

NORME  
INTERNATIONALE

**ISO**  
**10258**

Première édition  
1994-06-15

---

---

**Concentrés de sulfure de cuivre — Dosage  
du cuivre — Méthodes titrimétriques**

**iTeh STANDARD PREVIEW**

*Copper sulfide concentrates — Determination of copper content —  
Titrimetric methods*  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 10258:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3b82b7c8-3de5-4c10-bfb1-6d6eb77b4eb6/iso-10258-1994>



Numéro de référence  
ISO 10258:1994(F)

## Sommaire

	Page
<b>1</b> Domaine d'application .....	<b>1</b>
<b>2</b> Références normatives .....	<b>1</b>
<b>3</b> Principe .....	<b>1</b>
<b>4</b> Réactifs .....	<b>1</b>
<b>5</b> Appareillage .....	<b>3</b>
<b>6</b> Échantillon .....	<b>3</b>
<b>7</b> Mode opératoire .....	<b>3</b>
<b>8</b> Expression des résultats .....	<b>6</b>
<b>9</b> Fidélité .....	<b>6</b>
<b>10</b> Rapport d'essai .....	<b>8</b>

## Annexes

<b>A</b> Méthode pour la préparation et la détermination de la masse d'une prise d'essai préséchée .....	<b>9</b>
<b>B</b> Organigramme de procédure pour l'acceptation des valeurs analytiques obtenues avec des échantillons pour essai .....	<b>11</b>
<b>C</b> Dérivation des équations de fidélité .....	<b>12</b>

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

ISO 10258:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3b82b7c8-3de5-4c10-bfb1-6d6eb77b4eb6/iso-10258-1994>

6d6eb77b4eb6/iso-10258-1994

## 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 vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 10258 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 183, *Minerais et concentrés de cuivre, de plomb et de zinc*.

Les annexes A et B font partie intégrante de la présente Norme internationale. L'annexe C est donnée uniquement à titre d'information.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3b82b7c6-3dc5-4c10-bb1-6d6eb77b4eb6/iso-10258-1994>

Page blanche

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 10258:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3b82b7c8-3de5-4c10-bfb1-6d6eb77b4eb6/iso-10258-1994>

# Concentrés de sulfure de cuivre — Dosage du cuivre — Méthodes titrimétriques

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit deux méthodes titrimétriques pour la détermination de la teneur en cuivre de concentrés de sulfure de cuivre dans la plage de 15 % (*m/m*) à 50 % (*m/m*), en utilisant du thiosulfate de sodium après séparation (méthode 1) ou sans séparation (méthode 2) du cuivre des éléments interférents.

## 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: Spécifications générales.*

ISO 648:1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042:1983, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

ISO 4787:1984, *Verrerie de laboratoire — Verrerie volumétrique — Méthodes d'utilisation et de vérification de la capacité.*

ISO 9599:1991, *Concentrés sulfurés de cuivre, de plomb et de zinc — Détermination de l'humidité hy-*

*groscopique dans l'échantillon pour analyse — Méthode gravimétrique.*

Guide ISO 35:1985, *Certification des matériaux de référence — Principes généraux et statistiques.*

## 3 Principe

### 3.1 Méthode 1 (Méthode à iodure long)

Une prise d'essai est décomposée dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique, l'arsenic, l'antimoine et l'étain étant éliminés par traitement à l'acide bromhydrique. Le cuivre est séparé des éléments interférents par précipitation du sulfure de cuivre avec du thiosulfate de sodium. Le précipité est dissous dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique du difluorure d'ammonium est ajouté pour éliminer l'interférence du fer résiduel, de l'iodure de potassium en excès étant également ajouté. L'iode libre isolé par réaction entre les ions diiodure et les ions de cuivre(II) est titré avec du thiosulfate de sodium en utilisant de l'amidon soluble comme indicateur.

### 3.2 Méthode 2 (Méthode à iodure court)

Une prise d'essai est décomposée dans l'acide nitrique et l'acide sulfurique, l'arsenic, l'antimoine et l'étain étant éliminés par traitement à l'acide bromhydrique. Du difluorure d'ammonium est ajouté pour éliminer l'interférence du fer, de l'iodure de potassium en excès étant ajouté. L'iode libre isolé par réaction entre les ions diiodure et les ions de cuivre(II) est titré avec du thiosulfate de sodium en utilisant de l'amidon soluble comme indicateur.

