

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO R 552

MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES MINÉRAIS DE MANGANÈSE
DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN OXYDE DE CALCIUM
ET EN OXYDE DE MAGNÉSIUM

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 552, *Méthodes d'analyse chimique des minerais de manganèse — Détermination de la teneur en oxyde de calcium et en oxyde de magnésium*, 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° 541) 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 MINÉRAIS DE MANGANÈSE

**DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN OXYDE DE CALCIUM
ET EN OXYDE DE MAGNÉSIUM**

(Masse atom. Ca : 40,08 ; masse mol. CaO : 56,08)

(Masse atom. Mg : 24,32 ; masse mol. MgO : 40,32)

La présente Recommandation ISO se compose de quatre parties :

I. Introduction	chapitre	1
II. Méthode gravimétrique à l'oxalate de détermination de la teneur en oxyde de calcium	chapitres	2 à 5
III. Méthode volumétrique au permanganate de détermination de la teneur en oxyde de calcium	chapitres	6 à 10
IV. Méthode gravimétrique de détermination de la teneur en oxyde de magnésium sous forme de pyrophosphate	chapitres	11 à 14

I. INTRODUCTION

1. INDICATIONS GÉNÉRALES

- 1.1 Les analyses sont à effectuer 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. Pour le contrôle, on utilise le tamis correspondant.

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

Pour calculer les résultats de la détermination de la teneur en oxyde de calcium et en oxyde de magnésium du minerai sec, on multiplie les valeurs numériques des résultats obtenus 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 oxyde de calcium et en oxyde de magnésium 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 oxyde de calcium et en oxyde de magnésium.

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 oxyde de calcium et en oxyde de magnésium) indiqué dans les tableaux sous paragraphes 5.2, 10.2 et 14.2, « Précision de la méthode ».

Le résultat moyen de l'analyse de contrôle de la teneur en oxyde de calcium et en oxyde de magnésium pour un échantillon type de minerai de manganèse, effectuée simultanément, ne doit pas différer des résultats indiqués dans le certificat de plus l'écart \pm toléré (pour l'intervalle correspondant de la teneur en oxyde de calcium et en oxyde de magnésium), indiqué dans les tableaux sous paragraphes 5.2, 10.2 et 14.2, « 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 déionisée.

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 masses (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

N solution titrée normale

p.p.a. pur pour analyse

II. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE À L'OXALATE DE DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN OXYDE DE CALCIUM

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Après séparation de la silice, des hydroxydes de manganèse, de fer, d'aluminium, etc., le calcium est précipité par une solution d'oxalate d'ammonium et transformé en oxyde par calcination. La teneur en oxyde de calcium est déterminée par pesée du résidu obtenu.

3. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 3.1 *Persulfate d'ammonium* $((\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8)$, ch.p.
- 3.2 *Chlorure d'ammonium*, ch.p.
- 3.3 *Carbonate de sodium*, anhydre, ch.p.
- 3.4 *Acide chlorhydrique*, ch.p. (*d* 1,19).
- 3.5 *Acide chlorhydrique*, ch.p. dilué (1 : 4).
- 3.6 *Acide chlorhydrique*, ch.p., dilué (1 : 50).
- 3.7 *Acide sulfurique*, ch.p. (*d* 1,84).
- 3.8 *Acide fluorhydrique*, p.p.a., 40 %.
- 3.9 *Ammoniaque*, ch.p., exempte de carbonates (*d* 0,91).
- 3.10 *Eau oxygénée*, ch.p., 30 % (perhydrol).
- 3.11 *Chlorure d'ammonium*, ch.p., solution (20 g/l).
- 3.12 *Oxalate d'ammonium*, ch.p., solution (40 g/l).
- 3.13 *Oxalate d'ammonium*, ch.p., solution (1 g/l).
- 3.14 *Carbonate de sodium*, ch.p., solution (10 g/l).
- 3.15 *Rouge de méthyle*, solution alcoolique (1 g/l).

