
Norme internationale



5418

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

Minerais de fer — Dosage du cuivre — Méthode spectrophotométrique à la biquinoléine-2,2'

Iron ores — Determination of copper content — 2,2'-Biquinolyl spectrophotometric method

Première édition — 1984-06-15

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5418:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/95c639ba-01d1-4dac-b4b6-b1d3f1450fa9/iso-5418-1984>

CDU 553.31 : 543.42 : 546.56

Réf. n° : ISO 5418-1984 (F)

Descripteurs : minéral métallifère, minerai de fer, analyse chimique, dosage, cuivre, méthode spectrophotométrique, tolérance de composition.

Prix basé sur 8 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 5418 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*, et a été soumise aux comités membres en novembre 1981.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Égypte, Rép. arabe d'	Pays-Bas
Allemagne, R.F.	Espagne	Roumanie
Australie	France	Royaume-Uni
Autriche	Inde	Suède
Bésil	Italie	Tchécoslovaquie
Canada	Japon	Thaïlande
Chine	Mexique	USA
Corée, Rép. dém. p. de	Nouvelle-Zélande	Venezuela

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Minerais de fer — Dosage du cuivre — Méthode spectrophotométrique à la biquinoléine-2,2'

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrophotométrique à la biquinoléine-2,2' pour le dosage du cuivre dans les minerais de fer.

Cette méthode est applicable à des concentrations de cuivre de 0,004 à 0,8 % (m/m) dans les minerais de fer naturels, concentrés et agglomérés, y compris les produits frittés.

2 Références

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

ISO 3082, *Minerais de fer — Échantillonnage par incréments et préparation des échantillons — Méthode mécanique.*¹⁾

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

ISO 7764, *Minerais de fer — Préparation des échantillons préséchés pour analyse chimique.*¹⁾

3 Principe

Mise en solution de la prise d'essai avec les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique.

Déshydratation de la silice, dilution et filtration. Calcination du résidu, traitement à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique et fusion avec du carbonate de sodium. Dissolution du culot de fusion refroidi dans le filtrat.

Réduction du cuivre(II) par l'acide ascorbique. Addition de biquinoléine-2,2' en présence de *N,N*-diméthylformamide pour former un complexe rouge-violacé de cuivre(I).

Mesurage spectrophotométrique de l'absorbance du complexe coloré à une longueur d'onde d'environ 545 nm.

4 Réactifs

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

NOTE — L'appareillage de distillation utilisé ne doit pas contenir de cuivre et l'eau déionisée ne doit pas entrer en contact avec des tuyauteries ou des robinets en cuivre.

1) Actuellement au stade de projet.

4.1 Carbonate de sodium (Na_2CO_3), anhydre.

4.2 Oxyde de fer(III).

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

4.4 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 à 1,19 g/ml, dilué 1 + 2.

4.5 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 à 1,19 g/ml, dilué 1 + 10.

4.6 Acide nitrique, ρ 1,4 g/ml.

4.7 Acide nitrique, ρ 1,4 g/ml, dilué 1 + 1.

4.8 Acide perchlorique, à 60 % (m/m), ρ 1,54 g/ml ou à 70 % (m/m), ρ 1,67 g/ml.

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

4.10 Acide fluorhydrique, à 40 % (m/m), ρ 1,13 g/ml ou à 48 % (m/m), ρ 1,185 g/ml.

4.11 Acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), solution à 200 g/l.

Préparer la solution extemporanément.

4.12 *N,N*-Diméthylformamide [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$].

Veiller à ne pas inhaler les vapeurs toxiques.

4.13 Solution de biquinoléine-2,2' ($\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_2$).

Dissoudre 0,15 g de biquinoléine-2,2' dans 250 ml de *N,N*-diméthylformamide. Mettre la solution à l'abri de la lumière et la conserver dans un flacon opaque.

4.14 Solutions étalons de cuivre

4.14.1 Solution étalon A

Dissoudre 0,500 g de cuivre métal (99,9 %) dans 20 ml de la solution d'acide nitrique (4.7) dans un bécher de 250 ml de forme haute. Après dissipation des vapeurs nitreuses par ébullition, refroidir, transvaser la solution dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution contient 1,00 mg de Cu.

4.14.2 Solution étalon B

Prélever 25 ml de la solution étalon A (4.14.1) et diluer au volume dans une fiole jaugée de 500 ml.

