
Norme internationale



7969

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

Minerais et concentrés de manganèse — Dosage du sodium et du potassium — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

Manganese ores and concentrates — Determination of sodium and potassium contents — Flame atomic absorption spectrometric method

iTeh STANDARD PREVIEW

Première édition — 1985-11-01 (standards.iteh.ai)

ISO 7969:1985

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0192f56-b4c7-4fc4-bf08-f318ea8c85d3/iso-7969-1985>

CDU 553.32 : 543.42 : 546.32/ .33

Réf. n° : ISO 7969-1985 (F)

Descripteurs : minéral de manganèse, concentré, analyse chimique, dosage, sodium, potassium, instrument de mesure, spectrophotomètre, méthode d'absorption atomique.

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 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 7969 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 65, *Minerais de manganèse et de chrome*.

ISO 7969:1985

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 et concentrés de manganèse — Dosage du sodium et du potassium — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme pour le dosage du potassium et/ou du sodium dans les minerais et concentrés de manganèse.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en sodium est de 0,02 à 1 % (m/m), et en potassium de 0,08 à 3,0 % (m/m).

Elle devra être lue conjointement avec l'ISO 4297.

2 Références

ISO 4296/1, *Minerais de manganèse — Échantillonnage — Partie 1: Échantillonnage par prélèvements.*

ISO 4296/2, *Minerais de manganèse — Échantillonnage — Partie 2: Préparation des échantillons.*

ISO 4297, *Minerais et concentrés de manganèse — Méthodes d'analyse chimique — Instructions générales.*

3 Principe

Dans le cas de minerais facilement solubles, mise en solution d'une prise d'essai par attaque avec les acides nitrique, fluorhydrique et sulfurique. Élimination de l'acide fluorhydrique par évaporation de la solution jusqu'à cessation complète du dégagement de fumées d'acide sulfurique. Reprise par l'acide sulfurique et le peroxyde d'hydrogène pour dissoudre le dioxyde de manganèse.

Dans le cas de minerais difficilement solubles, mise en solution d'une prise d'essai par attaque avec les acides chlorhydrique, nitrique, fluorhydrique et perchlorique. Élimination de l'acide fluorhydrique et de l'acide perchlorique par évaporation de la solution jusqu'à élimination complète de fumées d'acide perchlorique. Reprise par l'acide chlorhydrique pour dissoudre le dioxyde de manganèse.

Addition d'une solution de nitrate de césium et dilution appropriée.

Aspiration de la solution dans la flamme d'un spectromètre d'absorption atomique, en utilisant un brûleur avec la flamme air/acétylène.

Comparaison des valeurs d'absorbance obtenues pour le potassium et le sodium avec les valeurs obtenues avec les solutions d'étalonnage.

4 Réactifs

NOTE — Les réactifs doivent être choisis ou purifiés pour obtenir la plus faible valeur à blanc possible.

4.1 Acide nitrique, ρ 1,40 g/ml.

4.2 Acide fluorhydrique, ρ 1,14 g/ml.

4.3 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml.

4.4 Acide perchlorique, ρ 1,51 g/ml.

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

4.6 Acide chlorhydrique (4.3), dilué 1 + 2.

4.7 Peroxyde d'hydrogène, à 30 % (m/m), exempt de métaux alcalins.

4.8 Nitrate de césium, solution à 15 g/l.

4.9 Fer, solution de base à 10 g/l.

Dissoudre 2,5 g de fer de haute pureté dans un bécher de 400 ml par addition de 15 ml d'acide nitrique (4.1) et de 30 ml d'eau. Ajouter ensuite 15 ml d'acide sulfurique (4.5) et évaporer la solution jusqu'à l'apparition de fumées d'acide sulfurique, refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 250 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.10 Manganèse, solution de base à 25 g/l.

Dissoudre 6,25 g de manganèse électrolytique [pureté 99,95 % (m/m)] dans un bécher de 400 ml par addition de 30 ml d'acide chlorhydrique (4.3) et 30 ml d'eau.

