
NORME INTERNATIONALE 1994

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

Houille — Dosage de l'oxygène

Hard coal — Determination of oxygen content

Première édition — 1976-12-01

iteh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 1994:1976

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bd61d1b2-26fb-4de4-a10d-d99ad8275b8e/iso-1994-1976>

CDU 662.66 : 543.844

Réf. n° : ISO 1994-1976 (F)

Descripteurs : charbon, analyse chimique, dosage, oxygène, méthode volumétrique, méthode gravimétrique.

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.

Avant 1972, les résultats des travaux des comités techniques étaient publiés comme recommandations ISO; ces documents sont en cours de transformation en Normes internationales. Compte tenu de cette procédure, le comité technique ISO/TC 27, *Combustibles minéraux solides*, après examen, est d'avis que la Recommandation ISO/R 1994-1971 peut, du point de vue technique, être transformée. La présente Norme internationale remplace donc la Recommandation ISO/R 1994-1971 à laquelle elle est techniquement identique.

Les comités membres des pays suivants avaient approuvé la Recommandation ISO/R 1994 :

| | | |
|-------------------------|------------------|-----------------|
| Afrique du Sud, Rép. d' | France | Royaume-Uni |
| Allemagne | Grèce | Suède |
| Australie | Inde | Suisse |
| Belgique | Italie | Tchécoslovaquie |
| Canada | Japon | Thaïlande |
| Chili | Nouvelle-Zélande | Turquie |
| Danemark | Pays-Bas | U.S.A. |
| Égypte, Rép. arabe d' | Pologne | Yougoslavie |
| Espagne | Portugal | |

Aucun comité membre ne l'avait désapprouvée.

Aucun comité membre n'a désapprouvé la transformation de la Recommandation en Norme internationale.

Houille — Dosage de l'oxygène

0 INTRODUCTION

La présente Norme Internationale suit les méthodes mises au point par Schützel^[1], Unterzaucher^[2], et Oita et Conway^[3], pour le dosage direct de l'oxygène dans les composés organiques. Des modifications ont été apportées à ces méthodes, afin d'éviter les erreurs dues à la présence d'humidité dans le charbon. De l'oxygène se dégage (sous la forme d'eau et de dioxyde de carbone) des matières minérales contenues dans le charbon, lors de la pyrolyse de l'échantillon. Afin de réduire les erreurs de cette origine, les charbons ayant un taux de cendres supérieur à 5 % et tous les échantillons de caractéristiques inconnues doivent être déminéralisés avant l'analyse (voir ISO 602).

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie des méthodes semi-micrométriques pour le dosage direct de l'oxygène dans la houille.

2 RÉFÉRENCES

ISO 331, *Charbon — Détermination de l'humidité de l'échantillon pour analyse — Méthode gravimétrique directe.*

ISO 348, *Houille — Détermination de l'humidité de l'échantillon pour analyse — Méthode volumétrique directe.*

ISO 602, *Charbon — Détermination du taux de matières minérales.*

3 PRINCIPE

L'échantillon est séché entre 105 et 110 °C sous courant d'azote, puis pyrolysé dans des conditions telles que les matières organiques laissent un résidu ne contenant pas d'oxygène. Les produits volatils, qui contiennent de l'oxygène à liaison organique, ainsi que l'eau et le dioxyde de carbone provenant de n'importe quelle matière minérale, sont décomposés sur du carbone pur ou platiné pour transformer l'oxygène en monoxyde de carbone. Le monoxyde de carbone est oxydé pour donner du dioxyde de carbone dont le dosage est effectué selon une méthode titrimétrique^[4] ou gravimétrique.

4 RÉACTIFS

4.1 Azote

L'azote utilisé pour la pyrolyse ne doit pas contenir plus de 10 ppm d'oxygène. Si l'on peut disposer, dans le commerce, d'azote de cette pureté, une purification ultérieure n'est pas nécessaire, à condition que le résultat de l'essai à blanc se trouve dans les limites spécifiées dans le chapitre 7.

4.2 Autres réactifs permettant de transformer les produits volatils de pyrolyse en monoxyde de carbone

4.2.1 Carbone pur, de granulométrie 0,7 à 2,0 mm¹⁾, ayant un taux de cendres inférieur ou égal à 0,01 %.

Le carbone doit être porté au rouge sombre dans une atmosphère inerte pour éliminer toute trace d'huile, avant de l'introduire dans le tube de pyrolyse.

