

# ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

## RECOMMANDATION ISO R 315

MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES MINÉRAIS DE MANGANÈSE  
DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN NICKEL

— 1ère ÉDITION

Juillet 1963

### REPRODUCTION INTERDITE

Le droit de reproduction des Recommandations ISO et des Normes ISO est la propriété des Comités Membres de l'ISO. En conséquence, dans chaque pays, la reproduction de ces documents ne peut être autorisée que par l'organisation nationale de normalisation de ce pays, membre de l'ISO.

Seules les normes nationales sont valables dans leurs pays respectifs.

Imprimé en Suisse

Ce document est également édité en anglais et en russe. Il peut être obtenu auprès des organisations nationales de normalisation.

## HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 315, *Méthodes d'analyse chimique des minerais de manganèse — Détermination de la teneur en nickel*, a été élaborée par le Comité Technique ISO/TC 65, *Minerais de manganèse*, dont le Secrétariat est assuré par le Komitet Standartov, Mer i Izmeritel'nyh Priborov pri Sovete Ministrov SSSR.

Les travaux relatifs à cette question furent entrepris par le Comité Technique en 1954 et aboutirent en 1957 à l'adoption d'un Projet de Recommandation ISO.

En octobre 1958, ce Projet de Recommandation ISO (N° 248) fut soumis à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé par les Comités Membres suivants:

|           |          |                 |
|-----------|----------|-----------------|
| Allemagne | Hongrie  | République      |
| Autriche  | Irlande  | Sud-Africaine   |
| Birmanie  | Italie   | Roumanie        |
| Bulgarie  | Japon    | Royaume-Uni     |
| Chili     | Pays-Bas | Tchécoslovaquie |
| Espagne   | Pologne  | U.R.S.S.        |
| France    | Portugal |                 |

Un Comité Membre se déclara opposé à l'approbation du Projet: Inde.

Le Projet de Recommandation ISO fut alors soumis par correspondance au Conseil de l'ISO, qui décida, en juillet 1963, de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

## MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES MINÉRAIS DE MANGANÈSE

## DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN NICKEL

(Masse atom. Ni: 58,69; masse mol. NiO: 74,69)

La présente Recommandation ISO se compose de trois parties:

- I. Introduction . . . . . chapitre 1,  
 II. Méthode gravimétrique pour teneurs en nickel de plus de 0,1 % . . . . . chapitres 2 à 5  
 III. Méthode colorimétrique pour teneurs en nickel de moins de 0,1 % . . . . . chapitres 6 à 9.

---

**I. INTRODUCTION**
**1. INDICATIONS GÉNÉRALES**

- 1.1** L'analyse est effectuée à partir d'un échantillon pour analyse chimique de minerai de manganèse, séché à l'air et réduit à un calibre inférieur à 0,10 mm. On vérifie au moyen du tamis correspondant.

En même temps que les prises d'essai pour la détermination du nickel, on prend trois prises d'essai pour la détermination de l'humidité.

Pour calculer les résultats de la détermination de la teneur en nickel du minerai absolument sec, on multiplie la valeur numérique des résultats par le coefficient  $K$ , obtenu à partir de la formule suivante:

$$K = \frac{100}{100 - A}$$

où

$A$  = humidité, exprimée en pour-cent d'eau.

- 1.2** La détermination de la teneur en nickel dans le minerai de manganèse est effectuée parallèlement sur trois prises d'essai, avec deux essais à blanc pour permettre d'apporter aux résultats obtenus les corrections nécessaires.

Simultanément et dans les mêmes conditions, il est effectué une analyse de contrôle sur un échantillon type de minerai de manganèse, afin de déterminer sa teneur en nickel.

La moyenne arithmétique des trois résultats est considérée comme étant le résultat définitif.

Les conditions suivantes seront toutefois observées:

L'écart maximal entre les résultats extrêmes ne doit pas excéder le double de la valeur numérique absolue de l'écart toléré pour l'analyse donnée (pour l'intervalle correspondant de la teneur en nickel), indiqué dans les tableaux sous paragraphes 5.2 et 9.2, « Précision de la méthode ».

Le résultat moyen de l'analyse de contrôle de la teneur en nickel, pour un échantillon type de minerai de manganèse, effectuée simultanément, ne doit pas différer des résultats indiqués dans le certificat de plus de l'écart  $\pm$  toléré (pour l'intervalle correspondant de la teneur en nickel), indiqué dans les tableaux sous paragraphes 5.2 et 9.2, « Précision de la méthode ».

Il convient d'employer pour cette analyse un échantillon du même type de minerai que l'échantillon à analyser.

