

# ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

remplacé par 4300-1978

## RECOMMANDATION ISO R 323

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

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.

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

ISO/R 323:1963

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4a1dd217-d822-4074-a40e-a952d1a906fc/iso-r-323-1963>

## HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 323, *Méthodes d'analyse chimique des minerais de manganèse — Détermination de la teneur en plomb*, 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° 256) 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	Irlande	République
Birmanie	Italie	Sud-Africaine
Bulgarie	Japon	Roumanie
Chili	Pays-Bas	Royaume-Uni
Espagne	Pologne	Tchécoslovaquie
		U.R.S.S.

Deux Comités Membres se déclarèrent opposés à l'approbation du Projet:

France, 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.

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

ISO/R 323:1963

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4a1dd217-d822-4074-a40e-a952d1a906fc/iso-r-323-1963>

## MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES MINÉRAIS DE MANGANÈSE

## DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN PLOMB

(Masse atom. Pb : 207,21; masse mol. PbO : 223,21)

La présente Recommandation ISO se compose de trois parties :

- |  |                   |
|--|-------------------|
| I. Introduction . . . . .  | chapitre 1,       |
| II. Méthode gravimétrique de détermination de la teneur en plomb sous forme de molybdate de plomb, pour teneurs en plomb supérieures à 0,1 % | chapitres 2 à 5,  |
| III. Méthode volumétrique (titrage au sulfate de cérium), pour teneurs en plomb inférieures à 0,1 % . . . . .                                | chapitres 6 à 10. |

## 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 plomb, on prend trois prises d'essai pour la détermination de l'humidité.

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

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 plomb), indiqué dans les tableaux sous paragraphes 5.2 et 10.2, « Précision de la méthode ».

Le résultat moyen de l'analyse de contrôle de la teneur en plomb 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 plomb), indiqué dans les tableaux sous paragraphes 5.2 et 10.2, « 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>mg</i>	milligramme
<i>ml</i>	millilitre
<i>mm</i>	millimètre
<i>p. p. a.</i>	pur pour analyse

**II. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE DE DÉTERMINATION  
DE LA TENEUR EN PLOMB SOUS FORME DE MOLYBDATE DE PLOMB  
POUR TENEURS EN PLOMB SUPÉRIEURES À 0,1 %**

**2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE**

La méthode est basée sur la séparation du plomb des éléments qui l'accompagnent sous forme de sulfure de plomb, qui est dissous par l'acétate d'ammonium, le plomb étant finalement précipité par le molybdate d'ammonium.

**3. RÉACTIFS NÉCESSAIRES**

- 3.1 *Nitrate d'ammonium*, p. p. a., solution (20 g/l).
- 3.2 *Acétate d'ammonium*, p. p. a., solution (300 g/l).
- 3.3 *Chlorure d'ammonium*, p. p. a., solution (150 g/l).
- 3.4 *Molybdate d'ammonium*, p. p. a., solution (50 g/l).
- 3.5 *Ammoniaque*, p. p. a., solution aqueuse (*d* 0,91).
- 3.6 *Sulfate d'ammonium*, p. p. a., solution (100 g/l).
- 3.7 *Sulfure de fer* (FeS), p. p. a. (pour obtenir l'hydrogène sulfuré).
- 3.8 *Acide nitrique*, p. p. a. (*d* 1,40).
- 3.9 *Acide sulfurique*, p. p. a. (*d* 1,84).
- 3.10 *Acide sulfurique*, p. p. a., dilué (1:50).
- 3.11 *Acide chlorhydrique*, p. p. a. (*d* 1,19).
- 3.12 *Acide chlorhydrique*, p. p. a., dilué (1:1).
- 3.13 *Acide citrique*, p. p. a., solution (200 g/l).
- 3.14 *Sulfate de cuivre*, p. p. a., solution (10 g/l).
- 3.15 *Chlorure de sodium*, p. p. a., solution (150 g/l).
- 3.16 *Sulfure de sodium* (Na<sub>2</sub>S), p.p.a., solution (50 g/l).
- 3.17 *Eau oxygénée*, p. p. a., 30% (perhydrol).
- 3.18 *Alcool éthylique*, p. p. a.

