

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO R 319

Recyclée par ISO 1963

MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUES DES MINÉRAIS DE MANGANÈSE
DÉTERMINATION DE LA TENEUR TOTALE EN MANGANÈSE

— 1^{ère} 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 319, *Méthodes d'analyse chimique des minerais de manganèse — Détermination de la teneur totale en manganèse*, 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° 252) fut soumis à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé par les Comités Membres suivants :

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

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 LA TENEUR TOTALE EN MANGANÈSE

(Masse atomique Mn : 54,94; masse mol. MnO₂ : 86,94)

La présente Recommandation ISO se compose de trois parties:

- I. Introduction chapitre 1,
 II. Méthode au bismuthate chapitres 2 à 6,
 III. Méthode volumétrique au permanganate chapitres 7 à 11.

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 de la teneur totale en manganèse, on prend trois prises d'essai pour la détermination de l'humidité.

Pour calculer les résultats de la détermination de la teneur totale en manganèse 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 totale en manganèse 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 totale en manganèse.

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 totale en manganèse), indiqué dans les tableaux sous paragraphes 6.2 et 11.2, « Précision de la méthode ».

Le résultat moyen de l'analyse de contrôle de la teneur totale en manganèse, 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 manganèse), indiqué dans les tableaux sous paragraphes 6.2 et 11.2, « 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:

cm	centimètre
<i>d</i>	densité relative
g	gramme
g/l	grammes par litre
ml	millilitre
mm	millimètre
p. p. a.	pur pour analyse.

II. MÉTHODE AU BISMUTHATE

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La détermination de la teneur totale en manganèse du minerai par la méthode au bismuthate est basée sur l'oxydation du manganèse bivalent à l'état heptavalent par le bismuthate de sodium dans une solution d'acide nitrique et la réduction de l'acide permanganique (HMnO_4) par une solution titrée de sulfate ferreux et d'ammonium dont l'excès est titré par une solution titrée de permanganate de potassium.

L'oxydation doit s'opérer dans l'acide nitrique dilué (1 : 3), exempt de composés oxygénés de l'azote libres. La concentration du manganèse ne doit pas dépasser 0,10 g pour 250 ml de solution.

3. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 3.1 *Acide nitrique*, p.p.a. dilué (1 : 3).
- 3.2 *Acide nitrique*, p.p.a., dilué (3 : 97), exempt de composés oxygénés d'azote (ceux-ci sont chassés en faisant passer à travers l'acide nitrique (d 1,40) un courant d'oxygène ou d'air jusqu'à décoloration complète).
- 3.3 *Acide sulfurique*, p.p.a. (d 1,84).
- 3.4 *Acide sulfurique*, p.p.a., dilué (1 : 9).
- 3.5 *Acide fluorhydrique*, p.p.a., 40%.
- 3.6 *Carbonate de sodium déshydraté*, p.p.a.
- 3.7 *Oxalate de sodium déshydraté*, précipité en présence de l'alcool, p.p.a.
- 3.8 *Nitrite de sodium* (NaNO_2), p.p.a., solution (50 g/l).
- 3.9 *Bismuthate de sodium*. Le réactif doit contenir au moins 70 à 78 % d'oxygène actif au NaBiO_3 , au plus 0,002 % d'ions chlore et 0,001 % de manganèse.
- 3.10 *Sulfate ferreux et d'ammonium* ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). 90 g de sulfate ferreux et d'ammonium, p.p.a. sont dissous dans 1 litre d'acide sulfurique dilué (5 : 95).
- 3.11 *Eau oxygénée*, p.p.a., 30 % (perhydrol).
- 3.12 *Solution titrée de permanganate de potassium* 0,25 N. Dissoudre 7,9 g de permanganate de potassium, p.p.a. dans 1 litre d'eau distillée. Laisser déposer la solution ainsi préparée pendant 6 jours, puis siphonner ou filtrer sur de la fibre de verre et de l'amiante calciné, en recevant dans un flacon de verre foncé, sans remuer le dépôt de bioxyde de manganèse. La solution dans le flacon doit être à l'abri de la poussière et des gaz et conservée dans un endroit frais. Le titre de la solution doit être établi au plus tôt le lendemain du filtrage.

4. ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM

4.1 Par l'oxalate de sodium

4.1.1 Placer une prise d'essai de 0,25 à 0,5 g d'oxalate de sodium, séché jusqu'à masse constante à une température de 110 à 120 °C, dans une fiole conique de 500 ml, ajouter 250 ml d'acide sulfurique dilué (1 : 9), chauffer la solution jusqu'à une température de 70 à 80 °C, puis titrer avec la solution de permanganate de potassium jusqu'à apparition d'une teinte rosée persistante.

4.1.2 Le titre de la solution de permanganate de potassium est établi d'après la formule suivante:

$$T = \frac{G \times 0,16396}{V}$$

où

T = titre de la solution de permanganate de potassium, exprimé en grammes de manganèse;

G = masse de la prise d'essai d'oxalate de sodium, en grammes;

0,16396 = facteur de correspondance entre l'oxalate de sodium et le manganèse;

V = nombre de millilitres de solution de permanganate de potassium, utilisé pour le titrage de la prise d'essai d'oxalate de sodium.

4.1.3 Le titre de la solution de permanganate de potassium est établi pour au moins trois prises d'essai d'oxalate de sodium; la moyenne des trois résultats les plus voisins est considérée comme le résultat final.

4.1.4 Il est recommandé de contrôler périodiquement le titre de la solution de permanganate de potassium à l'aide de prises d'essai de permanganate de potassium, ch. p. (0,25 à 0,3 g) et de leur faire subir toutes les étapes de l'analyse.

5. MODE OPÉRATOIRE

5.1 Placer une prise d'essai de 0,2 g de minerai de manganèse dans un bécher de 100 ml, couvrir ce bécher avec un verre de montre et dissoudre en chauffant dans 50 ml d'acide nitrique dilué (1 : 3), en ajoutant avec précaution, goutte à goutte, une solution de 30 % d'eau oxygénée, jusqu'à attaque complète de la prise d'essai de minerai.

- Filter la solution obtenue sur un filtre à texture moyenne en recevant le liquide dans une fiole conique de 750 ml; laver plusieurs fois le filtre avec de l'acide nitrique dilué (1 : 3), placer le filtre dans un creuset en platine, l'incinérer et calciner. Après refroidissement, ajouter quelques gouttes d'eau, 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique (*d* 1,84) et 2 à 3 ml d'acide fluorhydrique, puis évaporer à sec. Calciner le résidu sec et le fondre avec 2 ou 3 g de carbonate de sodium. Traiter la masse fondue par l'acide nitrique dilué (1 : 3) et ajouter la solution obtenue au filtrat initial.
- 5.2 Compléter la solution obtenue avec de l'acide nitrique dilué (1 : 3) jusqu'à 250 ml pour conserver les limites d'acidité voulues.
- 5.3 Pour détruire les matières organiques et oxyder les autres réducteurs, ajouter peu à peu, avec précaution, à la solution chauffée jusqu'à ébullition, 1 g de bismuthate de sodium. Si, au cours de l'ébullition, la coloration rose de l'acide manganique disparaît, ou si le bioxyde de manganèse déposé se dissout, ajouter encore du bismuthate de sodium.
- 5.4 La formation d'un dépôt persistant de bioxyde de manganèse montre que les matières organiques et les autres matières ont été complètement oxydées. Tout en chauffant, ajouter goutte à goutte, avec une pipette, la solution de nitrite de sodium (50 g/l) jusqu'à dissolution complète du dépôt de bioxyde de manganèse, après quoi faire bouillir la solution claire 15 à 25 min jusqu'à l'élimination des oxydes d'azote.
- 5.5 Si les composés oxygénés de l'azote ne sont pas éliminés, l'oxydation du manganèse bivalent par le bismuthate de sodium ne sera pas obtenue quantitativement. Si, au cours de l'ébullition, le volume de la solution diminue, on complète jusqu'à 250 ml avec de l'eau distillée.
- 5.6 Après avoir refroidi la solution jusqu'à une température de 15 à 20 °C, ajouter 6 à 8 g de bismuthate de sodium, agiter vivement pendant 2 min. Ajouter 200 ml d'eau froide et filtrer aussitôt la solution sur un filtre contenant de l'amiante calciné et de la fibre de verre. Le filtrat doit être parfaitement limpide. Laver soigneusement la fiole conique et le filtre avec de l'acide nitrique dilué (3 : 97) jusqu'à ce que les gouttes du liquide de lavage soient absolument incolores.

