

Norme internationale



4686

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

Minerais de fer — Dosage du silicium — Méthode spectrophotométrique au molybdosilicate réduit

Iron ores — Determination of silicon content — Reduced molybdosilicate spectrophotometric method

Première édition — 1980-02-01

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4686:1980

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58cdc367-1f51-4093-8370-1ecd508ae8b7/iso-4686-1980>

CDU 553.31 : 543.42 : 546.28

Réf. n° : ISO 4686-1980 (F)

Descripteurs : minerais de fer, analyse chimique, dosage, silicium, analyse spectrophotométrique, résultats d'essai.

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 4686 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102 *Minerais de fer*, et a été soumise aux comités membres en juin 1978.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

<u>ISO 4686:1980</u>		
Afrique du Sud, Rép. d'	France	Roumanie
Allemagne, R. F.	Inde	Royaume-Uni
Australie	Iran	Suède
Autriche	Italie	Tchécoslovaquie
Bulgarie	Japon	Turquie
Canada	Mexique	URSS
Chili	Nouvelle-Zélande	USA
Corée, Rép. dém. p. de	Pays-Bas	
Égypte, Rép. arabe d'	Pologne	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Minerais de fer — Dosage du silicium — Méthode spectrophotométrique au molybdosilicate réduit

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrophotométrique au molybdosilicate réduit pour le dosage du silicium dans les minerais de fer.

Cette méthode est applicable aux minerais de fer naturels, aux concentrés et aux agglomérés, y compris les produits frittés, et particulièrement aux minerais contenant du fluor, dont les teneurs en silicium sont comprises entre 0,1 et 5,0 % (m/m).

La teneur en fluor de l'échantillon n'a pas d'effet sur le dosage.

2 Références

ISO 2596, *Minerais de fer — Détermination de l'humidité des échantillons pour analyse.*

ISO 3081, *Minerais de fer — Échantillonnage par prélèvements — Méthode manuelle.*

ISO 3083, *Minerais de fer — Préparation des échantillons.*

3 Principe

Mise en solution de la prise d'essai par fusion avec du tétraborate de sodium ou un mélange pour fusion (carbonate et tétraborate) et reprise par de l'acide nitrique dilué.

Addition de molybdate pour transformer le silicate en molybdosilicate et réduction à l'état de bleu de molybdène par l'acide ascorbique.

Mesurage spectrophotométrique de l'absorbance du complexe de bleu de molybdène à une longueur d'onde d'environ 600 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.

4.1 Tétraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), anhydre.

4.2 Nitrate de potassium (KNO_3).

À utiliser conformément à la note 2 en 7.3.1.

4.3 Mélange pour fusion.

Mélanger 100 g du mélange (1 + 1) carbonate de sodium anhydre (Na_2CO_3)/carbonate de potassium anhydre (K_2CO_3) avec 30 g de tétraborate de sodium anhydre (4.1) et 0,5 g de nitrate de potassium (4.2).

4.4 Acide nitrique, (ρ 1,4 g/ml), dilué 1 + 9.

4.5 Molybdate d'ammonium [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$], solution à 120 g/l.

4.6 Acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), solution à 50 g/l.

4.7 Acide sulfurique, (ρ 1,84 g/ml), dilué 1 + 3.

4.8 Acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), solution à 20 g/l.

Préparer la solution le jour de son utilisation.

4.9 Peroxyde d'hydrogène, solution à 3 % (V/V).

À utiliser conformément à la note 5 en 7.3.1.

4.10 Silicium, solution étalon, correspondant à 0,050 g de Si par litre.

Calciner une quantité appropriée de dioxyde de silicium à 1 050 °C, refroidir, et peser $53,5 \pm 0,1$ mg dans un creuset en platine. Ajouter 400 mg d'oxyde de fer et 4 g de tétraborate de sodium (4.1) ou de mélange pour fusion (4.3) et homogénéiser.

Chauffer doucement le mélange jusqu'à une température de 1 100 °C (voir 7.3.1) jusqu'à l'obtention d'un culot de fusion clair. Refroidir et dissoudre dans 200 ml de la solution d'acide nitrique (4.4), transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,050 mg de Si.

4.11 Solution de base.

Parallèlement à la solution étalon (4.10), préparer une solution de base avec 4 g de tétraborate de sodium (4.1) ou du mélange pour fusion (4.3) et 400 mg d'oxyde de fer(III) comme décrit en 4.10, mais sans aucune addition de dioxyde de silicium.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Creuset en platine.

