
NORME INTERNATIONALE



4294

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

**Minerais et concentrés de manganèse — Dosage du cuivre —
Méthodes photométriques avec et sans extraction**

Manganese ores and concentrates — Determination of copper content — Extraction-photometric and photometric methods

Première édition — 1978-08-15

CDU 553.32 : 546.56 : 543.4

Réf. no : ISO 4294-1978 (F)

Descripteurs : minéral de manganèse, analyse chimique, dosage, cuivre, 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 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.

La Norme internationale ISO 4294 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 65, *Minerais de manganèse et de chrome*, et a été soumise aux comités membres en mai 1977.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Hongrie	Roumanie
Allemagne, R.F.	Inde	Tchécoslovaquie
Australie	Italie	Turquie
Bulgarie	Mexique	U.R.S.S.
France	Pologne	Yougoslavie

~~Le comité membre de ce pays ne l'a désapprouvée, pour des raisons techniques.~~

Aucun **ne**
Japon

Cette Norme internationale annule et remplace la Recommandation ISO/R 322-1963, dont elle constitue une révision technique.

65



NORME INTERNATIONALE ISO 4294-1978 (F)

FICHE D'AMENDEMENT

Publiée 1978-10-15

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

Minerais et concentrés de manganèse — Dosage du cuivre — Méthodes photométriques avec et sans extraction

MODIFICATION À L'AVANT-PROPOS (*Page de couverture intérieure*)

Le comité membre du Japon vient de retirer sa désapprobation concernant la présente Norme internationale. En conséquence, le Japon doit figurer dans la liste des pays dont les comités membres ont approuvé le document.

Minerais et concentrés de manganèse — Dosage du cuivre — Méthodes photométriques avec et sans extraction

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale spécifie les méthodes suivantes de dosage du cuivre dans les minerais et concentrés de manganèse :

- méthode A : méthode photométrique avec extraction, applicable aux produits dont la teneur en cuivre est inférieure ou égale à 0,5 % (m/m);
- méthode B : méthode photométrique, applicable aux produits dont la teneur en cuivre varie de 0,1 à 1 % (m/m).

Elle devra être lue conjointement avec l'ISO 4297.

2 RÉFÉRENCE

ISO 4297, *Minerais et concentrés de manganèse — Méthodes d'analyse chimique — Instructions générales.*

3 MÉTHODE A — MÉTHODE PHOTOMÉTRIQUE AVEC EXTRACTION POUR DES TENEURS EN CUIVRE ALLANT JUSQU'À 0,5 % (m/m)

3.1 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par attaque avec les acides chlorhydrique et nitrique, et évaporation de la solution jusqu'à siccité. Dissolution du résidu sec dans l'acide chlorhydrique. Séparation du résidu insoluble par filtration, le résidu étant à rejeter ou à décomposer par fusion avec le peroxyde de sodium si le résidu est supposé contenir une quantité notable de cuivre. Addition, à une partie aliquote du filtrat, de solution de citrate d'ammonium, de solution d'EDTA, de solution d'hydroxyde d'ammonium pour ajuster le pH à 8,5, et de solution de diéthylthiocarbamate de sodium.

Extraction du complexe cuivre-diéthylthiocarbamate par le chloroforme. Mesurage photométrique.

3.2 Réactions

La méthode est basée sur la réaction entre les ions cuivre(II) et le diéthylthiocarbamate de sodium, conduisant à la formation d'un complexe coloré jaune ou brun selon la concentration de cuivre.

L'influence du fer et des autres constituants présents est éliminée par formation de leurs complexes solubles avec le citrate d'ammonium et le sel disodique de l'acide (éthylène dinitrilo)tétracétique (EDTA).

3.3 Réactifs

3.3.1 Hydroxyde d'ammonium, solution diluée 1 + 1.

3.3.2 Citrate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$, solution à 100 g/l.

3.3.3 Acide nitrique, ρ 1,40 g/ml.

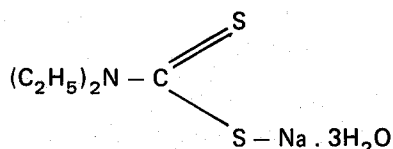
3.3.4 Acide nitrique, dilué 1 + 1.

