

NORME INTERNATIONALE

ISO
7335

Première édition
1987-12-15



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

Minerais de fer — Dosage de l'eau de constitution — Méthode titrimétrique de Karl Fischer

Iron ores — Determination of combined water content — Karl Fischer titrimetric method

(standards.iteh.ai)

ISO 7335:1987

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/38e2e334-07fe-42fc-b583-4131bcf8b370/iso-7335-1987>

Numéro de référence
ISO 7335 : 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 7335 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 — Dosage de l'eau de constitution — Méthode titrimétrique de Karl Fischer

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode titrimétrique pour le dosage de l'eau de constitution dans les minerais de fer, en utilisant une solution de Karl Fischer.

Cette méthode est applicable à des concentrations comprises entre 0,05 et 10 % (*m/m*) d'eau de constitution dans les minerais de fer naturels, concentrés et agglomérés, y compris les produits frittés.

NOTE — Le terme « eau de constitution » désigne la partie de l'eau d'un minerai de fer qui ne peut être éliminée qu'à des températures sensiblement supérieures à 100 — 110 °C.

2 Références

ISO 385, *Verrerie de laboratoire — Burettes.*

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.*

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

3 Principe

Libération de l'humidité fortuite par chauffage de la prise d'essai préséchée à 105 °C dans un four sous un courant d'azote sec. Chauffage ultérieur à 950 °C dans un autre four et réception de l'eau de constitution libérée dans un mélange éthylène glycol-méthanol.

Mesure de la teneur en eau de constitution par titrage avec une solution de Karl Fischer en utilisant une détection électrométrique pour le point final.

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 Desséchant. Gel de silice, granulés auto-indicateurs.

4.2 Desséchant. Perchlorate de magnésium anhydre $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]$ de granulométrie 0,8 à 1,25 mm ou tout autre desséchant convenable.

NOTE — Le perchlorate de magnésium est un oxydant puissant et ne doit pas être mis en contact avec des produits organiques. Lorsqu'il est épuisé, il doit être éliminé sous grande eau dans un évier.

4.3 Azote. Réserve d'azote filtré, préséché et déshuilé contenant moins de 10 µl d'oxygène par litre à une pression d'environ 35 kPa au-dessus de la pression atmosphérique.

4.4 Mélange d'éthylène glycol ($\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$) et de méthanol (CH_3OH) (1 + 1). Ce mélange doit être testé chaque fois avant usage quant à sa teneur en humidité libre. S'il contient plus de 0,05 % (*m/m*) d'humidité libre, il ne doit pas être utilisé.

NOTE — À la place de ce mélange, de l'éthylène glycol anhydre peut être utilisé. Dans ce cas, la solution de Karl Fischer doit contenir la quantité convenable de méthanol.

4.5 Solution de Karl Fischer (2,5 à 3,0 mg $\text{H}_2\text{O}/\text{ml}$). Cette solution doit être étalonnée le jour de son emploi avec l'une des substances suivantes :

- solution étalon eau-méthanol; cette solution doit être étalonnée préalablement en utilisant b), c) ou d);
- eau ajoutée au moyen d'une microseringue;
- acide citrique monohydraté $[\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2, \text{H}_2\text{O}]$;
- tartrate disodique dihydraté $[(\text{CHOH}, \text{COONa})_2, 2\text{H}_2\text{O}]$.

5 Appareillage

Un appareil convenant à la détermination est illustré à la figure 1 (type à deux fours en série) ou à la figure 2 (type à fours interchangeables).

5.1 Débitmètre à gaz, apte à mesurer des débits jusqu'à 250 ml/min. Si une perte de charge au travers d'un étranglement est utilisée comme moyen de mesure du débit, le liquide manométrique doit être constitué par une huile non volatile.

5.2 Colonnes de dessiccation (t_1 et t_2), d'une capacité de 250 ml, chargées respectivement de desséchant (4.1) et (4.2) pour sécher le courant d'azote entrant dans le tube de chauffage.