5.2 Four, pouvant être chauffé jusqu'à 1 100 °C.

5.3 Spectrophotomètre, approprié pour le mesurage de l'absorbance dans la zone de 600 nm.

6 Échantillonnage et échantillons

Pour l'analyse, utiliser un échantillon pour laboratoire, de granulométrie inférieure à 100 µm, prélevé conformément à l'ISO 3081¹⁾ et préparé selon l'ISO 3083¹⁾. Dans le cas de minerais ayant une teneur élevée en eau combinée et/ou en composés oxydables, utiliser une granulométrie inférieure à 160 µm.

7 Mode opératoire

Effectuer l'analyse généralement en double, indépendamment, sur le même échantillon de minerai.

NOTE — L'expression «indépendamment» implique le changement de la personne effectuant l'analyse. Si la même personne effectue l'analyse, les deux essais doivent être séparés dans le temps.

En même temps que l'analyse, déterminer l'humidité conformément à l'ISO 2596.

7.1 Prise d'essai

Peser, à 0,000 2 g près, environ 0,5 g d'échantillon pour essai obtenu conformément au chapitre 6.

7.2 Essai à blanc et essai de contrôle

Chaque fois, effectuer l'analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai et un essai à blanc, en parallèle avec l'analyse de l' (ou des) échantillon(s) de minerai et dans les mêmes conditions.

NOTE — Le matériau de référence certifié devrait être du même type que l'échantillon à analyser. Un tel matériau de référence certifié ne peut, cependant, pas être considéré comme étant du même type si les propriétés de l'échantillon à analyser diffèrent de celles du matériau de référence certifié à un point tel que le mode opératoire analytique doive être substantiellement modifié.

Quand on effectue l'analyse sur plusieurs échantillons en même temps, la valeur de l'essai à blanc peut être obtenue par un seul essai, pourvu que le mode opératoire soit le même et que les réactifs proviennent des mêmes flacons de réactifs.

Quand on effectue l'analyse sur plusieurs échantillons du même type de minerai en même temps, le résultat de l'analyse d'un seul matériau de référence certifié peut être utilisé.

7.3 Dosage

7.3.1 Mise en solution de la prise d'essai

Mélanger la prise d'essai (7.1) avec 4 g de tétraborate de sodium (4.1) ou de mélange pour fusion (4.3) dans un creuset en platine (5.1). (Voir notes 1 et 2.)

Recouvrir le creuset en platine et chauffer doucement dans un four (5.2) jusqu'à une température de 1 100 °C. Maintenir cette température jusqu'à ce que la prise d'essai soit complètement dissoute. (Voir note 3.)

Refroidir le creuset de platine (voir note 4), et le placer dans un bécher en verre de 600 ml contenant 200 ml d'acide nitrique (4.4), et dissoudre le culot de fusion refroidi à une température inférieure à 90 °C. (Voir note 5.)

Refroidir la solution et laver dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. (Cette solution est la solution d'essai.)

NOTES

1 Afin de réduire l'attaque du creuset, il est conseillé d'effectuer dans celui-ci une préfusion de 2 g de tétraborate de sodium (4.1) ou de mélange pour fusion (4.3) et de le faire tourner sur lui-même pendant le refroidissement, afin de recouvrir le bas de ses parois. Le reste des 2 g de tétraborate de sodium (4.1) ou du mélange pour fusion (4.3) est mélangé avec la prise d'essai à la surface du culot de fusion refroidi puis fondu.

2 Au cours de la fusion avec le tétraborate de sodium (4.1), il est conseillé d'ajouter 0,1 g de nitrate de potassium (4.2) aux échantillons contenant des éléments réducteurs ou des sulfures, afin d'accélérer la mise en solution et d'éviter toute attaque du creuset.

3 Le fait d'agiter en tournant le culot de fusion au cours de la période de chauffage contribue grandement à la dissolution de la prise d'essai. En général, 15 min suffisent; cependant, on doit poursuivre la fusion jusqu'à ce que la prise d'essai soit complètement dissoute.

4 Afin d'accélérer ensuite la dissolution du culot de fusion refroidi, il est recommandé de faire tourner doucement sur lui-même le culot de fusion pendant le refroidissement pour qu'il se solidifie sous la forme d'un film fin, uniforme sur la paroi interne du creuset. Un léger chauffage pendant l'agitation rotative peut favoriser ce processus.

