

102

Norme internationale



2597

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Minerais de fer — Dosage du fer total — Méthodes titrimétriques

Iron ores — Determination of total iron content — Titrimetric methods

Deuxième édition — 1985-11-15

Annulées
remplacées par
ISO 2597-1:1994

CDU 553.31 : 545.2 : 546.72

Réf. n° : ISO 2597-1985 (F)

Descripteurs : minéral, minerai de fer, analyse chimique, dosage, fer, méthode volumétrique.

Prix basé sur 12 pages

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 créé à cet effet. 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. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 2597 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*.

La Norme internationale 2597 a été pour la première fois publiée en 1973. Cette deuxième édition annule et remplace la première édition dont elle constitue une révision technique.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

Minerais de fer — Dosage du fer total — Méthodes titrimétriques

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie deux méthodes titrimétriques de dosage du fer total dans les minerais de fer, au moyen du dichromate de potassium après réduction de fer trivalent par le chlorure d'étain(II) (méthode 1) ou le sulfure d'hydrogène (méthode 2).

Ces deux méthodes sont applicables aux minerais de fer naturels, aux concentrés et aux agglomérés, y compris les produits frittés, dont les teneurs en fer sont comprises entre 30 et 72 % (*m/m*). Pour un minerai inconnu, il est recommandé que la teneur en fer soit déterminée par les deux méthodes pour vérifier que la méthode de réduction du chlorure d'étain(II) est satisfaisante.

2 Références

ISO 2596, *Minerais de fer — Détermination de l'humidité hygroscopique dans les échantillons pour analyse — Méthodes gravimétrique et de Karl Fischer.*

ISO 3081, *Minerais de fer — Échantillonnage par prélèvements — Méthode manuelle.*¹⁾

ISO 3082, *Minerais de fer — Échantillonnage par prélèvements et préparation des échantillons — Méthode mécanique.*²⁾

ISO 3083, *Minerais de fer — Préparation des échantillons — Méthode manuelle.*³⁾

ISO 7764, *Minerais de fer — Préparation des échantillons préséchés pour analyse chimique.*

3 Principe

3.1 Méthode 1: Réduction par le chlorure d'étain(II)

Mise en solution de la prise d'essai:

- a) Pour les échantillons contenant moins de 0,1 % (*m/m*) de vanadium, 0,1 % (*m/m*) de molybdène ou 0,1 % (*m/m*) de cuivre: par attaque avec l'acide chlorhydrique, le résidu

étant filtré, calciné, attaqué par les acides fluorhydrique et sulfurique pour éliminer la silice et fondu avec le pyrosulfate de potassium.

Dissolution du culot de fusion dans l'acide chlorhydrique, précipitation du fer avec la solution d'ammoniaque, redissolution du précipité dans l'acide chlorhydrique et addition de cette solution à la solution principale.

- b) Pour les échantillons contenant plus de 0,1 % (*m/m*) de vanadium: par fusion alcaline, le culot de fusion étant lixivié par de l'eau et filtré, le filtrat étant négligé. Dissolution du résidu dans l'acide chlorhydrique.

Réduction du fer trivalent dans la solution, au moyen du chlorure d'étain(II). Oxydation du réducteur en excès par le chlorure de mercure(II).

Titration du fer réduit par la solution de dichromate de potassium, en utilisant du diphénylaminésulfonate de sodium comme indicateur.

3.2 Méthode 2: Réduction par le sulfure d'hydrogène

Décomposition de la prise d'essai par attaque par l'acide chlorhydrique, le résidu étant filtré, calciné, attaqué par les acides fluorhydrique et sulfurique pour éliminer la silice, et fondu par le pyrosulfate de potassium. Dissolution du culot de fusion dans la solution principale, addition de l'acide sulfurique et évaporation pour chasser tous les chlorures. Dissolution des sulfates dans de l'eau.

Après ajustement de l'acidité, réduction du fer trivalent dans la solution, au moyen du sulfure d'hydrogène. Ébullition pour éliminer l'excès de sulfure d'hydrogène. Après refroidissement, titration du fer réduit par la solution de dichromate de potassium en utilisant du diphénylaminésulfonate de sodium comme indicateur.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

1) Actuellement au stade de projet. (Révision de l'ISO 3081-1973.)

2) Actuellement au stade de projet.

3) Actuellement au stade de projet. (Révision de l'ISO 3083-1973.)

