

---

# Norme internationale



# 317

---

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

---

## Minerais et concentrés de manganèse — Dosage de l'arsenic — Méthode spectrométrique

*Manganese ores and concentrates — Determination of arsenic content — Spectrometric method*

Première édition — 1984-04-01

ITEH STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

[ISO 317:1984](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b86d511-b433-47cc-ab73-270c1490f41/iso-317-1984)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b86d511-b433-47cc-ab73-270c1490f41/iso-317-1984>

---

CDU 553.32 : 543.42 : 546.19

Réf. n° : ISO 317-1984 (F)

Descripteurs : minerai de manganèse, analyse chimique, dosage, arsenic, méthode spectrométrique.

## 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 correspondant. 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.

La Norme internationale ISO 317 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 65, *Minerais de manganèse et de chrome*, et a été soumise aux comités membres, en février 1983.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée:

|                         |         |                 |
|-------------------------|---------|-----------------|
| Afrique du Sud, Rép. d' | Chine   | Pologne         |
| Allemagne, R.F.         | France  | Roumanie        |
| Australie               | Inde    | Royaume-Uni     |
| Autriche                | Italie  | Tchécoslovaquie |
| Brésil                  | Japon   | Thaïlande       |
| Bulgarie                | Mexique | URSS            |

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Cette Norme internationale annule et remplace la Recommandation ISO/R 317-1963, dont elle constitue une révision technique.

# Minerais et concentrés de manganèse — Dosage de l'arsenic — Méthode spectrométrique

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrométrique de dosage de l'arsenic dans les minerais et concentrés de manganèse.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en arsenic est comprise entre 0,001 et 0,2 % (*m/m*).

La présente Norme internationale 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

Mise en solution d'une prise d'essai par attaque avec les acides chlorhydrique, nitrique, et sulfurique et double évaporation jusqu'à l'apparition de fumées d'acide sulfurique. Réduction de l'arsenic(V) en arsenic(III) par le sulfate d'hydrazine et distillation de l'arsenic(III) en présence de bromure de potassium et d'acide chlorhydrique.

Évaporation du distillat avec de l'acide nitrique jusqu'à siccité et chauffage du résidu sec entre 120 et 130 °C durant 40 à 60 min.

Addition au résidu sec de la solution de molybdate d'ammonium à 3 mol/l dans l'acide perchlorique et l'acide ascorbique. Mesurage spectrométrique.

## 4 Réactions

La méthode est basée sur la formation au moyen de l'arsenic(V) de l'hétéropolyacide coloré, suivie de sa réduction par l'acide

ascorbique dans la solution d'acide perchlorique à 2,5 à 4 mol/l jusqu'au complexe bleu d'arsénomolybdate.

L'arsenic, réduit préalablement à l'état trivalent, est séparé des éléments interférants par distillation avec des solutions d'acide chlorhydrique à 6 à 9 mol/l et l'arsenic(III) est ensuite oxydé en arsenic(V) par l'acide nitrique.

## 5 Réactifs

5.1 Bromure de potassium.

5.2 Sulfate d'hydrazine ( $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

5.3 Acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), solution à 5 g/l.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

5.4 Acide sulfurique ( $\rho$  1,84 g/ml), dilué 1 + 1.

5.5 Acide chlorhydrique ( $\rho$  1,19 g/ml), dilué 1 + 3.

5.6 Acide nitrique,  $\rho$  1,42 g/ml.

5.7 Mélange d'acides, formé de 3 parties en volume d'acide chlorhydrique ( $\rho$  1,19 g/ml) et de 1 partie en volume d'acide nitrique (5.6).

5.8 Acide perchlorique, solution,  $c(\text{HClO}_4) = 3$  mol/l.

5.9 Molybdate d'ammonium [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], solution.

Dissoudre 8,1 g de molybdate d'ammonium en chauffant dans 250 ml d'eau. Ajouter 350 ml d'acide perchlorique ( $\rho$  1,51 g/ml) dans un béccher de 1 000 ml, contenant 300 ml d'eau, mélanger et ajouter lentement, en mélangeant sans cesse, de la solution refroidie de molybdate d'ammonium. Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Cette solution reste stable plus de 2 mois.

