



Minerais de manganèse — Dosage du chrome — Méthode photométrique à la diphénylcarbazine et méthode titrimétrique au persulfate d'argent

Manganese ores — Determination of chromium content — Diphenylcarbazide photometric method and silver persulphate titrimetric method

iTeh STANDARD PREVIEW

Deuxième édition — 1981-12-15 (standards.iteh.ai)

[ISO 619:1981](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/034ac935-2fa3-4b82-acb2-4e90d8964e60/iso-619-1981)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/034ac935-2fa3-4b82-acb2-4e90d8964e60/iso-619-1981>

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 619 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 65, *Minerais de manganèse et de chrome*.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Cette deuxième édition fut soumise directement au Conseil de l'ISO, conformément au paragraphe 5.10.1 de la partie 1 des Directives pour les travaux techniques de l'ISO. Elle annule et remplace la première édition (ISO 619:1975), qui avait été approuvée par les comités membres des pays suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Roumanie
Allemagne, R.F.	Grèce	Royaume-Uni
Autriche	Hongrie	Suisse
Chili	Inde	Tchécoslovaquie
Corée, Rép. de	Italie	Turquie
Égypte, Rép. arabe d'	Pays-Bas	URSS
Espagne	Pologne	Yougoslavie

Aucun comité membre ne l'avait désapprouvée.

Minerais de manganèse — Dosage du chrome — Méthode photométrique à la diphénylcarbazine et méthode titrimétrique au persulfate d'argent

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie deux méthodes de dosage du chrome dans les minerais de manganèse, à savoir:

- **Méthode I:** méthode photométrique à la diphénylcarbazine, applicable aux minerais de manganèse dont la teneur en chrome est inférieure ou égale à 0,1 % (*m/m*);
- **Méthode II:** méthode titrimétrique au persulfate d'argent, applicable aux minerais de manganèse dont la teneur en chrome est supérieure à 0,1 % (*m/m*).

La présente Norme internationale devra être lue conjointement avec l'ISO 4297.

2 Références

ISO 4296/1, *Minerais de manganèse — Échantillonnage — Partie 1: Échantillonnage par prélèvements.*¹⁾

ISO 4296/2, *Minerais de manganèse — Échantillonnage — Partie 2: Préparation des échantillons.*¹⁾

ISO 4297, *Minerais et concentrés de manganèse — Méthodes d'analyse chimique — Instructions générales.*

3 Méthode I: Méthode photométrique à la diphénylcarbazine

3.1 Principe

Fusion d'une prise d'essai avec le carbonate de sodium et le peroxyde de sodium, suivie de l'extraction du culot de fusion par l'eau.

NOTE — Si la teneur en vanadium est supérieure à 0,1 % (*m/m*), l'influence de cet élément peut être éliminée par extraction de l'hydroxyquinoléate de vanadium par le chloroforme (voir la note en 3.5.2.4).

Oxydation de la diphénylcarbazine par les anions chromate pour former un complexe coloré qui teinte la solution en rouge-violet. Mesurage photométrique du complexe coloré à une longueur d'onde de 520 à 530 nm.

3.2 Réactifs

3.2.1 Carbonate de sodium, anhydre.

3.2.2 Peroxyde de sodium.

3.2.3 Éthanol.

3.2.4 Chloroforme.

3.2.5 Acide sulfurique, solution, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 6 \text{ mol/l}$.²⁾

3.2.6 Acide sulfurique, solution, $c(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/l}$.³⁾

3.2.7 Persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$, solution à 250 g/l.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

3.2.8 Diphénylcarbazine, solution à 1 g/l.

Dissoudre 0,1 g de diphénylcarbazine dans 10 ml de solution d'acide acétique à 80 % (*m/m*) et diluer à 100 ml avec de l'eau.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

3.2.9 Hydroxy-8 quinoléine, solution à 25 g/l dans une solution d'acide acétique, $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2 \text{ mol/l}$.³⁾

3.2.10 Sulfate d'argent (Ag_2SO_4), solution à 2,5 g/l.

1) Actuellement au stade de projet.

2) Jusqu'à présent désignée « solution 6 N ».

3) Jusqu'à présent désignée « solution 2 N ».

3.2.11 Chrome, solution étalon correspondant à 0,1 g de Cr par litre.

Dissoudre 0,282 8 g de dichromate de potassium, recristallisé et séché à une température de 180 à 200 °C, dans un petit volume d'eau dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer en complétant par de l'eau jusqu'au trait repère et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,000 1 g de chrome.