	Méthode	Méthode
4.1 Acide chlorhydrique , ρ 1,16 à 1,19 g/ml.	1 et 2	Refroidir la solution et diluer avec de l'eau à 1 litre.
4.2 Acide chlorhydrique , ρ 1,16 à 1,19 g/ml, dilué 1 + 1.	1	Cette solution doit être conservée dans une bouteille en verre brun, en présence d'une petite quantité de granulés d'étain ou d'éponge d'étain.
4.3 Acide chlorhydrique , ρ 1,16 à 1,19 g/ml, dilué 1 + 2.	1	NOTE — La solution de chlorure d'étain(III) peut être préparée en quantités de 250 ml.
4.4 Acide chlorhydrique , ρ 1,16 à 1,19 g/ml, dilué 1 + 10.	1	4.15 Acide sulfurique - sulfure d'hydrogène , solution de lavage. 2
4.5 Acide chlorhydrique , ρ 1,16 à 1,19 g/ml, dilué 1 + 50.	1 et 2	À 900 ml d'eau, ajouter 10 ml d'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml). Diluer à 1 litre et faire passer un rapide courant de gaz de sulfure d'hydrogène au travers de la solution pendant au moins 10 min.
4.6 Acide sulfurique , ρ 1,84 g/ml, dilué 1 + 1.	1 et 2	4.16 Chlorure de mercure(II) (HgCl ₂), solution à 50 g/l. 1
4.7 Acide fluorhydrique , 40 % (m/m), ρ 1,13 g/ml, ou 48 % (m/m), ρ 1,19 g/ml.	1 et 2	4.17 Permanganate de potassium (KMnO ₄), solution à 30 g/l. 1
4.8 Solution d'ammoniaque , ρ 0,90 g/ml.	1	4.18 Diphénylaminesulfonate de sodium , solution. 1 et 2
4.9 Sulfure d'hydrogène.		Dissoudre 0,2 g de poudre de diphénylaminesulfonate de sodium (C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₄ .SO ₃ .Na) dans un petit volume d'eau et diluer avec de l'eau à 100 ml.
ATTENTION — Le sulfure d'hydrogène est très toxique et doit donc être utilisé sous une hotte efficace.		Conservé cette solution dans une bouteille en verre brun.
Le sulfure d'hydrogène peut provenir d'une bouteille. En alternative, un générateur de Kipp peut être utilisé.		4.19 Sulfate double de fer(II) et d'ammonium , solution à environ 0,1 mol/l. 1 et 2
NOTE — Le gaz de sulfure d'hydrogène émanant d'un générateur de Kipp doit passer dans un piège à eau pour être débarrassé de tous sels de fer.		Dissoudre 40 g de sulfate double de fer(II) et d'ammonium hexahydraté [Fe (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O] dans l'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml, dilué 1 + 19).
4.10 Carbonate de sodium (Na ₂ CO ₃), anhydre.	1	Transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml et diluer au volume avec de l'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml, dilué 1 + 19). Étalonner par rapport à la solution de dichromate de potassium (4.21), en prenant 25 ml de la partie aliquote de la solution et en titrant comme indiqué en 7.5.3.
Chauffer pendant 30 min à 500 °C, ou s'assurer que la teneur en eau n'est pas supérieure à 1 % (m/m) (en chauffant une prise d'essai pendant 30 min à 500 °C et en mesurant la perte en masse).		4.20 Hydroxyde de sodium , solution à 20 g/l. 1
4.11 Peroxyde de sodium (Na ₂ O ₂), en poudre sèche.	1	4.21 Dichromate de potassium , solution titrée, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,016\ 67$ mol/l. 1 et 2
4.12 Pyrosulfate de potassium (K ₂ S ₂ O ₇), en poudre fine.	1 et 2	Pulvériser environ 6 g du réactif étalon de dichromate de potassium dans un mortier en agate, sécher dans un bain d'air à 140 à 150 °C pendant 2 h, et refroidir à température ambiante dans un dessiccateur. Dissoudre dans de l'eau 4,904 g de ce dichromate de potassium séché et pulvérisé et diluer la solution avec de l'eau à exactement 1 000 ml.
4.13 Mélange acide phosphorique - acide sulfurique.	1 et 2	Enregistrer sur la bouteille de stockage la température à laquelle cette solution a été réalisée.
Avec précaution, verser 150 ml d'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml) dans environ 300 ml d'eau tout en agitant, refroidir dans un bain d'eau, ajouter 150 ml d'acide phosphorique (ρ 1,70 g/ml) et diluer avec de l'eau à 1 litre.		
4.14 Chlorure d'étain (III) , solution à 100 g/l.	1	
Introduire 200 ml d'acide chlorhydrique (4.1) dans un bécher de 1 litre et ajouter, par petites additions, 100 g de chlorure d'étain(III) cristallin dihydraté (SnCl ₂ .2H ₂ O), tout en chauffant la solution dans un bain d'eau.		

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Creusets en zirconium ou en alumine frittée, résistant aux alcalis, ou en carbone vitreux, d'une capacité de 25 à 30 ml.