Ajouter à la solution 50 ml de solution titrée de sulfate ferreux et d'ammonium (90 g/l) au moyen de la burette et, après avoir agité soigneusement la solution, titrer l'excès de sel avec une solution titrée 0,25 N de permanganate de potassium. Etablir simultanément le rapport entre la solution titrée du sulfate ferreux et d'ammonium et celle du permanganate de potassium, en utilisant autant de millilitres de solution titrée de sulfate ferreux et d'ammonium qu'il en avait été ajouté à la solution de minerai pour la réduction de l'acide manganique. Etablir ce rapport au moins trois fois et prendre la moyenne. A partir du rapport établi, on trouve le nombre de millilitres de solution titrée de permanganate de potassium (KMnO₄) équivalent à la teneur en manganèse du minerai.

5.7 Supposons qu'au premier dosage, c'est-à-dire lors de la recherche du rapport, on ait dépensé V_1 millilitres de permanganate de potassium et que, pour le titrage de l'excès de sulfate ferreux et d'ammonium, on ait utilisé V_2 millilitres de permanganate de potassium. La différence ($V_1 - V_2 = V$) sera égale au nombre de millilitres de solution de permanganate de potassium équivalent au volume de solution de sulfate ferreux et d'ammonium employé pour la réduction de l'acide manganique provenant du manganèse contenu dans la prise d'essai de minerai.

NOTES

1. Au cas où le résultat de l'analyse de contrôle de l'échantillon type ne confirme pas la teneur en manganèse indiquée dans le certificat, il est indispensable de répéter la détermination de la teneur en manganèse du minerai à analyser et de l'échantillon type par la même méthode et en vérifiant en même temps le titre de la solution titrée de permanganate de potassium.
2. L'amianté utilisé pour le filtrage ne doit pas contenir d'additions organiques et autres matières titrées par la solution de permanganate de potassium.
3. Pour épurer l'amianté, le diviser en fibres qu'on traite à chaud avec de l'acide chlorhydrique concentré et laver ensuite soigneusement à l'eau distillée. Traiter ensuite ces fibres à l'acide nitrique dilué (1 : 3) à chaud, puis laver à l'eau jusqu'à élimination des ions du chlore. Etuver l'amianté lavé et le calciner à une température de 500 à 600 °C.

6. EXPRESSION DES RÉSULTATS

6.1 Mode de calcul

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

$$\text{Mn} = \frac{TV \times 100}{G} \text{ pour cent}$$

où T = titre de la solution de permanganate de potassium, exprimé en grammes de manganèse;

V = nombre de millilitres de solution titrée de permanganate de potassium équivalent au nombre de millilitres de solution titrée de sulfate ferreux et d'ammonium, utilisée pour la réduction de l'acide manganique;

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

6.2 Précision de la méthode

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

Teneur en manganèse		Écarts tolérés (en valeur absolue)
de (exclu)	à	
	20,00 %	± 0,10 %
20,00 %	40,00 %	± 0,15 %
40,00 %		± 0,20 %

III. MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE AU PERMANGANATE

7. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode est basée sur l'oxydation des ions du manganèse bivalent à l'état tétravalent par le permanganate de potassium en solution chaude (80 °C minimum), neutralisé par l'oxyde de zinc et contenant un excès de ce dernier. Cette réaction n'est pas stéchiométrique, étant donné qu'elle donne une certaine quantité de manganites de manganèse bivalent qui se déposent.

8. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 8.1 *Acide chlorhydrique*, p. p. a. (*d* 1,19).
- 8.2 *Acide chlorhydrique*, p. p. a., dilué (1 : 50).
- 8.3 *Acide sulfurique*, p. p. a., dilué (1 : 1).
- 8.4 *Acide fluorhydrique*, p. p. a., 40%.
- 8.5 *Chlorure de fer* ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), p. p. a., ne contenant pas de sels de fer bivalent et de manganèse. 50 g de chlorure de fer sont dissous dans 75 à 100 ml d'eau à laquelle on avait préalablement ajouté 10 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19) et sont dilués à l'eau jusqu'à 1 litre.
- 8.6 *Permanganate de potassium*, p. p. a.
- 8.7 *Oxyde de zinc*, p. p. a., ne contenant pas de matières pouvant être titrées par la solution de permanganate de potassium dans les conditions de l'analyse. Calciner le réactif à une température de 800 °C et broyer dans un mortier de porcelaine.
- 8.8 *Solution titrée de permanganate de potassium*. Dissoudre 12 g de permanganate de potassium, p. p. a, dans 1 litre d'eau distillée. Laisser déposer la solution ainsi préparée pendant 6 jours, puis siphonner ou filtrer sur de la fibre de verre et de l'amiante calciné, en recevant dans un flacon de verre foncé, sans remuer le dépôt de bioxyde de manganèse. La solution dans le flacon doit être à l'abri de la poussière et des gaz. Le titre de la solution de permanganate de potassium doit être établi au plus tôt le lendemain du filtrage.