5.3 Fours de chauffage (f_1 et f_2). Fours électriques montés en série comme à la figure 1, ou fours mobiles, pouvant être disposés autour du tube de chauffage et pouvant être retirés, comme à la figure 2. Les fours doivent être capables de maintenir respectivement des températures de 105 ± 2 °C et 950 ± 20 °C sur une longueur de tube minimum de l'ordre de 150 mm, par réglage du courant électrique. Les températures des fours doivent être mesurées sur la face supérieure des tubes de chauffage au moyen d'un pyromètre ou d'un thermomètre.

5.4 Tube de chauffage. Tube de quartz, représenté à la figure 1, d'un diamètre intérieur d'environ 30 mm, d'une longueur de l'ordre de 800 mm, doté d'une longue baguette poussoir en silice. Un autre exemple (figure 2) montre un tube d'une longueur d'environ 350 mm, fermé à une extrémité et équipé d'un fin tube intérieur, d'environ 8 mm de diamètre extérieur, au travers duquel le gaz s'écoule vers la sortie.

5.5 Nacelles échantillon, en matériau inerte et stable, tel que quartz, platine ou porcelaine. Les dimensions approximatives en sont: 100 mm de longueur, 20 mm de largeur et 5 mm de hauteur, et leur charge ne doit pas dépasser 1 mg/mm² pour des prises d'essai de 0,2 à 1 g ou 1,5 mg/mm² pour des prises d'essai de 3 g.

Avant usage, ces nacelles doivent être chauffées à 950 °C, refroidies et conservées dans un dessiccateur, pour les protéger de toute humidité.

5.6 Filtre, en métal ou en verre fritté, ou disque filtrant similaire, inséré dans le raccord flexible entre le tube de chauffage et l'entrée de la cellule d'absorption.

5.7 Raccords flexibles. Des tubes en élastomère de nœprène conviennent. Il a été observé que certains tubes en silicone étaient perméables. Pour la conduite de gaz suivant la colonne de dessiccation, un tube de verre doit être utilisé, autant que possible, les tubes flexibles n'étant utilisés que pour le raccordement des parties en verre.

5.8 Vanne de contrôle de débit. Vanne à pointe placée du côté de la sortie du débitmètre.

5.9 Cellule d'absorption. Une cellule en verre est illustrée à la figure 3. Les entrées des électrodes de platine, des burettes et du gaz doivent être étanches aux gaz pour éviter toute entrée d'humidité dans la cellule.

5.10 Électrodes en platine, sous forme d'une paire d'électrodes ou d'une double électrode de platine.

5.11 Agitateur magnétique.

5.12 Titrateur électrométrique, apte au titrage selon Karl Fischer et équipé d'un microampèremètre (0 à 50 µA) ou d'un moyen équivalent pour la détection électrométrique du point d'équivalence.

5.13 Burette, d'une capacité de l'ordre de 25 ml, conforme aux spécifications de l'ISO 385.

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 Échantillon pour laboratoire

Pour l'analyse, utiliser un échantillon pour laboratoire d'une 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 contenant des teneurs significatives d'eau de constitution ou de composés oxydables, utiliser une granulométrie de 160 µm.

NOTE — Un guide relatif aux teneurs significatives d'eau de constitution et de composés oxydables est incorporé dans l'ISO 7764.

6.2 Préparation des échantillons préséchés pour analyse

Homogénéiser soigneusement l'échantillon pour laboratoire en effectuant des prélèvements multiples, constituer un échantillon pour analyse de telle manière qu'il soit représentatif de l'ensemble du contenu du conteneur. Sécher l'échantillon pour analyse 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 au moins en double, en accord avec l'annexe A, indépendamment, avec un échantillon préséché pour analyse.

NOTE — L'expression « indépendamment » signifie que le second et tout autre résultat suivant n'est pas affecté par le (ou les) 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 un moment différent, soit par un autre opérateur, en incluant dans chaque cas un réétalonnage approprié.