3.3.5 Acide sulfurique, dilué 1 + 1.

3.3.6 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml.

3.3.7 Acide chlorhydrique, dilué 5 + 95.

3.3.8 Diéthylthiocarbamate de sodium trihydraté :



solution à 1 g/l.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

3.3.9 Acide (éthylène dinitrilo)tétracétique (EDTA), sel disodique, solution à 100 g/l.

Dissoudre 10 g d'EDTA, sel disodique, dans 100 ml d'eau, tout en chauffant légèrement, et filtrer.

3.3.10 Chloroforme.

3.3.11 Cuivre, solution étalon à 0,1 g/l.

Dissoudre 0,1 g de cuivre métallique (pureté 99,95 %) dans 10 ml de l'acide nitrique (3.3.4), faire bouillir jusqu'à disparition des oxydes d'azote et refroidir; ajouter 10 ml de l'acide sulfurique (3.3.5), évaporer jusqu'à l'apparition d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique et refroidir; ajouter de l'eau et chauffer pour dissoudre les sels. Refroidir la solution, transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,1 mg de cuivre.

3.3.12 Cuivre, solution étalon à 0,004 g/l.

Introduire 10 ml de la solution étalon de cuivre (3.3.11) dans une fiole jaugée de 250 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,004 mg de cuivre.

3.3.13 Peroxyde de sodium.

3.4 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

3.4.1 Spectrophotomètre, ou photocolorimètre.

3.5 Mode opératoire

3.5.1 Prise d'essai

Peser une masse de l'échantillon pour essai, choisie d'après le tableau 1, selon la teneur présumée en cuivre.

3.5.2 Mise en solution de la prise d'essai

Placer la prise d'essai (3.5.1) dans un bécher de 300 ml, dissoudre, en chauffant, dans 15 à 25 ml de l'acide chlorhydrique (3.3.6), puis ajouter 1,5 à 2,0 ml de l'acide nitrique (3.3.3). Porter la solution à ébullition et évaporer jusqu'à siccité. Humecter le résidu sec avec 10 ml de l'acide chlorhydrique (3.3.6) et évaporer de nouveau. Répéter l'évaporation avec 10 ml du même acide chlorhydrique. Dissoudre le résidu sec, en chauffant, dans 10 ml de l'acide chlorhydrique (3.3.6) et 40 ml d'eau. Porter la solution à ébullition et filtrer sur un papier filtre, à texture moyenne, contenant une faible quantité de pulpe de papier. Laver le bécher et le précipité sur le filtre quatre ou cinq fois avec de l'acide chlorhydrique (3.3.7) et plusieurs fois avec de l'eau chaude. Rejeter le filtre (voir la note) et éva-

porer le filtrat jusqu'à 60 à 70 ml; refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 100 ou 250 ml (voir tableau 1), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

NOTE — Si le résidu est supposé contenir une quantité notable de cuivre, incinérer le résidu, le fondre avec 3 à 5 g du peroxyde de sodium (3.3.13) et dissoudre le culot de fusion dans l'eau tiède, en ajoutant de l'acide chlorhydrique dilué. Ajouter la solution obtenue à la solution principale.

3.5.3 Extraction

Prélever une partie aliquote de la solution comme indiqué dans le tableau 1, ajouter 5 ml de la solution de citrate d'ammonium (3.3.2) et 10 ml de la solution d'EDTA (3.3.9), homogénéiser, puis ajouter de la solution d'hydroxyde d'ammonium (3.3.1) pour ajuster le pH à 8,5 en utilisant un papier indicateur universel. Transvaser la solution dans une ampoule à décanter de 200 ou 250 ml, diluer à 70 ml avec de l'eau, puis ajouter 5 ml de la solution de diéthyl-dithiocarbamate de sodium (3.3.8) et extraire avec 10 ml du chloroforme (3.3.10), en agitant l'ampoule énergiquement durant au moins 3 min. Laisser décanter la couche organique et la soutirer dans une fiole jaugée de 25 ml.

Ajouter de nouveau 5 ml du chloroforme à la couche aqueuse dans l'ampoule à décanter et répéter l'extraction. Réunir les extraits. Diluer la solution dans la fiole jaugée, en complétant au volume avec du chloroforme, et homogénéiser.