NOTE — Éliminer les oxydes de surface d'un manganèse électrolytique par lavage dans l'acide chlorhydrique dilué, dans l'eau distillée, puis dans l'acétone avant le séchage et la pesée.

Ajouter 35 ml d'acide sulfurique (4.5) et évaporer jusqu'à l'apparition de fumées d'acide sulfurique, refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 250 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.11 Potassium, solution étalon correspondant à 0,1 g de K par litre.

Dissoudre 0,190 7 g de chlorure de potassium (séché à 110 °C jusqu'à masse constante) dans 200 ml d'eau dans un bécher de 400 ml. Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,1 mg de K.

Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

4.12 Potassium, solution étalon correspondant à 0,01 g de K par litre.

Transférer 10 ml de solution étalon de potassium (4.11) dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,01 mg de K.

Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

4.13 Sodium, solution étalon correspondant à 0,1 g de Na par litre.

Dissoudre 0,254 2 g de chlorure de sodium (séché à 110 °C jusqu'à masse constante) dans 200 ml d'eau dans un bécher de 400 ml. Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,1 mg de Na.

Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

4.14 Sodium, solution étalon correspondant à 0,01 g de Na par litre.

Transférer 10 ml de solution étalon de sodium (4.13) dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,01 mg de Na.

Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

5 Appareillage

5.1 Matériel courant de laboratoire, et béchers en fluoroplastique et couvercles, capsules en platine ou en alliage de platine approprié.

NOTES SUR LA PRÉPARATION DU MATÉRIEL

5.1.1 Hormis les cas qui seront spécifiés, l'appareillage en verre doit être évité du fait qu'il peut contaminer les solutions.

5.1.2 Les couvercles des bouteilles plastiques ne doivent pas être du type à tampons détachés. De tels tampons contiennent généralement un composé du sodium qui contaminerait la solution.

5.1.3 Pour obtenir des résultats sûrs, l'appareillage doit être nettoyé et vérifié de la manière suivante.

a) Rincer tous les récipients jaugés, y compris les pipettes, utilisés pour la préparation des solutions d'étalonnage, avec de l'acide chlorhydrique (4.6) avant leur utilisation. Contrôler l'étalonnage régulièrement ou en cas de nécessité.

b) Nettoyer les récipients en fluoroplastique, en ajoutant de l'acide chlorhydrique (4.6) et en chauffant durant 15 min. Rejeter les eaux de lavage et effectuer l'analyse dans chaque récipient successivement comme indiqué en 7.3. Si une valeur d'absorbance dépasse la limite spécifiée en 7.3, répéter la procédure de nettoyage ou utiliser des acides de plus haute pureté.

c) Les récipients en platine qui ne sont utilisés que pour le dosage des alcalins doivent être nettoyés soit selon la méthode utilisée pour les béchers en fluoroplastique [voir b)], soit par la fusion avec $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ou LiBO_2 anhydre jusqu'à ce que les valeurs d'absorbance correspondent au niveau des valeurs enregistrées avec du sel de lithium uniquement.

d) Rincer les flacons de stockage des solutions avec de l'acide chlorhydrique (4.6) avant leur utilisation.

5.2 Spectromètre d'absorption atomique, équipé d'un brûleur pour le mélange air/acétylène. Le spectromètre utilisé pour la présente méthode conviendra s'il répond aux critères suivants:

a) *sensibilité minimale*: L'absorbance de la solution d'étalonnage la plus concentrée doit être d'au moins 0,25;

b) *linéarité de la courbe*: La pente de la courbe d'étalonnage correspondant aux 20 % supérieurs de l'intervalle de concentration (exprimée en termes de variation d'absorbance) ne doit pas être inférieure à 0,7 fois la valeur de la pente correspondant aux 20 % inférieurs de l'intervalle de concentration, la détermination étant effectuée de la même manière.

c) *stabilité minimale*: L'écart-type de l'absorbance de la solution d'étalonnage la plus concentrée et l'écart-type de l'absorbance de la solution correspondant au terme zéro de la gamme d'étalonnage, calculés chacun sur un nombre suffisant de mesures successives, doivent être inférieurs à 1,5 % et 0,5 % respectivement, de la valeur moyenne de l'absorbance de la solution la plus concentrée.

