ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO R 550

MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES MINERAIS DE MANGANÈSE DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN TITANE

1^{ère} ÉDITION Décembre 1966

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 550, Méthodes d'analyse chimique des minerais de manganèse — Détermination de la teneur en titane, 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 (GOST).

Les travaux relatifs à cette question furent entrepris par le Comité Technique en 1957 et aboutirent en 1959 à l'adoption d'un Projet de Recommandation ISO.

En novembre 1962, ce Projet de Recommandation ISO (N° 539) fut soumis à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé, sous réserve de quelques modifications d'ordre rédactionnel, par les Comités Membres suivants:

Allemagne	Hongrie	R.A.U.
Australie	Inde	Roumanie
Autriche	Iran	Royaume-Uni
Birmanie	Irlande	Tchécoslovaquie
Chili	Italie	U.R.S.S.
Espagne	Japon	Yougoslavie
France	Pologne	

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 décembre 1966, de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES MINERAIS DE MANGANÈSE

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN TITANE

(Masse atom. Ti: 47,90; masse mol. TiO₂: 79,90)

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 au calibre inférieur à 0,10 mm. On vérifie le calibre à l'aide du tamis correspondant.

En même temps que les prises d'essai pour la détermination de la teneur en titane, on prend trois prises d'essai pour la détermination de l'humidité.

Pour calculer les résultats de la détermination de la teneur en titane par rapport aux prises d'essai du minerai sec, on multiplie la valeur numérique des résultats par le coefficient K, obtenu à partir de la formule

$$K = \frac{100}{100 - A}$$

où A = humidité exprimée en pour-cent d'eau.

1.2 La détermination de la teneur en titane 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 titane.

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

Le résultat moyen de l'analyse de contrôle de la teneur en titane 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 titane) 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 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 concentré ou de solution quelconque;

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:

ch.p. chimiquement pur

d densité relative

g gramme

g/l grammes par litre

l litre

ml millilitre

nm nanomètre

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La prise d'essai de minerai est dissoute dans l'acide chlorhydrique. Après séparation de la silice, le titane est précipité par la cupferron. Le vanadium est séparé par fusion du résidu avec le carbonate de sodium et reprise par l'eau. Le titane est mis en solution par fusion du bioxyde de titane avec le pyrosulfate de potassium. La teneur en titane est déterminée par photométrie du complexe formé avec l'eau oxygénée.

3. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 3.1 Carbonate de sodium, anhydre, ch.p.
- 3.2 Pyrosulfate de potassium (K₂S₂O₇), ch.p.
- 3.3 Sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄), ch.p., solution (50 g/l).
- 3.4 Acide chlorhydrique, ch.p. (d 1,19).
- 3.5 Acide sulfurique, ch.p. (d 1,84).
- 3.6 Acide sulfurique, ch.p., dilué (1:1).
- 3.7 Acide sulfurique, ch.p., dilué (1:10).
- 3.8 Acide sulfurique, ch.p., dilué (1:20).
- 3.9 Acide sulfurique, ch.p., dilué (1:50).
- 3.10 Acide phosphorique, ch.p. (d 1,70).
- 3.11 Acide fluorhydrique, ch.p., 40%.
- **3.12** *Ammoniaque*, ch.p. (*d* 0,91).
- 3.13 Cupferron, ch.p., solution (30 g/l), fraîchement préparée.
- **3.14** Cupferron, ch.p., solution de lavage (20 ml de la solution de cupferrone (30 g/l) et 40 ml d'acide sulfurique (d 1,84) dans 1 litre d'eau).
- 3.15 Carbonate de sodium, ch.p., solution (10 g/l).
- 3.16 Eau oxygénée, ch.p., solution à 3%.
- 3.17 Solution étalon de sulfate de titane: placer 0,1 g de bioxyde de titane, ch.p., dans un creuset de platine et fondre avec 2 g de pyrosulfate de potassium à une température de 500 à 600 °C pendant 35 à 40 min. Après refroidissement, reprendre le produit de la fusion par 60 à 80 ml d'acide sulfurique, dilué (1:10), contenant du sulfate d'ammonium (50 g/l) et transvaser la solution obtenue dans une fiole jaugée de 1 litre, compléter à l'eau jusqu'au trait, et mélanger; 1 ml de cette solution contient 0,000 06 g de titane.

4. MODE OPÉRATOIRE

4.1 Dissoudre une prise d'essai de 1 à 2 g de minerai de manganèse dans 30 ml d'acide chlor-hydrique (d 1,19) en chauffant. Après la dissolution, ajouter 25 ml d'acide sulfurique, dilué (1:1), évaporer la solution jusqu'à apparition des vapeurs d'acide sulfurique, refroidir; ajouter 40 à 50 ml d'eau et filtrer le résidu insoluble.