5.2 Spatule de pesée, en matériau non magnétique, ou en acier inoxydable démagnétisé.

5.3 Bouteille de sulfure d'hydrogène ou générateur de Kipp (méthode 2).

5.4 Four à moufle, réglable à une température de 500 ± 10 et 800 ± 10 °C.

6 Échantillonnage et préparation des échantillons

6.1 Échantillon pour laboratoire

Pour l'analyse, utiliser un échantillon pour laboratoire de granulométrie inférieure à 100 µm prélevé conformément à l'ISO 3081 ou à l'ISO 3082, et préparé conformément à l'ISO 3082 ou à l'ISO 3083. Dans le cas de minerais contenant des quantités significatives d'eau de constitution ou de composés oxydables, utiliser une granulométrie inférieure à 160 µm.

NOTE — Des précisions quant aux quantités significatives d'eau de constitution et de composés oxydables figurent dans l'ISO 7764.

6.2 Préparation des échantillons pour essai

Procéder conformément soit à 6.2.1, soit à 6.2.2 selon le type de minerai.

6.2.1 Minerais de fer avec des teneurs significatives en eau de constitution ou de composés oxydables

Préparer l'échantillon pour essai équilibré à l'air, conformément à l'ISO 2596 dans les types de minerais de fer suivants:

- a) minerais traités contenant du fer métallique;
- b) minerais naturels ou traités, dans lesquels la teneur en soufre est supérieure à 0,2 % (*m/m*);
- c) minerais naturels ou traités, dans lesquels la teneur en eau de constitution est supérieure à 2,5 % (*m/m*).

6.2.2 Minerais de fer en dehors du domaine de 6.2.1

Préparer un échantillon préséché pour essai, comme suit.

Homogénéiser soigneusement l'échantillon pour laboratoire et, en prélevant des incréments multiples, prélever l'échantillon pour essai de manière qu'il représente la totalité du contenu du récipient. Sécher l'échantillon pour essai à 105 ± 2 °C, comme

spécifié dans l'ISO 7764. (Ceci constitue l'échantillon préséché pour essai.)

7 Mode opératoire

7.1 Nombre de déterminations

Effectuer l'analyse au moins en double, conformément à l'annexe A, indépendamment, sur un échantillon pour essai (6.2).

NOTE — L'expression «indépendamment» implique que la répétition du mode opératoire doit être effectuée à un moment différent.

7.2 Essai à blanc et essai de contrôle

Avec chaque série, un essai à blanc et une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai doivent être effectués en parallèle avec l'analyse de l'(des) échantillon(s) dans les mêmes conditions. Un échantillon pour essai du matériau de référence certifié doit être préparé de la manière appropriée au type de minerai en question (voir note 1.). (Voir note 1.)

Lorsqu'on effectue l'analyse sur plusieurs échantillons en même temps, la valeur de l'essai à blanc peut être obtenue par un seul essai, pourvu que le mode opératoire soit le même et que les réactifs proviennent des mêmes flacons de réactifs.

Lorsqu'on effectue l'analyse sur plusieurs échantillons du même type de minerai en même temps, le résultat de l'analyse d'un seul matériau de référence certifié peut être utilisé.

NOTES

1 Le matériau de référence certifié doit être du même type que l'échantillon à analyser, et les propriétés des deux matériaux doivent être suffisamment semblables pour assurer qu'en aucun cas, des modifications significatives dans le mode opératoire ne deviennent nécessaires.

2 Le matériau de référence certifié est utilisé uniquement pour vérifier l'efficacité du mode opératoire et non pas expressément pour étalonner la solution de dichromate de potassium.

7.3 Détermination de l'humidité hygroscopique

Lorsque le type de minerai est conforme aux spécifications de 6.2.1, déterminer l'humidité hygroscopique conformément à l'ISO 2596, simultanément, en prenant la prise d'essai (7.4) pour le dosage du fer total.

7.4 Prise d'essai

En prélevant plusieurs incréments, peser, à 0,000 2 g près, environ 0,4 g de l'échantillon pour essai (6.2) au moyen de la spatule non magnétique (5.2).

NOTES

1 Pour les échantillons de teneur en fer supérieure à 68 % (*m/m*), peser approximativement 0,38 g.

2 Lorsque les échantillons préséchés pour essai sont utilisés, la prise d'essai doit être prélevée et pesée rapidement, le jour même du préséchage, afin d'éviter toute reprise d'humidité.

7.5 Dosage — Méthode 1: Réduction par le chlorure d'étain(II)

7.5.1 Mise en solution de la prise d'essai

7.5.1.1 Pour les échantillons contenant moins de 0,1 % (m/m) de vanadium, 0,1 % (m/m) de molybdène et 0,1 % (m/m) de cuivre

Introduire la prise d'essai (7.4) dans un bécher de 300 ml, ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (4.1), couvrir le bécher avec un verre de montre, et chauffer la solution dans une zone de basse température de la plaque chauffante (80 °C environ) pendant environ 1 h. Transférer dans une zone de température plus élevée et chauffer juste en-dessous du point d'ébullition pendant environ 10 min ou jusqu'à ce que le minerai soit substantiellement décomposé. (Voir notes 1 et 2.)

