

Norme internationale **ISO** 5438



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

Spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique et spaths fluor utilisables dans l'industrie céramique — Dosage de la silice — Méthode spectrométrique au molybdosilicate réduit

Acid-grade and ceramic-grade fluorspar — Determination of silica content — Reduced molybdosilicate spectrometric method

Première édition — 1985-06-15

CDU 553.634.12 : 543.42 : 546.284-31

Réf. n° : ISO 5438-1985 (F)

Descripteurs : minéral, spath-fluor, analyse chimique, dosage, silice, méthode spectrophotométrique.

Prix basé sur 5 pages

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 créé à cet effet. 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. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 5438 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 175, *Spath fluor*.

Spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique et spaths fluor utilisables dans l'industrie céramique — Dosage de la silice — Méthode spectrométrique au molybdosilicate réduit

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrométrique au molybdosilicate réduit pour le dosage de la silice dans les spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique et dans les spaths fluor utilisables dans l'industrie céramique.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en silice, exprimée en SiO_2 , est comprise entre 0,05 et 4,0 % (m/m).

2 Références

ISO 565, *Tamis de contrôle — Tissus métalliques, tôles perforées et feuilles électroformées — Dimensions nominales des ouvertures.*

ISO 4282, *Spaths fluor pour la fabrication de l'acide fluorhydrique — Détermination de la perte de masse à 105 °C.*

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par fusion avec du carbonate de sodium, suivie d'une acidification avec de l'acide chlorhydrique en présence d'acide borique pour complexer les fluorures. Formation de l'acide molybdosilicique et réduction sélective en bleu du complexe de l'acide molybdosilicique avec addition d'acide tartrique pour éliminer l'interférence du phosphore.

Mesurage spectrométrique du complexe coloré à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (aux environs de 795 nm).

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente. Tous les réactifs doivent avoir une teneur en silice très faible.

4.1 Carbonate de sodium, anhydre.

4.2 Acide borique, solution à 40 g/l.

4.3 Acide chlorhydrique, solution, $c(\text{HCl}) \approx 7 \text{ mol/l}$.

4.4 Acide sulfurique, solution, $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) \approx 7 \text{ mol/l}$.

4.5 Acide sulfurique, solution, $c(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) \approx 18 \text{ mol/l}$.

4.6 Molybdate, solution équivalent à 55 g de Mo par litre.

Dissoudre 28 g de molybdate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 150 ml d'eau et diluer à 200 ml

ou

Dissoudre 20 g de molybdate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ dans 150 ml d'eau et diluer à 200 ml.

Conserver la solution dans un flacon (5.3) et rejeter la solution si un précipité apparaît.

4.7 Acide tartrique, solution à 100 g/l.

4.8 Acide ascorbique, solution à 20 g/l.

Préparer cette solution le jour de l'emploi.

4.9 Silicate, solution étalon correspondant à 500 mg de SiO_2 par litre.

Dans un creuset en platine (5.1), peser, à 0,000 2 g près, soit :

0,250 g de silice (SiO_2) provenant de l'acide silicique pur (H_2SiO_3) calciné à 1 000 °C jusqu'à masse constante (c'est-à-dire jusqu'à ce que deux pesées consécutives ne diffèrent pas de plus de 0,001 g),

soit :

0,250 g de quartz pur, finement broyé et préalablement calciné durant 1 h à 1 000 °C et refroidi en dessiccateur.

Ajouter, dans le creuset, 2,5 g de carbonate de sodium (4.1). Bien mélanger à l'aide de l'agitateur (5.5) et faire fondre soigneusement. Ajouter, directement dans le creuset, de l'eau chaude, chauffer modérément jusqu'à complète dissolution, et transvaser quantitativement dans un bécher (5.2) de capacité convenable.

Refroidir, diluer la solution à 400 ml environ, la transvaser ensuite quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml (5.4), compléter au volume et homogénéiser. Transvaser immédiatement la solution dans un flacon (5.3).

1 ml de cette solution étalon contient 500,0 µg de SiO_2 .

4.10 Silicate, solution étalon correspondant à 100 mg de SiO_2 par litre.

Placer 100 ml de la solution étalon de silicate (4.9) dans une fiole jaugée de 500 ml (5.4), compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 100,0 µg de SiO_2 .