Le titre de la solution de permanganate s'établit à partir

du permanganate de potassium voir paragraphe 9.1, ou

de l'échantillon type de minerai voir paragraphe 9.2,

en utilisant trois prises d'essai, après quoi on prend la moyenne de trois résultats qui sont les plus voisins.

9. TITRAGE DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM

9.1 Par le permanganate de potassium

- 9.1.1 Pour le titrage de la solution de permanganate de potassium, dissoudre des prises d'essai correspondantes de permanganate de potassium, p. p. a., dans 20 à 30 ml d'eau ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19) et évaporer à sec. Le résidu sec est dissous dans 5 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19), puis on lui fait subir toutes les étapes de l'analyse dans les mêmes conditions que le minerai à analyser.

9.1.2 Le titre de la solution de permanganate de potassium est établi d'après la formule suivante:

$$T = \frac{G \times 0,3476}{V}$$

où

T = titre de la solution de permanganate de potassium, exprimé en grammes de manganèse;

G = teneur en manganèse de la prise d'essai de permanganate de potassium;

0,3476 = coefficient de transformation du permanganate de potassium en manganèse.

V = nombre de millilitres de solution de permanganate de potassium, utilisé pour le titrage du manganèse contenu dans la prise d'essai de permanganate de potassium;

9.2 Par l'échantillon type de minerai

9.2.1 Pour déterminer le titre de la solution de permanganate de potassium, on prend un échantillon type de minerai de manganèse, dont la teneur en manganèse est proche de celle de l'échantillon à analyser et on lui fait subir toutes les étapes de l'analyse.

9.2.2 Le titre de la solution de permanganate de potassium est établi d'après la formule suivante:

$$T = \frac{AG}{V \times 100}$$

où

T = titre de la solution de permanganate de potassium, exprimé en grammes de manganèse;

A = teneur en manganèse de l'échantillon type de minerai, en pour-cent;

G = masse de la prise d'essai de l'échantillon type de minerai, en grammes;

V = nombre de millilitres de solution de permanganate de potassium, utilisé pour le titrage du manganèse contenu dans la prise d'essai de l'échantillon type.

10. MODE OPÉRATOIRE

10.1 Pour déterminer le manganèse par cette méthode, on prend simultanément trois prises d'essai de minerai.

Placer une prise d'essai de minerai de 0,5 g dans un creuset de porcelaine qu'on chauffe à une température de 600 à 700 °C pendant 10 min, verser dans un bécher de 50 à 100 ml, puis, après avoir humecté avec 1 à 2 ml d'eau, dissoudre dans 10 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19). Dissoudre d'abord en chauffant faiblement, puis en faisant bouillir doucement jusqu'à ce que la couleur du liquide passe d'une teinte foncée au jaune clair. Evaporer à sec, puis ajouter au résidu sec 4 à 5 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19), laisser reposer pendant 5 à 10 min, ajouter 50 à 60 ml d'eau chaude et filtrer le résidu insoluble sur un filtre à texture moyenne en recevant le filtrat dans une fiole conique de 1000 ml. Laver le filtre et le résidu 4 fois avec une solution chaude d'acide chlorhydrique dilué (1 : 50) et autant de fois à l'eau chaude, puis placer dans un creuset de platine, sécher et calciner. Humecter d'eau le résidu, ajouter 1 ml d'acide sulfurique dilué (1 : 1), 3 à 5 ml d'acide fluorhydrique et chauffer jusqu'à apparition des vapeurs d'anhydride sulfurique. Le creuset refroidi, ajouter 4 ml d'acide