1.3 La pesée des prises d'essai et des résidus s'effectue à  $\pm 0,0002$  g près.

1.4 Au cours du mode opératoire et de la préparation des solutions, il faut se servir d'eau distillée.

1.5 Signification des expressions suivantes:

eau (ou solution) chaude      sous-entend une température du liquide de 60 à 70 °C;

eau (ou solution) tiède      sous-entend une température du liquide de 40 à 50 °C;

dilué (1 : 1), (1 : 2), (1 : 5), etc. signifie

pour le premier chiffre, les volumes d'acide ou de solution concentrés,

pour le deuxième chiffre, les volumes d'eau.

1.6 Les indications relatives aux concentrations des solutions se rapportent aux quantités de matière (en grammes) dans le volume correspondant de solvant.

1.7 Symboles et abréviations:

|                 |                   |
|-----------------|-------------------|
| <i>d</i>        | densité relative  |
| <i>g</i>        | gramme            |
| <i>g/l</i>      | grammes par litre |
| <i>ml</i>       | millilitre        |
| <i>mm</i>       | millimètre        |
| <i>nm</i>       | manomètre         |
| <i>p. p. a.</i> | pur pour analyse  |

## II. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE

### POUR TENEURS EN NICKEL DE PLUS DE 0,1 %

#### 2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode est basée sur la précipitation du nickel par la <sup>a</sup>diméthylglyoxime. Le fer, le manganèse et d'autres éléments sont complexés préalablement par l'acide tartrique (ou citrique).

Le précipité de glyoximate de nickel est séché et pesé.

#### 3. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 3.1 *Ammoniaque*, p. p. a., solution aqueuse (*d* 0,91).
- 3.2 *Diméthylglyoxime*, p. p. a., solution alcoolique (10 g/l).
- 3.3 *Acide chlorhydrique*, p. p. a. (*d* 1,19).
- 3.4 *Acide chlorhydrique*, p. p. a., dilué (1 : 1).
- 3.5 *Acide chlorhydrique*, p. p. a., dilué (1 : 5).
- 3.6 *Acide chlorhydrique*, p. p. a., dilué (1 : 20).
- 3.7 *Acide tartrique* (citrique), p. p. a., solution (250 g/l).
- 3.8 *Acide fluorhydrique*, p. p. a. (40 %).
- 3.9 *Acide sulfurique*, p. p. a. (*d* 1,84).
- 3.10 *Carbonate de sodium*, p. p. a., anhydre.

#### 4. MODE OPÉRATOIRE

- 4.1 Placer dans un bécher de 300 ml une prise d'essai de 2 g de minerai de manganèse que l'on dissout dans 25 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19) en chauffant. Évaporer à sec, ajouter au résidu sec 10 à 15 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19) et évaporer de nouveau à sec.
- 4.2 Ajouter au résidu sec 10 à 15 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19), diluer à l'eau chaude jusqu'à 30 à 40 ml, faire bouillir jusqu'à dissolution des sels et filtrer le résidu insoluble.
- 4.3 Laver le filtre avec le résidu 5 ou 6 fois à l'acide chlorhydrique dilué (1 : 20) chaud, puis 2 ou 3 fois à l'eau chaude. Placer le tout dans un creuset de platine, incinérer le filtre et calciner à une température de 500 à 600 °C.
- 4.4 Humecter d'eau le résidu dans le creuset, ajouter 1 ou 2 gouttes d'acide sulfurique (*d* 1,84), 5 à 10 ml d'acide fluorhydrique (40 %) et évaporer à sec. Calciner le résidu à une température de 500 à 600 °C, refroidir, ajouter 1 à 2 g de carbonate de sodium anhydre et fondre à une température de 900 à 1000 °C. Reprendre par l'acide chlorhydrique dilué (1 : 5).

4.5 Enlever le creuset du bécher après l'avoir lavé à l'eau et ajouter la solution obtenue au filtrat initial.

Ajouter aux solutions réunies 25 ml de solution d'acide citrique ou tartrique (250 g/l) et ajouter de la solution d'ammoniaque jusqu'à apparition d'une faible odeur. Diluer à l'eau jusqu'à 150 à 200 ml, ajouter 10 ml de solution de diméthylglyoxime, mélanger soigneusement et laisser déposer pendant 1 à 2 heures à la température ambiante.

4.6 Filtrer le résidu de glyoximate de nickel sur un filtre de texture moyenne, laver à l'eau tiède, puis dissoudre par l'acide chlorhydrique chaud dilué (1 : 1) en amenant la solution dans le bécher où a eu lieu la précipitation. Pour obtenir la dissolution du dépôt, ajouter trois doses de 10 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 : 1) chaud, puis laver le filtre 3 à 4 fois à l'eau chaude.