**4. MODE OPÉRATOIRE**

- 4.1 Placer une prise d'essai de 5 g de minerai de manganèse dans un bécher de 300 ml et dissoudre en chauffant dans 30 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19). Ajouter goutte à goutte 3 à 5 ml d'acide nitrique (*d* 1,40), faire bouillir 5 min et évaporer à sec. Ajouter au résidu sec 15 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19), et évaporer de nouveau à sec. Ajouter au résidu 20 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19), chauffer pendant 2 à 3 min, ajouter 40 à 50 ml d'eau chaude, 10 ml de solution d'acétate d'ammonium (300 g/l) et 5 ml de solution d'acide citrique (200 g/l), chauffer jusqu'à ébullition et faire bouillir pendant 5 min.
- 4.2 Filtrer le dépôt insoluble et laver 6 à 8 fois à l'eau chaude.\* Ajouter au filtrat l'ammoniaque (*d* 0,91) jusqu'à apparition du résidu des hydroxydes, dissoudre avec précaution le résidu dans l'acide chlorhydrique, dilué (1:1, avec un excès ne dépassant pas 3 à 4 ml,

\* Le dépôt peut être utilisé pour déterminer la teneur en dioxyde de silicium (silice).

ajouter 1 ml de solution de sulfate de cuivre (10 g/l), chauffer jusqu'à ébullition, faire passer l'hydrogène sulfuré pendant 20 min, diluer avec de l'eau jusqu'à 350 à 400 ml et faire passer l'hydrogène sulfuré de nouveau pendant 20 min.

Laisser déposer pendant 10 à 12 heures, filtrer sur un filtre épais contenant une petite quantité de pulpe de papier, et laver 5 à 6 fois à l'eau saturée d'hydrogène sulfuré jusqu'à élimination complète des ions de fer. Rejeter le filtrat.

- 4.3 Pour éliminer l'arsenic et l'antimoine, laver le filtre et le précipité avec la solution du sulfure de sodium (50 g/l).

Placer le filtre avec le résidu dans le bécher où a été effectuée la précipitation et dissoudre dans 15 à 20 ml du mélange d'acides (2 parties d'acide sulfurique ( $d$  1,84) et 1 partie d'acide nitrique ( $d$  1,40)), déchiqueter le filtre avec une baguette de verre et évaporer jusqu'à apparition des vapeurs d'acide sulfurique. Le contenu du bécher doit être incolore. Après refroidissement du bécher, ajouter 200 ml d'eau froide et 10 à 15 ml de solution de sulfate d'ammonium (100 g/l), chauffer jusqu'à ébullition, refroidir de nouveau, ajouter 40 à 50 ml d'alcool éthylique, mélanger et laisser précipiter pendant 10 à 12 heures; filtrer sur un filtre épais, contenant une petite quantité de pulpe de papier, puis laver à l'acide sulfurique, dilué (1:50), et rejeter le filtrat.

Placer le filtre avec le résidu dans le bécher où a été effectuée la précipitation du sulfate de plomb, ajouter 25 à 30 ml de solution d'acétate d'ammonium (300 g/l), déchiqueter le filtre avec une baguette de verre, chauffer jusqu'à ébullition et faire bouillir 10 à 15 min.

Filtrer la solution chaude à travers un filtre épais, laver 2 ou 3 fois les parois du bécher, 4 ou 5 fois le résidu sur le filtre à l'eau chaude, puis rejeter le filtre et le résidu. Ajouter au filtrat 25 ml de solution de chlorure de sodium (150 g/l), chauffer jusqu'à ébullition, après quoi, lentement, en mélangeant constamment, ajouter 15 à 20 ml de solution de molybdate d'ammonium (50 g/l) et faire bouillir 15 à 20 min.

Laisser le précipité se former sur la plaque chauffante durant 2 heures, filtrer sur filtre épais et laver 8 à 10 fois avec une solution chaude de nitrate d'ammonium (20 g/l).

Placer le filtre dans un creuset de porcelaine préalablement pesé, calciner avec précaution à une température de 450 à 500 °C, refroidir et peser.

## 5. EXPRESSION DES RÉSULTATS

### 5.1 Mode de calcul

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

$$Pb = \frac{A \times 0,5644 \times 100}{G} \text{ pour cent}$$

où  $A$  = masse du précipité de molybdate de plomb, en grammes;

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

0,5644 = coefficient de transformation du molybdate de plomb en plomb.

### 5.2 Précision de la méthode

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

Teneur en plomb		Écarts tolérés (en valeur absolue)
de (exclu)	à	
	0,30 %	± 0,010 %
0,30 %	0,50 %	± 0,020 %



**III. MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE  
(TITRAGE AU SULFATE DE CERIUM)  
POUR TENEURS EN PLOMB INFÉRIEURES À 0,1 %**

**6. PRINCIPE DE LA MÉTHODE**

- 6.1 Cette méthode est basée sur la séparation du plomb d'une part, du baryum et des autres éléments d'autre part, à l'état d'hydroxydes par action de l'ammoniaque en présence de sels d'ammonium.
- 6.2 Le plomb est précipité sous forme de sulfate, en utilisant le strontium en qualité de collecteur. Les sulfates sont transformés en carbonates et le plomb est précipité sous forme de chromate en milieu acétique.
- 6.3 Le chromate est réduit avec une solution de sulfate ferreux et d'ammonium dont l'excès est titré avec une solution de sulfate de cérium, en présence de méthylorange comme indicateur.