7.2 Prise d'essai

En effectuant plusieurs prélèvements, peser à 0,1 mg près environ la quantité d'échantillon préséché pour analyse (6.2) spécifiée dans le tableau 1.

Tableau 1 — Masse de la prise d'essai

Teneur en eau de constitution de l'échantillon pour analyse %	Masse de la prise d'essai g
0,05 à 0,5	3
0,5 à 2	1
2 à 5	0,5
5 à 10	0,2

NOTE — La prise d'essai doit être prélevée et pesée rapidement, le jour même du préséchage, afin d'éviter toute reprise d'humidité.

7.3 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 certifié¹⁾ du même type de minerai doivent être effectués en parallèle avec l'analyse du (ou des échantillon(s), et 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.

Lorsque l'analyse porte simultanément sur plusieurs échantillons, l'essai à blanc peut être unique, à condition que le mode opératoire soit le même et que les réactifs utilisés proviennent des mêmes flacons de réactifs.

Lorsque l'analyse porte simultanément sur plusieurs échantillons du même type de minerai, la valeur analytique d'un seul matériau de référence certifié peut être utilisée.

7.4 Dosage

7.4.1 Conditionnement de l'appareil

Amener le tube de chauffage dans le four (f₁) à une température de 105 ± 2 °C et maintenir cette température au cours des étapes 7.4.1 à 7.4.3.

Ajuster le débit d'azote (4.3) à environ 200 ml/min au travers du système. Fermer momentanément la sortie du tube de chauffage et vérifier l'absence de toute fuite dans le système. Reconnecter la sortie du tube de chauffage à l'entrée de la cellule d'absorption et réajuster le débit si nécessaire. Purger le système durant 10 min et maintenir ce débit au cours des étapes 7.4.1 à 7.4.5.

Retirer le bouchon de la cellule d'absorption et y transférer 40 ml de mélange éthylène glycol-méthanol (4.4) à l'entrée de la

cellule d'absorption, au moyen d'une pipette. Remettre en place de manière étanche le bouchon sur l'entrée.

Mettre le titrateur sous tension ainsi que l'agitateur magnétique, ajuster la vitesse de ce dernier pour assurer un mélange convenable. Maintenir une vitesse d'agitation constante durant le titrage.

7.4.2 Titration

Ajouter doucement la solution de Karl Fischer (4.5) dans la cellule d'absorption au moyen de la burette. L'approche du point d'équivalence sera indiquée par un accroissement rapide du courant dû à la présence d'iode libre de l'excès de solution de Karl Fischer. À ce point de variation rapide, sélectionner un courant (30 à 40 µA) pour le point d'équivalence. Poursuivre le titrage jusqu'à ce que ce courant puisse être maintenu durant 30 s. Effectuer d'autres additions de solution de Karl Fischer à des intervalles de 10 min jusqu'à ce que l'incrément nécessaire à la restauration du courant à sa valeur prédéterminée pour une durée de 30 s soit inférieur à 0,05 ml.

La solution d'absorption doit être titrée à ce point d'équivalence immédiatement avant le début de tout essai ou étalonnage.

7.4.3 Libération de l'humidité fortuite

Retirer le raccord d'entrée du tube de chauffage, placer la nacelle d'échantillon contenant la prise d'essai préséchée (7.2) dans le tube de chauffage à l'entrée de la zone chauffée et introduire la baguette magnétique de poussée.

Remettre immédiatement le raccord d'entrée en place et, à l'aide d'un aimant, déplacer la nacelle au centre de la zone chauffée du tube de chauffage dans le four à basse température (f₁). Éliminer toute humidité fortuite de la prise d'essai préséchée en même temps que toute humidité de l'environnement qui aurait pu être introduite lors de la mise en place de la nacelle.

Après 30 min, effectuer et répéter le titrage à des intervalles de 10 min, comme décrit en 7.4.2.

NOTE — Il convient de confirmer que toute humidité fortuite a bien été éliminée totalement avant de chauffer l'échantillon à 950 °C, même si un échantillon préséché pour analyse préparé conformément à l'ISO 7764 a été utilisé.

