

102

NORME INTERNATIONALE

ISO
5416

Première édition
1987-11-01



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

Minerais de fer préreduits — Dosage du fer métallique — Méthode titrimétrique au brome- méthanol

*Direct reduced iron — Determination of metallic iron content — Bromine-methanol titrimetric
method*

Numéro de référence
ISO 5416: 1987 (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 normalement 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 5416 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

Minerais de fer préréduits — Dosage du fer métallique — Méthode titrimétrique au brome-méthanol

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode titrimétrique pour le dosage du fer métallique dans les minerais de fer préréduits (minerai de fer réduit directement: DRI).

Cette méthode est applicable à un intervalle de concentrations de 15 à 95 % (*m/m*) de fer métallique dans les minerais de fer préréduits.

NOTE — Le terme «fer métallique» correspond aux formes dans lesquelles le fer n'est pas lié à l'oxygène, ni présent en tant que pyrite.

2 Références

ISO 385, *Verrerie de laboratoire — Burettes.*

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

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

ISO 2596, *Minerais de fer — Détermination de l'humidité hygroscopique dans les échantillons pour analyse — Méthodes gravimétrique et de Karl Fischer.*

ISO 2597, *Minerais de fer — Dosage du fer total — Méthodes titrimétriques.*

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

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

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

3 Principe

Mise en solution du fer métallique au moyen d'une solution de brome-méthanol. Séparation du résidu insoluble par filtration. Réduction du fer dans le filtrat en fer(II), puis titrage avec une solution de dichromate de potassium.

NOTE — D'autres éléments métalliques tels que le chrome, le cobalt, le manganèse, le nickel et le vanadium sont également dissous par la solution de brome-méthanol, mais ils n'interfèrent pas lors du titrage, sauf le vanadium.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de pureté équivalente.

4.1 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 à 1,19 g/ml.

4.2 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml, dilué 1 + 1.

4.3 Méthanol, qualité Karl Fischer, 0,1 % H₂O max.

4.4 Brome-méthanol, solution à 50 ml/l.

Dissoudre 5 ml de brome dans 95 ml de méthanol (4.3). Cette solution est à préparer extemporanément et à utiliser immédiatement.

ATTENTION — La préparation de la solution de brome-méthanol et toutes les étapes de la méthode impliquant le brome doivent être effectuées sous hotte bien ventilée.

4.5 Peroxyde d'hydrogène, solution à 30 % (V/V).

4.6 Chlorure d'étain(II), solution à 100 g/l.

Dissoudre 100 g de chlorure d'étain(II) (SnCl₂·2H₂O) successivement, par petites quantités, dans 200 ml d'acide chlorhydrique (4.1) en chauffant. Refroidir, diluer à 1 litre et homogénéiser. Ajouter 2 g de gros grains d'étain et conserver la solution dans une bouteille de teinte brune.

4.7 Chlorure de mercure(II), solution à 50 g/l.

Dissoudre 50 g de chlorure de mercure(II) dans 800 ml d'eau chaude. Refroidir, diluer à 1 litre et homogénéiser.

4.8 Acide sulfurique-acide phosphorique, mélange.

Ajouter avec précaution et en agitant, 150 ml d'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml) et 150 ml d'acide phosphorique (ρ 1,7 g/ml) dans 600 ml d'eau. Refroidir, diluer à 1 litre et homogénéiser.

4.9 Fer, solution étalon.

Dissoudre 0,800 g d'oxyde de fer(III) de haute pureté ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 99\%$) dans 40 ml d'acide chlorhydrique (4.1).

Diluer à 1 litre et homogénéiser.

1 ml de cette solution contient 0,558 mg de Fe.

NOTE — Si la pureté de l'oxyde de fer(III) n'est pas connue, la solution doit être étalonnée en réduisant 100 ml à un faible volume par évaporation.

4.10 Dichromate de potassium, solution, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,01667 \text{ mol/l}$.

Pulvériser environ 6 g de dichromate de potassium dans un mortier en agate, sécher à 140 à 150 °C pendant 2 h, et refroidir à température ambiante dans un dessiccateur.

Peser 4,904 g de ce dichromate de potassium séché, dissoudre dans de l'eau et transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.11 Diphénylamine sulfonate de sodium, solution à 2 g/l.

Dissoudre 0,2 g de diphénylamine sulfonate de sodium dans 100 ml d'eau. Conserver la solution dans un flacon de teinte brune.