4. MODE OPÉRATOIRE

- 4.1 Placer une prise d'essai de 1 g de minerai de manganèse dans un bécher de 100 ml et la dissoudre en chauffant dans 10 à 15 ml d'acide sulfurique (*d* 1,19). Évaporer la solution à sec, ajouter au résidu sec 10 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19) et évaporer de nouveau à sec en maintenant le résidu sec à la température de 120 à 130 °C pendant 40 à 60 min.
- 4.2 Verser sur le résidu sec 10 à 15 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19), chauffer modérément pendant 3 à 5 min, ajouter ensuite 30 à 40 ml d'eau chaude, chauffer jusqu'à ébullition et filtrer le résidu insoluble sur un filtre à texture moyenne en recevant le filtrat dans un bécher de 350 à 500 ml. Laver le résidu sur le filtre trois ou quatre fois à l'acide chlorhydrique dilué (1 : 50) (chaud) et ensuite six à huit fois à l'eau chaude. Placer le filtre avec le résidu dans un creuset de platine, incinérer et calciner à la température de 500 à 600 °C. Après refroidissement, humecter le résidu avec deux ou trois gouttes d'eau, ajouter deux ou trois gouttes d'acide sulfurique (*d* 1,84), 5 à 7 ml d'acide fluorhydrique (40 %) et évaporer à sec. Calciner le résidu sec à une température de 500 à 600 °C, refroidir, mélanger avec 2 à 4 g de carbonate de sodium anhydre, fermer le creuset avec un couvercle et fondre à une température de 900 à 1000 °C pendant 20 à 25 min. Placer le creuset avec le produit de la fusion dans un bécher de 100 à 150 ml, verser 50 à 60 ml d'eau chaude, chauffer jusqu'à décomposition complète du produit de la fusion, laver à l'eau le creuset et le couvercle, tirer le creuset du bécher et faire bouillir la solution pendant 2 à 3 min. Filtrer la solution sur un filtre contenant une petite quantité de pulpe de papier et laver le résidu sur le filtre avec la solution de carbonate de sodium (10 g/l).

- 4.3 Dissoudre le résidu lavé sur le filtre dans 10 à 15 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 : 4) chaud, laver le filtre trois ou quatre fois à l'eau chaude et ajouter la solution obtenue à la solution principale.
- 4.4 Evaporer cette solution jusqu'à 100 à 150 ml, ajouter 5 g de chlorure d'ammonium deux ou trois gouttes de rouge de méthyle et de l'ammoniaque (*d* 0,91) jusqu'à virage au jaune de la solution. Ajouter à la solution deux ou trois gouttes d'acide chlorhydrique (*d* 1,19), 3 à 4 g de persulfate d'ammonium, 4 à 6 ml d'ammoniaque (*d* 0,91), chauffer jusqu'à ébullition et faire bouillir jusqu'à coagulation complète du précipité. Pour que la précipitation du manganèse soit complète, il est nécessaire de maintenir dans la solution un excès d'ammoniaque. Filtrer le précipité d'hydroxydes sur un filtre rapide, laver cinq ou six fois à la solution neutre de chlorure d'ammonium chaud (20 g/l) et la faire passer du filtre dans le bécher dans lequel on a effectué la précipitation en lavant avec de l'eau. Dissoudre le précipité sur le filtre dans 30 à 35 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 : 4) chaud, contenant dix gouttes d'eau oxygénée.
- 4.5 Après la dissolution du précipité, laver le filtre trois ou quatre fois à l'acide chlorhydrique, dilué (1 : 50), puis quatre ou cinq fois à l'eau chaude et le rejeter. Ajouter à la solution 5 g de chlorure d'ammonium et répéter la précipitation des hydroxydes par l'ammoniaque en présence de persulfate d'ammonium, comme il est indiqué ci-dessus. Filtrer le résidu, laver huit à dix fois avec la solution neutre chaude de chlorate d'ammonium (20 g/l) et le rejeter. Ajouter le filtrat à la solution principale.
- 4.6 Evaporer cette solution jusqu'à 200 ml et neutraliser par l'ammoniaque (*d* 0,91) jusqu'à changement de coloration du rouge de méthyle. Si le précipité d'hydroxydes d'aluminium et de manganèse apparaît, le filtrer, le laver à la solution neutre de chlorure d'ammonium (20 g/l) et évaporer de nouveau la solution jusqu'à 200 ml. Ajouter à la solution de l'acide chlorhydrique (*d* 1,19) jusqu'à la réaction acide et en ajouter un excès de 2 à 3 ml.
- Chauffer la solution jusqu'à ébullition, verser ensuite avec précaution en mélangeant 40 ml de solution chaude d'oxalate d'ammonium (40 g/l) et quelques gouttes d'ammoniaque (*d* 0,91) jusqu'à changement de la coloration de l'indicateur, faire bouillir pendant 1 à 2 min et laisser reposer pendant 12 heures.
- 4.7 Filtrer le précipité d'oxalate de calcium sur un filtre à texture serrée, laver le bécher, le filtre et le précipité huit à dix fois avec la solution froide d'oxalate d'ammonium (1 g/l). Garder le filtrat pour la détermination de la teneur en oxyde de magnésium. Dissoudre le précipité resté sur le filtre dans 20 ml d'acide chlorhydrique, dilué (1 : 4), en recevant la solution dans le bécher dans lequel a été effectuée la précipitation du calcium. Laver le filtre six à huit fois avec la solution diluée d'acide chlorhydrique (1 : 50).
- Diluer la solution avec de l'eau jusqu'à 100 à 150 ml et répéter la précipitation du calcium dans les mêmes conditions avec 15 à 20 ml de solution d'oxalate d'ammonium. Laisser déposer pendant 3 à 4 heures, puis filtrer sur un filtre à texture serrée et laver huit à dix fois avec la solution froide d'oxalate d'ammonium (1 g/l). Ajouter le filtrat du précipité d'oxalate de calcium au filtrat principal, contenant le magnésium (voir ci-dessus).