Un carbone ayant un taux de cendres allant jusqu'à 0,05 % peut généralement être purifié de la façon suivante :

Afin d'éliminer toute huile résiduelle, chauffer jusqu'au rouge sombre, dans une atmosphère inerte, une quantité suffisante de carbone pour remplir le tube de pyrolyse et pour disposer d'un échantillon en vue de la détermination du taux de cendres. Laisser refroidir et reprendre le résidu par l'acide chlorhydrique, ρ 1,18 g/ml, à ébullition commençante durant 1 h. Laisser reposer et décanter le liquide sur papier filtre résistant dans un entonnoir de Buchner. Laver le carbone plusieurs fois par décantation, puis le faire passer dans le filtre et continuer jusqu'à ce que les eaux de lavage soient exemptes de chlorure. Sécher le gâteau tout d'abord par le vide, puis dans une étuve à 120 °C.

Broyer et tamiser le gâteau sec en opérant avec soin pour obtenir le maximum de particules de 0,7 à 2,0 mm. Déterminer leur taux de cendres.

ou

4.2.2 Carbone platiné, de granulométrie 0,7 à 2,0 mm¹⁾, contenant 50 % environ de platine.

Une méthode de préparation satisfaisante est donnée ci-après :

Dissoudre 5 g de platine dans de l'eau régale et évaporer la solution jusqu'à l'approche de la siccité. Ajouter 5 ml

1) Afin d'éviter d'offrir au courant gazeux une trop grande résistance, il est important que les particules de granulométrie inférieure à 0,7 mm soient éliminées par tamisage. Une résistance excessive à l'écoulement du courant gazeux peut nécessiter une augmentation jusqu'à 3 mm de la dimension maximale des particules.

d'acide chlorhydrique, ρ 1,18 g/ml, et évaporer de nouveau jusqu'à l'approche de la siccité. Continuer à ajouter des doses d'acide chlorhydrique de 5 ml et à évaporer jusqu'à l'approche de la siccité, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de vapeurs nitreuses qui se dégagent, puis évaporer la solution jusqu'à siccité. Ajouter au résidu 2 ml d'acide chlorhydrique et une quantité d'eau suffisante pour dissoudre le chlorure de platine. Ajouter 5 g de carbone, préalablement porté au rouge, ayant un taux de cendres inférieur ou égal à 0,01 % (voir 4.2.1), et un peu d'eau, si nécessaire, pour former une pâte. Mélanger énergiquement et évaporer jusqu'à siccité sur un bain-marie, en remuant fréquemment avec une spatule ou un agitateur en verre afin d'assurer l'homogénéité du produit. Sécher le gâteau résultant à 150 °C.

Briser le gâteau en morceaux et les introduire dans un tube en quartz de diamètre intérieur 10 à 12 mm. Faire passer de l'azote sec (4.1) dans le tube et chauffer lentement le tube au rouge, par étapes, à l'aide d'un bec Bunsen. Commencer à chauffer le tube à l'entrée et, lorsque cette partie est chaude, déplacer très lentement le bec le long du tube jusqu'à ce que tout son contenu ait été chauffé. Remplacer l'azote par de l'hydrogène et chauffer de la même manière dans un courant d'hydrogène. Répéter l'opération de chauffage sous hydrogène jusqu'à ce que l'effluent gazeux soit exempt de chlorure d'hydrogène, ce qui sera confirmé par la neutralité au papier de tournesol. Remplacer l'hydrogène par de l'azote et laisser le contenu du tube se refroidir sous courant d'azote jusqu'à la température ambiante.

Retirer le carbone platiné, broyer et tamiser le produit obtenu en opérant avec soin pour obtenir le maximum de particules de 0,7 à 2,0 mm.

4.3 Toile de cuivre.

4.4 Mélange composé d'hydroxyde de lithium, de granulométrie 0,7 à 2,0 mm¹⁾ (9 parties en volume) et d'**amiante sodé**, de granulométrie 0,7 à 2,0 mm¹⁾ (1 partie en volume).

4.5 Perchlorate de magnésium sec, de granulométrie 0,7 à 2,0 mm¹⁾²⁾.

4.6 Coton en laine imprégné d'iodure de potassium.

Dissoudre 160 g d'iodure de potassium dans de l'eau et compléter à 250 ml. Imprégner 100 g de coton en laine de cette solution et sécher à 80 °C dans un courant d'azote. Conserver dans une bouteille en verre sombre.