5 Appareillage

5.1 Matériel courant de laboratoire.

Les pipettes et fioles jaugées mises en œuvre doivent être du type à un trait, conforme aux spécifications de l'ISO 648 et de l'ISO 1042. La burette utilisée doit répondre aux spécifications données dans l'ISO 385.

5.2 Fiole conique, de 100 ml de capacité, diamètre de 50 à 60 mm, sans base concave, pour la mise en solution de l'échantillon. Un verre de montre ou un réfrigérant à reflux est nécessaire si l'on opère en dehors d'une hotte.

5.3 Agitateur magnétique (fréquence de rotation 200 à 400 min^{-1}), barreau magnétique sans anneau de pivotement, revêtu de PTFE, diamètre 5 mm, longueur 40 mm.

5.4 Appareil de filtration, avec filtres en fibres de verre ou micro-filtres en plastique¹⁾, dans les deux cas avec une porosité inférieure à 1 μm .

1) Filtres en PVC ou PVF.

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 Échantillon pour laboratoire

Pour l'analyse, utiliser un échantillon pour laboratoire de granulométrie inférieure à 160 μm .

NOTE — Il n'existe pas de Norme internationale pour l'échantillonnage et la préparation des échantillons de minerais de fer pré-réduits. L'application de l'ISO 3081, l'ISO 3082 et l'ISO 3083, qui concernent l'échantillonnage et la préparation des minerais de fer est recommandée pour les matériaux convenablement stabilisés quant à leur oxydation.

6.2 Préparation des échantillons pour analyse

Homogénéiser soigneusement l'échantillon pour laboratoire au moyen d'un matériau non magnétique et y prélever des incréments multiples avec une spatule non magnétique pour constituer un échantillon pour analyse d'au moins 25 g, de telle manière qu'il soit représentatif de la totalité du contenu du récipient. Préparer un échantillon pour analyse équilibré à l'air en accord avec l'ISO 2596.

7 Mode opératoire

7.1 Nombre de déterminations

Effectuer l'analyse au moins en double, en accord avec l'annexe A, indépendamment, à partir d'un échantillon pour analyse équilibré à l'air.

NOTE — L'expression "indépendamment" signifie que le second et tout 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 doit être effectuée soit par le même opérateur à des temps différents, soit par un autre opérateur, en incluant dans chaque cas un réétalonnage approprié.

7.2 Essai à blanc et essai de contrôle

Au cours de chaque série d'analyses, un essai à blanc et une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai de fer pré-réduit doivent être effectués en parallèle avec l'analyse de l' (des) échantillon(s) et dans les mêmes conditions. Un échantillon pour analyse du matériau de référence certifié doit être préparé comme spécifié au chapitre 6.

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

Lorsque l'analyse porte simultanément sur plusieurs échantillons, 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.

Lorsque l'analyse porte sur plusieurs échantillons de minerais de fer pré-réduits du même type, le résultat analytique d'un matériau de référence certifié peut être utilisé.

7.3 Détermination de l'humidité

Déterminer l'humidité en accord avec l'ISO 2596, en même temps qu'en prélevant la prise d'essai (7.4) pour le dosage du fer métallique.

7.4 Prise d'essai

En prélevant plusieurs incréments, à l'aide d'une spatule non magnétique, peser à 0,000 2 g près, approximativement 0,50 g de l'échantillon pour analyse équilibré à l'air (chapitre 6).

7.5 Dosage

7.5.1 Mise en solution du fer métallique

Disposer la prise d'essai (7.4) dans une fiole conique (5.2) très sèche de 100 ml, ajouter 50 ml de solution de brome-méthanol (4.4), couvrir d'un verre de montre ou mettre en place un réfrigérant à reflux et agiter en permanence avec l'agitateur magnétique durant 30 min (voir note ci-dessous) à une température de 20 °C. Filtrer immédiatement sur filtre en fibres de verre ou micro-filtre en plastique (5.4) par aspiration, et rassembler le filtrat dans la fiole de filtration sous vide. Laver le filtre avec du méthanol (4.3) (par exemple, six fois avec des portions de 5 ml), jusqu'à obtention d'une solution de lavage incolore (sans brome), puis laver trois fois avec de l'eau afin d'éliminer le méthanol.

Transvaser la solution dans un bécher de 600 ml en lavant avec de l'eau.