- 4.8 Placer le filtre et le précipité dans un creuset de platine calciné et taré, incinérer avec précaution et calciner à une température de 1000 à 1100 °C jusqu'à masse constante, puis refroidir et peser. Effectuer rapidement la pesée du creuset muni de son couvercle.

5. EXPRESSION DES RÉSULTATS

5.1 Mode de calcul

La teneur en pour-cent en oxyde de calcium est calculée d'après la formule suivante:

$$\text{CaO} = \frac{A \times 100}{G} \text{ pour cent}$$

où A = masse de l'oxyde de calcium, exprimée en grammes;

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

5.2 Précision de la méthode

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

Teneur en oxyde de calcium		Ecart toléré (en valeur absolue)
de	à	
	0,3%	± 0,02%
0,3%	0,5%	± 0,03%
0,5%	1,0%	± 0,04%
1,0%	5,0%	± 0,06%

III. MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE AU PERMANGANATE DE DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN OXYDE DE CALCIUM

(pour les teneurs en oxyde de calcium supérieures à 0,5%)

6. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Après la séparation de l'acide silicique et des hydroxydes de manganèse, de fer, d'aluminium, etc., le calcium est précipité par l'oxalate d'ammonium; la détermination est terminée par la méthode volumétrique permanganatométrique.

7. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 7.1 Les mêmes réactifs que pour la méthode gravimétrique de détermination de la teneur en calcium.
- 7.2 *Oxalate de sodium*, anhydre, ch.p.
- 7.3 *Acide sulfurique*, ch.p., dilué (1 : 10).
- 7.4 *Solution titrée de permanganate de potassium* 0,05 à 0,1 N: dissoudre 3,16 g de permanganate de potassium, ch.p., dans 1 litre d'eau distillée, laisser reposer la solution pendant 6 jours dans un récipient fermé, puis siphonner, filtrer sur une couche de laine de verre et d'amiante calciné dans un récipient en verre sombre, sans troubler le résidu de bioxyde de manganèse au fond du récipient.

La solution dans le récipient doit être protégée de la poussière et des gaz et conservée dans un endroit frais. Déterminer le titre de la solution au plus tôt un jour après la filtration. Le titre de la solution de permanganate de potassium est déterminé au moyen de l'oxalate de sodium, anhydre, ch.p., ou d'un échantillon type de minerai de manganèse, en utilisant au moins trois prises d'essai, et en calculant la moyenne arithmétique des trois résultats les plus voisins.

8. DÉTERMINATION DU TITRE DE LA SOLUTION DE PERMANGANATE DE POTASSIUM

8.1 A partir de l'oxalate de sodium

Placer la prise d'essai de 0,05 g à 0,1 g d'oxalate de sodium anhydre, ch. p., préalablement séchée à la température de 110 à 120 °C, dans une fiole de 500 ml, ajouter 200 ml d'acide sulfurique, dilué (1 : 10), chauffer la solution au bain-marie jusqu'à une température de 75 à 80 °C, puis titrer avec la solution de permanganate de potassium jusqu'à apparition et persistance pendant 1 à 2 min de la coloration rose pâle.

Le titre de la solution de permanganate de potassium exprimé en grammes d'oxyde de calcium (T) est calculé d'après la formule suivante:

$$T = \frac{G \times 0,4185}{V}$$

où

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

0,4185 = facteur de conversion du titre de la solution de permanganate de potassium (exprimé à partir de l'oxalate de sodium) en titre d'oxyde de calcium.

