

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO R 320

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

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 320, *Méthodes d'analyse chimique des minerais de manganèse — Détermination de la teneur en soufre*, 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° 253) 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.

Un Comité Membre se déclara opposé à l'approbation du Projet: Finlande.

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.

MÉTHODES D'ANALYSE CHIMIQUE DES MINÉRAIS DE MANGANÈSE

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN SOUFRE

(Masse atomique S : 32,066)

La présente Recommandation ISO se compose de quatre parties:

- | | |
|---|--------------------|
| I. Introduction. | chapitre 1, |
| II. Méthode gravimétrique (variante N° 1), pour teneurs en soufre supérieures à 0,01 % | chapitres 2 à 5, |
| III. Méthode gravimétrique (variante N° 2), pour teneurs en soufre supérieures à 0,01 % | chapitres 6 à 9, |
| IV. Méthode iodométrique volumétrique | chapitres 10 à 15. |

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

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

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 soufre), indiqué dans les tableaux sous paragraphes 5.2, 9.2 et 15.2, « Précision de la méthode ».

Le résultat moyen de l'analyse de contrôle de la teneur en soufre, 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 soufre), indiqué dans les tableaux sous paragraphes 5.2, 9.2 et 15.2, « 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 matières (en grammes) dans le volume correspondant de solvant.

1.7 Symboles et abréviations:

cm	centimètre
<i>d</i>	densité relative
g	gramme
g/l	grammes par litre
ml	millilitre
mm	millimètre
p. p. a.	pur pour analyse.

II. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE (Variante N° 1)

POUR TENEURS EN SOUFRE SUPÉRIEURES À 0,01 %

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

En fondant le minerai avec le carbonate de sodium en présence d'un oxydant à une température de 800 à 900 °C, tout le soufre se trouvant dans le minerai (surtout sous forme de pyrites et de sulfate de baryum) est transformé en sulfate de sodium. En reprenant le résidu de la fusion à l'eau et en filtrant, les ions sulfate sont séparés des autres éléments parmi lesquels se trouvent également ceux qui gênent l'analyse. On fait déposer les ions sulfate contenus dans l'extrait aqueux par le chlorure de baryum, et le soufre est déterminé sous forme de sulfate de baryum.

3. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 3.1 *Chlorure de baryum*, p. p. a., solution (100 g/l).
- 3.2 *Oxyde de magnésium*, p. p. a.
- 3.3 *Rouge de méthyle indicateur*, solution alcoolique (1 g/l).
- 3.4 *Carbonate de sodium anhydre*, p. p. a.
- 3.5 *Carbonate de sodium*, p. p. a., solution (10 g/l).
- 3.6 *Peroxyde de sodium*, p. p. a.
- 3.7 *Acide chlorhydrique*, p. p. a. dilué (1 : 1).
- 3.8 *Liquide de lavage*. 10 ml de solution de chlorure de baryum (100 g/l) et 10 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 : 1) sont dilués à l'eau jusqu'à 1 litre.
- 3.9 *Nitrate d'argent*, p. p. a., solution (1 g/l).
- 3.10 *Mélange fondant*. 30 g de carbonate de sodium déshydraté broyé fin, p. p. a., mélangé à 25 g d'oxyde de magnésium, p. p. a. et 2 g de chlorate de potassium (KClO₃) p. p. a. Broyer d'abord finement dans un mortier de porcelaine le chlorate de potassium avec un peu de carbonate de sodium, puis ajouter le reste du carbonate de sodium et de l'oxyde de magnésium, après quoi mélanger le tout avec soin.
- 3.11 *Alcool éthylique*, p. p. a.

4. MODE OPÉRATOIRE

Le dosage du soufre peut être effectué

- selon le mode opératoire A voir paragraphe 4.1, ou
- selon le mode opératoire B voir paragraphe 4.2.