NOTE — Une durée de dissolution de 30 min est généralement suffisante. Afin d'être sûr que tout passe en solution, deux durées de dissolution différentes doivent être utilisées. Si 30 min ont été prises dans un cas, la seconde attaque doit durer un temps double, soit 60 min. Ceci doit être répété en prolongeant le temps d'attaque jusqu'à obtention d'un accord entre deux déterminations successives.

7.5.2 Dosage du fer métallique

Ajouter 20 ml d'acide sulfurique (4.2) à l'ensemble du filtrat et chauffer la solution avec précaution jusqu'à début de fumées sulfuriques. Puis aller à fortes fumées. Retirer de la plaque chauffante, refroidir et ajouter 10 ml de peroxyde d'hydrogène (4.5). Évaporer jusqu'à fumées blanches. Refroidir et répéter l'oxydation au peroxyde d'hydrogène (les bromures et le méthanol doivent être éliminés complètement). Ajouter un peu d'eau, rincer les parois du bécher et revenir à fumées blanches. Refroidir, ajouter avec précaution environ 140 ml d'eau et 25 ml d'acide chlorhydrique (4.1). Faire bouillir jusqu'à dissolution des sels.

NOTE — Pour les teneurs en fer métallique supérieures à 50 %, refroidir la solution, la transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 200 ml, amener au volume et homogénéiser. Prélever une aliquote de 100,0 ml dans un bécher de 600 ml, ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.1) et continuer en procédant à partir de l'addition de l'étain(II).

Ajouter goutte à goutte la solution d'étain(II) (4.6) à la solution bouillante, en l'agitant, jusqu'à obtention d'une solution tout juste incolore. Ajouter deux gouttes en excès. Rincer les parois du bécher et refroidir rapidement, diluer à 300 ml avec de l'eau

et ajouter 15 ml de solution de chlorure de mercure(II) (4.7). Attendre environ 5 min jusqu'à observation d'une légère turbidité, ajouter 25 ml de mélange sulfo-phosphorique (4.8) puis 1,0 ml de solution de diphénylamine sulfonate de sodium (4.11) et titrer avec la solution de dichromate de potassium (4.10) jusqu'à ce qu'une goutte conduise à un virage du vert au pourpre.

7.5.3 Essai à blanc

Déterminer la valeur de l'essai à blanc de la même manière en utilisant tous les réactifs, mais en ajoutant 10 ml de solution étalon de fer (4.9) à la place de la prise d'essai. Ajouter la solution étalon de fer après l'addition de 25 ml d'acide chlorhydrique (fin du paragraphe 1, en 7.5.2). Puis poursuivre comme décrit sous 7.5.2.

Soustraire 1,00 ml du volume de solution de dichromate de potassium nécessaire au titrage du blanc (0,50 ml dans le cas où une aliquote de la solution d'essai a été utilisée). Le résultat est la valeur à blanc à soustraire de la valeur du titrage obtenue sous 7.5.2 (voir 8.1) pour la prise d'essai.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en fer métallique

Calculer la teneur en fer métallique, en pourcentage en masse, à trois décimales près au moyen de l'équation

$$\text{Fe (métallique) \% (m/m)} = \frac{(V - V_0) \times 0,558 5 \times F}{m} \times \frac{100}{100 - A} \quad \dots (1)$$

où

V est le volume, en millilitres, de la solution de dichromate de potassium nécessaire à l'analyse de l'échantillon;

V_0 est le volume corrigé en millilitres, de la solution de dichromate de potassium nécessaire à la détermination du blanc;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai équilibrée à l'air;

F est le facteur de dilution, si nécessaire (voir note en 7.5.2);

A est l'humidité, en pourcentage en masse, de la prise d'essai équilibrée à l'air, déterminée suivant l'ISO 2596;

0,558 5 est un multiple de la masse atomique du fer.

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Répétabilité et tolérance admissible

La fidélité de cette méthode analytique est exprimée par les équations de régression suivantes :¹⁾

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

$$r = 0,000\ 9 X + 0,452\ 4 \quad \dots (2)$$

$$P = 0,009\ 7 X + 0,911\ 2 \quad \dots (3)$$

$$\sigma_r = 0,000\ 3 X + 0,163\ 2 \quad \dots (4)$$

$$\sigma_L = 0,003\ 6 X + 0,308\ 9 \quad \dots (5)$$

où

X est la teneur en fer métallique, en pourcentage en masse, de l'échantillon pour analyse, calculée comme suit :

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

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

r est la tolérance admissible intralaboratoire (répétabilité);

P est la tolérance admissible interlaboratoire;

σ_r est l'écart-type intralaboratoire;

σ_L est l'écart-type interlaboratoire.