7.4.4 Évolution et récupération de l'eau de constitution

Amener la nacelle au centre de la zone chauffée du tube de chauffage (f₂) opérant à 950 ± 20 °C, ou remplacer le four (f₁) à 105 °C par celui (f₂) à 950 ± 20 °C et chauffer la nacelle échantillon durant 15 min. Chauffer également les parties froides du tube de chauffage vers 100 °C au moyen d'une petite flamme ou d'un sèche-cheveux électrique, pour récupérer complètement toute eau condensée.

Titration avec la solution de Karl Fischer (4.5) jusqu'au point d'équivalence, comme décrit en 7.4.2.

1) Le matériau de référence doit avoir été préalablement certifié en utilisant cette méthode.

7.4.5 Valeur de l'essai à blanc

Déterminer la valeur de l'essai à blanc en effectuant exactement les mêmes opérations décrites de 7.4.1 à 7.4.4 mais sans la prise d'essai. La quantité d'eau indiquée dans l'essai à blanc ne doit pas dépasser 1,0 mg/h (0,25 mg pour 15 min).

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en eau de constitution

Calculer la teneur en eau de constitution, en pourcentage, en masse, à quatre décimales près, au moyen de la formule

$$\frac{(V - V_0) \times F}{m \times 1\,000} \times 100$$

$$= \frac{(V - V_0) \times F}{m \times 10} \dots (1)$$

où

V est le volume, en millilitres, de la solution de Karl Fischer (4.5) consommée en 7.4.4 pour la prise d'essai;

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution de Karl Fischer (4.5) consommée en 7.4.5 pour l'essai à blanc;

F est le facteur, en milligrammes par millilitre, de la solution de Karl Fischer (4.5);

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.2).

8.2 Traitement général des résultats

8.2.1 Répétabilité et tolérance admissible

La fidélité de cette méthode analytique est exprimée par les équations de régression suivantes¹⁾:

$$r = 0,043\,1 X + 0,017\,7 \dots (2)$$

$$P = 0,093\,9 X + 0,028\,7 \dots (3)$$

$$\sigma_r = 0,015\,2 X + 0,006\,3 \dots (4)$$

$$\sigma_L = 0,031\,3 X + 0,008\,8 \dots (5)$$

où

X est la teneur en eau de constitution, exprimée en pourcentage en masse, de l'échantillon pour analyse:

— équations intralaboratoires (2 et 4): la moyenne arithmétique des valeurs en double;

— équations interlaboratoires (3 et 5): la moyenne arithmétique des résultats finals (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 l'échantillon 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 15 laboratoires à partir de méthodes comparables à la présente méthode du point de vue justesse et fidélité, on peut se servir de la formule suivante pour vérifier la signification de cette différence:

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

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 l'échantillon de référence (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 de gauche de la formule est inférieur 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 d'essai. Si la différence est encore significative, la procédure doit être reprise en utilisant un autre matériau de référence certifié du même type de minerai.

Lorsque l'étendue des valeurs pour l'échantillon d'analyse est en dehors de la limite, r , calculée selon l'équation (2), 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 de fer et un essai à blanc correspondant.

1) Des informations complémentaires sont données dans l'annexe B et l'annexe C.

Dans chaque cas, l'acceptabilité des résultats pour l'échantillon d'essai doit s'accompagner de l'acceptabilité des résultats pour 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

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

8.2.3 Calcul du résultat final

Le résultat final est la moyenne arithmétique des valeurs analytiques acceptables de l'échantillon pour analyse, calculée à quatre décimales près et arrondie à deux décimales comme suit :

a) lorsque le chiffre de la troisième décimale est inférieur à 5, il est rejeté et le chiffre de la seconde décimale est conservé sans changement;