4.1 Mode opératoire A

- 4.1.1 Mélanger soigneusement dans un creuset de platine une prise d'essai de 3 à 5 g de minerai de manganèse avec 4 à 7 g de mélange fondant de collage. Placer le creuset dans un four à moufle et chauffer jusqu'à une température de 800 à 900 °C pendant 20 à 30 min. Le creuset refroidi, le placer dans un bécher de 300 ml et reprendre par 75 à 100 ml d'eau chaude. Chauffer jusqu'à décomposition complète de la masse fondue, après quoi extraire le creuset et le passer à l'eau.
- 4.1.2 Si la solution est teintée en vert par le manganate, réduire ce dernier en ajoutant quelques gouttes d'alcool éthylique et chauffer jusqu'à disparition de la coloration.
- 4.1.3 Filtrer la solution chaude sur un filtre sans cendres dans un bécher de 500 ml, en laissant la majeure partie du dépôt dans le bécher où a eu lieu la reprise.
- 4.1.4 Verser dans le bécher contenant le dépôt 50 ml de solution chaude de carbonate de sodium (10 g/l), faire bouillir 5 à 10 min et filtrer sur le même filtre. Répéter cette opération 2 ou 3 fois. Laver ensuite le dépôt dans le bécher en filtrant l'eau de lavage et

laver quatre fois avec la solution chaude de carbonate de sodium. Le filtrat, dont le volume doit être de 250 à 300 ml environ, est neutralisé avec précaution par l'acide chlorhydrique dilué (1 : 1) en présence de rouge de méthyle, après quoi ajouter à la solution un excès du même acide de 1 à 1,5 ml.

- 4.1.5 Ajouter goutte à goutte à la solution chauffée jusqu'à ébullition, tout en agitant, 10 à 15 ml de solution chaude de chlorure de baryum. Ensuite, continuer de chauffer en évitant une ébullition violente, jusqu'à réduire le volume de liquide à 150 à 200 ml, après quoi laisser reposer le précipité de sulfate de baryum pendant 12 heures.
- 4.1.6 Filtrer le précipité sur un petit filtre épais contenant un peu de pulpe de papier, en lavant le précipité dans le bécher à l'aide d'un jet de liquide de lavage froid. Laver le précipité sur le filtre 3 ou 4 fois avec le liquide de lavage, puis à l'eau tiède, jusqu'à fin de la réaction sur les ions chlore (réaction au nitrate d'argent).
- 4.1.7 Placer le filtre avec le précipité dans un creuset en platine ou en porcelaine calciné et pesé, sécher à l'étuve, incinérer avec précaution et calciner à une température de 600 à 700 °C pendant 30 min. Refroidir le creuset dans un dessiccateur.

4.2 Mode opératoire B

- 4.2.1 Mélanger soigneusement dans un creuset de nickel une prise d'essai de 3 à 5 g de minerai de manganèse, 3 à 5 g de carbonate de sodium et 3 à 5 g de peroxyde de sodium.

Placer le creuset dans un four à moufle et chauffer à la température de 550 à 600 °C pendant 20 à 30 min. Le creuset refroidi est placé dans un bécher de 500 ml, contenant 100 à 150 ml d'eau, et chauffé jusqu'à décomposition complète de la masse fondue, après quoi le creuset est enlevé et soigneusement lavé à l'eau chaude au-dessus du bécher.

- 4.2.2 Les opérations suivantes, à partir de la réduction du manganate avec l'alcool, s'effectuent d'après le mode opératoire A.

5. EXPRESSION DES RÉSULTATS

5.1 Mode de calcul

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

$$S = \frac{A \times 0,1374 \times 100}{G} \text{ pour cent}$$

- où A = masse du précipité de sulfate de baryum, en grammes;
 0,1374 = coefficient de transformation du sulfate de baryum en soufre;
 G = masse de la prise d'essai de minerai, en grammes.