## 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs

de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

**4.1 Cuivre métallique**, pureté minimale de 99,99 %.

**4.2 Iodure de potassium.**

**4.3 Difluorure acide d'ammonium.**

**4.4 Acide sulfurique**, dilué 1 + 1.

À 500 ml d'eau, ajouter lentement, en agitant et en refroidissant, 500 ml d'acide sulfurique concentré ( $\rho_{20}$  1,84 g/ml).

**4.5 Acide sulfurique**, dilué 1 + 999.

À 500 ml d'eau ajouter 1 ml d'acide sulfurique dilué (4.4).

**4.6 Acide nitrique**, concentré ( $\rho_{20}$  1,42 g/ml).

**4.7 Acide nitrique**, dilué 1 + 1.

À 500 ml d'eau, ajouter lentement 500 ml d'acide nitrique concentré (4.6).

**4.8 Acide fluorhydrique** ( $\rho_{20}$  1,14 g/ml).

**4.9 Brome.**

**4.10 Eau de brome saturée.**

**4.11 Acide bromhydrique** ( $\rho_{20}$  1,50 g/ml).

**4.12 Acide acétique**, dilué 1 + 3.

À 75 ml d'eau, ajouter lentement 25 ml d'acide acétique cristallisable ( $\rho_{20}$  1,05 g/ml).

**4.13 Mélange nitrant.**

À 250 ml d'acide nitrique concentré (4.6), ajouter lentement 250 ml d'acide sulfurique concentré ( $\rho_{20}$  1,84 g/ml).

**4.14 Difluorure acide d'ammonium**, solution à 250 g/l.

**4.15 Carbonate de sodium**, solution à 20 g/l.

**4.16 Thiosulfate de sodium pentahydraté**, solution à 200 g/l.

**4.17 Thiocyanate de potassium**, solution à 100 g/l.

**4.18 Amidon**, solution à 2 g/l.

Humidifier 1 g d'amidon soluble au moyen d'eau froide, verser lentement dans 500 ml d'eau très chaude en agitant et faire bouillir pendant environ 1 min.

**4.19 Éthanol.**

**4.20 Solutions étalons.**

NOTE 1 Il convient que les solutions étalons soient préparées à la même température ambiante que celle à laquelle la détermination sera réalisée.

**4.20.1 Thiosulfate de sodium**, solution titrée à 20 g/l.

**4.20.1.1 Préparation**

Dissoudre 20 g de thiosulfate de sodium pentahydraté dans 1 litre d'eau fraîchement bouillie et refroidie. Ajouter 0,2 g de carbonate de sodium, agiter pour dissoudre et laisser reposer pendant un jour. Étalonner la solution ainsi obtenue comme prescrit en 4.20.1.2.

**4.20.1.2 Étalonnage**

Nettoyer un morceau de cuivre métallique (4.1) en l'immergeant dans de l'acide acétique dilué chaud (4.12). Laver le cuivre à fond avec de l'eau puis de l'éthanol (4.19) et laisser sécher à l'air. Peser, dans trois béchers forme conique de 400 ml différents à 0,1 mg près, une masse de cuivre métallique propre qui se rapproche de la teneur en cuivre de la prise d'essai. Enregistrer ces masses comme étant  $m_1$ ,  $m_2$  et  $m_3$ .

Dissoudre le cuivre en utilisant 10 ml d'acide nitrique dilué (4.7) puis 5 ml d'acide sulfurique dilué (4.4). Chauffer pour évaporer jusqu'à siccité. Ajouter 40 ml d'eau, chauffer pour dissoudre les sels solubles et refroidir. Poursuivre l'étalonnage comme prescrit en 7.3.4 pour la méthode 1 et en 7.4.2 pour la méthode 2. Enregistrer les volumes de la solution de thiosulfate de sodium utilisée lors du titrage comme étant  $V_1$ ,  $V_2$  et  $V_3$ .

NOTE 2 Le facteur d'étalonnage pour la solution titrée varie en fonction du volume de la solution d'essai, de la masse de l'iodure de potassium et de la masse du cuivre. Il convient d'utiliser le même volume de solution et la même masse d'iodure de potassium pour l'analyse de la prise d'essai que ceux employés pour l'étalonnage. Il y a lieu que les températures d'étalonnage et de détermination soient essentiellement les mêmes.