8.2.2 Acceptation des résultats d'analyse

Le résultat obtenu sur 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 certifié ayant été analysé par au moins 10 laboratoires utilisant une ou plusieurs méthodes comparables à la présente, du point de vue de la précision et de la fidélité, on peut se servir de la formule suivante pour vérifier la signification de cette différence :

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

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 le nombre moyen de dosages répétés dans les laboratoires de certification;

N_c est le nombre de laboratoires de certification;

n est le nombre de dosages répétés sur le matériau de référence certifié (dans la plupart 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 la formule est inférieur ou égal au membre droit, la différence $|A_c - A|$ est statistiquement non significative. Dans le cas contraire, elle est 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, on doit répéter le mode opératoire sur un matériau de référence certifié différent, du même type de minerai de fer préréduit.

Lorsque l'étendue des deux valeurs pour l'échantillon pour analyse est en dehors de la limite pour r , calculée selon l'équation (2) en 8.2.1, un ou plusieurs essais supplémentaires doivent être effectués en accord avec l'organigramme présenté dans l'annexe A, en même temps qu'une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai de fer préréduit.

Dans chaque cas, l'acceptabilité des résultats obtenus sur l'échantillon pour analyse est subordonnée à l'acceptabilité des résultats obtenus sur le matériau de référence certifié.

NOTE — La procédure suivante doit être utilisée lorsque les informations relatives au matériau de référence certifié sont incomplètes :

a) si suffisamment 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 effectuée que par un seul laboratoire ou si les résultats interlaboratoires font défaut, il est recommandé de ne pas utiliser un tel matériau dans ce but. Dans le cas où cet emploi est inévitable, utiliser la formule

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

8.2.3 Calcul du résultat final

Le résultat final est la moyenne arithmétique des valeurs analytiques acceptables pour l'échantillon d'essai ou déterminées par ailleurs selon les opérations spécifiées dans l'annexe A, calculée à la troisième décimale et arrondie à la première décimale comme suit :

a) lorsque le chiffre de la seconde décimale est inférieur à 5, il est rejeté et le chiffre de la première décimale reste inchangé;

b) lorsque le chiffre de la seconde décimale est 5 et qu'il y a un chiffre autre que 0 à la troisième décimale, ou lorsque le chiffre de la seconde décimale est supérieur à 5, le chiffre de la première décimale est majoré d'une unité;

c) lorsque le chiffre de la seconde décimale est 5 et qu'il n'y a pas d'autre chiffre que 0 à la troisième décimale, le chiffre 5 est rejeté et le chiffre de la première décimale reste inchangé s'il s'agit de 0, 2, 4, 6 ou 8; il est majoré d'une unité s'il s'agit de 1, 3, 5, 7 ou 9.