4.7 Autres réactifs permettant de transformer le monoxyde de carbone en dioxyde de carbone

4.7.1 Réactif de Schütze.

Sécher 30 g de gel de silice pur en grains (1 à 2 mm) à 200 °C durant 1 h et les transférer dans un ballon à fond rond de 250 ml, muni d'une ouverture conique rodée de 25 mm environ³⁾. Ajouter lentement, en agitant fréquemment, 25 ml d'acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml. Ajouter ensuite, par fractions de 1 g, 30 g de pentoxyde d'iode, finement broyé. Après addition de chaque fraction de pentoxyde d'iode, mélanger énergiquement le contenu du ballon en le secouant. Fermer le ballon avec un bouchon à tube par lequel on puisse faire le vide dans le ballon. Plonger le ballon, jusqu'au joint rodé, dans un bain d'huile à 200 °C et faire un vide d'une pression inférieure à 5 kPa⁴⁾ durant 2 h. Laisser le ballon se refroidir sous vide et transvaser le réactif dans une bouteille en verre sèche à bouchon en verre parfaitement rodé. Conserver la bouteille dans un dessiccateur pour éviter que le réactif absorbe de l'humidité.

ou

4.7.2 Acide anhydro-iodique (HI₃O₈).

Si l'on ne peut obtenir dans le commerce un acide anhydro-iodique de qualité appropriée pour le dosage du monoxyde de carbone, le préparer de la façon suivante :

Ajouter un excès d'acide iodique ou de pentoxyde d'iode à un mélange bouillant composé de 3 volumes d'acide nitrique, ρ 1,4 g/ml, et de 2 volumes d'eau. Faire bouillir la solution avec l'excès non dissous durant 1 h pour obtenir une solution saturée. Filtrer immédiatement la solution chaude sur un filtre à plaque en verre fritté (diamètre des pores 15 à 40 μ m) en s'aidant du vide. Laisser le filtrat cristalliser durant 1 jour. Transférer les cristaux dans un entonnoir de Buchner à plaque en verre fritté et les laver avec de l'acide nitrique, ρ 1,4 g/ml, froid. Sécher les cristaux à la température ambiante en aspirant tout d'abord l'air propre situé au-dessus d'eux durant 1 h, puis en les plaçant dans un dessiccateur contenant des capsules remplies d'hydroxyde de sodium et d'oxyde de phosphore(V).

ou

4.7.3 Oxyde de mercure(II) rouge, en pastilles de diamètre 2 mm environ et d'épaisseur 1 mm environ, préparées à partir d'un produit commercial de bonne qualité.

1) Afin d'éviter d'offrir au courant gazeux une trop grande résistance, il est important que les particules de granulométrie inférieure à 0,7 mm soient éliminées par tamisage. Une résistance excessive à l'écoulement du courant gazeux peut nécessiter une augmentation jusqu'à 3 mm de la dimension maximale des particules.

2) Il convient de ne pas régénérer le perchlorate de magnésium, en raison du danger d'explosion. Lorsqu'il est épuisé, il doit être jeté à l'évier et évacué au moyen d'un courant d'eau.

3) Voir ISO 383, *Verrerie de laboratoire — Assemblages coniques rodés interchangeables* : 29/32 ou 34/35.

4) 1 kPa = 1 kN/m²

La composition suivante est jugée acceptable pour l'oxyde de mercure(II) :

| | |
|----------------------|----------------------------|
| Titre : | pas moins de 99,3 % (sec) |
| Perte au séchage : | pas plus de 0,3 % à 150 °C |
| Sels de mercure(I) : | pas plus d'une trace |
| Chlorure : | pas plus de 0,25 % |
| Nitrate : | pas de réaction |
| Résidu non volatil : | pas plus de 0,1 % |

En variante, on peut préparer l'oxyde de mercure(II) rouge de la façon suivante :

Dissoudre 140 g de mercure dans 100 ml environ d'acide nitrique, ρ 1,4 g/ml. Évaporer la solution jusqu'à siccité dans une capsule en porcelaine. Chauffer la capsule à 400 °C environ sous une hotte tirant bien, jusqu'à ce qu'il ne reste plus de cristaux jaunes de nitrate de mercure(II) [$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$].