5.2 Précision de la méthode

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

Teneur en soufre		Écart toléré (en valeur absolue)
de	à	
0,010 %	0,030 %	± 0,001 %
0,030 % (exclu)	0,050 %	± 0,002 %
0,050 % »	0,100 %	± 0,003 %
0,100 % »	0,200 %	± 0,006 %

III. MÉTHODE GRAVIMÉTRIQUE (Variante N° 2) POUR TENEURS EN SOUFRE SUPÉRIEURES À 0,01 %

6. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Dissoudre la prise d'essai de minerai dans l'acide chlorhydrique en présence de chlorate de potassium. Les ions sulfate sont précipités sous forme de sulfate de baryum.

7. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

- 7.1 Chlorure de baryum, p. p. a. solution (100 g/l).
- 7.2 Nitrate de baryum, p. p. a., solution (10 g/l).
- 7.3 Chlorate de potassium ($KClO_3$), p. p. a.
- 7.4 Acide nitrique, p. p. a. (*d* 1,40).
- 7.5 Acide chlorhydrique, p. p. a. (*d* 1,19).
- 7.6 Acide chlorhydrique, p. p. a., dilué (1 : 1).
- 7.7 Acide fluorhydrique, p. p. a., 40%.
- 7.8 Rouge de méthyle indicateur, solution alcoolique (1 g/l).
- 7.9 Carbonate de sodium, déshydraté, p. p. a.
- 7.10 Carbonate de sodium, p. p. a., solution (10 g/l).
- 7.11 Solution de lavage. 10 ml de solution de chlorure de baryum (100 g/l) et 10 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19) sont dilués à l'eau jusqu'à 1 litre.
- 7.12 Nitrate d'argent, p. p. a., solution (1 g/l).

8. MODE OPÉRATOIRE

- 8.1 Placer une prise d'essai de 2 à 5 g de minerai de manganèse dans un bécher de 300 ml, ajouter 1 à 2 g de chlorate de potassium et dissoudre dans 20 à 30 ml d'acide chlorhydrique (*d* 1,19), en chauffant modérément.
- 8.2 La prise d'essai une fois dissoute, ajouter 3 à 5 ml de solution de chlorure de baryum (100 g/l) et évaporer le liquide à sec.
- 8.3 Humecter le résidu sec avec 4 à 5 ml d'acide chlorhydrique dilué (1 : 1), chauffer modérément sur une plaque chauffante (ou dans un bain d'eau) pendant 5 à 10 min, ajouter 150 à 200 ml d'eau chaude et, après dissolution des sels, filtrer sur un filtre épais.

Faire passer le dépôt quantitativement sur le filtre et laver le filtre à l'aide de la solution de lavage. Placer le filtre avec le dépôt dans un creuset de platine, ajouter 5 à 10 gouttes de solution de nitrate de baryum (10 g/l) et incinérer avec précaution à une température de 500 à 600 °C. Humecter le résidu calciné refroidi avec 10 à 12 gouttes d'acide nitrique, ajouter 10 à 15 ml d'acide fluorhydrique, évaporer à sec et calciner à une température de 500 à 600 °C.

- 8.4 Fondre le résidu dans le creuset avec 3 à 4 g de carbonate de sodium à une température de 950 à 1000 °C. Placer le creuset avec le produit de la fusion dans un bécher de 150 ml et reprendre par 50 ml d'eau chaude, en chauffant. Filtrer la solution sur un filtre d'épaisseur moyenne en recevant dans un bécher de 300 à 400 ml, laver soigneusement 8 à 10 fois le bécher et le filtre avec une solution chaude de carbonate de sodium (10 g/l).
- 8.5 Rejeter le filtre avec le résidu, neutraliser avec précaution la solution (dont le volume est d'environ 300 ml) par l'acide chlorhydrique (*d* 1,19) en présence de rouge de méthyle, ajouter encore 1 ml d'acide en excès, chauffer jusqu'à ébullition.

Ajouter goutte à goutte 10 à 15 ml de solution chaude de chlorure de baryum (100 g/l) au liquide en état d'ébullition, tout en remuant.

Couvrir le bécher avec un verre de montre et maintenir une ébullition douce pendant 10 min. Oter le bécher de la plaque chauffante et laisser reposer 12 heures.

