

NORME
INTERNATIONALE

ISO
2598-2

Première édition
1992-12-15

Minerais de fer — Dosage du silicium —

Partie 2:

Méthode spectrophotométrique au
molybdosilicate réduit

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Iron ores — Determination of silicon content —

Part 2: Reduced molybdosilicate spectrophotometric method

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3000/1992/iso-2598-2>
1aed73c8a877/iso-2598-2-1992



Numéro de référence
ISO 2598-2:1992(F)

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 en général 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. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 2598-2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*, sous-comité SC 2, *Analyse chimique*.

La présente partie de l'ISO 2598 annule et remplace l'ISO 4686:1980, dont elle constitue une révision technique.

L'ISO 2598 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Minerais de fer — Dosage du silicium*:

- *Partie 1: Méthodes gravimétriques*
- *Partie 2: Méthode spectrophotométrique au molybdosilicate réduit*

L'annexe A fait partie intégrante de la présente partie de l'ISO 2598. Les annexes B et C sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1992

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Minerais de fer — Dosage du silicium —

Partie 2:

Méthode spectrophotométrique au molybdosilicate réduit

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 2598 prescrit une méthode spectrophotométrique au molybdosilicate réduit pour le dosage du silicium dans les minerais de fer.

Cette méthode est applicable à des concentrations en silicium comprises entre 0,1 % (*m/m*) et 5,0 % (*m/m*) dans les minerais de fer naturels, les concentrés et les agglomérés, y compris les produits frittés, et particulièrement dans les minerais contenant du fluor.

La teneur en fluor de l'échantillon n'influence pas le dosage.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 2598. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 2598 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 648:1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042:1983, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

ISO 3081:1986, *Minerais de fer — Échantillonnage par prélèvements — Méthode manuelle.*

ISO 3082:1987, *Minerais de fer — Échantillonnage par prélèvements et préparation des échantillons — Méthode mécanique.*

ISO 3083:1986, *Minerais de fer — Préparation des échantillons — Méthode manuelle.*

ISO 7764:1985, *Minerais de fer — Préparation des échantillons préséchés pour analyse chimique.*

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 avec de l'acide nitrique dilué.

Addition de molybdate d'ammonium pour transformer le silicate en un complexe de 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 6 en 7.4.1.

4.3 Mélange pour fusion.

Mélanger 100 g du mélange (1 + 1) de 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 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}]$, solution à 120 g/l.

4.6 Acide oxalique ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), 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).

Préparé à partir d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 30 % (V/V) par dilution 1 + 9.

À utiliser conformément à la note 9 en 7.4.1.

4.10 Solution étalon de silicium, 50 μg Si/ml.

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

Chauffer doucement le mélange à une température de 1 100 °C (voir 7.4.1) 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 à un trait, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.11 Solution de fond.

Parallèlement à la solution étalon de silicium (4.10), préparer une solution de fond 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, y compris des pipettes et des fioles jaugées à un trait, conformes respectivement aux spécifications de l'ISO 648 et l'ISO 1042, et

5.1 Creusets en platine, de capacité 30 ml.

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

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

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 Échantillon de laboratoire

Pour l'analyse, utiliser un échantillon pour laboratoire de granulométrie inférieure à 100 μm , prélevé conformément à l'ISO 3081 ou l'ISO 3082 et préparé conformément à l'ISO 3082 ou l'ISO 3083. Dans le cas de minerais ayant une teneur significative en eau combinée ou en composés oxydables, utiliser une granulométrie inférieure à 160 μm .

NOTE 1 Des précisions quant aux teneurs significatives en eau de constitution et en composés oxydables sont données dans l'ISO 7764.

6.2 Préparation des échantillons préséchés pour analyse

Homogénéiser soigneusement l'échantillon de laboratoire et, en prélevant des incréments multiples, constituer un échantillon pour analyse de telle manière qu'il soit représentatif de la totalité du contenu du conteneur.

Sécher l'échantillon pour analyse à 105 °C \pm 2 °C, comme spécifié dans l'ISO 7764. (Ceci constitue l'échantillon préséché pour analyse.)

7 Mode opératoire

7.1 Nombre de déterminations

Effectuer l'analyse, au moins en double, en accord avec l'annexe A, indépendamment, avec un échantillon préséché pour analyse.