4.8 Fil d'argent, de diamètre 0,1 à 0,2 mm.

4.9 Pyridine.

La composition suivante est jugée acceptable pour la pyridine :

| | |
|--|---------------------|
| Titre ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) : | pas moins de 99,0 % |
| Densité relative à 20 °C : | 0,981 à 0,983 g/ml |
| n_D^{20} : | 1,509 0 à 1,510 0 |

Pas moins de 95 % distillé à une température de 114 à 117 °C

Limites maximales des impuretés :

| | |
|---|-----------|
| — matières insolubles dans l'eau : | néant |
| — matières non volatiles : | 0,002 % |
| — chlorure : | 0,000 5 % |
| — cuivre : | 0,000 2 % |
| — ammonium : | 0,002 % |
| — oxygène absorbé par le permanganate : | 0,000 8 % |
| — eau : | 0,1 % |

Si l'on ne peut obtenir de la pyridine suffisamment pure, redistiller sur une colonne à plateaux de 15 à 20 plateaux théoriques. Avec un coefficient de reflux de 100, distiller et rejeter les premiers 10 %. Ramener le coefficient de reflux à 10, distiller et recueillir les 75 % suivants pour l'emploi.

4.10 Éthanolamine.

4.11 Indicateur au bleu de thymol, solution à 0,4 % dans la pyridine (4.9).

4.12 Méthanolate de sodium, solution titrée 0,05 N.

4.12.1 Préparation de la solution

Dissoudre 1,15 g de sodium dans 500 ml de méthanol et compléter à 1 l avec de la pyridine pure. Conserver la solution de façon à éviter le dioxyde de carbone.

4.12.2 Étalonnage de la solution

Peser, à 0,1 mg près, 50 mg environ d'acide benzoïque. Placer 15 ml de la pyridine (4.9) dans une fiole conique de 100 ml et ajouter 2 gouttes de l'indicateur au bleu de thymol (4.11). En faisant passer de l'azote dans la fiole pour chasser l'air, neutraliser son contenu avec la solution de méthanolate de sodium, dissoudre l'acide benzoïque pesé dans le contenu de la fiole et titrer avec la solution de méthanolate de sodium jusqu'à virage au bleu.

La normalité, T , de la solution de méthanolate de sodium est donnée par la formule

$$T = \frac{m}{122,1 V}$$

où m est la masse, en milligrammes, d'acide benzoïque utilisée;

V est le volume, en millilitres, de la solution de méthanolate de sodium utilisé pour le titrage.

5 APPAREILLAGE

La disposition générale de l'appareillage est représentée à la figure 1. Les différents appareils doivent être reliés entre eux par des joints en verre rodé, à l'exception du tube ou de l'ampoule dans lequel(laquelle) le dioxyde de carbone provenant de l'oxygène est absorbé.

5.1 Appareil pour la purification de l'azote. Un appareil type pour la purification de l'azote (voir figure 2) comprend les éléments suivants :

5.1.1 Régulateur de pression, contenant de la paraffine épaisse (de qualité médicinale); une éprouvette de hauteur 300 mm et de diamètre 50 mm est convenable.

5.1.2 Tube vertical, de hauteur 120 mm environ et de diamètre intérieur 30 mm environ, contenant du perchlorate de magnésium sec (4.5).

5.1.3 Tube en quartz, vertical, de longueur 300 mm environ et de diamètre intérieur 15 mm environ, contenant du cuivre poreux chauffé à 500 °C environ. Le cuivre poreux est obtenu en réduisant de l'oxyde de cuivre(II) en fil par de l'hydrogène étendu d'azote, à la température la plus basse à laquelle la réduction se produit, généralement entre 200 et 250 °C.

5.1.4 Compte-bulles, contenant de la paraffine épaisse (de qualité médicinale) pour avoir une indication visuelle du débit de l'azote.

5.1.5 Tube en U, de hauteur 150 mm environ et de diamètre intérieur 15 mm environ, dont le premier tiers contient du mélange composé d'hydroxyde de lithium et d'amiante sodé (4.4), le tiers suivant du perchlorate de magnésium sec (4.5), et le dernier tiers un mélange composé de 2 parties en volume de poudre d'oxyde de phosphore(V) et de 1 partie en volume de débris de verre, de granulométrie 0,7 à 2,0 mm.