5 Des teneurs élevées en manganèse dans l'échantillon peuvent provoquer un trouble. Dans ce cas, ajouter quelques gouttes de la solution de peroxyde d'hydrogène (4.9) et chauffer jusqu'à ébullition, juste le temps qu'il faut pour décomposer le peroxyde d'hydrogène en excès.

7.3.2 Préparation de la solution d'essai à blanc

Parallèlement à la fusion de la prise d'essai, effectuer une deuxième fusion avec tous les réactifs indiqués et en suivant le mode opératoire indiqué en 7.3.1, en omettant la prise d'essai.

1) Une autre Norme internationale (ISO 3082), qui est actuellement en préparation, traitera des méthodes mécaniques d'échantillonnage par prélèvements, et spécifiera également des méthodes de préparation des échantillons.

Dissoudre le culot de fusion refroidi, opérer de la même manière qu'avec la solution d'essai, diluer à 500 ml avec de l'eau dans une fiole jaugée et homogénéiser.

7.3.3 Mesurage spectrophotométrique

Transvaser 5,0 ml de la solution d'essai et 5,0 ml de la solution d'essai à blanc (7.3.2) respectivement, dans des fioles jaugées de 100 ml. Ajouter ensuite 2 ml d'acide nitrique (4.4) et 5,0 ml de la solution de molybdate d'ammonium (4.5).

Homogénéiser soigneusement les solutions et les laisser reposer durant 5 min.

Ajouter successivement et rapidement les réactifs suivants en agitant bien après chaque addition : 10,0 ml de la solution d'acide oxalique (4.6), 5,0 ml d'acide sulfurique (4.7) et 5,0 ml d'acide ascorbique (4.8). Le temps maximal mis pour effectuer toutes les additions ne doit pas dépasser 3 min. Après la dernière et soigneuse homogénéisation, laisser les solutions reposer durant 1 min, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Après une attente de 5 min, mesurer, dans des cuves de parcours optique convenable, l'absorbance de la solution d'essai et de la solution d'essai à blanc par rapport à l'eau. La portion de courbe d'absorption qui convient pour le mesurage est située entre 550 et 630 nm. Corriger l'absorbance de la solution d'essai en déduisant l'absorbance de la solution d'essai à blanc.

NOTE — La sensibilité de la méthode est telle que 0,250 mg de silicium dans 100 ml, avec une lampe à vapeur de mercure et un filtre Hg 578, provoque une absorbance de 0,55 pour un parcours optique de 1 cm.

7.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

Pour tracer la courbe d'étalonnage, mesurer des parties aliquotes allant jusqu'à 5,0 ml de la solution étalon de silicium (4.10), en ajoutant des quantités convenables de solution de base (4.11), conformément aux chiffres du tableau 1.

NOTE — Au cours de la préparation de la solution d'essai et des solutions d'étalonnage, utiliser les mêmes réactifs de fusion.

Tableau 1 — Parties aliquotes

Solution étalon de Si (4.10) ml	Solution de base (4.11) ml	Masse de Si dans 5 ml, partie aliquote mg	% de Si (0,50 g d'échantillon)
0,00	5,0	0,00	0,0
0,10	4,9	0,005 0	0,10
0,20	4,8	0,010	0,20
0,50	4,5	0,025	0,50
1,00	4,0	0,050	1,00
3,00	2,0	0,150	3,00
5,00	0,0	0,25	5,00

Traiter ces solutions comme indiqué en 7.3.3, en corrigeant les absorbances avec l'absorbance obtenue pour la solution étalon zéro. Sur un graphique, porter l'absorbance calculée pour un parcours optique de 1 cm en abscisse, en fonction des quantités connues de silicium en ordonnée. Se servir de la pente Z de la courbe pour calculer le pourcentage en masse de silicium.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en silicium

La teneur en silicium, en pourcentage en masse, est calculée à l'aide de la formule

$$\text{Si \% (m/m)} = \frac{E \times Z \times 10}{m} \times K$$

où

E est l'absorbance de la solution d'essai corrigée avec l'absorbance de la solution d'essai à blanc (7.3.2) et ramenée à un parcours optique de 1 cm;

Z est la pente de la courbe d'étalonnage en

$$\frac{\text{mg Si dans 100 ml}}{\text{absorbance/cm}}$$

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

K est le facteur de conversion tiré de la formule

$$K = \frac{100}{100 - A}$$

où A est l'humidité, en pourcentage en masse, déterminée conformément à l'ISO 2596.

