

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

remplacée par 4294-1972

RECOMMANDATION ISO R 322

MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES MINÉRAIS DE MANGANÈSE
DÉTERMINATION DU CUIVRE

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 322, *Méthodes d'analyse chimique des minerais de manganèse — Détermination du cuivre*, 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° 255) 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.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/R 322:1978

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f5f508-881f-4ea9-9082-1f2fc46ac198/iso-r-322-1978>

MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES MINÉRAIS DE MANGANÈSE

DÉTERMINATION DU CUIVRE

(Masse atom. Cu : 63,54; masse mol. CuO : 79,54)

La présente Recommandation ISO se compose de trois parties:

- I. Introduction chapitre 1,
- II. Méthode gravimétrique de détermination de la teneur en cuivre sous forme de complexe ammoniacal avec salicylaldoxime, pour teneurs en cuivre supérieures à 0,05% chapitres 2 à 5,
- III. Méthode colorimétrique, par le diéthylthiocarbamate, pour teneurs en cuivre inférieures à 0,05% 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 cuivre, on prend trois prises d'essai pour la détermination de l'humidité.

Pour calculer les résultats de la détermination de la teneur en cuivre 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 cuivre 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 cuivre.

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 cuivre), 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 cuivre 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 cuivre), 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>	nanomètre
<i>p. p. a.</i>	pure pour analyse

II. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE
DE DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN CUIVRE
SOUS FORME DE COMPLEXE AMMONIACAL AVEC SALICYLALDOXIME
POUR TENEURS EN CUIVRE SUPÉRIEURES À 0,05 %

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode est basée sur la formation, par les ions du cuivre, d'un complexe insoluble avec la salicylaldoxime en milieu acétique au pH 5-6. Le cuivre est séparé des éléments interférents qui l'accompagnent (manganèse et autres) par précipitation à l'aide d'une solution d'hyposulfite de sodium.

3. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 3.1 *Ammoniaque*, p. p. a., solution aqueuse (d 0,91).
- 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., dilué (1 : 9).
- 3.6 *Acide chlorhydrique*, p. p. a. (d 1,19).
- 3.7 *Acide fluorhydrique*, p. p. a., 40 %.
- 3.8 *Acide tartrique*, p. p. a. solution (100 g/l).
- 3.9 *Acide acétique*, p. p. a., 98 %.
- 3.10 *Pyrosulfate de potassium*, p. p. a.
- 3.11 *Solution alcoolique rouge de méthyle*, indicateur (1 g/l).
- 3.12 *Hyposulfite de sodium* ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), p. p. a. solution (300 g/l).
- 3.13 *Salicylaldoxime*, p. p. a., solution alcoolique (10 g/l).
- 3.14 *Alcool éthylique* (95°).
- 3.15 *Solution étalon de cuivre*. 0,1000 g de cuivre métallique est dissous dans 10 ml d'acide nitrique dilué (1 : 1), auquel on ajoute 10 ml d'acide sulfurique, dilué (1 : 1) et la solution est évaporée jusqu'à apparition des vapeurs d'anhydride sulfurique. La solution ainsi obtenue est versée dans une fiole jaugée de 1 litre d'eau, complétée d'eau jusqu'au repère et agitée. 1 ml de solution contient 0,0001 g de cuivre.

4. MODE OPÉRATOIRE

- 4.1 Placer une prise d'essai de 2 g de minerai de manganèse dans un bécher de 500 ml et dissoudre, en chauffant, dans 25 ml d'acide chlorhydrique (d 1,19). Après dissolution, ajouter 20 ml d'acide sulfurique, dilué (1 : 1), et évaporer jusqu'à apparition des vapeurs d'anhydride

sulfurique. Après refroidissement, dissoudre les sels dans 50 ml d'eau, filtrer et laver le résidu sur le filtre à l'eau chaude. Placer le filtre avec le dépôt dans un creuset de platine, incinérer et calciner à une température de 500 à 600 °C. Refroidir et humecter le résidu avec quelques gouttes d'eau, ajouter 1 ou 2 gouttes d'acide sulfurique (d 1,84), 5 à 6 ml d'acide fluorhydrique et évaporer à sec. Fondre le résidu avec 1 g de pyrosulfate de potassium, reprendre le produit de la fusion par 40 à 50 ml d'acide sulfurique, dilué (1 : 9), dans un bécher de 150 ml et ajouter à la solution initiale. Diluer avec de l'eau jusqu'à 350 ml, chauffer jusqu'à ébullition et précipiter le cuivre par 25 à 30 ml de solution d'hyposulfite de sodium (300 g/l) et faire bouillir jusqu'à limpidité parfaite (pendant 15 à 20 min), après quoi filtrer à travers un filtre d'épaisseur moyenne.