9 Procès-verbal d'essai

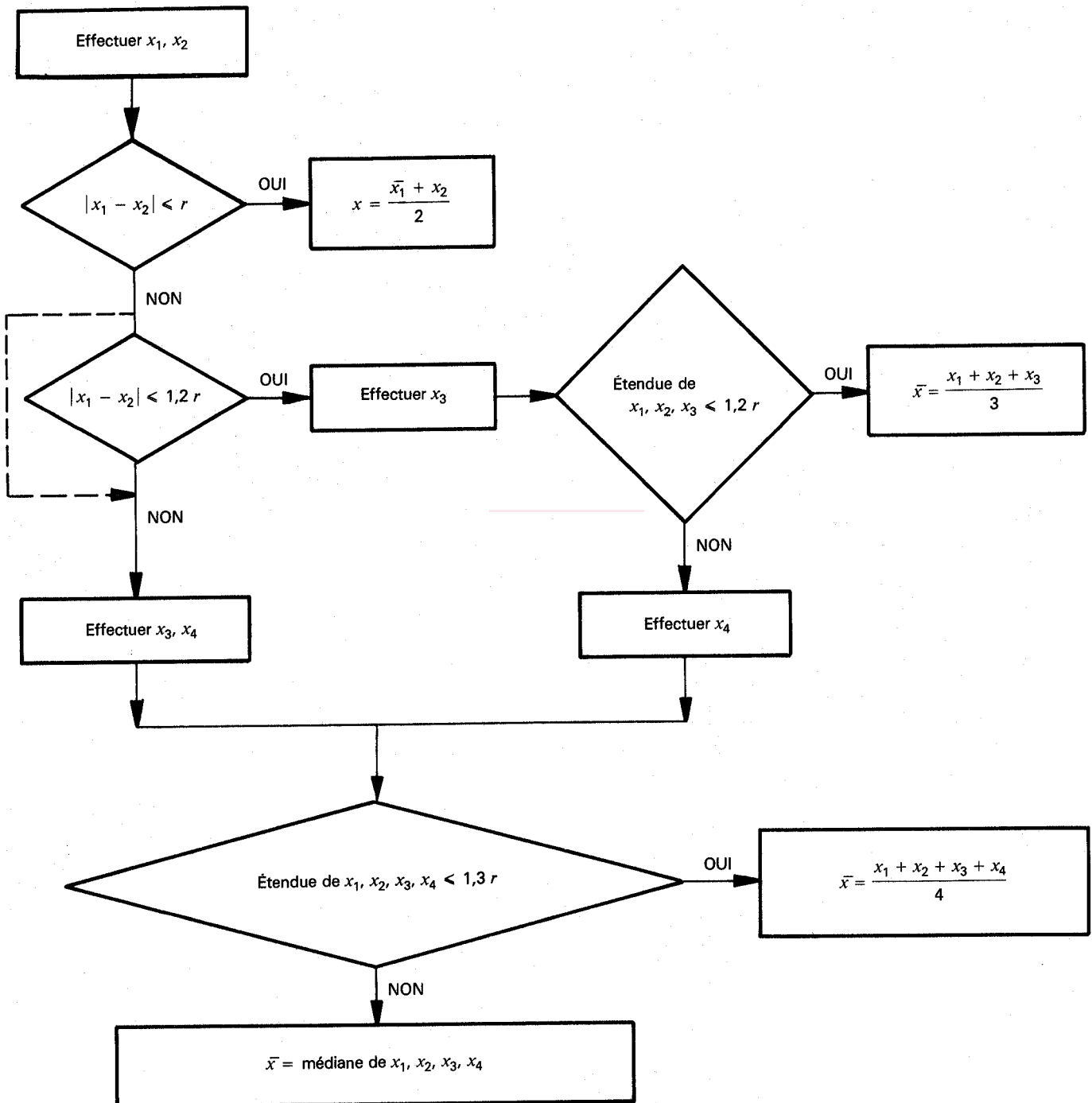
Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) nom et adresse du laboratoire;
- b) date de publication du procès-verbal d'essai;
- c) référence à la présente Norme internationale;
- d) détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- e) résultat de l'analyse;
- f) numéro de référence du résultat;
- g) toutes observations faites pendant le dosage et toutes opérations non spécifiées dans la présente Norme internationale susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats, qu'il s'agisse de l'échantillon pour analyse ou du (des) matériau(x) de référence certifié(s).

Annexe A

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

(Cette annexe fait partie intégrante de la norme.)



r est tel que défini en 8.2.1.

Annexe B

Origine des équations de répétabilité et de tolérance admissible

(Cette annexe, donnée uniquement à titre d'information, ne fait pas partie intégrante de la norme.)

Les équations de régression données en 8.2.1 ont été obtenues suite à une évaluation statistique des résultats provenant d'essais analytiques internationaux effectués en 1976/77 au moyen de six échantillons du DRI (voir tableau ci-dessous) et impliquant 40 laboratoires de 12 pays.

La représentation graphique des données de fidélité fait l'objet de l'annexe C.

Tableau — Teneur en fer métallique des échantillons pour analyse

Échantillon	Pays	Teneurs en fer métallique [% (m/m)]
76-25	Nouvelle-Zélande	15,1
76-26	Suède	30,3
76-27	Brésil	71,0
76-28	Allemagne	86,8
76-29	États-Unis	76,1
76-30	Canada	89,1

NOTES

- 1 Un rapport d'essais analytiques internationaux et d'analyse statistique des résultats (Document ISO/TC 102/SC2 N 502 E, juin 1978) est disponible soit au secrétariat de l'ISO/TC 102/SC2, soit au secrétariat de l'ISO/TC 102.
- 2 L'analyse statistique a été effectuée en accord avec les principes spécifiés dans l'ISO 5725.