NOTE 2 L'expression «indépendamment» signifie que le second résultat et tout autre résultat ultérieur n'est pas affecté par le(s) résultat(s) précédent(s). Pour la présente méthode d'analyse, cette condition implique que la répétition du mode opératoire soit effectuée soit par le même opérateur à un moment différent, soit par un autre opérateur. Dans chaque cas un réétalonnage approprié doit être prévu.

7.2 Prise d'essai

En prélevant plusieurs incréments, peser, à 0,000 2 g près, approximativement 0,5 g de l'échantillon préséché pour analyse en accord avec 6.2.

NOTE 3 La prise d'essai doit être prélevée et pesée rapidement afin d'éviter toute réabsorption d'humidité.

7.3 Essai à blanc et essai de contrôle

Pour chaque série de mesures, un essai à blanc et une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai doivent être effectués en parallèle avec l'analyse d'un(des) échantillon(s) de minerai, dans les mêmes conditions. Un échantillon préséché pour analyse du matériau de référence certifié doit être préparé comme spécifié en 6.2.

NOTE 4 Le matériau de référence certifié doit être du même type que l'échantillon à analyser et les propriétés des deux matériaux doivent être suffisamment similaires pour assurer qu'en aucun cas des modifications significatives dans le mode opératoire analytique ne deviennent nécessaires.

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

Lorsqu'on effectue l'analyse sur plusieurs échantillons du même type de minerai en même temps, la valeur analytique d'un seul matériau de référence certifié peut être utilisée.

7.4 Dosage

7.4.1 Mise en solution de la prise d'essai

Mélanger la prise d'essai (7.2) 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 à moufle (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 7.)

Refroidir le creuset en platine (voir note 8), et le placer dans un bécher de 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 9).

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

5 Afin de réduire l'attaque du creuset en platine, 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 ou du mélange pour fusion est mélangé avec la prise d'essai à la surface du culot de fusion refroidi puis fondu.

6 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, pour accélérer la mise en solution et éviter toute attaque du creuset.

7 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, la fusion sera poursuivie jusqu'à ce que la prise d'essai soit complètement dissoute.

8 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.

9 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.

7.4.2 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 7.4.1, en omettant la prise d'essai.

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.

7.4.3 Mesurage spectrophotométrique

Transvaser 5,0 ml de la solution d'essai dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter 2 ml d'acide nitrique (4.4) et 5,0 ml de la solution de molybdate d'ammonium (4.5).

Homogénéiser soigneusement la solution et la 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 de la solution d'acide sulfurique (4.7) et 5,0 ml de la solution 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 supplémentaire de 5 min, mesurer, dans des cuves de parcours optique de 10 mm, 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 près de 600 nm. Corriger l'absorbance de la solution d'essai en déduisant l'absorbance de la solution d'essai à blanc.

NOTE 10 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.

7.5 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 11 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 silicium (4.10) ml	Solution de fond (4.11) ml	Masse de Si dans 5 ml, partie aliquote mg	Teneur en Si dans 0,50 g d'échantillon % (V/V)
0,00	5,0	0,00	0,0
0,10	4,9	0,005	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 7.4.3, 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, w_{Si} , en pourcentage en masse, est calculée à l'aide de l'équation

$$w_{Si} = \frac{A \times 10}{m} \dots (1)$$

où

A est l'absorbance de la solution d'essai corrigée avec l'absorbance de la solution d'essai à blanc (7.4.2) et ramenée à un parcours optique de 1 cm;

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

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Répétabilité et tolérance admissible

La précision de la présente méthode d'analyse est exprimée par les équations de régression suivantes¹⁾:

$$r = 0,020\ 9\ X + 0,014\ 8 \dots (2)$$

$$P = 0,026\ 4\ X + 0,115\ 1 \dots (3)$$

$$\sigma_r = 0,007\ 4\ X + 0,005\ 2 \dots (4)$$

$$\sigma_L = 0,007\ 8\ X + 0,041\ 7 \dots (5)$$

où

X est la teneur en silicium, en pourcentage en masse, de l'échantillon préséché pour analyse, calculé comme suit:

— pour les équations intralaboratoires (2) et (4), par la moyenne arithmétique des valeurs en double,

— pour les équations interlaboratoires (3) et (5), par la moyenne arithmétique des résultats finals (8.2.3) des deux laboratoires;

r est la tolérance admissible dans un laboratoire (répétabilité);

P est la tolérance admissible entre laboratoires;

σ_r est l'écart-type intralaboratoire;

σ_L est l'écart-type interlaboratoire.