- 4.2 Laver le précipité sur le filtre 8 à 10 fois à l'eau tiède, le placer dans un creuset de porcelaine, calciner et incinérer à une température de 500 à 600 °C. Dissoudre le résidu dans 3 à 5 ml d'acide nitrique (d 1,40), en chauffant.

Verser la solution dans un bécher de 300 ml, ajouter 35 à 40 ml de solution aqueuse d'ammoniaque (d 0,91), filtrer le précipité (non significatif) d'hydroxydes, laver 8 à 10 fois à l'eau chaude et le rejeter.

Ajouter au filtrat 2 à 3 ml de solution d'acide tartrique (100 g/l), 3 à 4 gouttes d'indicateur de rouge de méthyle (1 g/l) et puis verser l'acide acétique (98 %) jusqu'au changement de coloration. Refroidir la solution, ajouter 50 ml de la solution alcoolique de salicylaldoxime (10 g/l), mélanger et laisser la précipitation se faire pendant 5 à 6 heures. Filtrer le précipité dans un creuset-filtrant taré et laver 12 à 15 fois à l'eau et 1 ou 2 fois à l'alcool. Sécher le creuset-filtrant avec le résidu à une température de 110 à 120 °C jusqu'à masse constante, refroidir en dessiccateur et peser.

5. EXPRESSION DES RÉSULTATS

5.1 Mode de calcul

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

$$\text{Cu} = \frac{A \times 0,1894 \times 100}{G} \text{ pour cent}$$

où A = masse du précipité séché de salicylaldoxime de cuivre, en grammes;

0,1894 = coefficient de transformation du salicylaldoxime de cuivre en cuivre;

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 cuivre		Écarts tolérés (en valeur absolue)
de	à	
0,05 %	0,10 %	± 0,005 %
0,10 % (exclu)	0,20 %	± 0,0075 %
0,20 % »	0,30 %	± 0,010 %
0,30 % »	0,40 %	± 0,012 %
0,40 % »	0,50 %	± 0,015 %
0,50 % »		± 0,020 %

**III. MÉTHODE COLORIMÉTRIQUE
PAR LE DIÉTHYLDITHIOCARBAMATE
POUR TENEURS EN CUIVRE INFÉRIEURES À 0,05 %**

6. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode est basée sur la combinaison du cuivre avec le diéthylthiocarbamate à pH 9 en un complexe de couleur jaune. Le cuivre est séparé des éléments interférents qui l'accompagnent, en premier lieu du manganèse, en solution faiblement acide par l'hyposulfite de sodium ou l'hydrogène sulfuré. Le complexe jaune de diéthylthiocarbamate de cuivre est extrait par le tétrachlorure de carbone, puis on effectue la colorimétrie.

7. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 7.1 *Ammoniaque*, solution aqueuse, p. p. a., (*d* 0,91).
- 7.2 *Diéthylthiocarbamate de sodium*, p. p. a., solution (1 g/l).
- 7.3 *Acide chlorhydrique*, p. p. a., distillé (*d* 1,16).
- 7.4 *Acide chlorhydrique*, p. p. a., distillé, dilué (1 : 20).
- 7.5 *Acide nitrique*, p. p. a., distillé (*d* 1,35).
- 7.6 *Acide nitrique*, p. p. a., distillé, dilué (1 : 1).
- 7.7 *Acide sulfurique*, p. p. a., dilué (1 : 1).
- 7.8 *Acide sulfurique*, p. p. a., (*d* 1,84).
- 7.9 *Acide fluorhydrique*, p. p. a., à 40%.
- 7.10 *Hyposulfite de sodium* ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), p. p. a., solution (300 g/l).
- 7.11 *Pyrosulfate de potassium*, p. p. a.
- 7.12 *Citrate de sodium*, p. p. a., solution (100 g/l).
- 7.13 *Solution étalon de cuivre*: 0,1 g de cuivre métallique p. p. a., est dissous en chauffant dans 10 ml d'acide nitrique, dilué (1 : 1), auxquels on ajoute 10 ml d'acide sulfurique, dilué (1 : 1), puis la solution est évaporée jusqu'à apparition des vapeurs d'anhydride sulfurique. Après refroidissement, les sels sont dissous dans l'eau. La solution obtenue est versée dans une fiole jaugée de 1 litre, complétée avec de l'eau jusqu'au repère et agitée. 1 ml de solution contient 0,0001 g de cuivre.
- 7.14 *Chlorure mercurique* (HgCl_2), p. p. a., solution (50 g/l).
- 7.15 *Phénolphthaléine*, p. p. a., solution alcoolique (1 g/l).
- 7.16 *Tétrachlorure de carbone*, p. p. a., distillé.
- 7.17 Pour la préparation des solutions de réactifs et au cours des analyses, employer l'eau distillée exempte de cuivre.