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Acceptation des résultats d'analyse

Les résultats de l'analyse de l'échantillon pour essai doivent être acceptés si les résultats de la même analyse effectuée sur le matériau de référence certifié correspondant concordent avec la valeur certifiée dans les limites de tolérance admissibles pour les matériaux de référence certifiés, et si la différence entre les deux valeurs obtenues sur l'échantillon pour essai n'est pas supérieure à la tolérance admissible pour les échantillons pour essai (tableau 2).

Si le résultat de l'analyse du matériau de référence certifié est en dehors des limites de tolérance admissibles (tableau 2, deuxième colonne), on doit effectuer une analyse simultanément sur un échantillon pour essai et un matériau de référence certifié, avec un essai à blanc. Le résultat de l'analyse du matériau de référence certifié doit être examiné comme précédemment pour décider de l'acceptation du résultat obtenu sur l'échantillon pour essai. Si le résultat obtenu pour le matériau de référence certifié se trouve à nouveau en dehors des limites, le mode opératoire doit être répété avec un autre matériau de référence du même type de minerai jusqu'à ce que deux valeurs acceptables soient obtenues pour l'échantillon pour essai.

Lorsque l'intervalle (différence absolue) entre les deux valeurs obtenues sur l'échantillon pour essai est en dehors des limites de tolérance admissibles (tableau 2, troisième colonne), on doit effectuer de nouvelles analyses sur un échantillon pour essai, avec un essai à blanc, conformément à la procédure spécifiée

dans l'annexe A, en même temps que l'analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minéral. L'acceptation des valeurs additionnelles obtenues sur l'échantillon pour essai doit être subordonnée, dans chaque cas, à la valeur obtenue pour le matériau de référence certifié.

8.2.2 Calcul du résultat final

La moyenne arithmétique des valeurs acceptables de l'échantillon d'essai est le résultat final.

La moyenne arithmétique des résultats d'analyse acceptables, calculée jusqu'à la quatrième décimale, doit être arrondie à la deuxième décimale comme suit :

- lorsque le chiffre de la troisième décimale est inférieur à 5, il est rejeté et le chiffre de la deuxième décimale reste inchangé;
- lorsque le chiffre de la troisième décimale est 5 et que celui de la quatrième décimale est différent de 0, ou lorsque le chiffre de la troisième décimale est supérieur à 5, le chiffre de la deuxième décimale est majoré d'une unité;
- lorsque le chiffre de la troisième décimale est 5 et que celui de la quatrième décimale est 0, le chiffre 5 est rejeté et le chiffre de la deuxième décimale reste inchangé s'il s'agit de 0, 2, 4, 6 ou 8, ou est majoré d'une unité s'il s'agit de 1, 3, 5, 7 ou 9.

8.3 Tolérances admissibles

Les tolérances admissibles décrites en 8.2.1 sont indiquées dans le tableau 2.¹⁾

Tableau 2 — Tolérances admissibles intralaboratoire

Teneur en silicium Si (%)	Matériau de référence certifié Si (%) 1,96 s_w	Échantillon pour essai Si (%)	
		2,77 s_w	3,31 s_w
de 0,1 à 0,2	± 0,030	0,042	0,050
de 0,2 à 1,0	± 0,045	0,062	0,075
de 1,0 à 5,0	± 0,085	0,120	0,143