Calculer les facteurs d'étalonnage  $f_1$ ,  $f_2$  et  $f_3$  en utilisant les équations suivantes:

$$f_1 = \frac{m_1}{V_1} \quad \dots (1)$$

$$f_2 = \frac{m_2}{V_2} \quad \dots (2)$$

$$f_3 = \frac{m_3}{V_3} \quad \dots (3)$$

Calculer jusqu'à quatre chiffres significatifs le facteur d'étalonnage  $f$  pour la solution de thiosulfate de sodium à condition que la plage des valeurs  $f_1$ ,  $f_2$  et  $f_3$  ne dépasse pas  $10^{-5}$  gCu/ml. Si cette plage est dépassée, répéter l'étalonnage.

#### 4.20.2 Cuivre, solution étalon à 0,1 mg/ml.

Peser, à 0,1 mg près, 0,1 g de cuivre métallique (4.1) dans un bécher de 200 ml, décomposer avec 10 ml d'acide nitrique dilué (4.7). Chauffer pour éliminer les oxydes d'azote, refroidir et ajouter environ 50 ml d'eau. Transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au moyen d'eau à peu près jusqu'au trait repère, mélanger et refroidir à température ambiante; ensuite, compléter exactement jusqu'au trait repère et mélanger à nouveau.

## 5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Verrerie volumétrique**, de classe A, satisfaisant à l'ISO 385-1, l'ISO 648 et l'ISO 1042, et utilisée conformément à l'ISO 4787.

**5.2 Balance analytique**, ayant une sensibilité de 0,1 mg.

**5.3 Creusets en platine.**

**5.4 Spectromètre d'absorption atomique**, muni d'une lampe à cathode creuse en cuivre.

Conditions instrumentales:

Flamme: air/acétylène

Longueur d'onde: 324,7 nm.

**5.5 Spectromètre d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (ICP)** (optionnel).

## 6 Échantillon

### 6.1 Échantillon pour essai

Préparer un échantillon pour essai, équilibré à l'air conformément à l'ISO 9599.

NOTE 3 Un échantillon pour essai n'est pas exigé si des prises d'essai préséchées sont à utiliser (voir annexe A).

### 6.2 Prise d'essai

En prélevant des incréments multiples, extraire une prise d'essai de l'échantillon pour essai conformément au tableau 1 et peser à 0,1 mg près. En même temps que la pesée des prises d'essai en vue de leur analyse, procéder à la pesée des prises d'essai pour la détermination de l'humidité hygroscopique conformément à l'ISO 9599.

Alternativement, la méthode prescrite dans l'annexe A peut être utilisée pour préparer des prises d'essai préséchées directement à partir de l'échantillon pour laboratoire.

Tableau 1 — Masses de prise d'essai recommandées

Teneur présumée en cuivre % (m/m)		Masse de la prise d'essai g
≥	<	
15	25	0,8
25	50	0,4

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Nombre de déterminations

Effectuer les déterminations au moins en double, autant que possible dans des conditions de répétabilité, sur chaque échantillon pour essai.

NOTE 4 Des conditions de répétabilité existent lorsque des résultats mutuellement indépendants sont obtenus avec la même méthode sur un matériau d'essai identique dans le même laboratoire par le même opérateur utilisant le même équipement et ceci, à des intervalles rapprochés.

### 7.2 Essai à blanc

Exécuter un essai à blanc parallèlement à l'analyse en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs, mais en omettant la prise d'essai. L'objectif de l'essai à blanc dans cette méthode est de vérifier la qualité

des réactifs. Si une valeur significative est obtenue à l'issue du titrage à blanc, vérifier tous les réactifs et remédier au problème.

### 7.3 Détermination — méthode 1: Méthode à iode long

#### 7.3.1 Décomposition de la prise d'essai

Transférer la prise d'essai dans un bécher forme conique de 400 ml et humidifier avec 10 ml d'eau. Ajouter 20 ml d'acide nitrique dilué (4.7), recouvrir d'un verre de montre et chauffer pendant environ 10 min à 60 °C – 70 °C. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) et chauffer progressivement pour décomposer la prise d'essai.

Après obtention de la réaction initiale, rincer la partie inférieure du verre de montre en utilisant un volume minimal d'eau et en recueillant les produits de lavage dans le bécher forme conique. Continuer à chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches, puis refroidir.

