

NORME
INTERNATIONALE

ISO
9035

Première édition
1989-08-15

**Minerais de fer — Dosage du fer(II) soluble dans
l'acide — Méthode titrimétrique**

Iron ores — Determination of acid-soluble iron(II) content — Titrimetric method

iteh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

ISO 9035:1989

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/06e496d2-b2a5-4935-839f-3cedd304858e/iso-9035-1989>



Numéro de référence
ISO 9035 : 1989 (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 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 9035 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*.

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

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/06e496d2-b2a5-4935-839f-3cedd304858e/iso-9035-1989>

© ISO 1989

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 fer(II) soluble dans l'acide — Méthode titrimétrique

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode pour le dosage du fer(II) dans les minerais de fer naturels ou traités renfermant de 1 % à 25 % de fer(II) soluble dans l'acide et seulement des traces de fer métallique. Cette méthode est limitée spécifiquement pour l'emploi en liaison avec les méthodes d'essai de réductibilité spécifiées dans l'ISO 4695 ou l'ISO 7215.

Cette méthode n'est pas applicable à des minerais renfermant plus de 0,3 % (*m/m*) de soufre (sous forme de sulfure) et/ou 5 % (*m/m*) de carbone libre. Des essais ont montré que le résidu insoluble dans l'acide peut être négligé, en particulier en ce qui concerne les besoins des méthodes d'essai de réductibilité impliquées et la précision que cette méthode permet d'obtenir.

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 Norme internationale. 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 Norme internationale 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 385-1 : 1984, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1 : Conditions générales.*

ISO 4695 : 1984, *Minerais de fer — Détermination de la réductibilité.*

ISO 4791-1 : 1985, *Verrerie de laboratoire — Vocabulaire concernant les appareils essentiellement en verre, porcelaine ou silice transparente — Partie 1 : Nom des éléments d'appareillage.*

ISO 7215 : 1985, *Minerais de fer — Détermination de la réductibilité relative.*

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

3 Principe

Mise en solution par de l'acide chlorhydrique sous atmosphère inerte, addition d'un mélange d'acides sulfurique et phosphorique et dilution à l'eau. Détermination de la teneur en fer(II) par titrage avec une solution étalon de dichromate de potassium, en utilisant le diphénylamine-sulfonate de sodium comme indicateur.

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'eau utilisée dans le mode opératoire doit être désoxygénée par ébullition.

4.1 Carbonate de sodium (Na_2CO_3) ou hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3).

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

NOTE — Ce réactif doit être désoxygéné par purge avec de l'azote ou de l'argon, ou par court chauffage.

4.3 Acide fluorhydrique, 40 % (*m/m*) ρ 1,13 g/ml ou 48 % (*m/m*), ρ 1,16 g/ml.

4.4 Carbonate de sodium ou hydrogénocarbonate de sodium, solution saturée à température ambiante.

4.5 Mélange d'acides sulfurique et phosphorique.

À 300 ml d'eau, ajouter avec précaution 150 ml d'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml), sous agitation constante. Après refroidissement, ajouter 150 ml d'acide phosphorique (ρ 1,71 g/ml). Refroidir et diluer à 1 000 ml d'eau.

4.6 Azote (99,99 % N_2) ou argon (optionnel).

4.7 Dichromate de potassium, solution volumétrique étalon, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,016\ 67\ \text{mol/l}$.

Dissoudre 4,904 g de dichromate de potassium broyé (séché durant 2 h entre 140 °C et 150 °C et refroidi à température ambiante dans un dessiccateur) dans de l'eau et diluer à un volume de 1 000 ml après refroidissement à 20 °C.

4.8 Diphénylamine-sulfonate de sodium, solution.

Dissoudre 0,2 g de diphénylamine-sulfonate de sodium ($C_6H_5NHC_6H_4SO_3Na$) broyé dans 100 ml d'eau. Conserver la solution dans une bouteille de verre brun.

NOTES

- 1 Alternativement, une quantité équivalente d'indicateur sous forme de comprimé peut être utilisée.
- 2 Le diphénylamine-sulfonate de baryum peut être utilisé à la place du diphénylamine-sulfonate de sodium.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Fiole conique, de capacité 500 ml.

5.2 Tube de sûreté de Göckel (voir ISO 4791-1) ou un dispositif comportant un tube d'amenée de gaz inerte.

NOTE — Alternativement, une soupape entaillée en caoutchouc (soupape de Bunsen) peut être utilisée, mais son efficacité dépend de la longueur de l'incision ainsi que de la qualité et de la flexibilité du tube en caoutchouc.

5.3 Burette, classe B, en conformité avec l'ISO 385-1.

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 Échantillon pour laboratoire

Broyer et pulvériser la totalité de l'une des prises d'essai pour l'essai de réductibilité, qui a été conservée pour analyse chimique, à une granulométrie inférieure à 100 μm . Dans le cas de minerais renfermant des teneurs significatives en eau de constitution ou en 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 au moyen d'un matériau non magnétique. En effectuant des prélèvements multiples avec une spatule non magnétique, en extraire l'échantillon pour essai de telle manière qu'il soit représentatif de tout le contenu du conteneur; sécher l'échantillon pour essai à $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ comme prescrit 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, sur un échantillon préséché pour analyse.

NOTE — L'expression «indépendamment» signifie que le second résultat et tout autre supplémentaire n'est pas affecté par le(s) résultat(s)

antérieur(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 Essai de contrôle

Au cours de chaque série d'analyses, une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai doit être effectuée en parallèle avec l'analyse de l' (des) échantillon(s) de minerai dans les mêmes conditions. Un échantillon préséché pour analyse du matériau de référence certifié doit être préparé comme prescrit en 6.2.