3.5.4 Mesure photométrique

Transvaser la solution dans une cuve de 1 à 5 cm, en filtrant sur un papier filtre sec, à texture moyenne, pour séparer les particules d'eau.

Mesurer l'absorbance de la solution en utilisant le spectrophotomètre à 436 nm ou le photocolorimètre (3.4.1) muni d'un filtre assurant un maximum de transmission aux environs de 430 nm, après avoir réglé l'absorbance à zéro par rapport au chloroforme (3.3.10).

TABLEAU 1

Teneur présumée en cuivre		Masse de la prise d'essai	Volume de la solution d'essai	Partie aliquote de la solution d'essai	Masse de cuivre contenue dans la partie aliquote de la solution d'essai
% (m/m)		g	ml	ml	µg
de	à				
0,002 5	0,005	1,0	100	25	6,25 à 12,5
0,005	0,01	1,0	100	10	5,0 à 10,0
0,01	0,03	0,5	100	10	5,0 à 15,0
0,03	0,05	0,5	100	5	7,5 à 12,5
0,05	0,10	0,5	100	2	5,0 à 10,0
0,10	0,50	0,5	250	2	4,0 à 20,0

3.5.5 Établissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de sept béchers de 100 ml, introduire, au moyen d'une burette, 0,0 – 0,5 – 1,5 – 2,5 – 3,5 – 4,5 et 5,5 ml de la solution étalon de cuivre (3.3.12), correspondant respectivement à 0,000 – 0,002 – 0,006 – 0,010 – 0,014 – 0,018 et 0,022 mg de cuivre. Ajouter 5 ml de la solution de citrate d'ammonium (3.3.2), 10 ml de la solution d'EDTA (3.3.9) et 20 ml d'eau, tout en agitant. Ajouter de la solution d'hydroxyde d'ammonium (3.3.1) pour ajuster le pH à 8,5 en utilisant un papier indicateur universel. Transvaser chaque solution dans une ampoule à décanter de 200 ou 250 ml, diluer à 70 ml avec de l'eau, ajouter 5 ml de la solution de diéthylthiocarbamate de sodium (3.3.8) et 10 ml du chloroforme (3.3.10), puis boucher et agiter énergiquement durant au moins 3 min. Laisser décanter la couche organique et la soutirer dans une fiole jaugée de 25 ml.

Ajouter de nouveau 5 ml du chloroforme à la couche aqueuse dans l'ampoule à décanter et répéter l'extraction. Réunir les extraits. Diluer la solution dans la fiole jaugée, en complétant au volume avec du chloroforme, et homogénéiser.

Mesurer l'absorbance de chaque solution selon les modalités spécifiées en 3.5.4.

Tracer une courbe d'étalonnage en portant les valeurs de l'absorbance en fonction des teneurs nominales en cuivre des solutions.

3.6 Expression des résultats

3.6.1 Mode de calcul

Convertir la lecture d'absorbance de la solution d'essai en teneur en cuivre au moyen de la courbe d'étalonnage (3.5.5), en déduisant la lecture d'absorbance de l'essai à blanc.

La teneur en cuivre (Cu) est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$\frac{m_1 \times 100}{m_2 \times 1\,000} \times K$$

$$= \frac{m_1}{m_2 \times 10} \times K$$

où

m_1 est la masse, en milligrammes, de cuivre contenue dans la partie aliquote de la solution d'essai, déduite de la courbe d'étalonnage;

m_2 est la masse, en grammes, de la prise d'essai correspondant à la partie aliquote de la solution d'essai;

K est le facteur de conversion pour l'expression de la teneur à sec en cuivre.

3.6.2 Tolérances admissibles sur les résultats des dosages en parallèle

TABLEAU 2

Teneur en cuivre	Tolérance admissible	
	Trois dosages en parallèle	Deux dosages en parallèle
% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
0,002 5 à 0,006	0,000 8	0,000 7
0,006 à 0,01	0,001	0,000 8
0,01 à 0,03	0,002	0,002
0,03 à 0,05	0,004	0,003
0,05 à 0,1	0,006	0,005
0,1 à 0,2	0,01	0,008
0,2 à 0,3	0,02	0,02
0,3 à 0,5	0,04	0,03

4 MÉTHODE B – MÉTHODE PHOTOMÉTRIQUE POUR DES TENEURS EN CUIVRE ALLANT DE 0,1 À 1 % (m/m)

4.1 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par attaque avec les acides chlorhydrique et nitrique, et évaporation de la solution jusqu'à sécheresse. Dissolution du résidu sec dans l'acide chlorhydrique. Séparation du résidu insoluble par filtration, le résidu étant à rejeter. Addition, à une partie aliquote du filtrat, de solution de citrate d'ammonium et de solution d'hydroxyde d'ammonium pour ajuster le pH à 6.