Si le résidu a un aspect foncé (présence de carbone), ajouter lentement une faible quantité de mélange nitrant (4.13) à la solution chaude jusqu'à ce que la solution devienne incolore ou bleuâtre et chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches.

Si la décomposition du soufre déposé est insuffisante, ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.6) et 1 ml de brome (4.9), et chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches.

Ajouter soigneusement 5 ml d'eau et 10 ml d'acide bromhydrique (4.11), et chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches. Retirer de la source de chaleur et laisser refroidir. Après addition de 5 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) et de 10 ml d'acide bromhydrique (4.11), chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches. Retirer de la source de chaleur et laisser refroidir.

Ajouter 80 ml d'eau, chauffer pour dissoudre les sels solubles, puis chauffer très fort jusqu'à ébullition. Filtrer à travers un papier filtre de porosité moyenne, bien laver à l'eau très chaude et recueillir le filtrat dans un bécher forme conique de 400 ml. Si l'on estime que le cuivre présent dans l'échantillon est insoluble dans l'acide, retenir le papier filtre et le résidu pour les mesurages par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme (FAAS) du cuivre résiduel (comme décrit en 7.3.5).

#### 7.3.2 Séparation du cuivre

Diluer le filtrat à 200 ml et porter à 70 °C – 90 °C, ajouter 40 ml de solution de thiosulfate de sodium (4.16), lentement en agitant pour transformer la solution en une émulsion jaune ou brun jaunâtre. Chauffer progressivement et continuer à faire bouillir doucement jusqu'à ce que le précipité se coagule. Filtrer la solution à travers un papier filtre de porosité moyenne et laver le papier filtre et le précipité à l'eau chaude. Retenir le filtrat pour les mesurages par FAAS du cuivre (comme décrit en 7.3.5).

En utilisant de l'eau, enlever le précipité de sulfure de cuivre par rinçage dans le bécher forme conique initial et décomposer le précipité restant sur le papier filtre en utilisant de l'eau de brome (4.10) ajoutée goutte à goutte, suivie par de l'acide nitrique (4.6). Répéter ce traitement si nécessaire; ensuite, bien laver à l'eau très chaude, en recueillant cette solution dans le bécher qui contient le précipité principal. Retenir le papier filtre pour les mesurages par FAAS du cuivre (comme décrit en 7.3.5).

NOTE 5 – Au lieu de recourir à l'étape ci-dessus, on peut utiliser la méthode suivante. Transférer le précipité et le papier filtre dans le bécher initial, recouvrir d'un verre de montre et ajouter 30 ml de mélange nitrant (4.13). Chauffer lentement pour décomposer le précipité et le papier et évaporer jusqu'à siccité, en utilisant une plus grande quantité de mélange nitrant si le résidu a un aspect foncé. Continuer à chauffer fortement pour détruire tout soufre élémentaire. Après avoir ajouté 10 ml d'acide nitrique (4.6) autour du haut du bécher pour éliminer par rinçage le soufre résiduel, ajouter 2 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) et chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches. Retenir de la source de chaleur et laisser refroidir. Ajouter 40 ml d'eau, chauffer pour dissoudre les sels solubles et refroidir. Passer à l'étape 7.3.4.

#### 7.3.3 Dissolution du précipité de cuivre

Ajouter 2 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) et 10 ml d'acide nitrique (4.6), chauffer lentement pour décomposer le précipité, évaporer jusqu'à siccité et continuer à chauffer fortement pour détruire tout soufre élémentaire. Ajouter 10 ml d'acide nitrique (4.6) autour du haut du bécher pour éliminer par rinçage le soufre résiduel, ajouter 2 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) et chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches. Retirer de la source de chaleur et laisser refroidir.

#### 7.3.4 Titrage

Ajouter 40 ml d'eau, chauffer pour dissoudre les sels solubles et refroidir la solution. Ajouter de la solution de carbonate de sodium (4.15) jusqu'à l'apparition d'un précipité de cuivre, ensuite ajouter de l'acide



acétique dilué (4.12) jusqu'à ce que le précipité de cuivre disparaisse et un excès de 3 ml à 5 ml. Ajouter 1 ml de solution de difluorure acide d'ammonium (4.14) et faire tourbillonner.