5.2 Tube de pyrolyse.

Le tube de pyrolyse doit avoir un diamètre intérieur de 10 ± 1 mm et être fabriqué dans le quartz clair le plus pur disponible, exempt de stries et autres défauts visibles.

Deux modèles types sont représentés pour l'entrée du tube de pyrolyse. Le modèle de la figure 3a) comprend un tube auxiliaire, avec lequel il est possible d'évacuer l'air lorsqu'on introduit l'échantillon. Celui-ci est à la fois séché et pyrolysé entre le tube d'arrivée d'azote et le remplissage de carbone; ainsi, cette partie doit être suffisamment longue pour que l'on puisse y prévoir un four quelconque en vue du séchage ainsi que de la pyrolyse de l'échantillon. La figure 4 représente un manchon de chauffage amovible pour le séchage de l'échantillon.

Dans le modèle de la figure 3b), l'air qui pénètre lorsqu'on introduit l'échantillon est évacué, avec l'humidité, avant la pyrolyse de l'échantillon. La distance comprise entre l'arrivée d'azote et le bouchon du tube de pyrolyse doit être suffisante pour le manchon de chauffage destiné au séchage de l'échantillon, et la distance comprise entre l'arrivée d'azote et le remplissage de carbone doit être suffisante pour la pyrolyse de l'échantillon.

L'échantillon peut être pyrolysé à l'aide d'un four électrique ou à gaz, mais les fours électriques sont préférables pour le chauffage des réactifs.

La transformation de l'oxygène des produits volatils de pyrolyse en monoxyde de carbone peut être réalisée soit avec du carbone pur (4.2.1), soit avec du carbone platiné (4.2.2). Si l'on utilise du carbone pur, la longueur du remplissage doit être de 190 à 200 mm. Des tampons en toile de platine roulée, de longueur 5 mm, doivent être utilisés pour retenir le remplissage en place. Un four doit être prévu pour chauffer le carbone à $1\,125 \pm 25$ °C.

Si l'on utilise du carbone platiné, le remplissage doit être constitué par deux sections de 45 à 50 mm, séparées et retenues par des tampons en toile de platine, de longueur 5 mm. Un four doit être prévu pour chauffer le carbone platiné à 940 °C, mais la température normale est de 910 ± 10 °C.

L'un ou l'autre agent réducteur doit être suivi d'un rouleau en toile de cuivre (4.3), de longueur 50 à 60 mm, chauffé à 900 °C par un four approprié.

5.3 Tube de purification du monoxyde de carbone.

Le tube doit avoir un diamètre intérieur de 10 à 15 mm et une longueur de 190 à 210 mm. Remplir de mélange composé d'hydroxyde de lithium et d'amiante sodé (4.4) sur une longueur de 130 à 140 mm, afin d'éliminer les gaz acides (HCl, H₂S, etc.), puis de perchlorate de magnésium sec (4.5) sur 60 à 70 mm environ, afin d'éliminer l'eau produite par la réaction des gaz acides avec l'amiante sodé.

5.4 Tube d'oxydation du monoxyde de carbone.

Le tube doit avoir un diamètre intérieur de 10 ± 1 mm et une longueur de 220 à 250 mm (selon les réactifs utilisés). Le tube doit être garni de l'une des séries suivantes de réactifs, dans l'ordre donné dans chaque cas :

- a) 1) 15 à 20 mm remplis de coton en laine imprégné d'iodure de potassium (4.6);
- 2) 100 à 110 mm remplis de réactif de Schütze (4.7.1);
- 3) 35 à 40 mm remplis de coton en laine imprégné d'iodure de potassium (4.6);
- 4) 45 à 50 mm remplis de perchlorate de magnésium sec (4.5).

Les réactifs adjacents doivent être séparés et retenus par des tampons en laine de verre, de longueur 5 mm.

ou

- b) 1) 130 à 140 mm remplis d'acide anhydro-iodique (4.7.2) chauffé à 120 °C;
- 2) 35 à 40 mm remplis de coton en laine imprégné d'iodure de potassium (4.6);
- 3) 45 à 50 mm remplis de perchlorate de magnésium sec (4.5).

Les réactifs adjacents doivent être séparés et retenus par des tampons en laine de verre, de longueur 5 mm.

ou

- c) 1) 140 à 150 mm remplis d'oxyde de mercure(II) rouge (4.7.3), retenu par des tampons en laine de verre, de longueur 5 mm, et chauffé à 200 °C;
- 2) 45 à 50 mm non remplis (et à la température ambiante) pour permettre au mercure de se condenser;
- 3) 35 à 40 mm remplis par un tampon en fil d'argent (4.8) pour absorber la vapeur de mercure.