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

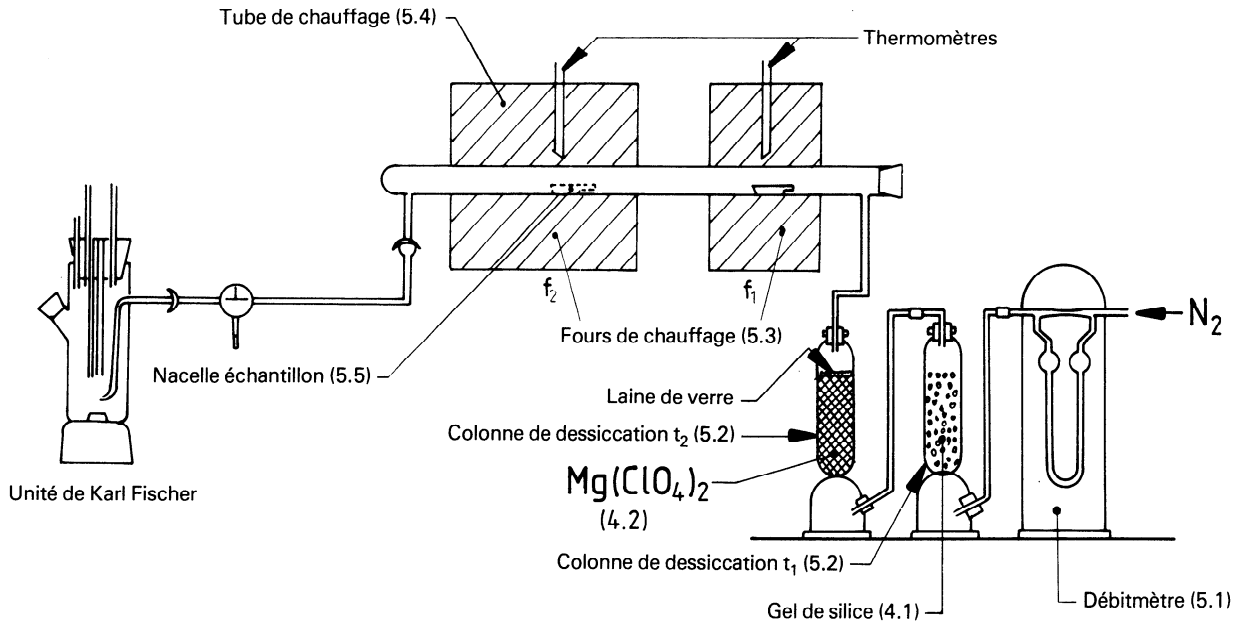
c) lorsque le chiffre de la troisième décimale est 5 et qu'il n'y a pas d'autre chiffre que «0» à la quatrième décimale, le chiffre 5 est rejeté et le chiffre de la seconde décimale est conservé sans changement s'il s'agit de 0, 2, 4, 6 ou 8; il est majoré d'une unité s'il s'agit de 1, 3, 5, 7 ou 9.

9 Procès-verbal d'essai

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

- nom et adresse du laboratoire;
- date de publication du procès-verbal d'essai;
- référence à la présente Norme internationale;
- détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- résultat de l'analyse;
- numéro de référence du résultat;
- 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 d'essai ou du (des) matériau(x) de référence certifié(s).