1 ml de cette solution contient 0,05 mg de Cu.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectrophotomètre, apte à des mesures d'absorbance dans la région de 545 nm.

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 Généralités

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

NOTE — Des indications quant aux teneurs significatives en eau de constitution ou en composés oxydables sont incluses dans l'ISO 7764.

6.2 Préparation des échantillons préséchés pour analyse

Homogénéiser soigneusement l'échantillon pour laboratoire, y prélever un échantillon pour essai, de manière qu'il représente la totalité du contenu du récipient. Sécher l'échantillon pour essai à 105 ± 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, en général, en double, indépendamment, avec un échantillon préséché pour analyse.

NOTE — L'expression « indépendamment » indique que la répétition du mode opératoire doit être effectuée à un moment différent et inclure un rééchantillonnage approprié.

7.2 Essai à blanc et essai de contrôle

Avec chaque série, 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 du(des) échantillon(s) dans les mêmes conditions. Un échantillon préséché pour analyse du matériau de référence certifié doit être préparé comme spécifié en 6.2.

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.

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, pourvu 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, le résultat analytique d'un seul matériau de référence certifié peut être utilisé.

7.3 Prise d'essai

En prenant plusieurs incréments, peser à 0,000 2 g près, environ 0,5 ou 1 g de l'échantillon préséché pour analyse (voir tableau 1 en 7.4.4) en accord avec 6.2.

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

7.4 Dosage

7.4.1 Mise en solution de la prise d'essai

Placer la prise d'essai (7.3) dans un bécher de 250 ml (forme haute) et humecter avec 5 ml d'eau. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.3), couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer doucement la solution sans bouillir jusqu'à mise en solution complète de la prise d'essai. Ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.6), puis 10 ml d'acide perchlorique (4.8), et 0,2 ml d'acide sulfurique (4.9), couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer jusqu'à fumées d'acide perchlorique. Prolonger le chauffage encore 3 à 5 min.

Laisser le bécher refroidir et ajouter 20 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.4), faire bouillir 1 min pour éliminer le chlore et diluer avec 10 ml d'eau.

Filter la solution à travers un papier filtre de texture moyenne et recueillir le filtrat dans un bécher de 300 ml. Laver le papier avec la solution d'acide chlorhydrique (4.5) (avec le plus faible volume possible) jusqu'à disparition de la couleur jaune due au fer(III). Laver enfin à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne contiennent plus d'acide. Mettre de côté le filtrat et les eaux de lavage qui constitueront la solution principale. Transférer le papier filtre contenant le résidu dans un creuset en platine.

7.4.2 Reprise du résidu

Sécher et incinérer le papier filtre à faible température et calciner le résidu dans un four à moufle à environ 800 °C. Laisser refroidir le creuset, humecter le résidu de quelques gouttes d'eau, ajouter 5 gouttes de la solution d'acide sulfurique (4.9) et 5 ml d'acide fluorhydrique (4.10).

Chauffer doucement sous hotte pour volatiliser la silice sous forme de tétrafluorure et porter à fumées d'acide sulfurique jusqu'à siccité. Enfin chauffer le creuset à haute température pendant quelques secondes pour assurer l'élimination complète de l'acide sulfurique. Laisser refroidir et ajouter 1 g de carbonate de sodium (4.1). Chauffer doucement pendant quelques minutes puis de 900 à 1 000 °C jusqu'à fusion complète du résidu.

NOTE — Davantage de carbonate de sodium est nécessaire si la quantité de résidu est grande. Dans ce cas, augmenter en conséquence la quantité de carbonate de sodium prévue en 7.5.

Laisser refroidir le creuset et le transférer dans le bécher contenant la solution principale de 7.4.1 en chauffant doucement pour dissoudre le culot de fusion. Enlever le creuset et rincer à l'eau. Faire évaporer la solution autant que nécessaire et laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Transvaser dans une fiole jaugée de 50 ml ou 100 ml comme indiquée en 7.4.4 (tableau 1), diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser la solution d'essai.

7.4.3 Traitement de la solution

Transvaser des parties aliquotes de 10 ml de la solution 7.4.2 dans deux fioles jaugées de 50 ml. Ajouter les réactifs suivants en agitant bien après chaque ajout :

Solution d'essai : 5 ml de solution d'acide ascorbique (4.11); 25 ml de solution de biquinoléine-2,2' (4.13).

Solution de référence : 5 ml de solution d'acide ascorbique (4.11); 25 ml de solution de *N,N*-diméthylformamide (4.12).