Il est préférable d'utiliser le spectromètre d'absorption atomique avec un enregistreur à bande et/ou un dispositif à lecture numérique. Les paramètres suivants peuvent être utilisés à titre de directives. Les solutions doivent être aspirées dans la flamme air/acétylène.

	Na	K
Lampe à cathode creuse (mA)	10	10
Lampe de haute fréquence (mA)	80 à 100	80 à 100
Longueur d'onde (nm)	589,0	766,5
Débit d'air (l/min)	10	10
Débit d'acétylène (l/min)	2	2

Tableau 1 — Guide pour la dilution de la solution d'essai

Teneur présumée en potassium ou en sodium dans l'échantillon	Partie aliquote	Solution de base à ajouter		Teneur en potassium ou en sodium dans la solution pour mesurage
		Manganèse (4.10)	Fer (4.9)	
% (m/m)	ml	ml	ml	µg/ml
De 0,02 à 0,2	—	—	—	De 0,2 à 2,0
De 0,2 à 0,8	20	2	1	De 0,4 à 1,6
De 0,8 à 1,5	10	2	1	De 0,8 à 1,5
De 1,5 à 3,0	5	2	1	De 0,75 à 1,5

6 Échantillonnage

Pour l'échantillonnage des minerais de manganèse, voir ISO 4296/1. Pour la préparation des échantillons, voir ISO 4296/2.

7 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — Suivre scrupuleusement les instructions du fabricant pour l'allumage et l'extinction de la flamme air-acétylène, afin d'éviter tout risque d'explosion. Porter des lunettes de sécurité teintées pendant tout le temps où la flamme brûle.

7.1 Prise d'essai

Peser 0,250 0 g de l'échantillon pour essai.

7.2 Essai à blanc

Avant le traitement de la prise d'essai, s'assurer que la méthode de nettoyage selon 5.1 et la qualité des réactifs utilisés ont permis d'obtenir une valeur de l'essai à blanc pour le dosage du sodium et du potassium ne dépassant pas, dans chaque cas, 0,002 % de la teneur en alcalin dans le minerai. Effectuer l'essai à blanc à tous les stades de l'analyse.

7.3 Dosage

7.3.1 Mise en solution de la prise d'essai

7.3.1.1 Pour les produits facilement solubles

Introduire la prise d'essai (7.1) dans une capsule en platine et dissoudre dans le mélange de 3 ml d'acide nitrique (4.1), 5 ml d'acide fluorhydrique (4.2) et 5 ml d'acide sulfurique (4.5).

Évaporer la solution jusqu'à l'apparition de fumées d'acide sulfurique et refroidir. Laver les parois de la capsule avec de l'eau et évaporer jusqu'à cessation du dégagement de fumées d'acide sulfurique.

Refroidir, rincer les parois de la capsule avec 10 à 15 ml d'eau, ajouter 0,5 ml d'acide sulfurique (4.5), 10 gouttes de peroxyde d'hydrogène (4.7). Chauffer la solution jusqu'à dissolution du dioxyde de manganèse et décomposition complète de l'excès de peroxyde d'hydrogène.

7.3.1.2 Pour les produits difficilement solubles

Introduire la prise d'essai (7.1) dans un bécher fluoroplastique de 100 à 250 ml et dissoudre dans 10 ml d'acide chlorhydrique (4.3). Ajouter 1 à 2 ml d'acide nitrique (4.1), 5 ml d'acide fluorhydrique (4.2). Ajouter 5 ml d'acide perchlorique (4.4); chauffer la solution jusqu'à l'apparition de fumées blanches d'acide perchlorique et laisser la solution reposer durant 2 min.

