours les eaux de lavage dans le ballon à distiller (5.4.1).

6.3.2 Distillation

Placer une fiole jaugée de 500 ml sous le réfrigérant (5.4.6), pour recueillir le distillat.

Relier le ballon à distiller (5.4.1) au réfrigérant (5.4.6), tout en ouvrant la circulation de l'eau.

Boucher ensuite le ballon à distiller et ajouter, à travers l'ampoule (5.4.5), en fonction du milieu de distillation choisi, soit 50 ml de la solution d'acide sulfurique (4.4), soit 30 ml de la solution d'acide perchlorique (4.4.1).

Remplir d'eau, aux deux tiers, le ballon pour la production de la vapeur (5.3), ajouter quelques grains de pierre ponce. Chauffer le ballon en laissant ouvert le tube de réglage (b) de la valeur jusqu'à l'ébullition de l'eau.

Chauffer, à l'aide de la résistance électrique (5.5), le ballon à distiller jusqu'à ce que la température de la solution atteigne 150 °C (milieu sulfurique) ou 135 °C (milieu perchlorique).

Lorsque la température dans le ballon à distiller a atteint respectivement 150 °C ou 135 °C, faire passer la vapeur d'eau (débit de 250 à 300 g/h) à travers le tube (a), en réglant le débit au moyen de la pince de Mohr dont est muni le tube (b), de façon à maintenir, dans le ballon à distiller, en fonction du milieu de distillation choisi, la température de 150 ± 1 °C ou de 135 ± 1 °C (température à contrôler avec précision) et à recueillir 400 ml environ de distillat dans un délai de 90 min environ.

Détacher ensuite le ballon à distiller du ballon pour la production de la vapeur, en laissant s'échapper la vapeur dans l'air, et ôter la résistance chauffante (5.5). Rincer le réfrigérant d'un jet de pissette.

Compléter au volume le distillat et homogénéiser.

6.3.3 Titration

6.3.3.1 TITRAGE VISUEL

Prélever 50,0 ml de la solution obtenue en 6.3.2 et les introduire dans le bécher (5.7). Ajouter dans le bécher 50 ml environ d'eau et 0,50 ml de la solution d'alizarine sulfonate de sodium (4.7), puis, par petites fractions, la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) jusqu'à coloration rose (pH de virage 6,6 à 6,8).

En contrôlant au moyen du pH-mètre (5.6), ajouter ensuite, goutte à goutte, la solution d'acide chlorhydrique (4.2) jusqu'à atteindre une valeur de pH comprise entre 4,9 et 5,2 (coloration jaune de la solution).

Ajouter 3,0 ml de la solution d'alizarine sulfonate de sodium et ensuite, en contrôlant toujours au moyen du pH-mètre, ajouter, par petites fractions, la solution tampon (4.5) jusqu'à atteindre un pH de $3,4 \pm 0,1$ (addition de solution tampon 1 ml environ). Ajouter enfin 0,50 ml de la solution de bleu de méthylène (4.8) (coloration verte de la solution).

Immerger dans la solution un petit barreau de fer enfermé dans un tube en verre, puis placer le bécher sur l'agitateur (5.9) et agiter énergiquement.

Remplir la burette (5.8) avec la solution de nitrate de thorium (4.6) et titrer jusqu'à coloration bleu-violet.

Avoir soin d'opérer dans les mêmes conditions d'éclairage que celles adoptées pour l'étalonnage de la solution de nitrate de thorium (voir 4.6.2.2).

NOTE — Effectuer le titrage à la lumière du jour ou à celle d'une lampe fluorescente. Éviter d'employer la lumière provenant d'une lampe à filament de tungstène.

6.3.3.2 TITRAGE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE

Prélever 50,0 ml de la solution obtenue en 6.3.2, les introduire dans la cuve pour titrage (5.11) et diluer à 100 ml environ.