**5.10 Arsenic**, solution étalon correspondant à 1 g de As par litre.

Dissoudre 1,320 4 g de trioxyde d'arsenic dans 10 ml de solution d'hydroxyde de sodium, à 100 g/l, 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 1 mg de As.

**5.11 Arsenic**, solution étalon correspondant à 0,01 g de As par litre.

Prélever, au moyen d'une pipette, 10 ml de la solution étalon d'arsenic (5.10) et les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

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

## 6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

**6.1 Appareil pour la distillation de l'arsenic** (voir la figure).

### NOTES

1 Avant la première utilisation de l'appareil pour la distillation et le bécber pour le recueil du distillat, il est nécessaire de les laver avec un mélange nettoyant à base d'acide chromique et de bien les rincer avec de l'eau de manière que les surfaces intérieures soient suffisamment humectées. Il est recommandé de conserver cette condition lors de l'analyse. Les joints rodés en verre doivent être nettoyés afin d'éliminer les lubrifiants organiques et lubrifiés ensuite avec la quantité minimale nécessaire d'acide sulfurique ( $\rho$  1,84 g/ml).

2 L'appareillage utilisé après la distillation (bécber récepteur et, si ceci est applicable, pipettes et fioles jaugées) doit être soumis au traitement spécial de nettoyage suivant.

Avant la première utilisation, il est nécessaire de rincer avec de l'eau après le traitement à l'acide chromique, puis effectuer un traitement avec de l'acide nitrique (5.6) dilué 1 + 10. Laisser la solution d'acide nitrique séjourner plusieurs heures dans le récipient.

De tels récipients doivent être réservés aux dosages de l'arsenic et porter des étiquettes en conséquence. Pendant l'utilisation de routine, le temps de conservation dans l'acide nitrique dilué peut être ramené à 30 min.

3 Les détergents susceptibles de contribuer à l'interférence due aux phosphates ne doivent pas être utilisés dans ce mode de nettoyage.

**6.2 Spectromètre avec sélecteur de radiation** à variation continue permettant d'effectuer des mesurages d'absorbance à une longueur d'onde de 840 nm, ou à variation discontinue permettant d'effectuer des mesurages d'absorbance à une longueur d'onde de 630 à 700 nm.

## 7 Échantillon

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

Utiliser un échantillon pour analyse, d'une granulométrie inférieure à 100  $\mu$ m, obtenue par broyage (contrôlée à l'aide d'un tamis de dimension d'ouverture appropriée), et ayant été séché à l'air dans les conditions du laboratoire.

## 8 Mode opératoire

### 8.1 Prise d'essai

Peser une masse de l'échantillon pour analyse, choisie d'après le tableau 1 selon la teneur présumée en arsenic.

### 8.2 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc en suivant tous les stades de l'analyse.

### 8.3 Mise en solution de la prise d'essai

Introduire la prise d'essai (8.1) dans une fiole à large col de 100 à 200 ml, humecter avec quelques gouttes d'eau et dissoudre dans 10 ml de mélange d'acides (5.7) et 10 ml de la solution d'acide sulfurique (5.4) pour dissoudre le minerai.

À la fin de la mise en solution, évaporer la solution jusqu'à l'apparition de fumées d'acide sulfurique. Refroidir la solution, laver les parois de la fiole avec une petite quantité d'eau et évaporer à nouveau jusqu'à l'apparition de fumées d'acide sulfurique.

NOTE — Pour éviter des pertes de chlorure d'arsenic(V), le temps de dégagement de fumées d'acide sulfurique doit être aussi court que possible.

Tableau 1

| Teneur présumée en arsenic | Masse de la prise d'essai | Dilution | Partie aliquote | Masse d'arsenic contenue dans la solution mesurée |
|----------------------------|---------------------------|----------|-----------------|---|
| % (m/m)                    | g                         | ml       | ml              | mg  |
| $\geq 0,001$ à 0,005       | 1                         | —        | —               | $\geq 0,010$ à 0,050                              |
| $> 0,005$ à 0,01           | 0,5                       | —        | —               | $> 0,025$ à 0,050                                 |
| $> 0,01$ à 0,05            | 0,5                       | 100      | 20              | $> 0,010$ à 0,050                                 |
| $> 0,05$ à 0,1             | 0,2                       | 100      | 20              | $> 0,020$ à 0,040                                 |
| $> 0,1$ à 0,2              | 0,2                       | 100      | 10              | $> 0,020$ à 0,040                                 |