**7. RÉACTIFS NÉCESSAIRES**

- 7.1 *Ammoniaque*, p. p. a., solution aqueuse ( $d$  0,91).
- 7.2 *Nitrate d'ammonium*, p. p. a., solution (500 g/l).
- 7.3 *Nitrate d'ammonium*, p. p. a., solution (10 g/l).
- 7.4 *Sulfate ferreux et d'ammonium* ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), p. p. a., solution 0,005 N.
- 7.5 *Nitrate de fer* ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), p. p. a., solution (15 g/l).
- 7.6 *Acide nitrique*, p. p. a. ( $d$  1,40).
- 7.7 *Acide nitrique*, p. p. a., dilué (1:2).
- 7.8 *Acide chlorhydrique*, p. p. a., distillé, dilué (1:1).
- 7.9 *Acide sulfurique*, p. p. a., dilué (1:3).
- 7.10 *Acide sulfurique*, p. p. a., dilué (1:100).
- 7.11 *Acide fluorhydrique*, p. p. a., 40%.
- 7.12 *Nitrate de potassium* ( $\text{KNO}_3$ ), p. p. a.
- 7.13 *Acide acétique*, p. p. a., 80%.
- 7.14 *Bichromate de potassium*, p. p. a., solution (50 g/l).
- 7.15 *Méthylorange, indicateur*, p. p. a., solution (0,1 g/l).
- 7.16 *Nitrite de sodium* ( $\text{NaNO}_2$ ), p. p. a., solution (50 g/l).
- 7.17 *Carbonate de sodium*, p. p. a., déshydraté.

- 7.18 *Carbonate de sodium*, p. p. a., solution (10 g/l).
- 7.19 *Eau oxygénée*, p. p. a., 30% (perhydrol).
- 7.20 *Nitrate de strontium* ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), p. p. a., solution (4 g/l).
- 7.21 *Solution étalon de plomb*. 0,1 g de plomb métallique, p. p. a., libre d'oxydes est dissous dans 15 à 20 ml d'acide nitrique dilué (1:2) transféré dans un flacon jaugé de 1 litre et dilué avec de l'eau jusqu'au repère. 1 ml de solution contient 0,1 mg de plomb.
- 7.22 *Solution titrée de sulfate de cérium* 0,005 N.

## 8. TITRAGE DE LA SOLUTION DE SULFATE DE CÉRIUM

### 8.1 Par la solution étalon de plomb

- 8.1.1 Le titre de la solution de sulfate de cérium s'établit à partir de la solution étalon de plomb, qui est passée par les opérations de la précipitation par le bichromate de potassium.

A cette fin, ajouter, à un nombre déterminé de millilitres de solution étalon de plomb, 1 ml de solution d'ammoniaque ( $d$  0,91) et 5 ml d'acide acétique (80%), diluer avec de l'eau jusqu'à 100 à 150 ml, chauffer jusqu'à ébullition, ajouter 10 ml de solution de bichromate de potassium (50 g/l), faire bouillir 5 à 7 min, puis laisser déposer pendant 12 heures.

- 8.1.2 Les opérations suivantes, commençant par la filtration et la dissolution du précipité de chromate de plomb et finissant par le titrage, s'effectuent d'après la méthode décrite ci-après, en ajoutant, dans ce cas, le même nombre de millilitres de solution de sulfate ferreux et d'ammonium 0,005 N qu'il en a été introduite dans la prise d'essai de minerai à analyser (voir chapitre 9 « Mode opératoire »).
- 8.1.3 Le titre de la solution de sulfate de cérium est établi d'après la formule:

$$T = \frac{C V_0}{(V_1 - V_2)}$$

où

$T$  = titre de la solution de sulfate de cérium, exprimé en grammes de plomb;

$C$  = teneur de plomb dans 1 ml de solution étalon, en grammes;

$V_0$  = nombre de millilitres de solution étalon de plomb, utilisée pour le titrage;

$V_1$  = nombre de millilitres de solution de sulfate de cérium, utilisée pour le titrage de la solution de sulfate ferreux et d'ammonium dans l'établissement de leur rapport (voir plus bas);

$V_2$  = nombre de millilitres de solution de sulfate de cérium, utilisée pour le titrage de l'excès de solution de sulfate ferreux et d'ammonium.