Ajouter 15 g d'iodure de potassium (4.2), faire tourbillonner pour dissoudre, et titrer immédiatement avec la solution titrée de thiosulfate de sodium (4.20.1). Lorsque la couleur brun jaunâtre de l'iode devient jaune pâle, ajouter 5 ml de solution d'amidon (4.18) comme indicateur.

#### NOTES

6 Au lieu de recourir à l'étape ci-dessus, on peut utiliser la méthode suivante. Ajouter 3 g d'iodure de potassium (4.2), faire tourbillonner pour dissoudre, et titrer immédiatement avec la solution titrée de thiosulfate de sodium (4.20.1). Lorsque la couleur brun jaunâtre de l'iode devient jaune pâle, ajouter 5 ml de solution d'amidon (4.18) comme indicateur et poursuivre le titrage jusqu'à ce que la couleur de la solution devienne bleu clair. Ensuite, ajouter 5 ml de solution de thiocyanate de potassium (4.17).

7 La présence de Ag, de Bi, de Hg et de Pb peut obscurcir le changement de couleur. Dans ce cas, ajouter la solution d'amidon (4.18) à un stade plus précoce du titrage, lorsque la solution présente une couleur brun clair.

Poursuivre le titrage jusqu'à ce que la couleur bleue de l'indicateur disparaisse tout juste. Enregistrer le volume  $V$  de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisée dans le titrage.

### 7.3.5 Détermination par FAAS du cuivre dans le résidu insoluble, le filtrat et le papier filtre

#### 7.3.5.1 Décomposition du résidu insoluble

Placer le résidu retenu et le papier filtre dans un creuset en platine (5.3), sécher et calciner à 750 °C – 800 °C. Laisser refroidir le creuset, ajouter 5 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) et 5 ml à 10 ml d'acide fluorhydrique (4.8), chauffer pour évaporer jusqu'à un état voisin de la siccité et volatiliser le silicone sous la forme de tétrafluorure de silicone. Dissoudre au moyen d'une faible quantité d'eau et de 1 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) par chauffage. Passer à l'étape 7.3.5.3.

#### 7.3.5.2 Décomposition du précipité restant sur le papier filtre

Transférer le papier filtre retenu dans un bécher et ajouter 30 ml de mélange nitrant (4.13). Chauffer pour évaporer jusqu'à siccité. Si le résidu a un aspect sombre (présence de carbone), répéter cette étape. Dissoudre au moyen d'une faible quantité d'eau et de

1 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) par chauffage. Passer à l'étape 7.3.5.3.

#### 7.3.5.3 Mesurages spectrométriques

Transférer les solutions préparées en 7.3.5.1 et 7.3.5.2 et le filtrat retenu en 7.3.2 dans une fiole jaugée de 500 ml et compléter au moyen d'eau au trait repère.

Préparer des solutions d'étalonnage en ajoutant, à l'aide d'une pipette ou d'une microburette, 0,0 ml, 0,50 ml, 1,00 ml, 1,50 ml, 2,00 ml et 3,00 ml de solution étalon de cuivre (4.20.2) dans une série de fioles jaugées à un trait de 200 ml, ajouter 1 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) dans chacune d'elles et compléter au moyen d'eau jusqu'au trait repère.

Aspirer la solution d'essai et les solutions d'étalonnage dans le spectromètre d'absorption atomique (5.4) en utilisant une flamme air/acétylène et une longueur d'onde de 324,7 nm avec correction de fond.

Préparer un graphique d'étalonnage des masses de cuivre dans les solutions d'étalonnage en fonction des absorbances et lire la masse, en microgrammes, du cuivre dans la solution d'essai sur le graphique d'étalonnage.

NOTE 8 Alternativement, le spectromètre d'émission atomique avec ICP (5.5) peut être utilisé pour la détermination du cuivre à une longueur d'onde de 324,7 nm.

Calculer la masse du cuivre dans le résidu et filtrat en utilisant l'équation suivante:

$$m_4 = m_5 \times 10^{-6} \quad \dots (4)$$

où

$m_4$  est la masse, en grammes, du cuivre dans le résidu insoluble, le précipité restant sur le papier filtre et le filtrat;

$m_5$  est la masse, en microgrammes, du cuivre dans la solution d'essai.