Rincer les parois du bécher avec de l'eau distillée et chauffer la solution jusqu'à disparition de fumées d'acide perchlorique. Refroidir. Dissoudre le résidu dans 10 ml d'acide chlorhydrique (4.3) et, pendant le chauffage, ajouter 10 à 15 ml d'eau pour dissoudre les sels.

7.3.2 Préparation de la solution d'essai

Transvaser la solution (7.3.1) dans une fiole jaugée de 250 ml, ajouter 5 ml de la solution de nitrate de césium (4.8), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser (solution d'essai).

Dans le cas de solution trouble, filtrer sur un filtre sec à texture moyenne dans la fiole sèche, en rejetant les premières portions du filtrat. Si la teneur en potassium ou en sodium est inférieure à 0,2 % (m/m), utiliser toute la solution d'essai. Si la teneur en potassium ou en sodium est supérieure à 0,2 % (m/m), préparer une solution d'essai diluée. Transvaser une partie aliquote de la solution d'essai (tableau 1) dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter les quantités des solutions de base de fer (4.9) et de manganèse (4.10), correspondant au tableau 1, ajouter 2 ml de solution de nitrate de césium (4.8).

Si on effectue la mise en solution comme indiqué en 7.3.1.2, ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique (4.3). Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.4 Préparation de la gamme des solutions d'étalonnage

7.4.1 Solutions d'étalonnage de potassium et de sodium

Dans une série de cinq capsules en platine (mise en solution conformément à 7.3.1.1) ou béchers en fluoroplastique (mise en solution conformément à 7.3.1.2), introduire au moyen d'une pipette 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 et 20 ml de solutions étalons de potassium (4.12) et de sodium (4.14). Ajouter 1 ml de solution de base de fer (4.9) et 2 ml de solution de base de manganèse (4.10) dans chaque capsule.

Traiter ces solutions de la même manière (7.3) que la prise d'essai, en utilisant la méthode de mise en solution appropriée (7.3.1.1 ou 7.3.1.2), excepté

a) qu'en 7.3.1.1 (second alinéa), la quantité d'acide sulfurique (4.5) est réduite de 0,5 à 0,2 ml, et que la quantité de peroxyde d'hydrogène est réduite de 10 à 4 gouttes;

b) qu'en 7.3.1.2 (second alinéa), la quantité d'acide chlorhydrique est réduite de 10 à 4 ml.

Transvaser les solutions obtenues dans une série de cinq fioles jaugées de 100 ml, ajouter 2 ml de solution de nitrate de césium (4.8) dans chaque fiole, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Ces solutions d'étalonnage contiennent 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 et 2,0 µg de potassium et de sodium par millilitre.

NOTE — Les gammes de teneurs en éléments couverts peuvent varier d'un appareil à l'autre. Veiller à respecter les critères minimaux donnés en 5.2. Pour les appareils ayant une sensibilité élevée, on peut utiliser des quantités plus petites de solution étalon ou une solution étalon diluée.

7.4.2 Terme zéro de la gamme d'étalonnage

Introduire 1 ml de solution de base de fer (4.9) et 2 ml de solution de base de manganèse (4.10) dans une capsule en platine (mise en solution conformément à 7.3.1.1) ou un bécher en fluoroplastique (mise en solution conformément à 7.3.1.2) et opérer comme en 7.4.1, à partir du troisième alinéa.

7.5 Étalonnage et dosage

7.5.1 Mesurages spectrométriques

Optimiser la réponse de l'instrument comme décrit en 5.2. Après avoir préchauffé le brûleur durant 10 min et obtenu une réponse stable, aspirer la solution d'essai ou la solution d'essai diluée (7.3.2). Enregistrer les lectures. Aspirer de l'eau après l'aspiration de la solution d'essai pour obtenir le zéro d'absorbance.

Répéter les mesurages au moins deux autres fois. Déterminer l'absorbance nette de la solution d'essai en soustrayant l'absorbance de la solution du blanc des réactifs.

En même temps que l'analyse de la solution d'essai, analyser les gammes des solutions d'étalonnage.