3.2.12 Méthylorange, solution à 1 g/l.

3.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

3.3.1 Creusets en nickel ou en corindon.

3.3.2 Four à moufle, réglable à une température de 700 à 800 °C.

3.3.3 Absorptiomètre photo-électrique, muni d'un filtre vert (longueur d'onde 520 à 530 nm).

3.4 Échantillon

Pour l'échantillonnage des minerais de manganèse, voir ISO 4296/1. Pour la préparation des échantillons, voir ISO 4296/2.

Utiliser un échantillon pour analyse, d'une granulométrie inférieure à 100 µm obtenue par broyage (contrôlée à l'aide d'un tamis de dimension d'ouverture appropriée), et ayant été séché à l'air dans les conditions du laboratoire.

3.5 Mode opératoire

3.5.1 Prise d'essai

Peser environ 1 g de l'échantillon pour analyse dans un creuset en nickel ou en corindon (3.3.1).

3.5.2 Dosage

3.5.2.1 Dans le creuset en nickel ou en corindon, ajouter 8 g d'un mélange formé de carbonate de sodium (3.2.1) et de peroxyde de sodium (3.2.2) en quantités égales, à la prise d'essai (3.5.1), mélanger avec soin, couvrir le creuset d'un couvercle et faire fondre le mélange dans le four à moufle (3.3.2), réglé à une température de 700 à 800 °C, durant 15 à 20 min.

3.5.2.2 Refroidir, puis extraire le culot de fusion par 200 ml d'eau chaude (60 à 70 °C), porter et maintenir la solution au point d'ébullition durant 15 à 20 min, ajouter goutte à goutte de l'éthanol (3.2.3) et faire bouillir jusqu'à disparition de la coloration verte.

3.5.2.3 Refroidir, transvaser la solution avec le précipité dans une fiole jaugée de 250 ml, diluer en complétant par de l'eau jusqu'au trait repère et agiter; laisser déposer le précipité, filtrer

la solution sur un filtre sec en recueillant le filtrat dans un bécher sec et rejeter les premiers 10 à 15 ml de filtrat.

3.5.2.4 Prélever une partie aliquote du filtrat égale à 10 ml, l'introduire dans un bécher de 100 ml, neutraliser avec de la solution d'acide sulfurique (3.2.6) en présence de méthylorange (3.2.12) jusqu'à virage à l'orange de la coloration jaune de l'indicateur et mélanger durant 2 min.

NOTE — Si la teneur en vanadium est supérieure à 0,1 % (*m/m*), transvaser, après la neutralisation, la partie aliquote dans une ampoule à décanter de 100 ml, ajouter 0,2 à 0,3 ml de la solution acétique d'hydroxy-8 quinoléine (3.2.9) et 3 à 5 ml de chloroforme (3.2.4), après quoi agiter énergiquement durant 1 à 2 min et laisser décanter durant 2 à 3 min.

Extraire la couche chloroformique dans une autre ampoule à décanter et la rejeter. Répéter deux ou trois fois l'extraction par le chloroforme de façon à assurer une extraction plus complète de l'hydroxyquinoléate de vanadium. Lorsque l'extraction est complète, filtrer la solution contenant du chrome sur un filtre préalablement humecté par de l'eau. Laver le filtre cinq ou six fois avec de l'eau tiède (40 à 50 °C) et poursuivre le dosage comme il est spécifié à partir de 3.5.2.5.

3.5.2.5 Ajouter 2 ml de la solution d'acide sulfurique (3.2.5) et 4 ml de la solution de sulfaté d'argent (3.2.10) à la solution, après quoi porter celle-ci au point d'ébullition.

Ajouter 2 ml de la solution de persulfate d'ammonium (3.2.7) à la solution en ébullition et continuer à faire bouillir durant 10 min. Refroidir, puis transvaser la solution dans une fiole jaugée de 50 ml et ajouter 5 ml de la solution de diphénylcarbazine (3.2.8). Homogénéiser durant 20 à 30 s, diluer en complétant par de l'eau jusqu'au trait repère, homogénéiser de nouveau et effectuer le mesurage photométrique en utilisant le filtre vert. En présence de vanadium, le mesurage photométrique doit être effectué en 10 à 15 min.

3.5.2.6 Déterminer le pourcentage en chrome de l'échantillon pour analyse à partir de l'absorbance de la solution soumise à l'essai, en utilisant l'une des méthodes suivantes:

a) Méthode de la courbe d'étalonnage

Prélever des volumes appropriés de la solution étalon de chrome (3.2.11), assurant les teneurs en chrome dans le minerai du type donné, tant extrêmes (maximale et minimale) que moyenne et, simultanément avec l'échantillon à analyser, leur faire subir toutes les étapes de l'analyse, y compris le mesurage de l'absorbance. Tracer une courbe d'étalonnage de l'absorbance mesurée en fonction des masses de chrome contenues dans les volumes de solution étalon de chrome prélevés.

b) Méthode de comparaison

Prélever un volume donné de la solution étalon de chrome (3.2.11) correspondant à une teneur en chrome voisine de celle de l'échantillon à analyser et, simultanément avec ce dernier, lui faire subir toutes les étapes de l'analyse, y compris le mesurage de l'absorbance.