5.5 Appareil pour le dosage du dioxyde de carbone produit dans le tube d'oxydation (5.4)

5.5.1 Dosage titrimétrique

La figure 5 représente un appareil approprié pour absorber et titrer le dioxyde de carbone.

5.5.2 Dosage gravimétrique

La figure 6 représente un modèle approprié de tube d'absorption. Ce tube est suivi d'un tube de garde contenant du perchlorate de magnésium sec (4.5) et du mélange composé d'hydroxyde de lithium et d'amiante sodé (4.4).

Une balance, précise à 0,01 mg, est nécessaire pour peser le tube d'absorption.

5.6 Nacelle en platine, de longueur 15 mm environ, de largeur 4 mm environ et de profondeur 4 mm environ, ayant une languette percée d'un trou, fixée à l'une des extrémités supérieures de la nacelle, pour faciliter le retrait de celle-ci de l'appareil.

6 ÉCHANTILLON

Le charbon, utilisé pour la détermination, doit être représenté par l'échantillon pour analyse broyé pour passer au tamis d'ouverture de maille 200 μm . L'échantillon «sec à l'air» de charbon doit être homogénéisé, de préférence par des moyens mécaniques, durant 1 min au moins, immédiatement avant la détermination.

7 PRÉPARATION DE L'APPAREILLAGE

Monter les différentes parties de l'appareillage, contenant les réactifs appropriés comme cela est indiqué dans les chapitres 4 et 5, dans l'ordre indiqué à la figure 1). Utiliser de la graisse et de la cire ayant une faible pression de vapeur et étanches à l'oxygène, au dioxyde de carbone et à la vapeur d'eau de l'atmosphère, pour assurer l'étanchéité des joints. Utiliser du tube étanche à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone²⁾ pour raccorder l'ampoule ou le tube d'absorption au tube d'oxydation; les extrémités des tubes en verre à l'intérieur du manchon doivent se toucher.

Régler le débit d'azote à 25 ml/min. Vérifier l'étanchéité aux gaz de l'appareillage en augmentant sa pression jusqu'à la pression fournie par le régulateur (5.1.1) de l'appareil pour la purification de l'azote (5.1) et remarquer si le débit d'azote au compte-bulles (5.1.4) s'arrête. Chauffer les réactifs à leur température d'utilisation et chauffer la partie du tube de pyrolyse, dans laquelle l'échantillon sera pyrolysé, à une température minimale de 900 °C. Ventiler l'appareillage par un courant d'azote durant 15 h au moins.

Effectuer un essai à blanc ainsi qu'il est spécifié dans le chapitre 8, mais en omettant l'échantillon. Si l'essai à blanc équivaut à plus de 0,12 mg d'oxygène, c'est-à-dire à plus de 0,15 ml de solution de méthanolate de sodium 0,05 N (dosage titrimétrique) ou à plus de 0,33 mg de dioxyde de carbone (dosage gravimétrique), ventiler de nouveau l'appareillage à l'azote et refaire ensuite l'essai à blanc³⁾. Lorsque le résultat est satisfaisant, vérifier le fonctionnement de l'appareillage en utilisant un composé organique pur⁴⁾⁵⁾. Si le résultat obtenu correspond, à 0,2 % près, à la teneur théorique en oxygène, l'appareillage est prêt à l'emploi⁶⁾.

8 MODE OPÉRATOIRE

Chauffer la nacelle en platine (5.6) sous azote, à la température de pyrolyse, et la laisser refroidir sous azote. Peser, à 0,1 mg près, 20 à 50 mg⁵⁾ de l'échantillon dans la nacelle.

8.1 Tube de pyrolyse de la forme indiquée à la figure 3a)

8.1.1 Dosage titrimétrique

Le débit d'azote dans l'appareillage étant de 25 ml/min environ, faire couler 12 ml environ de la pyridine (4.9) du ballon dans l'ampoule d'absorption, en procédant lentement pour que la pyridine ne pénètre pas dans le gicleur. Ajouter 100 mg environ de l'éthanolamine (4.10) et 2 gouttes de l'indicateur au bleu de thymol (4.11). Attendre 2 à 3 min pour que le contenu de l'ampoule se mélange et neutraliser ensuite la solution avec la solution de méthanolate de sodium (4.12) jusqu'à virage au bleu. Fermer le robinet S₂ (voir figure 5) à l'entrée de l'ampoule d'absorption⁷⁾.