### 7.4 Détermination — méthode 2: Méthode à iode court

#### 7.4.1 Décomposition de la prise d'essai

Transférer la prise d'essai dans un bécher forme conique de 400 ml et humidifier avec 10 ml d'eau. Ajouter 20 ml d'acide nitrique dilué (4.7), recouvrir d'un verre de montre et chauffer pendant environ 10 min à 60 °C – 70 °C. Ajouter 10 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) et chauffer progressivement pour décomposer la prise d'essai.

Après obtention de la réaction initiale, rincer la partie inférieure du verre de montre en utilisant un volume minimal d'eau et en recueillant les produits de lavage dans le bécher forme conique. Continuer à chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches, puis refroidir.

Si le résidu a un aspect sombre (présence de carbone), ajouter lentement une faible quantité de mélange nitrant (4.13) à la solution chaude, jusqu'à ce que la solution devienne incolore ou bleuâtre et chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches.

Si la décomposition du soufre déposé est insuffisante, ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.6), 1 ml de brome (4.9) et 2 ml d'acide sulfurique dilué (4.5), et chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches.

Ajouter soigneusement 5 ml d'eau, 10 ml d'acide bromhydrique (4.11) et 5 ml d'acide sulfurique dilué (4.4), et chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches. Retirer de la source de chaleur et laisser refroidir. Ajouter 5 ml d'acide sulfurique dilué (4.4) et 10 ml d'acide bromhydrique (4.11), chauffer jusqu'à l'apparition de fortes fumées blanches. Continuer à chauffer pour évaporer jusqu'à siccité complète, puis refroidir.

NOTE 9 S'il n'a pas été prouvé, par des essais antérieurs, que le cuivre dans l'échantillon est complètement soluble en utilisant la dissolution initiale décrite ci-dessus, il y a lieu d'exécuter les opérations suivantes. Ajouter 20 ml d'eau, chauffer pour dissoudre les sels solubles, puis chauffer jusqu'à ébullition. Filtrer à travers un papier filtre de porosité moyenne, bien laver à l'eau chaude, en recueillant le filtrat et les produits de lavage dans un bécher forme conique de 400 ml, puis chauffer pour évaporer jusqu'à siccité. Déterminer la teneur en cuivre dans le résidu insoluble conformément à 7.3.5.

#### 7.4.2 Titrage

Ajouter 40 ml d'acide sulfurique dilué (4.5), chauffer pour dissoudre les sels solubles et refroidir la solution. Ajouter 3 g de difluorure acide d'ammonium (4.3) à la solution d'essai et faire tourbillonner pour dissoudre.

Ajouter 15 g d'iodure de potassium (4.2), faire tourbillonner pour dissoudre, et titrer immédiatement avec la solution titrée de thiosulfate de sodium (4.20.1). Lorsque la couleur brun jaunâtre de l'iode devient jaune pâle, ajouter 5 ml de solution d'amidon (4.18) comme indicateur.

#### NOTES

10 Au lieu de recourir à l'étape ci-dessus, on peut utiliser la méthode suivante. Ajouter 3 g d'iodure de potassium (4.2), faire tourbillonner pour dissoudre, et titrer immédia-

tement avec la solution titrée de thiosulfate de sodium (4.20.1). Lorsque la couleur brun jaunâtre de l'iode devient jaune pâle, ajouter 5 ml de solution d'amidon (4.18) comme indicateur et poursuivre le titrage jusqu'à ce que la couleur de la solution devienne bleu clair. Ensuite, ajouter 5 ml de solution de thiocyanate de potassium (4.17).

11 La présence de Ag, de Bi, de Hg et de Pb peut obscurcir le changement de couleur. Dans ce cas, ajouter la solution d'amidon (4.18) à un stade plus précoce du titrage, lorsque la solution présente une couleur brun clair.

Poursuivre le titrage jusqu'à ce que la couleur bleue de l'indicateur disparaisse tout juste. Enregistrer le volume  $V$  de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisée dans le titrage.

## 8 Expression des résultats

La teneur en cuivre de la prise d'essai  $w_{\text{Cu}}$ , exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'équation suivante:

$$w_{\text{Cu}} = \frac{[(Vf) + m_a] \times 100}{m} \times \frac{100}{100 - H} \quad \dots (5)$$

$V$  est le volume, en millilitres, de la solution titrée de thiosulfate de sodium utilisée;

$f$  est le facteur d'étalonnage moyen, en grammes de cuivre par millilitre, pour la solution de thiosulfate de sodium, calculé en 4.20.1.2;

$m_a$  est la masse, en grammes, du cuivre résiduel déterminé par FAAS, calculé in 7.3.5.3;

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

$H$  est la teneur en humidité hygroscopique, en pourcent, de la prise d'essai (dans le cas où une prise d'essai préséchée a été utilisée,  $H = 0$ ).