8.2.2 Acceptation des valeurs analytiques

Le résultat obtenu pour le matériau de référence certifié doit être tel que la différence entre ce résultat et la valeur certifiée du matériau de référence soit statistiquement non significative. Pour un matériau de référence ayant été analysé par au moins 10 laboratoires avec une(des) méthode(s) comparable(s) à la présente méthode du point de vue de la précision et de la fidélité, la formule suivante doit être utilisée pour tester la signification de cette différence:

1) Des informations complémentaires sont données dans les annexes B et C.

$$|A_c - A| \leq 2 \sqrt{\frac{s_{Lc}^2 + \frac{s_{Wc}^2}{n_{Wc}}}{N_c} + \sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad \dots (6)$$

où

- A_c est la valeur certifiée;
- A est le résultat ou la moyenne des résultats obtenus pour le matériau de référence certifié;
- s_{Lc} est l'écart-type interlaboratoire des laboratoires de certification;
- s_{Wc} est l'écart-type intralaboratoire des laboratoires de certification;
- n_{Wc} est la moyenne du nombre de répétitions dans les laboratoires de certification;
- N_c est le nombre de laboratoires de certification;
- n est le nombre de déterminations effectuées sur le matériau de référence certifié (dans la majorité des cas, $n = 1$);
- σ_L et σ_r sont tels que définis en 8.2.1.

Si la condition (6) est satisfaite, c'est-à-dire si le membre gauche de l'inégalité est inférieur ou égal au membre droit, alors la différence $|A_c - A|$ est statistiquement non significative. Dans le cas contraire, elle est statistiquement significative.

Lorsque la différence est significative, l'analyse doit être répétée simultanément avec celle de l'échantillon pour analyse. Si la différence est encore significative, la procédure doit être répétée en utilisant un autre matériau de référence certifié du même type de minerai.

Lorsque l'étendue des deux valeurs de l'échantillon pour analyse se situe en dehors de la limite pour r , calculée conformément à l'équation (2) en 8.2.1, un ou plusieurs essais supplémentaires doivent être effectués en accord avec l'organigramme présenté en annexe A, simultanément avec une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai.

L'adoption des résultats de l'échantillon pour analyse doit, dans chaque cas, être conditionnée par l'adoption des résultats relatifs au matériau de référence certifié.

NOTE 12 La procédure suivante doit être utilisée lorsque les informations concernant le matériau de référence certifié sont incomplètes:

- a) si insuffisamment de données sont disponibles pour permettre l'estimation de l'écart-type interlaboratoire,

supprimer l'expression s_{Wc}^2/n_{Wc} et considérer s_{Lc} comme l'écart-type des moyennes des laboratoires;

- b) si la certification n'a été assurée que par un laboratoire ou si les résultats interlaboratoires font défaut, il est recommandé que ce matériau ne soit pas utilisé dans l'application de la norme. Dans le cas où cet emploi est inévitable, utiliser la formule

$$|A_c - A| \leq 2 \sqrt{2\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad \dots (7)$$

8.2.3 Calcul du résultat final

Le résultat final est la moyenne arithmétique des valeurs analytiques acceptables de l'échantillon pour analyse ou déterminées par ailleurs, selon les opérations spécifiées en annexe A, calculée à quatre décimales près et arrondie à la seconde décimale comme suit:

- a) lorsque le chiffre de la troisième décimale est inférieur à 5, il est rejeté et le chiffre de la seconde décimale reste inchangé;
- b) lorsque le chiffre de la troisième décimale est 5 et s'il y a un chiffre autre que 0 à la quatrième décimale, ou si le chiffre de la troisième décimale est supérieur à 5, le chiffre de la seconde décimale est majoré d'une unité;
- c) lorsque le chiffre de la troisième décimale est 5 et qu'il n'y a pas d'autre chiffre que 0 à la quatrième décimale, le chiffre 5 est rejeté et le chiffre de la seconde 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 Facteur de conversion en oxyde

Le facteur de conversion en oxyde est donné par l'équation suivante:

$$w_{SiO_2} (\%) = 2,139 w_{Si} (\%)$$

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- a) nom et adresse du laboratoire d'essai;
- b) date de publication du rapport d'essai;
- c) référence à la présente partie de l'ISO 2598;
- d) détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- e) résultat de l'analyse;
- f) numéro de référence du résultat;

g) toutes les observations notées pendant le dosage ainsi que toutes les opérations non spécifiées dans la présente partie de l'ISO 2598 qui

pourraient avoir eu une influence sur le résultat, aussi bien pour l'échantillon pour analyse que pour le(s) matériau(x) de référence certifié(s).