- 4.2 Laver le filtre avec le résidu six à huit fois à l'acide sulfurique, dilué (1 : 20), puis les placer dans le creuset de platine, sécher, incinérer et calciner à la température de 500 à 600 °C. Humecter le résidu dans le creuset avec de l'eau, ajouter deux ou trois gouttes d'acide sulfurique (d 1,84), 5 à 7 ml d'acide fluorhydrique (40%) et évaporer à sec sur un bain de sable. Calciner le résidu à une température de 500 à 600 °C, refroidir, ajouter 2 à 3 g de pyrosulfate de potassium et fondre à la température de 500 à 600 °C. Reprendre par 40 à 50 ml d'acide sulfurique, dilué (1 : 10), retirer le creuset du bécher après l'avoir lavé à l'acide sulfurique, dilué (1 : 50), au-dessus du bécher, et ajouter la solution obtenue à la solution principale.
- 4.3 Neutraliser les solutions réunies par l'ammoniaque (d 0,91) jusqu'à apparition du précipité d'hydroxydes; redissoudre ce précipité dans l'acide sulfurique dilué (1:1), en ajoutant un excès de 20 ml de ce réactif par 100 ml de solution. Après refroidissement de la solution à une température de 10 à 15 °C, ajouter une petite quantité de pulpe de papier sans cendres et en agitant continuellement, faire couler lentement 20 à 25 ml de solution de cupferron (30 g/l) fraîchement préparée (3.13). Laisser reposer pendant 30 à 40 min, filtrer sur un filtre à texture moyenne et laver le résidu huit à dix fois à l'acide sulfurique dilué (1 : 20) contenant une petite quantité de cupferron (3.14).
- 4.4 Effectuer de préférence la filtration et le lavage de cupferronate de titane sous vide léger en plaçant un cône de platine au-dessous du filtre.
- 4.5 Placer le filtre avec le résidu dans un creuset de platine, sécher avec précaution, incinérer et calciner. L'incinération et la calcination du résidu du cupferronate de titane doivent être effectuées avec précaution, car le résidu fond et se volatilise facilement.
- 4.6 Mélanger le résidu calciné avec 3 à 5 g de carbonate de sodium anhydre, et fondre à une température de 900 à 1000 °C pendant 30 à 35 min.
- 4.7 Après refroidissement, reprendre par 50 à 60 ml d'eau chaude, chauffer jusqu'à ébullition et faire bouillir 5 à 10 min, filtrer le résidu insoluble sur un filtre à texture moyenne et laver huit à dix fois avec la solution de carbonate de sodium (10 g/l) chaude. Rejeter le filtrat. Placer le filtre avec le résidu dans le creuset de platine où a été effectuée la fusion au carbonate de sodium, sécher, incinérer, calciner avec précaution et, après refroidissement, fondre avec 5 g de pyrosulfate de potassium à une température de 500 à 600 °C pendant 25 à 35 min.
- 4.8 Après refroidissement, reprendre par 40 à 50 ml d'acide sulfurique, dilué (1:10), contenant 10 ml de solution de sulfate d'ammonium (50 g/l). Filtrer la solution obtenue sur un filtre à texture moyenne dans une fiole jaugée de 100 ml, laver le filtre trois ou quatre fois avec l'acide sulfurique, dilué (1:10). Pour effectuer la vérification, incinérer le résidu lavé dans le creuset de platine et fondre encore une fois avec une petite quantité de pyrosulfate de potassium, reprendre par l'acide sulfurique, dilué (1:10). Si l'eau oxygénée colore la solution en jaune, ajouter la solution obtenue à la solution principale. Ajouter dans la solution 2 ml d'acide phoshorique (d 1,70), 2 ml de solution d'eau oxygénée (3%), compléter au trait de jauge avec de l'acide sulfurique, dilué (1:10), mélanger soigneusement et effectuer la mesure photométrique avec le filtre bleu (longueur d'onde = 420 à 430 nm).
- 4.9 La teneur en pour-cent en titane est déterminée par
 - a) la méthode de la courbe d'étalonnage, ou
 - b) 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 de titane, assurant les teneurs en titane dans le minerai du type donné tant extrêmes (maximales et minimales) que moyennes et leur faire subir toutes les étapes de l'analyse. La teneur pour-cent en titane est obtenue d'après la densité optique de la solution au moyen de la courbe d'étalonnage.

b) Méthode de comparaison

Prendre un volume donné de solution étalon de titane ayant une teneur en titane proche de celle de l'échantillon de minerai à analyser, et lui faire subir toutes les étapes de l'analyse.

5. EXPRESSION DES RÉSULTATS

5.1 Mode de calcul

La teneur en pour-cent en titane est calculée

- a) d'après la courbe d'étalonnage (graphiquement);
- b) d'après la méthode de comparaison, avec la formule

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

où D_x = densité optique de la solution à analyser, par rapport à l'essai à blanc;

C_n = concentration de la solution étalon, exprimée en grammes de titane;

 D_n = densité optique de la solution étalon de titane;

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 titane	Ecart toléré (en valeur absolue)
de (exclu)	à	
0,05 % 0,1 % 0,5 %	0,05% 0,1 % 0,5 % 1,00%	$egin{array}{l} \pm ext{ 0,003 \%} \ \pm ext{ 0,010 \%} \ \pm ext{ 0,020 \%} \ \pm ext{ 0,030 \%} \end{array}$