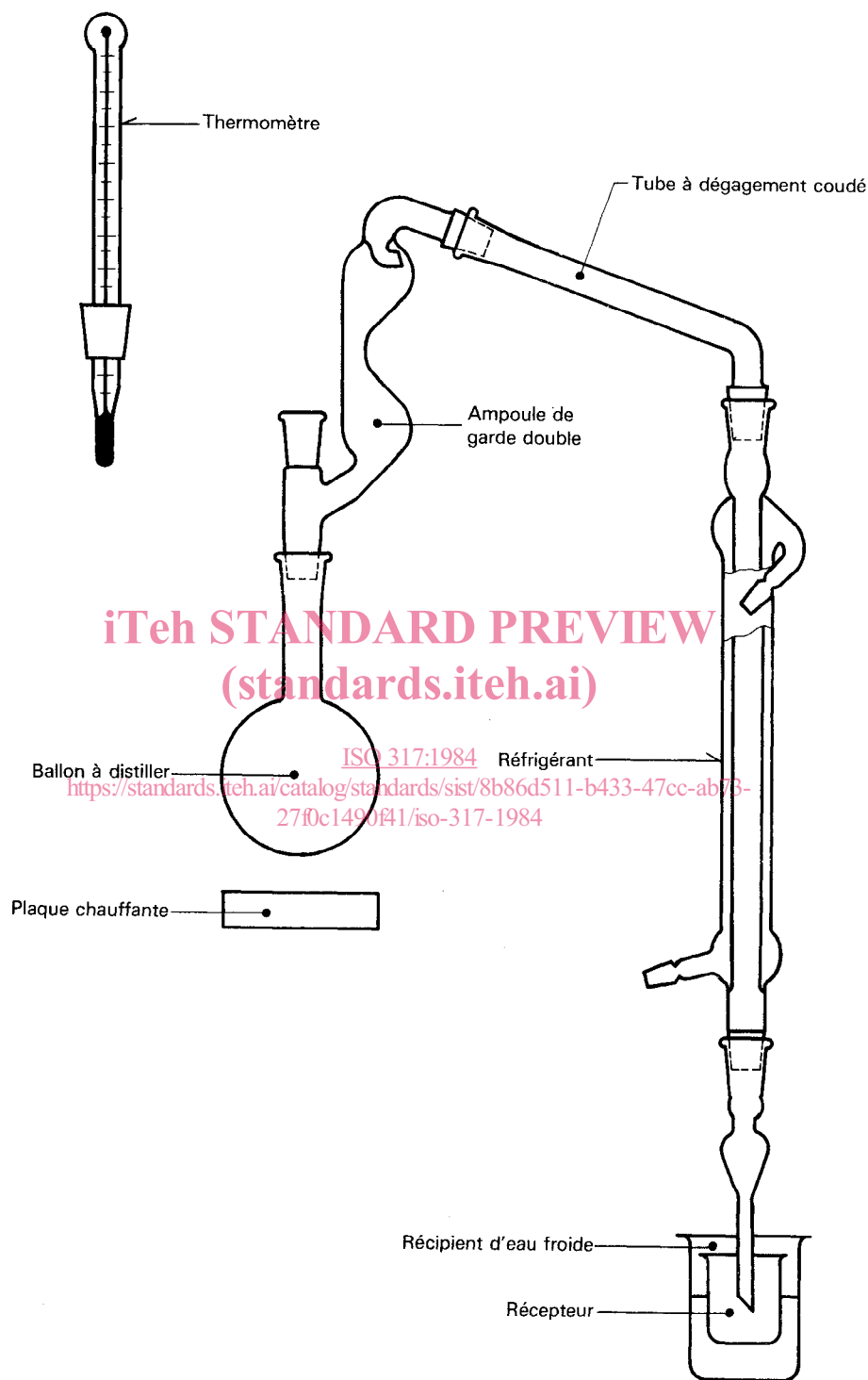


Figure — Appareil pour la distillation de l'arsenic

**8.4 Distillation de l'arsenic**

Refroidir le contenu de la fiole et transvaser la solution dans le ballon à distiller de 100 à 120 ml en utilisant 50 à 60 ml de la solution d'acide chlorhydrique (5.5). Ajouter 0,5 g de sulfate d'hydrazine (5.2) et 0,5 g de bromure de potassium (5.1). Porter la solution à ébullition et distiller l'arsenic sous forme de trichlorure d'arsenic à environ 108 °C jusqu'à ce que les deux tiers du volume initial soient distillés. Recueillir le distillat dans un bécher de 100 ml, contenant 10 ml d'acide nitrique (5.6), ce bécher récepteur étant placé dans un récipient contenant de l'eau froide.