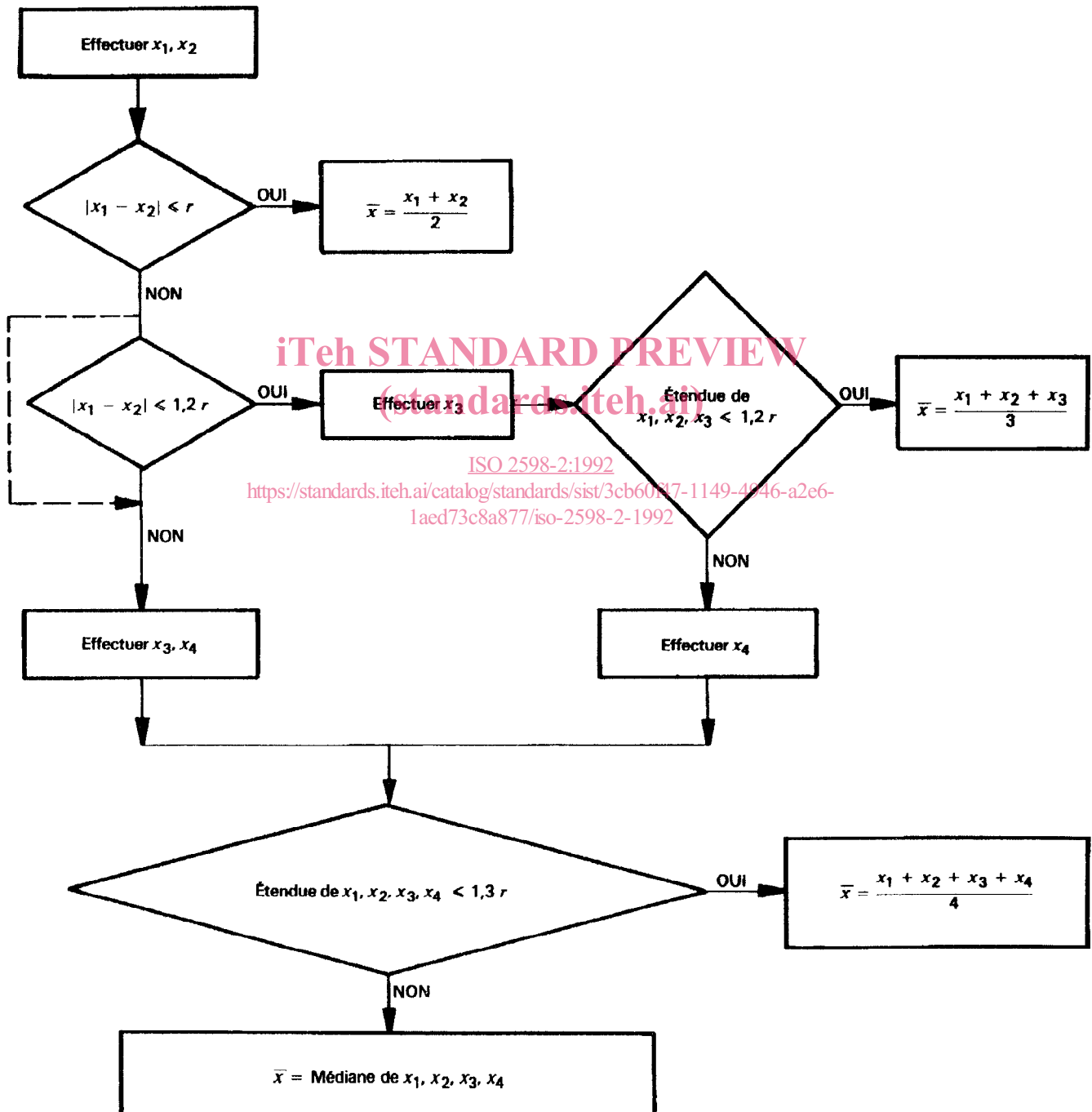
iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 2598-2:1992

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3cb60f47-1149-4946-a2e6-1aed73c8a877/iso-2598-2-1992>

Annexe A (normative)

Organigramme de procédure pour l'acceptation des valeurs analytiques obtenues avec des échantillons pour analyse



r est tel que défini en 8.2.1.