

# ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

## RECOMMANDATION ISO R 317

MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUES DES MINÉRAIS DE MANGANÈSE  
DÉTERMINATION DE L'ARSENIC

— 1<sup>ère</sup> 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 317, *Méthodes d'analyse chimique des minerais de manganèse — Détermination de l'arsenic*, 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° 250) fut soumis à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé par les Comités Membres suivants:

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

Aucun Comité Membre ne se déclara opposé à l'approbation du Projet.

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 L'ARSENIC

(Masse atom. As : 74,91)

La présente Recommandation ISO se compose de deux parties:

- I. Introduction . . . . . chapitre 1,  
 II. Méthode colorimétrique de détermination de l'arsenic sous forme d'un  
 complexe bleu de molybdate d'arsenic . . . . . chapitres 2 à 5.

## I. INTRODUCTION

## 1. INDICATIONS GÉNÉRALES

1.1 L'analyse est effectuée à partir d'un échantillon pour analyse chimique de minéral 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 de l'arsenic, on prend trois prises d'essai pour la détermination de l'humidité.

Pour calculer les résultats de la détermination de la teneur en arsenic du minéral 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 arsenic dans le minéral 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 minéral de manganèse, afin de déterminer sa teneur en arsenic.

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 arsenic), indiqué dans le tableau sous paragraphe 5.2, « Précision de la méthode ».

Le résultat moyen de l'analyse de contrôle de la teneur en arsenic 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 arsenic), indiqué dans le tableau sous paragraphe 5.2, « 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>mg</i>	milligramme
<i>mm</i>	millimètre
<i>nm</i>	nanomètre
<i>p.p.a.</i>	pur pour analyse

## II. MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE DE DÉTERMINATION DE L'ARSENIC SOUS FORME D'UN COMPLEXE BLEU DE MOLYBDATE D'ARSENIC

### 2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode est basée sur la séparation de l'arsenic des éléments qui l'accompagnent par sa distillation d'une solution chlorhydrique, en présence de réducteurs, sulfate d'hydrazine et bromure de potassium. L'arsenic réduit est oxydé par l'acide nitrique à l'état pentavalent, lequel forme avec l'acide molybdique un complexe de molybdate d'arsenic de couleur jaune. Après réduction à l'hydrazine, ce complexe forme un complexe de molybdate d'arsenic de couleur bleu. Le dosage est terminé par mesure colorimétrique.

### 3. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

3.1 *Acide chlorhydrique*, p. p. a. (*d* 1,19).

3.2 *Acide nitrique*, p. p. a. (*d* 1,40).

3.3 *Acide sulfurique*, p. p. a. (*d* 1,84).

3.4 *Acide sulfurique*, p. p. a., dilué (1 : 1).

3.5 *Acide sulfurique*, p. p. a., 5 N.

3.6 *Bromure de potassium* (KBr), p. p. a.

3.7 *Solution de molybdate d'hydrazine*. Se prépare à l'aide de deux solutions:

- A.* 1 g de molybdate d'ammonium, p. p. a., est dissous dans 100 ml d'acide sulfurique 5 N, et  
*B.* 0,15 g de sulfate d'hydrazine, p. p. a. sont dissous dans 100 ml d'eau.

Pour préparer la solution pour l'analyse, prendre 10 ml de la solution *A*, ajouter de l'eau jusqu'à un volume de 90 ml, ajouter 1 ml de solution *B* et diluer avec de l'eau jusqu'à 100 ml. Préparer la solution avant de commencer l'analyse.

3.8 *Mélange d'acides*: 3 volumes d'acide chlorhydrique (*d* 1,19) et 1 volume d'acide nitrique (*d* 1,40).

3.9 *Solution étalon d'arsenic A*. Dissoudre 0,132 g d'anhydride arsénieux ( $As_2O_3$ ), p. p. a. dans 5 ml de solution à 5% de soude caustique, ajouter 30 ml d'eau, acidifier légèrement avec de l'acide chlorhydrique, verser dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec de l'eau. 1 ml de solution contient 1 mg d'arsenic.

*Solution étalon d'arsenic B*. Mesurer à la micro-burette 1 ml de solution *A*, verser dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec de l'eau. 1 ml de solution contient 0,01 mg d'arsenic.