**8.5 Préparation de la solution en vue du mesurage spectrométrique**

Chauffer le distillat et faire bouillir durant environ 5 min. Refroidir et transvaser le distillat dans une fiole jaugée de 100 ml, si c'est nécessaire; prélever une partie aliquote (voir tableau 1) et ajouter 5 ml d'acide nitrique (5.6).

Évaporer le distillat ou la partie aliquote jusqu'à siccité. Chauffer le résidu sec entre 120 et 130 °C durant 40 à 60 min. Ajouter au résidu sec 20 ml de la solution de molybdate d'ammonium (5.9) et 1 ml de la solution d'acide ascorbique (5.3), mélanger et chauffer sur un bain d'eau bouillante durant 10 à 15 min. Refroidir la solution et la transvaser dans une fiole jaugée de 50 ml, laver les parois du bécher avec de la solution d'acide perchlorique (5.8), compléter au volume avec de la même solution et homogénéiser.

**8.6 Mesurage spectrométrique**

Mesurer l'absorbance de la solution en utilisant le spectromètre (6.2) à une longueur d'onde de 840 nm ou à une longueur d'onde de 630 à 700 nm, et en utilisant l'eau comme solution de référence.

**8.7 Préparation de la solution de comparaison**

Introduire dans trois fioles coniques à large col de 100 ml, un volume connu de la solution étalon d'arsenic (5.11) correspondant à une concentration proche de celle de la solution d'essai, ajouter 10 ml de mélange d'acides (5.7) et 10 ml de la solution d'acide sulfurique (5.4), et traiter les solutions obtenues comme décrit de 8.3 à 8.6.

**9 Expression des résultats**

**9.1 Mode de calcul**

Convertir la lecture nette d'absorbance de la solution d'essai (obtenue en déduisant la lecture d'absorbance de la solution d'essai à blanc de celle de la solution d'essai) en teneur en arsenic au moyen de la méthode par comparaison (8.7).

La teneur en arsenic (As), exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{A_1 m_1 \times 100}{A_2 m_0 \times 1\,000} \times K = \frac{A_1 m_1}{A_2 m_0 \times 10} \times K$$

où

$A_1$  est la valeur d'absorbance de la solution d'essai après déduction de la valeur d'absorbance de la solution d'essai à blanc;

$A_2$  est la moyenne de l'absorbance de trois solutions étalons de comparaison après déduction de la valeur d'absorbance de la solution d'essai à blanc;

$m_0$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai correspondant à la solution d'essai ou à la partie aliquote;

$m_1$  est la masse, en milligrammes, d'arsenic dans la solution étalon de comparaison;

$K$  est le facteur de conversion pour l'expression de la teneur à sec en arsenic.

**9.2 Tolérances admissibles sur les résultats des dosages en parallèle**

Tableau 2

Valeurs en pourcentage en masse

| Teneur en arsenic | Tolérance admissible       |                           |
|-------------------|----------------------------|---------------------------|
|                   | Trois dosages en parallèle | Deux dosages en parallèle |
| > 0,001 à 0,002 5 | 0,001 5                    | 0,001                     |
| > 0,002 5 à 0,005 | 0,002 5                    | 0,002                     |
| > 0,005 à 0,01    | 0,004                      | 0,003                     |
| > 0,01 à 0,02     | 0,006                      | 0,005                     |
| > 0,02 à 0,05     | 0,008                      | 0,007                     |
| > 0,05 à 0,10     | 0,015                      | 0,01                      |
| > 0,10 à 0,20     | 0,025                      | 0,02                      |

Page blanche

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

ISO 317:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b86d511-b433-47cc-ab73-27f0c1490f41/iso-317-1984>

Page blanche

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

ISO 317:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8b86d511-b433-47cc-ab73-27f0c1490f41/iso-317-1984>