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

4.11 Solution de dilution.

Introduire, dans un bécher de 600 ml (5.2), 4 g de carbonate de sodium (4.1) et les dissoudre dans 300 ml environ d'eau. Ajouter 20 ml de la solution d'acide borique (4.2) et ajuster le pH à 2 environ avec la solution d'acide chlorhydrique (4.3) en contrôlant avec un papier indicateur. Diluer à 500 ml avec de l'eau. Conserver la solution dans un flacon (5.3).

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Creusets en platine, de diamètre 40 mm environ et de profondeur 30 mm environ, munis de couvercles en platine.

5.2 Bêchers, en matière exempte de silice, de capacités 100, 250, 600 et 1 000 ml.

5.3 Flacons, en matière exempte de silice.

5.4 Fioles jaugées, en matière exempte de silice.

5.5 Agitateur, en matière exempte de silice.

5.6 Spectromètre à sélecteur de radiations à variation continue, équipé de cuves de 2 cm d'épaisseur, ou

5.7 Spectromètre à sélecteur de radiations à variation discontinue, équipé des mêmes cuves et de filtres permettant une transmission maximale aux environs de 795 nm.

Si de tels filtres ne sont pas disponibles, opérer à 680 nm environ avec des cuves de 4 cm d'épaisseur.

5.8 pH-mètre, muni d'une électrode de mesurage en verre et d'une électrode de référence au calomel, sensibilité 0,05 unité de pH.

5.9 Étuve électrique, réglable à 105 ± 1 °C.

5.10 Mortier et pilon, en matière exempte de silice, par exemple oxyde d'aluminium ou carbure de tungstène.

6 Échantillon pour essai

Le résidu provenant de la détermination de la perte de masse à 105 °C (voir ISO 4282) doit être utilisé comme échantillon pour essai.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai et préparation de la solution d'essai

Broyer quelques grammes d'échantillon pour essai (chapitre 6) à l'aide du mortier et du pilon (5.10) jusqu'à passage au tamis d'ouverture de maille 63 µm (voir ISO 565).

Sécher le produit broyé durant 2 h dans l'étuve (5.9) réglée à 105 ± 1 °C, laisser refroidir en dessiccateur et peser, dans un creuset en platine (5.1), à 0,002 g près, 0,2 g environ de cet échantillon. Ajouter 4,0 g de carbonate de sodium (4.1).

Mélanger le contenu du creuset à l'aide de l'agitateur (5.5) et chauffer avec un bec à gaz, d'abord doucement et ensuite au rouge. Après avoir obtenu une fusion claire, maintenir au rouge durant 5 à 10 min. S'assurer que toute la prise d'essai est bien en contact avec le carbonate de sodium en fusion en imprimant, de temps en temps, un mouvement de rotation au contenu du creuset.

Refroidir le creuset en le plaçant dans de l'eau froide pour détacher le produit de fusion des parois du creuset. Transvaser le produit de fusion solide dans un bécher de 600 ml (5.2); rincer ensuite tout solide restant dans le creuset et transvaser dans le bécher. Ajouter finalement de l'eau au contenu du bécher pour l'amener à un volume total de 200 ml environ. Placer le bécher

dans un bain d'eau bouillante, laisser reposer durant 30 min tout en cassant les morceaux à l'aide de l'agitateur (5.5) aplati à l'une de ses extrémités. Laisser refroidir, amener à un volume de 300 ml environ avec de l'eau et ajouter 20 ml de la solution d'acide borique (4.2). Tout en agitant, ajouter de la solution d'acide chlorhydrique (4.3) pour ajuster le pH à 2 environ (papier indicateur convenable). Transvaser la solution, qui peut parfois offrir une apparence légèrement opalescente, dans une fiole jaugée de 500 ml (5.4), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Si l'on observe un dépôt blanc de sulfate de baryum, laisser reposer avant de continuer.

7.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage (7.4) 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, mais en remplaçant le volume de la solution d'essai par un égal volume d'eau.

7.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.3.1 Préparation des solutions témoins pour les mesurages spectrométriques

Dans une série de six béchers de 600 ml (5.2), introduire les volumes de la solution étalon de silicate (4.10) indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1

Solution étalon de silicate (4.10)	Masse correspondante de SiO_2 , rapportée au volume à employer pour le mesurage
ml	μg
0*	0
2	8
5	20
10	40
20	80
25	100

* Solution de compensation.