De la même manière, transvaser des parties aliquotes de 10 ml de la solution d'essai à blanc dans deux fioles jaugées de 50 ml. Ajouter les réactifs suivants en agitant bien après chaque addition :

Solution d'essai à blanc : 5 ml de solution d'acide ascorbique (4.11); 25 ml de solution de biquinoléine-2,2' (4.13).

Solution de référence à blanc : 5 ml de solution d'acide ascorbique (4.11); 25 ml de solution de *N,N*-diméthylformamide (4.12).

Diluer chaque solution au volume avec de l'eau, homogénéiser et laisser séjourner les fioles dans un bain-marie à environ 20 °C pendant 5 min. Ajuster le volume si nécessaire, homogénéiser, laisser reposer 10 min et mesurer.

7.4.4 Mesurage spectrophotométrique

A l'aide de cuves de parcours optique convenable (voir tableau 1), mesurer l'absorbance de la solution d'essai par rapport à la solution de référence. La longueur d'onde d'absorption maximale est d'environ 545 nm.

De la même manière, mesurer l'absorbance de la solution d'essai à blanc par rapport à la solution de référence à blanc

dans les mêmes conditions. Corriger la valeur d'absorbance de la solution d'essai de la valeur obtenue avec la solution d'essai à blanc pour obtenir la valeur à utiliser en 8.1.

Tableau 1 — Guide de mesurage de la solution d'essai

Teneur en cuivre de l'échantillon pour essai (%) Cu	Masse de la prise d'essai g	Fiole jaugée ml	Cuve cm
0,004 à 0,05	1,0	50	5
0,05 à 0,4	0,5	100	2
0,4 à 0,8	0,5	100	1

7.5 Tracé de la courbe d'étalonnage

Peser des parties de 0,5 à 1,0 g d'oxyde de fer(III) (4.2) suivant les indications du tableau 2, les transvaser dans des béchers de 250 ml (forme haute) et les dissoudre dans 20 ml d'acide chlorhydrique (4.3).

Ajouter des volumes de solution étalon de cuivre A (4.14.1) ou B (4.14.2) suivant le tableau 2.

Ajouter dans chaque bécher 5 ml d'acide nitrique (4.6), 0,2 ml d'acide sulfurique (4.9) et 10 ml d'acide perchlorique (4.8), chauffer jusqu'à fumées d'acide perchlorique et prolonger le chauffage 3 à 5 min.

Laisser refroidir et ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.4). Ajouter avec soin 1 g de carbonate de sodium (4.1), faire bouillir 1 min pour éliminer le chlore et le dioxyde de carbone et refroidir à température ambiante.

Transvaser les solutions n° 1 à 4 dans des fioles jaugées de 50 ml et les solutions n° 5 à 11 dans des fioles jaugées de 100 ml. Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Continuer de la manière indiquée en 7.4.3 et 7.4.4. Porter sur un graphique l'absorbance en fonction de la quantité de cuivre pour calculer la pente (*Z*).

NOTE — La solution d'étalonnage n° 1 (sans addition de cuivre) sert de solution à blanc pour les teneurs en cuivre de 0,004 à 0,05 % (*m/m*) tandis que la solution d'étalonnage n° 5 (sans addition de cuivre) sert pour les teneurs en cuivre comprises entre 0,05 et 0,8 % (*m/m*). Les gammes de teneurs en cuivre se rapportent à une masse de prise d'essai soit de 1 g, soit de 0,5 g selon les conditions données au tableau 1.

Tableau 2 — Solution d'étalonnage

Solution n°	Masse d'oxyde de fer(III) g	Volume de solution étalon de cuivre ml		Cu mg	Cu %
		A	B		
1	1,0	0	0	0	0
2	1,0		1,0	0,05	0,005
3	1,0		5,0	0,25	0,025
4	1,0		10,0	0,50	0,050
5	0,5		0	0	0
6	0,5		5,0	0,25	0,05
7	0,5		10,0	0,50	0,10
8	0,5		20,0	1,00	0,20
9	0,5	2,0		2,00	0,40
10	0,5	3,0		3,00	0,60
11	0,5	4,0		4,00	0,80

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en cuivre

La teneur en cuivre, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$w_{\text{Cu}} (\%) = \frac{E \times Z}{m \times 10}$$

où

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

E est l'absorbance de la solution d'essai mesurée par rapport à la solution de référence, corrigée de la valeur à blanc et ramenée à un parcours optique de 1 cm;