Faire passer de l'azote dans le tube auxiliaire, à un débit de 50 ml/min environ. Retirer le bouchon du tube de pyrolyse et fixer le tube auxiliaire. À l'aide de l'aimant, faire glisser le support de la nacelle dans le tube auxiliaire. Introduire la nacelle contenant l'échantillon dans le support et la faire glisser immédiatement dans le tube de pyrolyse; retirer le tube auxiliaire et reboucher le tube de pyrolyse.

1) Les réactifs utilisés dans la méthode volumétrique contiennent de la pyridine, ce qui exige d'installer l'appareillage dans un endroit bien aéré.

2) Du tube en polyéthylène ou en polytétrafluoréthylène convient pour raccorder l'ampoule d'absorption dans le cas du dosage titrimétrique, et du caoutchouc naturel ou du caoutchouc butyle imprégné de cire pour le tube d'absorption dans le cas du dosage gravimétrique.

3) Il peut être nécessaire de poursuivre cette ventilation d'azote pendant quelques jours, avant d'obtenir un essai à blanc satisfaisant.

4) L'un des composés suivants convient : acétanilide, anthraquinone, acide benzoïque, naphthol-2, octadécaneol, sucrose et vanilline.

5) La masse d'échantillon prélevée doit être telle que l'essai à blanc corresponde à une teneur en oxygène ne dépassant pas 0,25 %.

6) Certains lots de carbone platiné exigent une température supérieure à 920 °C. Si les valeurs ne sont que légèrement faibles, élever la température d'utilisation à 940 °C et vérifier de nouveau le fonctionnement de l'appareillage.

7) Ce robinet doit être fermé lorsque le tube de pyrolyse est ouvert pour recevoir l'échantillon, afin d'éviter que le réactif contenu dans l'ampoule d'absorption coule dans le gicleur où le dioxyde de carbone serait absorbé, mais non titré.

Augmenter la pression dans l'appareillage à la pression fournie par le régulateur (5.1.1) de l'appareil pour la purification de l'azote (5.1). Ouvrir le robinet S₂ (voir figure 5). Chauffer la nacelle à une température de 105 à 110 °C durant 10 min environ. Doser le dioxyde de carbone provenant de l'humidité de l'échantillon jusqu'à virage au bleu, par titrage continu. Maintenir la nacelle à une température de 105 à 110 °C jusqu'à ce que la production de dioxyde de carbone s'arrête (20 min environ), ce qui indique que l'échantillon est sec¹⁾. Lire la burette, pyrolyser l'échantillon à une température minimale de 900 °C durant 20 min et doser le dioxyde de carbone jusqu'à virage au bleu, par titrage continu. Ventiler l'appareillage durant 10 min encore et achever le titrage²⁾.

8.1.2 Dosage gravimétrique

Faire passer de l'azote dans le tube auxiliaire, à un débit de 50 ml/min, et introduire la nacelle dans le tube de pyrolyse comme cela est spécifié en 8.1.1. Sécher l'échantillon par chauffage à une température de 105 à 110 °C dans le tube de pyrolyse, sous un courant d'azote de 25 ml/min, durant 20 min au moins.

Pendant que l'échantillon sèche, essuyer le tube d'absorption³⁾ avec une peau de chamois humide, et le placer près de l'enceinte vitrée de la balance durant 20 min pour l'amener en équilibre avec l'atmosphère. Ouvrir et fermer immédiatement l'un des robinets du tube d'absorption, et peser le tube à 0,01 mg près.

Raccorder le tube d'absorption à l'appareillage, pyrolyser l'échantillon sec durant 20 min et ventiler l'appareillage durant 10 min encore²⁾. Fermer les robinets du tube d'absorption, débrancher celui-ci et remettre le tube de garde.

Essuyer et peser le tube d'absorption, en suivant le même mode opératoire que pour la pesée initiale.