3.6 Expression des résultats

3.6.1 Mode de calcul

La teneur en chrome (Cr), exprimée en pourcentage en masse à sec, est donnée

a) selon la méthode de la courbe d'étalonnage, par la valeur lue directement sur la courbe d'étalonnage et multipliée par le facteur K , ou

b) selon la méthode de comparaison, par la formule

$$\frac{D_x \times m_1 \times 100}{D_{st} \times m_0} \times K$$

où

D_x est l'absorbance de la solution analysée;

D_{st} est l'absorbance de la solution étalon de chrome;

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai, correspondant à la partie aliquote de la solution prélevée pour le dosage;

m_1 est la masse, en grammes, du chrome contenu dans le volume de solution étalon de chrome utilisé pour le dosage;

K est le facteur de conversion pour l'expression de la teneur à sec en chrome.

3.6.2 Tolérances admissibles sur les résultats des dosages en double

Teneur en chrome, % (m/m)		Tolérance admissible, % (m/m)
de	à	
	0,005	0,000 5
0,005	0,010	0,001 0
0,010	0,050	0,002 0
0,050	0,100	0,003 0

4 Méthode II: Méthode titrimétrique au persulfate d'argent

4.1 Principe

Oxydation, en milieu acide, des cations chromes en anions chromates par le persulfate d'ammonium, en présence de nitrate d'argent comme catalyseur.

Réduction des anions chromates par le sulfate double d'ammonium et de fer(II) et titrage de l'excès de ce dernier par réaction d'une solution titrée de permanganate de potassium.

4.2 Réactifs

4.2.1 Carbonate de sodium, anhydre.

4.2.2 Peroxyde de sodium.

4.2.3 Éthanol.

4.2.4 Acide phosphorique, ρ 1,70 g/ml.

4.2.5 Acide sulfurique, dilué 1 + 1.

4.2.6 Persulfate d'ammonium, solution à 250 g/l.

4.2.7 Chlorure de sodium, solution à 50 g/l.

4.2.8 Sulfate double d'ammonium et de fer(II), solution à 12 g/l.

Dissoudre 12 g de sulfate double d'ammonium et de fer(II) hexahydraté $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ dans 1 litre d'acide sulfurique dilué 5 + 95.

4.2.9 Nitrate d'argent, solution à 2,5 g/l.

4.2.10 Permanganate de potassium, solution titrée, $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,03 \text{ mol/l.}^{1)}$

4.2.10.1 Préparation de la solution

Dissoudre 0,95 g de permanganate de potassium dans 1 litre d'eau. Laisser reposer la solution durant 6 jours, puis la siphonner ou la filtrer sur une couche de laine de verre et d'amiante calciné, en recueillant le filtrat dans un flacon en verre sombre, sans remuer le précipité éventuel de dioxyde de manganèse.

Protéger la solution contenue dans le flacon contre la poussière et les gaz et la conserver dans un endroit frais.

Déterminer le titre de la solution au plus tôt le lendemain du filtrage.

4.2.10.2 Étalonnage de la solution par rapport à l'oxalate de sodium (titre théorique)

Peser environ 0,05 g d'oxalate de sodium anhydre, séché jusqu'à masse constante à une température de 110 à 120 °C, dans une fiole conique de 250 ml et ajouter 100 ml d'acide sulfurique dilué 1 + 9. Chauffer la solution jusqu'à une température de 70 à 80 °C et titrer avec la solution de permanganate de potassium (4.2.10.1) jusqu'à l'obtention d'une coloration rose clair persistant durant environ 1 min.

Effectuer l'étalonnage en utilisant au moins trois prises d'essai d'oxalate de sodium.

1) Jusqu'à présent désignée «solution titrée 0,03 N».

Le titre T de la solution de permanganate de potassium est donné par la formule

$$T = \frac{m \times 0,2587}{V}$$

où

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai d'oxalate de sodium;

V est le volume, en millilitres, de la solution de permanganate de potassium utilisé;

0,2587 est le facteur de correspondance de la concentration de la solution de permanganate de potassium à la masse de chrome, comme on le détermine par la méthode de l'oxalate de sodium.

Adopter, comme titre, la moyenne de trois résultats très voisins.

4.2.11 Méthylorange, solution à 1 g/l.

4.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

4.3.1 Creusets en nickel ou en corindon.

4.3.2 Four à moufle, réglable à une température de 650 à 750 °C.

4.4 Échantillon

Pour l'échantillonnage des minerais de manganèse, voir ISO 4296/1. Pour la préparation des échantillons, voir ISO 4296/2.