Addition de solution de chlorure d'hydroxylammonium et de solution d'acide bicinchoninique-2,2'.

Mesurage photométrique à 540 nm.

4.2 Réactions

La méthode est basée sur la réaction entre les ions cuivre(II) et l'acide bicinchoninique-2,2' à pH 6, conduisant à la formation d'un complexe coloré stable.

L'influence du fer et des autres constituants présents est éliminée par formation de leurs complexes solubles avec le citrate d'ammonium.

4.3 Réactifs

4.3.1 Hydroxyde d'ammonium, solution diluée 1 + 1.

4.3.2 Citrate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2 \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]$, solution à 100 g/l.

4.3.3 Chlorure d'hydroxylammonium $(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})$, solution à 100 g/l.

4.3.4 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml.

4.3.5 Acide chlorhydrique, dilué 5 + 95.

4.3.6 Acide nitrique, ρ 1,40 g/ml.

4.3.7 Acide nitrique, dilué 1 + 1.

4.3.8 Acide sulfurique, dilué 1 + 1.

4.3.9 Hydroxyde de potassium, solution à 20 g/l.

4.3.10 Acide bicinchoninique-2,2', solution à 1 g/l.

Dissoudre 1 g d'acide bicinchoninique-2,2' [(acide quino-
lène-4,4' carboxylique)-2,2'] dans 1 litre de la solution
d'hydroxyde de potassium (4.3.9).

4.3.11 Cuivre, solution étalon à 0,1 g/l.

Peser 0,1 g de cuivre métallique (pureté 99,95 %) dans un
bêcher de 100 à 200 ml, ajouter 10 ml de l'acide nitrique
(4.3.7) et dissoudre en chauffant, puis faire bouillir jusqu'à
disparition des oxydes d'azote et refroidir. Ajouter 10 ml
de l'acide sulfurique (4.3.8), évaporer jusqu'à l'apparition
d'abondantes vapeurs d'acide sulfurique, refroidir et dissou-
dre les sels dans l'eau en chauffant. Refroidir la solution,
transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au
volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,1 mg de cuivre.

4.3.12 Cuivre, solution étalon à 0,005 g/l.

Introduire 5 ml de la solution étalon de cuivre (4.3.11) dans
une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de
l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,005 mg de cuivre.

4.4 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

4.4.1 Spectrophotomètre, ou photolorimètre muni
d'un filtre assurant un maximum de transmission à 540 nm.

4.5 Mode opératoire

4.5.1 Prise d'essai

Peser une masse de l'échantillon pour essai, choisie d'après
le tableau 3, selon la teneur présumée en cuivre.

4.5.2 Mise en solution de la prise d'essai

Placer la prise d'essai (3.5.1) dans un bêcher de 300 ml,
ajouter 15 ml de l'acide chlorhydrique (4.3.4) et dissoudre
en chauffant. Ajouter ensuite 1 à 1,5 ml de l'acide nitrique
(4.3.6), porter à ébullition et évaporer jusqu'à siccité.
Humecter le résidu sec avec 10 ml de l'acide chlorhydrique
(4.3.4) et évaporer de nouveau jusqu'à siccité. Répéter
l'évaporation avec 10 ml du même acide chlorhydrique.

Dissoudre le résidu sec, en chauffant, dans 10 ml de l'acide
chlorhydrique (4.3.4) et 40 ml d'eau. Porter la solution à
ébullition et filtrer sur un papier filtre, à texture moyenne,
contenant une faible quantité de pulpe de papier. Laver le
bêcher et le précipité sur le filtre quatre ou cinq fois avec
de l'acide chlorhydrique (4.3.5) et six à huit fois avec de
l'eau chaude. Rejeter le filtre avec le précipité. Évaporer le
filtrat jusqu'à environ 50 à 60 ml, refroidir, transvaser dans
une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de
l'eau et homogénéiser.