Ajouter 4 g de carbonate de sodium (4.1), amener le volume à 300 ml environ avec de l'eau; ajouter 20 ml de la solution d'acide borique (4.2) et, tout en agitant, ajouter de la solution d'acide chlorhydrique (4.3); ajuster le pH à 2 environ (papier indicateur convenable). Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 500 ml (5.4), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.3.2 Essai préliminaire de contrôle et de correction du pH

Dans l'un des béchers de 100 ml (5.2), introduire 20,0 ml de la solution témoin contenant 100 μg de SiO_2 (7.3.1). Diluer à 60 ml environ avec de l'eau et, tout en agitant, ajuster le pH à 1,1 par addition de la solution d'acide sulfurique (4.4).

Noter le volume de la solution d'acide sulfurique (4.4) utilisé et rejeter la solution.

7.3.3 Développement de la coloration

Dans une série de six fioles jaugées de 100 ml (5.4), introduire 20 ml des solutions obtenues selon le mode opératoire décrit en 7.3.1.

Diluer à 60 ml environ avec de l'eau. Ajouter ensuite le volume de la solution d'acide sulfurique (4.4) noté en 7.3.2 et 10 ml de la solution de molybdate (4.6). Homogénéiser et laisser reposer durant 15 min. Ajouter 5 ml de la solution d'acide tartrique (4.7), homogénéiser et laisser reposer durant 5 min. Ajouter ensuite 10 ml de la solution d'acide sulfurique (4.5) et 2 ml de la solution d'acide ascorbique (4.8). Compléter au volume avec de l'eau, homogénéiser et laisser reposer durant 30 min.

7.3.4 Mesurages spectrométriques

Effectuer les mesurages spectrométriques à l'aide du spectromètre (5.6) à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption (aux environs de 795 nm) ou du spectromètre (5.7) muni de filtres appropriés, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'eau.

7.3.5 Tracé de la courbe d'étalonnage

Déduire l'absorbance de la solution de compensation de celle des solutions témoins. Tracer une courbe en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, les masses, en microgrammes, de silice (SiO_2) contenues dans les solutions témoins et, sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes des absorbances.

7.4 Dosage

7.4.1 Essai préliminaire de contrôle et de correction du pH

Dans l'un des béchers de 100 ml (5.2), introduire 20 ml de la solution d'essai (7.1). Diluer à 60 ml environ avec de l'eau et, tout en agitant, ajuster le pH à 1,1 par addition de la solution d'acide sulfurique (4.4).

Noter le volume de la solution d'acide sulfurique (4.4) utilisé et rejeter la solution.

7.4.2 Développement de la coloration

Dans une fiole jaugée de 100 ml (5.4), transvaser un volume maximal de 20 ml de la solution d'essai (7.1) ne contenant pas plus de 100 μg de SiO_2 . Si une quantité inférieure à 20 ml est utilisée, ajouter de la solution de dilution (4.11) pour obtenir un volume total de 20 ml exactement.

Diluer à 60 ml environ avec de l'eau. Ajouter ensuite le volume de la solution d'acide sulfurique (4.4) indiqué en 7.4.1 et 10 ml de la solution de molybdate (4.6). Homogénéiser et laisser reposer durant 15 min. Ajouter 5 ml de la solution d'acide tartrique (4.7), homogénéiser et laisser reposer durant 5 min. Ajouter ensuite 10 ml de la solution d'acide sulfurique (4.5) et 2 ml de la solution d'acide ascorbique (4.8). Compléter au volume avec de l'eau, homogénéiser et laisser reposer durant 30 min.

7.4.3 Mesurages spectrométriques

Effectuer les mesurages spectrométriques de la solution d'essai (7.4.2) et de la solution de l'essai à blanc (7.2) selon les modalités spécifiées en 7.3.4, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'eau.

8 Expression des résultats

Au moyen de la courbe d'étalonnage (7.3.5), déterminer la masse de silice (SiO_2) correspondant à l'absorbance de la solution d'essai et à celle de la solution de l'essai à blanc.

La teneur en silice, exprimée en pourcentage en masse de SiO_2 , est donnée par la formule

$$\frac{m_1 - m_2}{m_0} \times r_D \times 10^{-4}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.1);

m_1 est la masse, en microgrammes, de silice (SiO_2) trouvée dans la partie aliquote de la solution d'essai prélevée pour le développement de la coloration;

m_2 est la masse, en microgrammes, de silice (SiO_2) trouvée dans la partie aliquote de la solution correspondante de la solution de l'essai à blanc;

r_D est le rapport du volume de la solution d'essai au volume de la partie aliquote prélevée pour le développement de la coloration.

9 Procès-verbal d'essai

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

- identification de l'échantillon;
- référence de la méthode utilisée;
- résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou dans l'ISO 4282 à laquelle il est fait référence, ou de toutes opérations facultatives.