Ajouter 3,0 ml de la solution d'alizarine sulfonate de sodium (4.7), puis, par petites fractions, la solution d'hydroxyde de sodium (4.3) jusqu'à coloration rose (pH de virage 6,6 à 6,8).

En contrôlant au moyen du pH-mètre (5.6), ajouter ensuite, goutte à goutte, la solution d'acide chlorhydrique (4.2) jusqu'à atteindre une valeur de pH comprise entre 4,9 et 5,2 (coloration jaune de la solution).

En contrôlant toujours au moyen du pH-mètre, ajouter, par petites fractions, la solution tampon (4.5) jusqu'à atteindre un pH de $3,4 \pm 0,1$ (addition de solution tampon 1 ml environ).

Placer la cuve dans le dispositif de titrage du spectrophotomètre (5.10).

Immerger dans la solution un petit barreau de fer enfermé dans un tube en verre. Plonger l'extrémité de la burette (5.8), remplie avec la solution de nitrate de thorium (4.6), dans la solution et agiter à l'aide de l'agitateur (5.9).

Fermer le couvercle du dispositif de titrage, ajuster la longueur d'onde à 525 nm et choisir la sensibilité appropriée. Fermer le volet et ajuster au zéro de transmittance. Ouvrir ensuite le volet et ajuster l'ouverture de la fente, de manière à avoir une lecture de transmittance de 100. Ajouter, au moyen de la burette, la solution titrée de nitrate de thorium jusqu'à atteindre une absorbance de 0,60 (25 % de transmittance). Lire le volume de solution titrée utilisé, à 0,01 ml près.

7 EXPRESSION DES RÉSULTATS

La teneur en fluor (F), exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{(V_3 - V_4) \times m_2}{m_0} \times 1000$$

où

V_3 est le volume, en millilitres, de la solution titrée de nitrate de thorium (4.6) utilisé pour le titrage de la partie aliquote de la solution d'essai (6.3.3);

V_4 est le volume, en millilitres, de la solution titrée de nitrate de thorium (4.6) utilisé pour le titrage d'une partie aliquote correspondante de la solution de l'essai à blanc (6.2);

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (6.1);

m_2 est la masse, en grammes, de fluor correspondant à 1 ml de la solution titrée de nitrate de thorium (4.6).