Z est la pente de la courbe d'étalonnage en

$$\frac{\text{mg Cu dans 100 ml}}{\text{absorbance/cm}} \text{ ou en } \frac{\text{mg Cu dans 50 ml}}{\text{absorbance/cm}}$$

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Répétabilité et reproductibilité

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

$$r = 0,0274 X + 0,0026$$

$$P = 0,0465 X + 0,0042$$

$$\sigma_r = 0,0097 X + 0,0009$$

$$\sigma_L = 0,0149 X + 0,0013$$

où

r est la tolérance admissible intralaboratoire (répétabilité);

P est la tolérance admissible interlaboratoire (reproductibilité);

σ_r est l'écart-type intralaboratoire;

σ_L est l'écart-type interlaboratoire;

X est la teneur en cuivre, en pourcentage en masse, de l'échantillon pour essai, donnée par

— la moyenne arithmétique des valeurs en double, calculée à partir des formules intralaboratoires;

— la moyenne arithmétique des résultats finaux (8.2.3) de deux laboratoires, calculée à partir des formules interlaboratoires.

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) en justesse et précision avec la présente méthode, la formule suivante peut être utilisée pour tester la signification de cette différence:

$$|A_c - A| \leq 2 \sqrt{\frac{S_{Lc}^2 + \frac{S_{Wc}^2}{n_{Wc}}}{N_c} + \sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}}$$

où

A_c est la valeur certifiée;

A est le résultat ou la moyenne des résultats obtenus pour le matériau de référence;

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 des laboratoires de certification;

n est le nombre de déterminations effectuées sur le matériau de référence (dans la majorité des cas, $n = 1$);

σ_L et σ_r sont tels que définis en 8.2.1.

Si le membre de gauche de la formule est inférieur ou égal au membre de droite, 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 minéral.

Lorsque l'étendue des deux valeurs de l'échantillon pour analyse se situe en dehors de la limite calculée avec l'équation pour r sous 8.2.1, une analyse doit être effectuée en accord avec l'organigramme présenté en annexe A, simultanément avec une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minéral.

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 — La procédure suivante doit être utilisée lorsque les informations concernant le 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 $\frac{S_{Wc}^2}{n_{Wc}}$ et considérer S_{Lc} comme l'écart-type des moyennes des laboratoires;

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

b) si la certification n'a été assurée que par un laboratoire ou si les résultats interlaboratoires font défaut, utiliser la formule

$$|A_c - A| < 2 \sqrt{2 \sigma_L^2 + \frac{\sigma_c^2}{n}}$$

8.2.3 Calcul du résultat final

Le résultat final est la moyenne arithmétique des valeurs analytiques acceptables pour l'échantillon pour essai, calculée à cinq décimales près et arrondie à la troisième décimale comme suit :

- lorsque le chiffre de la quatrième décimale est inférieur à 5, il est rejeté et le chiffre de la troisième décimale reste inchangé;
- lorsque le chiffre de la quatrième décimale est 5 et qu'il y a un chiffre autre que 0 à la cinquième décimale, ou lorsqu'il est supérieur à 5, le chiffre de la troisième décimale est majoré d'une unité;
- lorsque le chiffre de la quatrième décimale est 5 et qu'il n'y a pas d'autre chiffre que 0 à la cinquième décimale, le

chiffre 5 est rejeté et le chiffre de la troisième 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

$$w_{\text{CuO}} (\%) = 1,2518 w_{\text{Cu}} (\%)$$

9 Procès-verbal d'essai

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

- référence à la présente Norme internationale;
- détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- résultat de l'analyse;
- numéro de référence du résultat;
- toute observation faite pendant le dosage, ainsi que toutes opérations spécifiées dans la présente Norme internationale qui pourraient avoir eu une influence sur les résultats, aussi bien pour l'échantillon pour analyse que pour le(s) matériau(x) de référence certifié(s).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