8.2 Tube de pyrolyse de la forme indiquée à la figure 3b)

8.2.1 Dosage titrimétrique

Fermer le robinet S₂ (voir figure 5). Retirer le bouchon du tube de pyrolyse et introduire la nacelle contenant l'échantillon, puis le bâtonnet en verre à noyau de fer. Ouvrir le robinet S₁ [voir figure 3b)] et remettre le bouchon. Amener la nacelle entre le bouchon et l'entrée d'azote. Chauffer la nacelle sous courant d'azote à une température de 105 à 110 °C durant 20 min pour sécher l'échantillon. Fermer le robinet S₁.

Ouvrir le robinet S₂. Remplir l'ampoule d'absorption et neutraliser la solution comme cela est spécifié en 8.1.1.

À l'aide de l'aimant, pousser la nacelle et le bâtonnet en verre à noyau de fer jusqu'à la position de pyrolyse entre l'entrée d'azote et le remplissage de carbone, et ramener le bâtonnet jusqu'au bouchon. Pyrolyser l'échantillon à une température minimale de 900 °C durant 20 min et doser le dioxyde de carbone jusqu'à virage au bleu, par titrage continu. Ventiler l'appareillage durant 10 min encore et achever le titrage.

8.2.2 Dosage gravimétrique

Introduire et sécher l'échantillon comme cela est spécifié en 8.2.1.

Pendant que l'échantillon sèche, essuyer et peser le tube d'absorption³⁾ comme cela est spécifié en 8.1.2, et le raccorder à l'appareillage. Fermer le robinet S₁. Pousser la nacelle jusqu'à la position de pyrolyse, ramener le bâtonnet jusqu'au bouchon, pyrolyser l'échantillon et ventiler l'appareillage comme cela est spécifié en 8.2.1.

Fermer, retirer, essuyer et peser le tube d'absorption en suivant le même mode opératoire que pour la pesée initiale.

9 EXPRESSION DES RÉSULTATS

9.1 Méthode titrimétrique

La teneur en oxygène, O, du charbon analysé est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$O = \frac{1\,600\,T\,V}{m_0}$$

où

T est la normalité de la solution de méthanolate de sodium (4.12);

V est le volume, en millilitres, de la solution de méthanolate de sodium (4.12) utilisé pour le titrage du dioxyde de carbone produit par la pyrolyse, corrigé pour tenir compte de l'essai à blanc;

m₀ est la masse, en milligrammes, d'échantillon prélevée.

1) Le taux d'humidité de l'échantillon peut être calculé d'après le volume de solution de méthanolate de sodium utilisé. Un millilitre de solution de méthanolate de sodium 1 N équivaut à 18,02 mg d'eau.

2) On peut également supprimer le préchauffage et doser l'oxygène total de l'échantillon «sec à l'air» y compris celui présent dans l'humidité, en chauffant durant 10 min à une température de 105 à 110 °C, puis durant 20 min à une température minimale de 900 °C, et en faisant suivre d'une ventilation durant 10 min. L'humidité est déterminée séparément (voir ISO 331 ou ISO 348) et l'on déduit l'oxygène présent sous forme d'humidité de la quantité totale d'oxygène (l'eau contient 88,81 % d'oxygène).

3) Les tubes d'absorption fraîchement remplis doivent être ventilés à fond, avec de l'azote, avant l'emploi.

9.2 Méthode gravimétrique

La teneur en oxygène, O, du charbon analysé est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$O = \frac{36,36 \Delta m}{m_0}$$

où

Δm est l'augmentation de masse, en milligrammes, du tube d'absorption, résultant de l'absorption du dioxyde de carbone produit par la pyrolyse, corrigée pour tenir compte de l'essai à blanc;

m_0 est la masse, en milligrammes, d'échantillon prélevée.

10.1 Répétabilité

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

10.2 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-contre.

10 FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE

| Oxygène | Différences maximales admissibles entre les résultats | |
|---------|---|-------------------------|
| | Répétabilité | Reproductibilité |
| | 0,3 % en valeur absolue | 0,5 % en valeur absolue |

iteh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 1994:1976

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bd61d1b2-26fb-4de4-a10d-d99ad8275b8e/iso-1994-1976>

BIBLIOGRAPHIE

- [1] SCHÜTZE, M. Z., *Anal. Chem.*, 1939, **118**, p. 258.
- [2] UNTERZAUCHER, J., *Analyst*, 1952, **77**, p. 584.
- [3] OITA, I. J., et CONWAY, H. S., *Anal. Chem.*, 1954, **26**, p. 600.
- [4] BLOM, L., *Zeit. Anal. Chem.*, 1962, **189**, p. 91.