8 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

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

Dimensions en millimètres

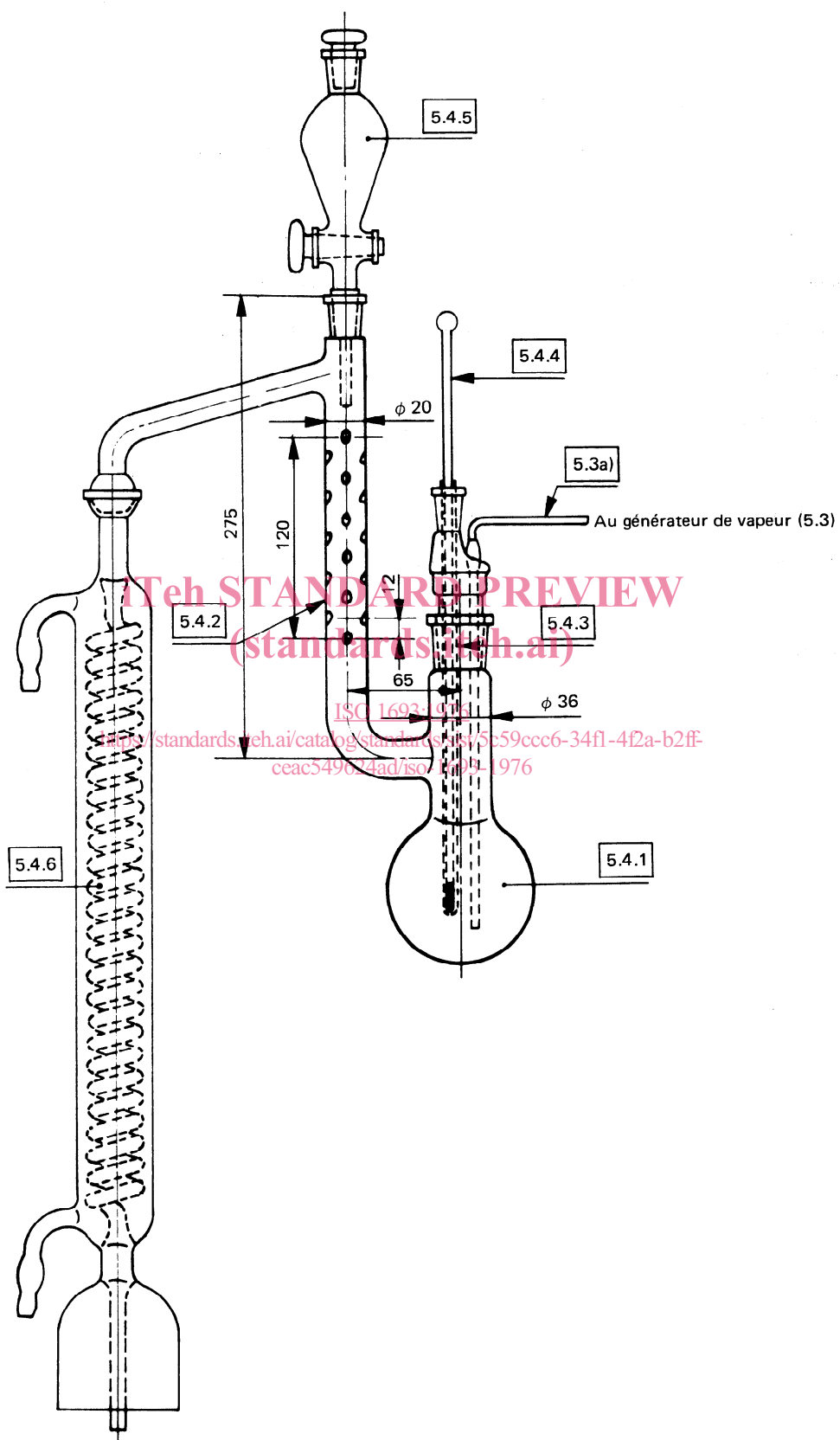


FIGURE — Schéma d'ensemble pour l'appareil de distillation en courant de vapeur

ANNEXE

PUBLICATIONS ISO RELATIVES À LA CRYOLITHE, NATURELLE ET ARTIFICIELLE

- ISO 1619 – Préparation et conservation des échantillons pour essai.
- ISO 1620 – Dosage de la silice – Méthode spectrophotométrique au molybdosilicate réduit.
- ISO 1693 – Dosage du fluor – Méthode de Willard-Winter modifiée.
- ISO 1694 – Dosage du fer – Méthode photométrique à la phénanthroline-1,10.
- ISO 2366 – Dosage du sodium – Méthodes par spectrophotométrie de flamme (émission) et par absorption atomique.
- ISO 2367 – Dosage de l'aluminium – Méthode gravimétrique à l'hydroxy-8 quinoléine.
- ISO 2830 – Dosage de l'aluminium – Méthode par absorption atomique.
- ISO 3391 – Dosage du calcium – Méthode par absorption atomique dans la flamme.
- ISO 3392 – Dosage de l'eau – Méthode électrométrique.
- ISO 3393 – Détermination de l'humidité – Méthode gravimétrique.
- ISO 4277 – Évaluation de la teneur en fluorures libres – Méthode titrimétrique conventionnelle.
- ISO 4280 – Dosage des sulfates – Méthode gravimétrique à l'état de sulfate de baryum.
- ISO . . . – Échantillonnage.

iteh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5c59ccc6-34f1-4f2a-b2ff-ceac549624ad/iso-1693-1976>