Filtrer le précipité sur un filtre épais, laver 5 à 6 fois à l'aide de la solution de lavage, puis à l'eau tiède, jusqu'à élimination complète de l'ion chlore (vérifier la réaction à la solution au nitrate d'argent).

- 8.6 Placer le filtre avec le précipité de sulfate de baryum dans un creuset calciné et pesé, en platine ou en porcelaine, puis chauffer et calciner avec précaution à une température de 600 à 700 °C. Refroidir le creuset avec le précipité au dessiccateur et peser.

9. EXPRESSION DES RÉSULTATS

9.1 Mode de calcul

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

$$S = \frac{A \times 0,1374 \times 100}{G} \text{ pour cent}$$

où A = masse du précipité de sulfate de baryum, en grammes;

0,1374 = coefficient de transformation du sulfate de baryum en soufre;

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

9.2 Précision de la méthode

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

Teneur en soufre		Écarts tolérés (en valeur absolue)
de	à	
0,010 %	0,030 %	± 0,001 %
0,030 % (exclu)	0,050 %	± 0,002 %
0,050 % »	0,100 %	± 0,003 %
0,100 % »	0,200 %	± 0,006 %

IV. MÉTHODE IODOMÉTRIQUE

10. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

La méthode est basée sur la calcination d'une prise d'essai de minerai dans un courant d'oxygène à une température de 1350 à 1400 °C ou dans un courant d'anhydride carbonique à une température de 1200 à 1250 °C. Le soufre se dégage sous forme d'anhydride sulfureux SO₂. L'anhydride sulfureux est entraîné par le courant d'oxygène ou d'anhydride carbonique dans le verre à réaction contenant de l'eau. L'acide sulfureux qui se forme est titré par une solution d'iode en présence d'empois d'amidon comme indicateur.

11. RÉACTIFS NÉCESSAIRES

11.1 *Acide sulfurique*, p. p. a. (*d* 1,84).

11.2 *Potasse caustique*, p. p. a., en morceaux.

11.3 *Potasse caustique*, p. p. a., en solution (300 g/l).

11.4 *Chlorure de calcium, anhydre*, en grains, p. p. a.

11.5 *Empois d'amidon*, indicateur, solution (5 g/l). 0,5 g d'empois d'amidon soluble sont triturés dans un mortier avec 20 ml d'eau et versés en un mince filet dans un bécher avec 80 ml d'eau portée à l'ébullition.

11.6 *Solution titrée d'iode*, 0,005 N. Placer dans un bécher de 100 ml 0,635 g d'iode en cristaux, p. p. a., et 1,3 g d'iodure de potassium, p. p. a. Dissoudre ce mélange dans 50 ml d'eau. Après dissolution de l'iode, compléter jusqu'à 1 litre.

12. TITRAGE DE LA SOLUTION D'IODE

12.1 Par l'échantillon type de minerai

12.1.1 Pour déterminer le titre de la solution d'iode, on prend trois prises d'essai de l'échantillon type de minerai de manganèse, dont la teneur en soufre est proche de celle de l'échantillon à analyser et on leur fait subir toutes les étapes de l'analyse. On prend la moyenne des trois résultats les plus voisins.

12.1.2 Le titre de la solution d'iode est établi d'après la formule suivante:

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

où *T* = titre de la solution d'iode, exprimé en grammes de soufre;

A = teneur en soufre de l'échantillon type de minerai, en pour-cent;