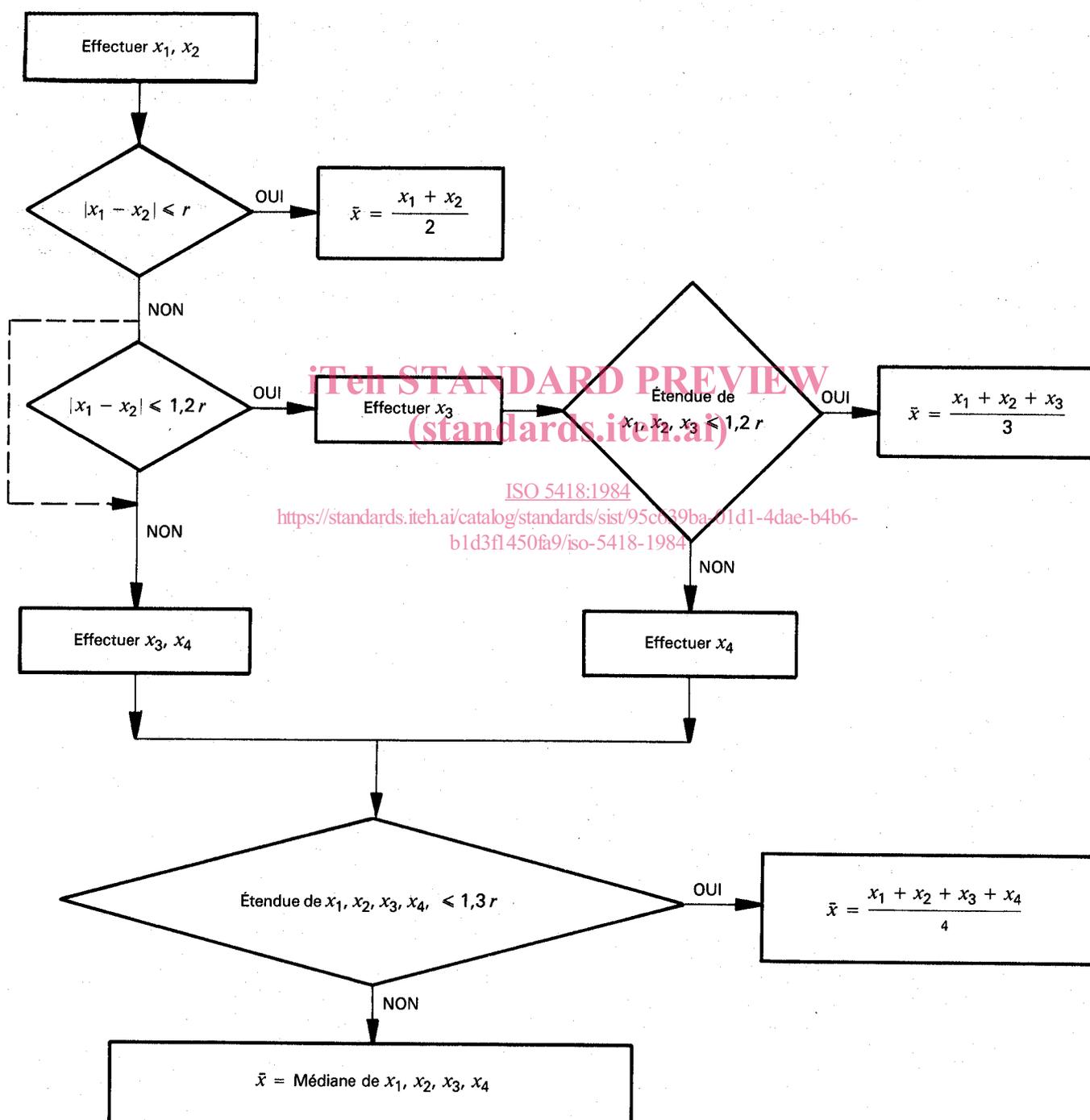
ISO 5418:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/95c639ba-01d1-4dae-b4b6-b1d3f1450fa9/iso-5418-1984>

Annexe A

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

(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 résultent des résultats d'essais analytiques internationaux, effectués en 1972/1973, au moyen de 5 échantillons de minerai et concernant 37 laboratoires de 8 pays. Les résultats de ces essais ont été consignés dans le document ISO/TC 102/SC 2 N 313 E, octobre 1973.

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

Les échantillons utilisés étaient les suivants :

Échantillon	Teneur en Cu [% (m/m)]
Concentré de Malmberget	0,002
Kiruna R	0,012
Cendres de pyrite	0,067
Résidu de grillage russe	0,37
Minerai de Forsbo	0,77

NOTE — L'analyse statistique a été effectuée en accord avec les principes spécifiés dans l'ISO 5725.

(standards.iteh.ai)

ISO 5418:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/95c639ba-01d1-4dae-b4b6-b1d3f1450fa9/iso-5418-1984>