4.5.3 Préparation de la solution en vue du mesurage photométrique

Prélever une partie aliquote de la solution comme indiqué
dans le tableau 3 et l'introduire dans un bêcher de 100 ml;
ajouter 5 ml de la solution de citrate d'ammonium (4.3.2)
et homogénéiser, puis ajouter de la solution d'hydroxyde
d'ammonium (4.3.1) pour ajuster le pH à 6 en utilisant un
papier indicateur universel. Pour réduire les ions cuivre(II)
en ions cuivre(I), ajouter 5 ml de la solution de chlorure
d'hydroxylammonium (4.3.3) en agitant. Ajouter 2 ml de
la solution d'acide bicinchoninique-2,2' (4.3.10) et homo-
généiser. Transvaser la solution dans une fiole jaugée
de 50 ml, compléter au volume avec de l'eau et homo-
généiser.

TABLEAU 3

Teneur présumée en cuivre		Masse de la prise d'essai	Partie aliquote de la solution d'essai	Masse de cuivre contenue dans la partie aliquote de la solution d'essai
% (m/m)		g	ml	μ g
de	à			
0,1	0,2	0,5	5	25 à 50
0,2	0,5	0,3	5	30 à 75
0,5	1,0	0,2	5	50 à 100

4.5.4 Mesure photométrique

Mesurer l'absorbance de la solution en utilisant le spectro-
photomètre ou le photolorimètre (4.4.1) à 540 nm,
dans une cuve de 2 cm, après avoir réglé l'absorbance à
zéro par rapport à la solution de l'essai à blanc.

4.5.5 Établissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de sept bêchers de 100 ml, introduire, au
moyen d'une burette, 0,0 – 4,0 – 8,0 – 12,0 – 16,0 –
20,0 et 24,0 ml de la solution étalon de cuivre (4.3.12),
correspondant respectivement à 0,00 – 0,02 – 0,04 –
0,06 – 0,08 – 0,10 et 0,12 mg de cuivre. Ajouter 5 ml de
la solution de citrate d'ammonium (4.3.2) dans chaque bêcher
et homogénéiser. Ajouter de la solution d'hydroxyde
d'ammonium (4.3.1) pour ajuster le pH à 6 en utilisant

un papier indicateur universel, puis ajouter 5 ml de la solution de chlorure d'hydroxylammonium (4.3.3) et 2 ml de la solution d'acide bichoninique-2,2' (4.3.10) en agitant. Transvaser chaque solution dans une fiole jaugée de 50 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Mesurer l'absorbance de chaque solution selon les modalités spécifiées en 4.5.4, après avoir réglé l'absorbance à zéro par rapport à la solution ne contenant pas de cuivre.

Tracer une courbe d'étalonnage en portant les valeurs de l'absorbance en fonction des teneurs nominales en cuivre des solutions.

4.6 Expression des résultats

4.6.1 Mode de calcul

Convertir la lecture d'absorbance de la solution d'essai en teneur en cuivre au moyen de la courbe d'étalonnage (4.5.5).

La teneur en cuivre (Cu) est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$\frac{m_3 \times 100}{m_4 \times 1\,000} \times K$$

$$= \frac{m_3}{m_4 \times 10} \times K$$

où

m_3 est la masse, en milligrammes, de cuivre contenue dans la partie aliquote de la solution d'essai, déduite de la courbe d'étalonnage;

m_4 est la masse, en grammes, de la prise d'essai correspondant à la partie aliquote de la solution d'essai;

K est le facteur de conversion pour l'expression de la teneur à sec en cuivre.

4.6.2 Tolérances admissibles sur les résultats des dosages en parallèle

TABLEAU 4

Teneur en cuivre	Tolérance admissible	
	Trois dosages en parallèle	Deux dosages en parallèle
% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
0,1 à 0,2	0,01	0,008
0,2 à 0,3	0,02	0,02
0,3 à 0,5	0,04	0,03
0,5 à 1,0	0,06	0,05

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4294:1978

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fee884d9-1546-40a0-9167-32fcc5acbb41/iso-4294-1978>