Utiliser un échantillon pour analyse, d'une granulométrie inférieure à 100 µm obtenue par broyage (contrôlée à l'aide d'un tamis de dimension d'ouverture appropriée), et ayant été séché à l'air dans les conditions du laboratoire.

4.5 Mode opératoire

4.5.1 Prise d'essai

Peser environ 1 g de l'échantillon pour analyse dans un creuset en nickel ou en corindon (4.3.1).

4.5.2 Dosage

4.5.2.1 Dans le creuset en nickel ou en corindon, ajouter 8 g d'un mélange formé de carbonate de sodium (4.2.1) et de peroxyde de sodium (4.2.2) en quantités égales, à la prise d'essai (4.5.1), mélanger avec soin, couvrir le creuset d'un couvercle et faire fondre le mélange dans le four à moufle (4.3.2), réglé à une température de 650 à 750 °C, durant 15 à 20 min.

4.5.2.2 Refroidir, puis extraire le culot de fusion par 200 ml d'eau chaude (60 à 70 °C), porter la solution au point d'ébullition, ajouter goutte à goutte de l'éthanol (4.2.3) et faire bouillir durant 15 à 20 min jusqu'à disparition de la coloration verte.

Refroidir, transvaser la solution avec le précipité dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer en complétant par de l'eau jusqu'au trait repère, agiter et laisser reposer jusqu'à ce que la solution au-dessus du précipité devienne limpide.

4.5.2.3 Filtrer la solution sur un filtre sec en recueillant le filtrat dans un bécher sec et rejeter la première partie du filtrat. Prélever une partie aliquote du filtrat égale à 250 ml (correspondant à 0,5 à 1,0 g de minerai), l'introduire dans une fiole conique de 500 ml, ajouter 2 ou 3 gouttes de la solution de méthylorange (4.2.11) et neutraliser avec de la solution d'acide sulfurique (4.2.5) jusqu'à virage à l'orange de la coloration jaune de l'indicateur. Ajouter un excès de 10 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2.5) et 10 ml d'acide phosphorique (4.2.4).

4.5.2.4 Porter la solution au point d'ébullition, ajouter 10 ml de la solution de nitrate d'argent (4.2.9) et 30 ml de la solution de persulfate d'ammonium fraîchement préparée (4.2.6) et faire bouillir durant 8 à 10 min. Ajouter 5 ml de la solution de chlorure de sodium (4.2.7) à la solution en ébullition et continuer à faire bouillir jusqu'à ce que la solution devienne limpide.

4.5.2.5 Refroidir la solution jusqu'à une température de 15 à 20 °C, ajouter, à l'aide d'une burette, 15 ml de la solution de sulfate double d'ammonium et de fer(II) (4.2.8), homogénéiser avec soin et titrer l'excès de sulfate double d'ammonium et de fer(II) avec la solution titrée de permanganate de potassium (4.2.10) jusqu'à l'obtention d'une coloration rose clair persistant durant environ 1 min.

4.5.2.6 Déterminer simultanément le rapport entre la solution de sulfate double d'ammonium et de fer(II) et la solution titrée de permanganate de potassium en utilisant, à cet effet, le même nombre de millilitres de solution de sulfate double d'ammonium et de fer(II) qu'il en avait été ajouté à la solution de minerai pour la réduction du chrome. Effectuer cette détermination au moins trois fois et adopter, comme résultat, la valeur moyenne.

4.6 Expression des résultats

4.6.1 Mode de calcul

La teneur en chrome (Cr), exprimée en pourcentage en masse à sec, est donnée par la formule

$$\frac{T(V_1 - V_2) \times 100}{m_0} \times K$$

où

T est le titre de la solution de permanganate de potassium (voir 4.2.10.2);

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de permanganate de potassium, utilisé pour le titrage de la solution de sulfate double d'ammonium et de fer(II) (voir 4.5.2.6);

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de permanganate de potassium, utilisé pour le titrage en retour (voir 4.5.2.5);

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai, correspondant à la partie aliquote de la solution prélevée pour le dosage;

K est le facteur de conversion pour l'expression de la teneur à sec en chrome.

4.6.2 Tolérances admissibles sur les résultats des dosages en double

Teneur en chrome, % (m/m)		Tolérance admissible, % (m/m)
de	à	
0,10	0,20	0,015
0,20	0,50	0,020
0,50	—	0,025

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 619:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/034ac935-2fa3-4b82-acb2-4e90d8964e60/iso-619-1981>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 619:1981

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/034ac935-2fa3-4b82-acb2-4e90d8964e60/iso-619-1981>