### 4. MODE OPÉRATOIRE

4.1 Placer une prise d'essai de 0,1 à 1 g de minerai de manganèse dans une capsule de porcelaine (diamètre 9 cm) et dissoudre dans 10 ml du mélange d'acides et 10 ml d'acide sulfurique dilué (1 : 1).

Après décomposition, évaporer jusqu'à apparition des vapeurs d'anhydride sulfurique. La solution refroidie, laver les parois de la capsule avec un peu d'eau et évaporer de nouveau jusqu'à apparition des vapeurs d'acide sulfurique.

- 4.2 Faire refroidir, verser avec précaution 15 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19) et verser la solution obtenue dans une fiole conique de 150 ml (voir Figure, page 8). Laver les sels restés sur les parois de la capsule avec 10 à 15 ml d'eau, après quoi ajouter dans la fiole conique 0,5 g de sulfate d'hydrazine, 0,5 g de bromure de potassium et distiller l'arsenic sous forme de trichlorure, en évaporant les 2/3 du volume initial de la solution.
- 4.3 Recevoir le distillat dans un récipient de réception de 100 ml, où l'on a versé préalablement 10 ml d'eau, ajouter au distillat obtenu 10 ml d'acide nitrique (*d* 1,40) et évaporer à sec. Chauffer le résidu sec à une température de 120 à 130 °C pendant 40 à 60 min, puis, après refroidissement, ajouter 20 ml de solution de molybdate d'hydrazine et chauffer au bain-marie à une température de 90 à 95 °C pendant 15 à 20 min. Refroidir la solution, verser dans un récipient de réception de 100 ml, laver les parois du récipient à la solution de molybdate d'hydrazine, compléter jusqu'à 100 ml avec la même solution, mélanger et effectuer la mesure colorimétrique avec filtre rouge (longueur d'onde de 600 à 710 nm).
- 4.4 Le pourcentage en arsenic est déterminé par la méthode de la courbe d'étalonnage ou par la méthode de comparaison à partir de la densité optique de la solution soumise à l'essai.

a) *Méthode de la courbe d'étalonnage*

Pour établir la courbe d'étalonnage, prendre les volumes correspondants de la solution étalon d'arsenic, assurant les concentrations en arsenic dans le minerai du type donné, tant extrêmes (maximales et minimales) que moyennes et, parallèlement avec l'échantillon à analyser, leur faire subir toutes les étapes de l'analyse.

On trouve la concentration en arsenic de l'échantillon à analyser, sur la base de la densité optique de la solution, au moyen de la courbe d'étalonnage.

b) *Méthode de comparaison*

Prendre un volume donné de solution étalon d'arsenic, ayant une concentration en arsenic proche de celle de l'échantillon à analyser et, parallèlement avec ce dernier, lui faire subir toutes les étapes de l'analyse.

NOTES

- Lorsque le minerai ne se dissout pas dans le mélange d'acides, il faut ajouter 0,5 g de fluorure de sodium.
- Selon la teneur en pour-cent en arsenic du minerai, il faut prendre les prises d'essai suivantes:

Teneur en arsenic		Prise d'essai du minerai
de (exclu)	à	
%	%	Grammes
	0,02	1
0,02	0,05	0,5
0,05	0,10	0,2
0,10		0,1

## 5. EXPRESSION DES RÉSULTATS

### 5.1 Mode de calcul

La teneur en pour-cent en arsenic est calculée

- a) au moyen de la courbe d'étalonnage (graphiquement)
- b) par la méthode de comparaison selon la formule suivante:

$$As = \frac{D_x C_n \times 100}{D_n G} \text{ pour cent}$$

où

- $D_x$  = densité optique de la solution à analyser;
- $C_n$  = concentration de la solution étalon, exprimée en grammes d'arsenic;
- $D_n$  = densité optique de la solution étalon d'arsenic;
- $G$  = masse de la prise d'essai, en grammes.

### 5.2 Précision de la méthode

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

Teneur en arsenic		Écarts tolérés (en valeur absolue)
de (exclu)	à	
	0,01 %	± 0,0005 %
0,01 %	0,02 %	± 0,0015 %
0,02 %	0,05 %	± 0,0025 %