Convertir, au moyen de la courbe d'étalonnage (7.5.2), les valeurs nettes d'absorbance de la solution d'essai, en microgrammes de Na et/ou de K par millilitre.

Pour doser le potassium et le sodium par la méthode par encadrement, comparer l'absorbance de la solution d'essai avec l'absorbance de deux solutions d'étalonnage. L'absorbance de la première solution ne doit pas être supérieure à 10 %, et l'absorbance de la seconde solution ne doit pas être inférieure à 10 %, de l'absorbance de la solution d'essai.

7.5.2 Établissement de la courbe d'étalonnage

Déterminer l'absorbance nette de chaque solution d'étalonnage (7.4.1) en soustrayant l'absorbance moyenne de la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro de la gamme d'étalonnage (7.4.2).

Tracer des courbes d'étalonnage en portant sur un graphique les valeurs nettes d'absorbance des solutions d'étalonnage en fonction des masses, en microgrammes, de Na et de K par millilitre.

8 Expression des résultats

8.1 Mode de calcul

La teneur en sodium et/ou en potassium, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'équation (1):

$$\frac{\varrho_0 V K \times 100}{m \times 10^6} = \frac{\varrho_0 V K}{m \times 10^4} \quad \dots (1)$$

où

ϱ_0 est la concentration, exprimée en microgrammes par millilitre, du sodium ou du potassium dans la solution d'essai, obtenue d'après la courbe d'étalonnage ou selon l'équation (2);

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai, représentée dans la solution d'essai finale;

V est le volume, en millilitres, de la solution d'essai finale;

K est le facteur de conversion pour l'expression de la teneur à sec en potassium ou en sodium.

La valeur ϱ_0 pour la méthode par encadrement est donnée par l'équation (2):

$$\varrho_0 = \varrho_1 + \frac{(\varrho_2 - \varrho_1) \times (A_0 - A_1)}{A_2 - A_1} \quad \dots (2)$$

où

ϱ_1 est la teneur, exprimée en microgrammes par millilitre, en sodium ou en potassium dans la solution étalon, dont la concentration est inférieure à celle de la solution d'essai;

ϱ_2 est la teneur, exprimée en microgrammes par millilitre, en sodium ou en potassium dans la solution étalon, dont la concentration est supérieure à celle de la solution d'essai;

A_0 est la lecture de la solution d'essai avec la correction de la lecture de la solution du blanc;

A_1 est la lecture de la solution étalon, contenant le fer et le manganèse et ayant la concentration ϱ_1 , avec la correction de la lecture de la solution du blanc;

A_2 est la lecture de la solution étalon, contenant le fer et le manganèse et ayant la concentration ϱ_2 , avec la correction de la lecture de la solution du blanc.

8.2 Tolérances admissibles sur les résultats des dosages en parallèle du potassium et du sodium

Tableau 2 — Tolérances admissibles sur la teneur en potassium

Teneur en potassium	Tolérance admissible	
	Trois dosages en parallèle	Deux dosages en parallèle
% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
De 0,05 à 0,10	0,013	0,011
De 0,10 à 0,20	0,021	0,018
De 0,20 à 0,40	0,032	0,027
De 0,40 à 0,80	0,050	0,042
De 0,80 à 1,50	0,076	0,064
Au-dessus de 1,50	0,120	0,100

Tableau 3 — Tolérances admissibles sur la teneur en sodium

Teneur en sodium	Tolérance admissible	
	Trois dosages en parallèle	Deux dosages en parallèle
% (m/m)	% (m/m)	% (m/m)
De 0,02 à 0,05	0,008	0,007
De 0,05 à 0,10	0,013	0,011
De 0,10 à 0,20	0,021	0,018
De 0,20 à 0,40	0,032	0,027
De 0,40 à 0,80	0,050	0,042
De 0,80 à 1,00	0,076	0,064

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7969:1985

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0192f56-b4c7-4fc4-bf08-f318ea8c85d3/iso-7969-1985>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 7969:1985

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f0192f56-b4c7-4fc4-bf08-f318ea8c85d3/iso-7969-1985>