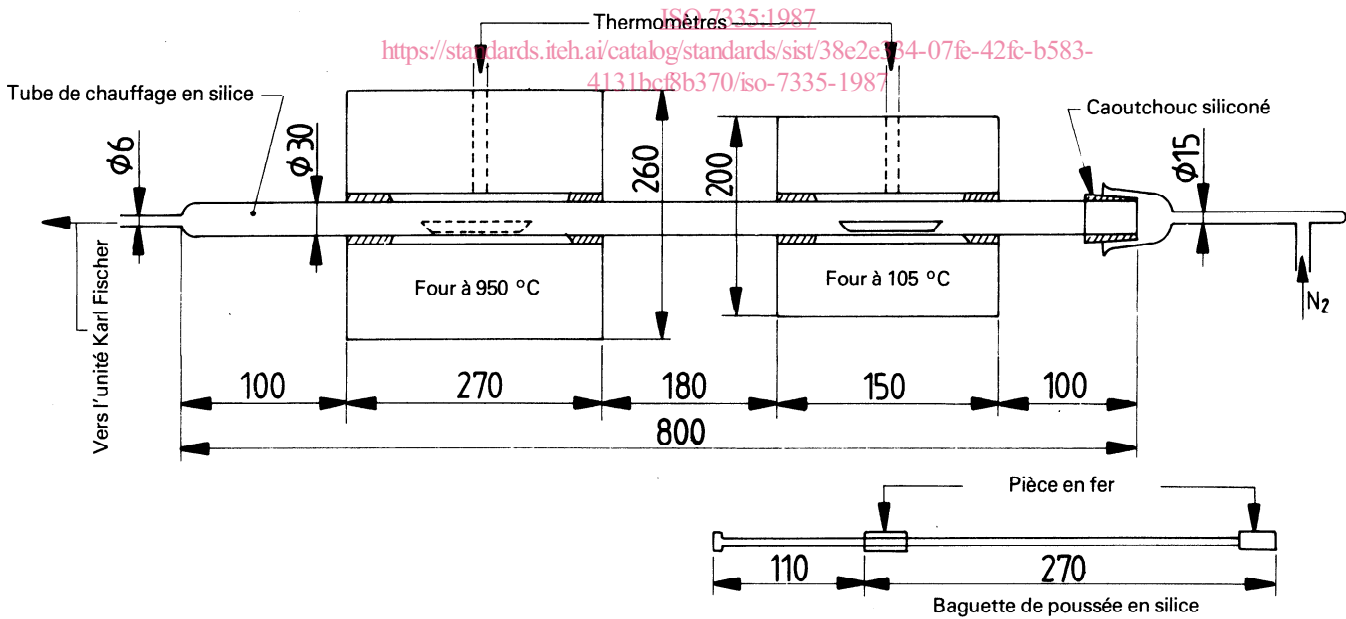
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/38e2e334-07fe-42fc-b583-4131bcf8b370/iso-7335-1987>
 (standards.iteh.ai)