Calculer la teneur en cuivre de la prise d'essai avec deux décimales.

## 9 Fidélité

### 9.1 Expression de la fidélité

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

#### Méthode à iode long

$$s_r = 0,0008\bar{X} + 0,0485 \quad \dots (6)$$

$$s_L = 0,004\ 2 \bar{X} - 0,007\ 7 \quad \dots (7)$$

**Méthode à iodure court**

$$s_r = 0,001\ 4 \bar{X} + 0,028\ 2 \quad \dots (8)$$

$$s_L = 0,000\ 5 \bar{X} + 0,081\ 9 \quad \dots (9)$$

où

$\bar{X}$  est la teneur moyenne en cuivre, en pourcentage en masse, de l'échantillon;

$s_r$  est l'écart-type intralaboratoire, en pourcentage en masse de cuivre;

$s_L$  est l'écart-type interlaboratoire, en pourcentage en masse de cuivre.

NOTE 12 Des renseignements supplémentaires sont donnés dans l'annexe C.

**9.2 Méthode pour l'obtention du résultat final** (voir annexe B)

Calculer les grandeurs suivantes à partir des résultats en double  $X_1$  et  $X_2$  et procéder selon l'organigramme de l'annexe B:

Moyenne des résultats en double

$$\bar{X} = (X_1 + X_2)/2 \quad \dots (10)$$

Écart-type intralaboratoire

Méthode à iodure long

$$s_r = 0,000\ 8 \bar{X} + 0,048\ 5 \quad \dots (11)$$

Méthode à iodure court

$$s_r = 0,001\ 4 \bar{X} + 0,028\ 2 \quad \dots (12)$$

Limite de répétabilité

$$r = 2,8s_r \quad \dots (13)$$

**9.3 Fidélité entre laboratoires**

La fidélité entre laboratoires est utilisée pour déterminer la concordance entre les résultats rapportés par deux (ou plusieurs) laboratoires. L'hypothèse est que tous les laboratoires ont utilisé la même méthode.

Calculer les grandeurs suivantes:

Moyenne des résultats finals

$$\mu_{1,2} = (\mu_1 + \mu_2)/2 \quad \dots (14)$$

Écart-type interlaboratoire

Méthode à iodure long

$$s_L = 0,004\ 2 \mu_{1,2} - 0,007\ 7 \quad \dots (15)$$

Méthode à iodure court

$$s_L = 0,000\ 5 \mu_{1,2} + 0,081\ 9 \quad \dots (16)$$

Écart-type intralaboratoire

Méthode à iodure long

$$s_r = 0,000\ 8 \mu_{1,2} + 0,048\ 5 \quad \dots (17)$$

Méthode à iodure court

$$s_r = 0,001\ 4 \mu_{1,2} + 0,028\ 2 \quad \dots (18)$$

Différence admissible

$$P = 2,8\sqrt{s_L^2 + (s_r/2)^2} \quad \dots (19)$$

Plage

$$E = |\mu_1 - \mu_2| \quad \dots (20)$$

où

$\mu_1$  est le résultat final, en pourcentage en masse de cuivre, rapporté par le laboratoire 1;

$\mu_2$  est le résultat final, en pourcentage en masse de cuivre, rapporté par le laboratoire 2.

Si  $E$  est inférieur ou égal à  $P$ , les résultats finals concordent.

**9.4 Contrôle de l'exactitude**

L'exactitude de la méthode analytique peut être contrôlée en l'appliquant à un matériau de référence certifié (MRC). La méthode est la même que celle décrite dans l'article 7. Si la fidélité a été confirmée, le résultat de laboratoire final peut être comparé avec la valeur certifiée  $A_c$ .

Les deux possibilités suivantes existent:

$$|\mu_c - A_c| \leq C \quad \dots (21)$$

Si cette condition existe, la différence entre le résultat rapporté et la valeur certifiée est statistiquement non significative.

$$|\mu_c - A_c| > C \quad \dots (22)$$