8.4 Facteur de conversion en oxyde

$$\text{SiO}_2 (\%) = 2,139 \times \text{Si} (\%)$$

9 Procès-verbal d'essai

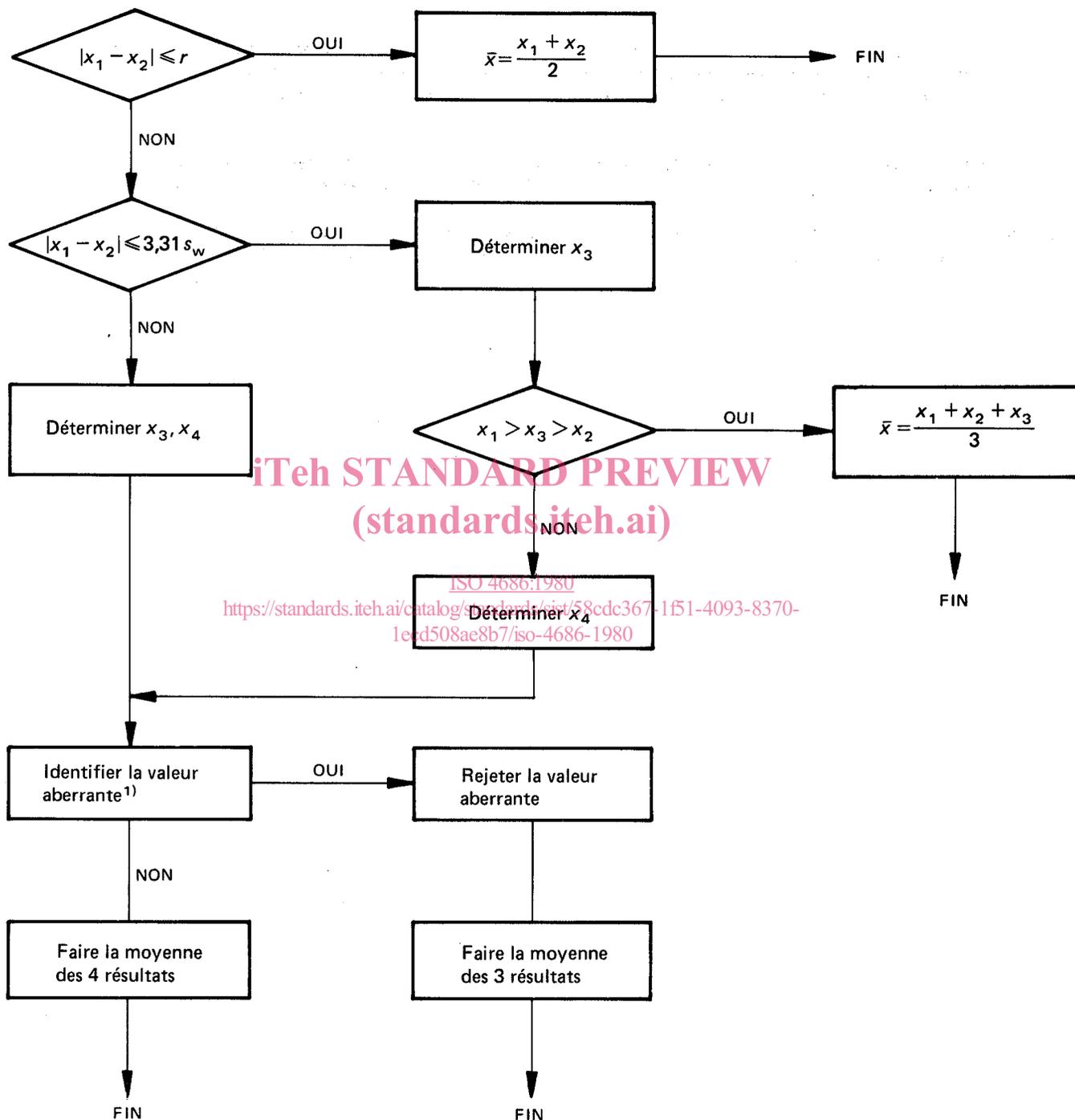
Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- la référence de la présente Norme internationale;
- tout renseignement nécessaire à l'identification de l'échantillon;
- les résultats d'analyse;
- le numéro de référence des résultats;
- tout détail particulier noté pendant le dosage et toute opération non spécifiée dans la présente Norme internationale, susceptible d'avoir eu une influence sur les résultats.

1) L'origine des chiffres du tableau est donnée dans l'annexe B.

Annexe A

Schéma de la procédure pour l'acceptation des résultats d'analyse obtenus sur des échantillons pour essai



Annexe B

Origine des tolérances admissibles

L'écart-type intralaboratoire (s_w) est dérivé d'une comparaison des résultats d'un circuit international d'analyses effectuées en 1970/1971 sur cinq échantillons de minerais de fer : minerai Palabora (0,192 % Si), sable ferrifère philippin (1,069 % Si), minerai suédois (3,93 % Si), minerai fritté du Royaume-Uni (7,87 % Si), minerai Krivoj Rog (12,95 % Si). Les résultats de ces essais figurent dans le document 102/2 N 225 E, juin 1971.

Les tolérances admissibles pour le matériau de référence certifié (tableau 2, deuxième colonne) sont obtenues en multipliant les écarts-types par le facteur statistique 1,96, et correspondent à la limite supérieure des intervalles de teneurs correspondants.

Les tolérances admissibles pour l'échantillon pour essai (tableau 2, troisième colonne) sont obtenues en multipliant les écarts-types par les facteurs statistiques 2,77 et 3,31 ($n = 2$ au niveau de confiance de 95 %), et correspondent à la limite supérieure des intervalles de teneurs correspondants.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4686:1980

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58cdc367-1f51-4093-8370-1ecd508ae8b7/iso-4686-1980>