Disposition générale

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

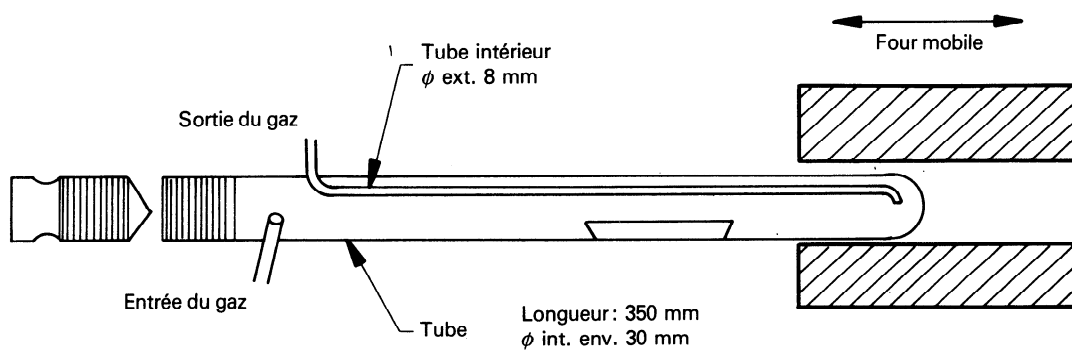
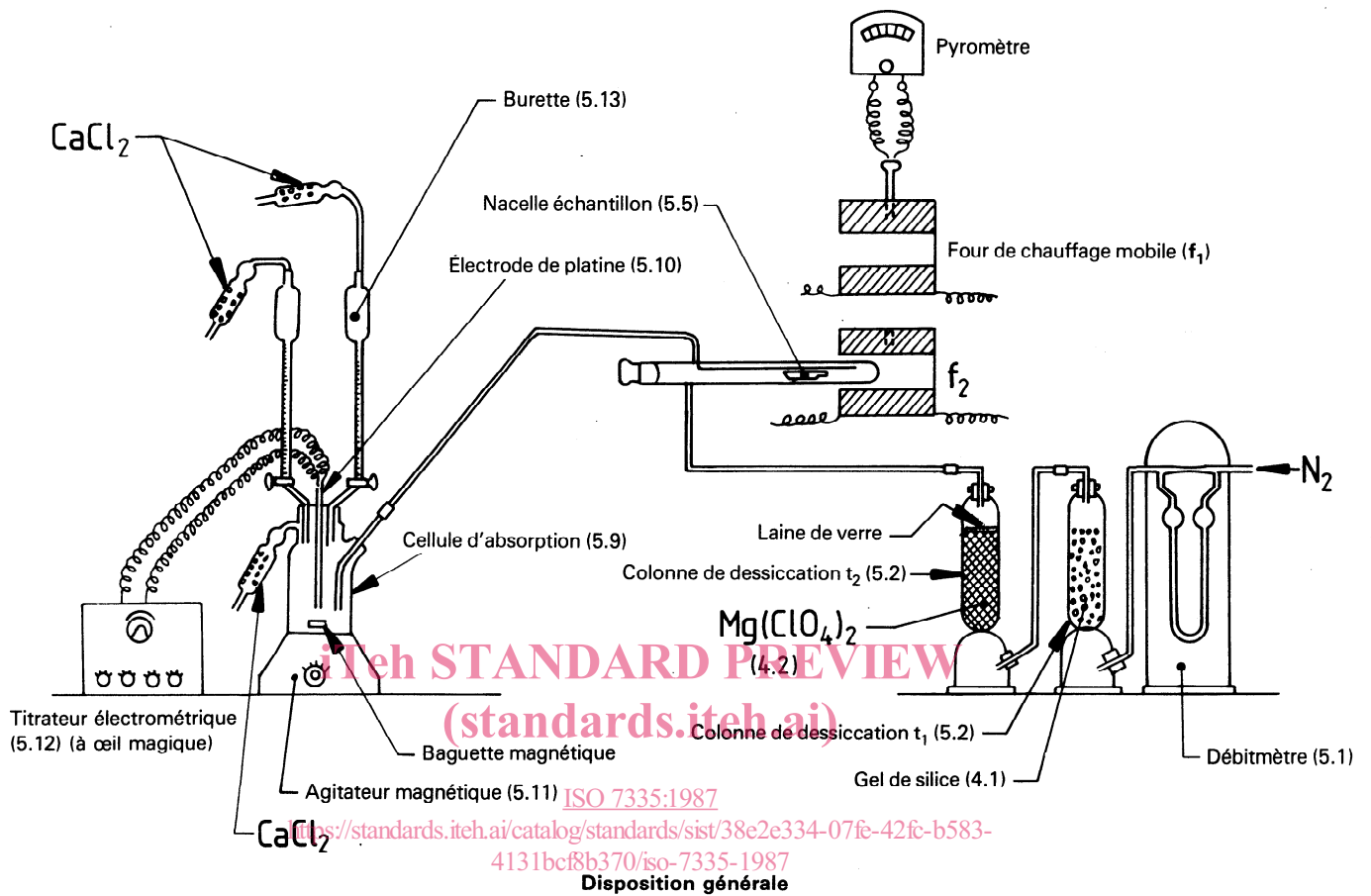
Dimensions en millimètres



Détails du tube de chauffage (5.4)

NOTE — Les dimensions non spécifiées au chapitre 5 sont données à titre d'information.

Figure 1 — Appareil pour la mesure selon Karl Fischer
(type à deux fours en série) (exemple)



Détails du tube de chauffage (5.4)

NOTE — Les dimensions non spécifiées au chapitre 5 sont données à titre d'information.

Figure 2 — Appareil pour la mesure selon Karl Fischer (type à four interchangeable) (exemple)