Annexe C

Données de fidélité résultant d'essais analytiques internationaux

(Cette annexe, donnée uniquement à titre d'information, ne fait pas partie intégrante de la norme.)

NOTE — Cette figure constitue une représentation graphique des équations données en 8.2.1.

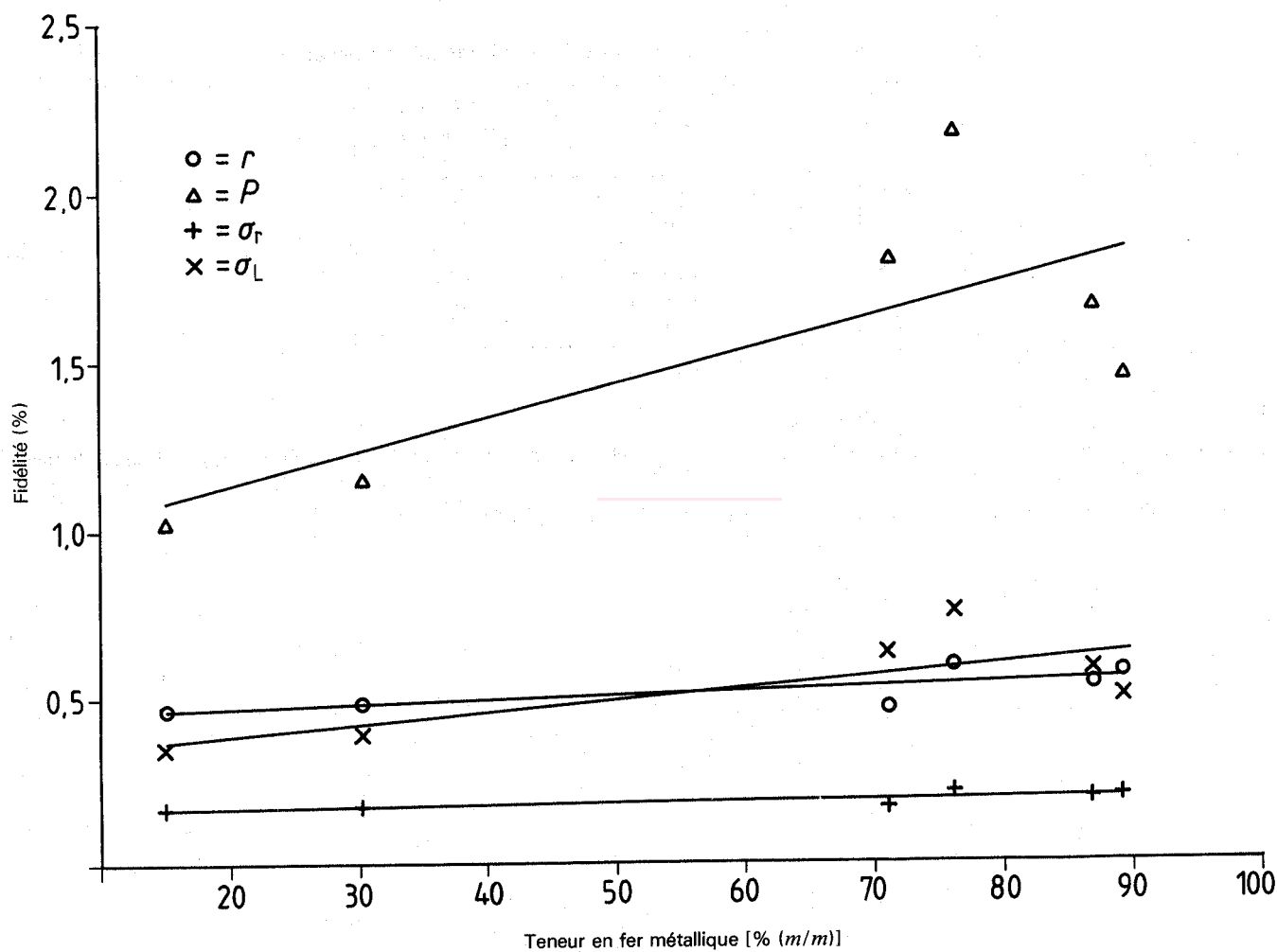


Figure — Courbe d'enregistrement des moindres carrés de la fidélité en fonction de X pour le fer métallique