V = volume, en millilitres, de la solution de permanganate de potassium utilisée pour le titrage de la prise d'essai d'oxalate de sodium.

8.2 A partir d'un échantillon type

Pour déterminer le titre de la solution de permanganate de potassium, prendre l'échantillon type de minerai de manganèse, dont la teneur en oxyde de calcium et en autres éléments est proche de celle de l'échantillon à analyser, et lui faire subir toutes les étapes de l'analyse (voir chapitre 9 « Mode opératoire »).

Le titre de la solution de permanganate de potassium exprimé en grammes d'oxyde de calcium (T) est calculé d'après la formule :

$$T = \frac{A \times G}{V \times 100}$$

- où A = teneur en pour-cent en oxyde de calcium dans l'échantillon type de minerai ;
- G = masse de la prise d'essai de l'échantillon type de minerai, exprimée en grammes ;
- V = volume, en millilitres, de la solution de permanganate de potassium utilisé pour le titrage de l'acide oxalique, équivalent à l'oxyde de calcium contenu dans la prise d'essai de l'échantillon type.

9. MODE OPÉRATOIRE

- 9.1 Filtrer le précipité d'oxalate de calcium, obtenu dans les conditions décrites dans la méthode gravimétrique, sur un filtre à texture serrée, laver cinq ou six fois avec la solution d'oxalate d'ammonium (1 g/l) tiède, puis à l'eau froide jusqu'à élimination complète de l'ion oxalate.

Pour vérifier l'élimination complète des ions oxalates, à 3 à 5 ml d'eau de lavage ajouter 1 à 2 ml d'acide sulfurique, dilué (1 : 10), chauffer jusqu'à 75 à 80 °C et ajouter une goutte de solution titrée 0,1 N de permanganate de potassium. La stabilité de la coloration rose pendant 1 à 2 min indique que le lavage est complet.

- 9.2 Laver le précipité à l'aide d'un jet de pissette dans un récipient de 500 ml (fiolle ou bécher), dans lequel a eu lieu la précipitation de l'oxyde de calcium en faisant préalablement un trou dans le filtre. Pour dissoudre le résidu resté sur le filtre, laver le filtre huit à dix fois avec l'acide sulfurique dilué (1 : 10) chaud, puis quatre ou cinq fois à l'eau chaude en recevant le liquide dans le même récipient. Diluer avec de l'eau chaude jusqu'au volume de 200 ml, chauffer jusqu'à 75 à 80 °C et titrer avec la solution 0,05 à 0,1 N de permanganate de potassium jusqu'à apparition et persistance pendant 1 à 2 min de la coloration rose pâle. La température pendant le titrage de la solution doit être maintenue à 75 à 80 °C.
- 9.3 Après apparition de la coloration rose pâle stable, placer le filtre dans la solution et chauffer de nouveau légèrement. Si la coloration rose disparaît, continuer le titrage jusqu'à ce que la coloration rose persiste pendant 0,5 à 1 min.

10. EXPRESSION DES RÉSULTATS

10.1 Mode de calcul

La teneur en pour-cent en oxyde de calcium est calculée d'après la formule suivante:

$$\text{CaO} = \frac{T \times V \times 100}{G} \text{ pour cent}$$

où T = titre de la solution de permanganate de potassium, exprimé en grammes d'oxyde de calcium;

V = volume de la solution de permanganate de potassium utilisé pour le titrage de l'acide oxalique, exprimé en millilitres;

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

10.2 Précision de la méthode

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

Teneur en oxyde de calcium		Ecart toléré (en valeur absolue)
de (exclu)	à	
	0,3%	± 0,02%
0,3%	0,5%	± 0,03%
0,5%	1,0%	± 0,04%
1,0%	5,0%	± 0,06%

IV. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE DE DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN OXYDE DE MAGNÉSIUM SOUS FORME DE PYROPHOSPHATE

11. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Après séparation de la silice, du fer, de l'aluminium, du manganèse, du calcium, etc., le magnésium est précipité sous forme de phosphate ammoniaco magnésien $\text{Mg NH}_4 \text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par addition de phosphate diammonique au filtrat de l'oxalate de calcium. Le précipité obtenu est calciné et pesé sous forme de pyrophosphate de magnésium. La teneur en oxyde de magnésium dans le minerai est déterminée à partir de la masse de ce précipité.