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

NOTES

- 1 Le matériau de référence certifié devrait être du même type que l'échantillon soumis à l'analyse et les propriétés des deux matériaux devraient être suffisamment voisines pour assurer que, dans chaque cas, aucun changement significatif dans le mode opératoire analytique n'est nécessaire.
- 2 Le matériau de référence certifié ne sert qu'à valider les performances de la procédure analytique et en aucun cas à étalonner la solution de dichromate de potassium.

7.3 Prise d'essai

En effectuant plusieurs prélèvements, à l'aide d'une spatule non magnétique, peser à 0,002 g près, approximativement 0,5 g de l'échantillon préséché pour analyse obtenu en accord avec 6.2.

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

7.4 Attaque

Transvaser la prise d'essai préséchée (7.3) dans une fiole conique sèche de 500 ml et ajouter 1 g à 2 g d'hydrogencarbonate de sodium ou de carbonate de sodium (4.1), ainsi que 30 ml d'acide chlorhydrique (4.2). Pour les minerais riches en silice [c'est-à-dire $\geq 5 \%$ (m/m) de SiO_2], ajouter quelques gouttes d'acide fluorhydrique (4.3). Clore immédiatement la fiole avec un tube de sûreté de Göckel (5.2) contenant une solution d'hydrogencarbonate de sodium ou de carbonate de sodium (4.4) ou la rincer avec un courant d'azote ou d'argon (4.6) dont le débit sera de 0,5 l/min durant l'attaque.

Chauffer la fiole sur une plaque chauffante à une température de l'ordre de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à décomposition complète de la prise d'essai.

NOTE — Le temps d'attaque ne devrait pas dépasser 60 min. Normalement, une durée d'attaque de 30 min est suffisante. Afin d'assurer une attaque complète de l'échantillon, une détermination en double peut être effectuée, avec une durée double, à condition que la durée d'attaque ne dépasse pas 60 min.

Après refroidissement de la fiole close, retirer le tube de sûreté et rincer les chlorures de fer adhérent au tube avec de l'eau.

7.5 Titration

Ajouter 30 ml du mélange des acides sulfurique et phosphorique (4.5) à la solution, diluer avec de l'eau jusqu'à environ 300 ml et ajouter 5 à 6 gouttes de solution de diphénylamine-sulfonate de sodium (4.8) comme indicateur. Titrer immédiatement avec la solution étalon de dichromate de potassium (4.7) jusqu'à ce que la teinte de la solution vire du vert/vert bleuâtre au violet avec la dernière goutte de titrant.

NOTE — Noter la température ambiante de la solution de dichromate de potassium. Si celle-ci diffère de 2 °C ou plus de la température à laquelle elle a été préparée, procéder à la correction volumétrique appropriée : 0,02 % relatif pour chaque 1 °C de différence. Par exemple, le titre devrait être diminué lorsque la température ambiante durant le titrage est plus élevée que la température au cours de la préparation de la solution volumétrique étalon.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en fer(II)

La teneur en fer(II), exprimée en pourcentage en masse, est calculée à trois décimales près, selon l'équation

$$\text{Fe(II)} \% (m/m) = \frac{V \times 0,5585}{m} \quad \dots (1)$$

où

V est le volume, en millilitres, de la solution de dichromate de potassium (4.7) nécessaire pour l'analyse de l'échantillon;

m est la masse, en grammes, de l'échantillon préséché;

0,5585 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 la méthode d'analyse s'exprime par les équations de régression suivantes¹⁾:

$$r = 0,0153X + 0,0600 \quad \dots (2)$$

$$P = 0,0215X + 0,1806 \quad \dots (3)$$

$$\sigma_r = 0,0054X + 0,0212 \quad \dots (4)$$

$$\sigma_L = 0,0066X + 0,0627 \quad \dots (5)$$

où

X est la teneur en fer(II), exprimée en pourcentage en masse, de l'échantillon pour essai 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 finals (8.2.3) de 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 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 :

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

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 déterminations répétitives des laboratoires de certification;

N_c est le nombre des laboratoires de certification;

n est le nombre de mesures répétées 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 la condition (6) est satisfaite, c'est-à-dire si la partie gauche de l'inégalité est inférieure ou égale à la partie 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 minerai.

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

Lorsque l'étendue des deux valeurs de l'échantillon pour analyse se situe en dehors de la limite calculée avec l'équation (2) en 8.2.1, un ou plusieurs essais supplémentaires doivent être effectués.

L'acceptabilité des résultats pour l'échantillon pour analyse doit être, dans chaque cas, soumise à l'acceptabilité 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 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 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 la valeur déterminée selon les opérations prescrites dans l'annexe A, calculée à trois décimales près 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 si 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 pour 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, ou est majoré d'une unité s'il s'agit de 1, 3, 5, 7 ou 9.

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 Norme internationale;
- d) tous renseignements nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- e) résultat de l'analyse;
- f) numéro de référence des résultats;
- g) tous détails notés pendant le dosage, ainsi que toutes opérations non spécifiées dans la Norme internationale, qui pourraient avoir eu une influence sur les résultats, aussi bien pour l'échantillon d'analyse que pour le(s) matériau(x) de référence certifié(s).

ISO 9035:1989

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/06e496d2-b2a5-4935-839f-3cedd304858e/iso-9035-1989>