4.7 Ajouter à la solution 3 ml de solution d'acide citrique ou tartrique (250 g/l), une solution d'ammoniaque jusqu'à faible odeur et 1 ml en excès. Verser 10 ml de solution alcoolique de diméthylglyoxime (10 g/l), agiter soigneusement, laisser déposer pendant 20 à 30 min, puis filtrer en amenant dans un creuset en verre fritté taré et laver 6 à 8 fois à l'eau tiède. Après cela, sécher le creuset en verre fritté avec le précipité à une température de 110 à 120 °C jusqu'à masse constante.

## 5. EXPRESSION DES RÉSULTATS

### 5.1 Mode de calcul

La teneur en pour-cent en nickel est calculée d'après la formule suivante:

$$\text{Ni} = \frac{A \times 0,2032 \times 100}{G} \text{ pour cent}$$

où

$A$  = masse du précipité de glyoxime de nickel séché, en grammes;

$G$  = masse de la prise d'essai de minerai, en grammes;

0,2032 = coefficient de transformation du glyoxime de nickel en nickel.

### 5.2 Précision de la méthode

Les tolérances, en pour-cent (valeur absolue), sont données dans le tableau ci-dessous:

| Teneur en nickel |        | Écarts tolérés<br>(en valeur absolue) |
|------------------|--------|---------------------------------------|
| de               | à      |                                       |
| 0,10 %           | 0,30 % | ± 0,010 %                             |
| 0,30 % (exclu)   | 0,50 % | ± 0,020 %                             |

### III. MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE

#### POUR TENEURS EN NICKEL DE MOINS DE 0,1%

##### 6. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode est basée sur la formation d'un composé complexe soluble coloré du nickel avec la diméthylglyoxime dans un milieu ammoniacal sous l'action d'oxydants: persulfate d'ammonium, iode ou brome. On sépare au préalable le manganèse sous forme de bioxyde.

##### 7. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 7.1 *Persulfate d'ammonium* ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), p. p. a., solution (30 g/l).
- 7.2 *Diméthylglyoxime*, p. p. a. solution alcaline (10 g/l). 1 g de diméthylglyoxime est dissous dans 100 ml de solution de soude caustique (50 g/l).
- 7.3 *Bromate de potassium* ( $\text{KBrO}_3$ ), p. p. a.
- 7.4 *Acide tartrique*, p. p. a., solution (200 g/l).
- 7.5 *Acide sulfurique*, p. p. a. ( $d$  1,84).
- 7.6 *Acide sulfurique*, p. p. a., dilué (1 : 4).
- 7.7 *Acide sulfurique*, p. p. a., dilué (1 : 20).
- 7.8 *Acide fluorhydrique*, p. p. a., 40 %.
- 7.9 *Pyrosulfate de potassium* ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ), p. p. a.
- 7.10 *Soude caustique*, p. p. a., solution (50 g/l).
- 7.11 *Eau oxygénée*, p. p. a., solution 30 % (perhydrol).
- 7.12 *Solution étalon de nickel*, 0,1000 g de nickel métallique, p. p. a., est dissous dans 20 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 : 4), p. p. a., en présence de quelques gouttes d'acide nitrique, p. p. a. ( $d$  1,40). Faire bouillir la solution jusqu'à ce que cesse le dégagement des composés oxygénés de l'azote. Verser quantitativement la solution obtenue dans une fiole jaugée de 1 litre, compléter avec de l'eau jusqu'à la marque et mélanger; 1 ml de solution contient 0,0001 g de nickel.

##### 8. MODE OPÉRATOIRE

- 8.1 Placer une prise d'essai de minerai de manganèse de 1 g dans un bécher de 300 ml et dissoudre en chauffant dans 30 ml d'acide sulfurique dilué (1 : 4) et en ajoutant goutte à goutte une solution à 30 % d'eau oxygénée jusqu'à décomposition complète.
- 8.2 Evaporer la solution jusqu'à apparition des vapeurs d'anhydride sulfurique, puis diluer la solution après refroidissement avec 40 à 50 ml d'eau, après quoi on filtre le résidu insoluble.
- 8.3 Laver le filtre avec le résidu 6 à 8 fois à l'eau chaude, placer dans un creuset de platine, incinérer et calciner à une température de 500 à 600 °C. Refroidir et humecter d'eau le résidu dans le creuset, ajouter 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique ( $d$  1,84), 5 à 7 ml d'acide fluorhydrique (40 %) et évaporer à sec. Calciner le résidu à une température de 500 à 600 °C, refroidir, ajouter 2 à 3 g de pyrosulfate de potassium et le fondre à une température de 500 à 600 °C. Reprendre par 10 à 20 ml d'acide sulfurique dilué (1 : 20), enlever le creuset du bécher, l'ayant lavé au préalable à l'eau, et ajouter la solution ainsi obtenue à la solution initiale. Ajouter 1 g de bromate de potassium aux solutions réunies, chauffer jusqu'à ébullition et laisser bouillir 5 min.