8. MODE OPÉRATOIRE

- 8.1 Placer une prise d'essai de 5 g de minerai de manganèse dans un bécher de 300 ml et dissoudre dans 50 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,16), en chauffant. Ajouter 3 à 5 ml d'acide nitrique (*d* 1,35), faire bouillir 5 min et évaporer à sec. Dissoudre le résidu sec dans 15 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,16), en chauffant, diluer avec un volume égal d'eau et filtrer en recevant dans un bécher de 500 ml. Laver 8 à 10 fois le résidu sur le filtre avec de l'acide chlorhydrique dilué (1 : 20).
- 8.2 Placer le filtre avec le dépôt dans un creuset de platine et calciner à une température de 500 à 600 °C. Refroidir.

Ajouter au résidu 1 ou 2 gouttes d'eau, 3 ou 4 gouttes d'acide sulfurique (*d* 1,84), 5 à 10 ml d'acide fluorhydrique (40%), laisser déposer 20 à 25 min à la température ambiante, puis évaporer à sec. Si la teneur en silice est importante, répéter le traitement avec l'acide fluorhydrique. Fondre le résidu sec avec 1 g de pyrosulfate de potassium, reprendre le produit de la fusion par 15 à 20 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 : 20) et ajouter au filtrat initial.

- 8.3 Diluer les filtrats réunis avec de l'eau jusqu'à 300 ml, ajouter 10 gouttes de solution de chlorure mercurique (50 g/l) et chauffer jusqu'à ébullition. Ajouter avec précaution à la solution bouillante 25 à 30 ml de solution d'hyposulfite de sodium (300 g/l) et faire bouillir pendant 20 à 25 min jusqu'à clarification complète du liquide et coagulation du dépôt. Filtrer le dépôt, laver 8 à 10 fois à l'eau chaude, placer le filtre avec le dépôt dans un creuset de porcelaine, sécher, incinérer et calciner à une température de 500 à 600 °C. Après refroidissement, dissoudre le résidu dans le creuset dans 4 ml d'acide nitrique distillé, dilué (1 : 1), et 2 ml d'acide sulfurique, dilué (1 : 1), et évaporer jusqu'à apparition des vapeurs d'anhydride sulfurique. Refroidir, laver les parois du creuset à l'eau et chauffer de nouveau jusqu'aux vapeurs d'anhydride sulfurique. Diluer la solution avec 5 à 7 ml d'eau et filtrer en recevant dans une éprouvette graduée de 30 ml ou dans une fiole jaugée de 50 ml, laver le filtre 5 ou 6 fois avec de petits volumes d'eau et le rejeter. Diluer le filtrat jusqu'au repère avec de l'eau et mélanger avec soin. Suivant la teneur en cuivre, prendre une partie aliquote de 2 ou de 5 ml de la solution que l'on place dans une ampoule à séparation de 50 ml, ajouter 5 ml de solution de citrate de sodium (100 g/l), 3 gouttes de solution de phénolphthaléine, neutraliser avec une solution aqueuse d'ammoniaque (*d* 0,91) jusqu'à apparition d'une teinte rosée, et ajouter 2 gouttes en excédent. Diluer avec de l'eau jusqu'à 25 ml, ajouter 1 ml de solution de diéthylthiocarbamate de sodium (1 g/l), 5 ml de tétrachlorure de carbone, agiter pendant 2 min et laisser la séparation s'opérer. Verser la couche organique, teintée en jaune, dans une éprouvette graduée de 30 ml à bouchon émeri. Ajouter de nouveau à la couche aqueuse 5 ml de tétrachlorure de carbone, agiter la solution de nouveau pendant 2 min, séparer de nouveau la couche organique et l'ajouter à la solution initiale. Répéter la séparation du complexe de cuivre à l'aide du tétrachlorure de carbone jusqu'à obtention d'un extrait incolore.

Diluer les extraits réunis par le tétrachlorure de carbone jusqu'à un volume déterminé et, après les avoir agités, opérer la colorimétrie avec filtre bleu (longueur d'onde de 420 à 430 nm).

Prendre pour étalon la solution de cuivre et lui faire passer toutes les étapes de l'analyse.