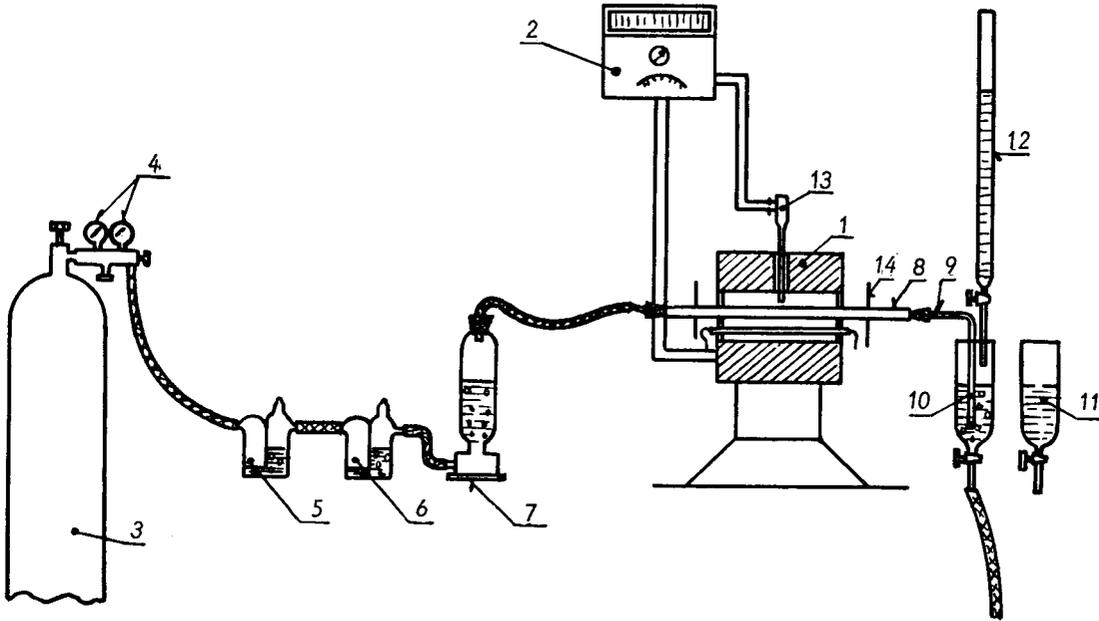
G = masse de la prise d'essai de l'échantillon type de minerai, en grammes;

V = nombre de millilitres de solution d'iode, utilisé pour le titrage de la solution d'iode contenue dans la prise d'essai de l'échantillon type.

13. APPAREILLAGE

13.1 Composition

L'appareillage comprend les éléments suivants. Les numéros renvoient aux chiffres sur la figure.



- | | |
|--|--------------------------------------|
| 1. Four électrique à éléments de silite; | 8. Tube de combustion en porcelaine; |
| 2. Transformateur avec thermostat; | 9. Tube à dégagement; |
| 3. Bouteille d'oxygène (ou d'anhydride carbonique); | 10. Absorbeur; |
| 4. Mano-détendeur; | 11. Absorbeur avec solution témoin; |
| 5. Flaçon de lavage avec une solution de potasse caustique; | 12. Burette; |
| 6. Flaçon de lavage avec de l'acide sulfurique (d 1,84); | 13. Couple thermoélectrique; |
| 7. Colonne avec de la potasse caustique et du chlorure de calcium; | 14. Carton d'amiante. |

Schéma d'appareillage pour déterminer la teneur en soufre

13.2 Fonctionnement de l'appareillage

13.2.1 L'oxygène (ou l'anhydride carbonique) nécessaire à l'analyse du minerai, fourni par la bouteille (3), muni d'un mano-détendeur (4), passe dans les flaçons de lavage contenant (5) une solution de potasse caustique (300 g/l) et (6) de l'acide sulfurique (d 1,84), puis dans une colonne (7) contenant de la potasse caustique en morceaux dans sa partie inférieure et du chlorure de calcium sec, en grains, dans sa partie supérieure et fermée par un tampon de fibre de verre.

Si la prise d'essai de minerai est grillée dans un courant d'anhydride carbonique, on exclut les flaçons de lavage (5) et (6) et on remplit la colonne (7) de chlorate de magnésium anhydre ou de chlorure de calcium.

13.2.2 L'oxygène purifié et sec passe par un tuyau de caoutchouc dans le tube de combustion en porcelaine (8) (diamètre 19 à 20 mm), placé dans le four électrique (1).