Laver le verre de montre et diluer la solution avec de l'eau chaude à environ 50 ml. Filtrer le résidu insoluble sur un papier à texture serrée et laver avec de l'acide chlorhydrique (4.5) chaud jusqu'à ce que la couleur jaune du chlorure de fer(III) n'apparaisse plus. Puis le laver six à huit fois avec de l'eau chaude. Recueillir le filtrat et les eaux de lavage dans un bécher de 600 ml et concentrer à environ 30 ml par chauffage mais sans atteindre l'ébullition (solution principale).

Introduire le papier filtre et le résidu dans un creuset en platine, sécher, carboniser le papier et finalement calciner à 750 à 800 °C. Laisser le creuset refroidir. Humecter le résidu dans le creuset avec de l'acide sulfurique (4.6), ajouter environ 5 ml d'acide fluorhydrique (4.7), et chauffer doucement pour éliminer la silice et l'acide sulfurique.

Ajouter au creuset refroidi 2 g de pyrosulfate de potassium (4.12), chauffer d'abord doucement, puis plus fortement pour minimiser la tendance au reflux, jusqu'à ce qu'un culot de fusion clair soit obtenu. Laisser le culot refroidir, introduire le creuset en platine dans un bécher de 300 ml, ajouter environ 100 ml d'eau chaude et environ 5 ml d'acide chlorhydrique (4.1), et chauffer doucement pour dissoudre le culot. Rincer et retirer le creuset en platine.

Rendre cette solution faiblement alcaline par addition de la solution d'ammoniaque (4.9), porter la solution à l'ébullition pendant quelques minutes et retirer de la source de chaleur.

Lorsque le précipité s'est déposé, recueillir le précipité d'hydroxyde de fer sur un papier filtre rapide, et laver six à huit fois avec de l'eau chaude. Négliger le filtrat et les eaux de lavage.

Placer le bécher contenant la solution principale sous l'entonnoir et dissoudre le précipité sur le papier filtre en versant 10 ml d'acide chlorhydrique (4.3) chaud ; laver le filtre, d'abord six à huit fois avec de l'acide chlorhydrique (4.5) chaud, puis deux fois avec de l'eau chaude, et suivre la procédure spécifiée en 7.5.2.

NOTES

1 Pour les échantillons qui sont difficiles à décomposer avec l'acide chlorhydrique seul, le chlorure d'étain(II) peut être utilisé comme suit.

Décomposer la prise d'essai autant que possible par attaque à l'acide chlorhydrique selon le mode opératoire décrit en 7.3.1.1, première phrase, puis ajouter 10 ml de la solution de chlorure d'étain(II) et chauffer dans la zone de basse température de la plaque chauffante jusqu'à

ce que la couleur jaune du chlorure de fer(III) apparaisse dans la solution. Ajouter à nouveau un léger excès de chlorure d'étain(II) et poursuivre le chauffage, Si nécessaire, répéter l'addition de la solution de chlorure d'étain(II) jusqu'à ce que la prise d'essai soit complètement décomposée. Ajouter goutte à goutte de la solution de permanganate de potassium (4.17) pour oxyder l'excès de chlorure d'étain(II) et rétablir la couleur jaune du chlorure de fer(III). Procéder comme spécifié en 7.5.1.1, seconde phrase.

2 Les échantillons qui sont plus facilement décomposés par calcination doivent être traités comme suit.

Introduire la prise d'essai (7.4) dans un creuset en porcelaine d'une capacité de 30 ml, couvrir avec le couvercle et calciner à 700 à 750 °C pendant environ 30 min. Laisser le creuset refroidir, transférer la prise d'essai, autant que possible, en la forme solide dans un bécher de 300 ml. Dissoudre le reste dans le creuset avec l'acide chlorhydrique (4.1) et transférer la solution dans le bécher. Ajouter de l'acide chlorhydrique (4.1) jusqu'à un volume total de 30 ml, et procéder comme spécifié en 7.5.1.1 et paragraphes suivants.

7.5.1.2 Pour les échantillons contenant plus de 0,1 % (m/m) de vanadium

Introduire la prise d'essai (7.4) dans un creuset résistant aux alcalis (5.1), ajouter environ 4 g du mélange de fusion [mélange 1 + 2 de carbonate de sodium (4.10) et de peroxyde de sodium (4.11)], bien mélanger et introduire dans le four à moufle (5.4) réglé à 500 ± 10 °C pendant 30 min. Retirer du four et chauffer sur un brûleur jusqu'au point de fusion. Poursuivre le chauffage juste au-dessus du point de fusion pendant environ 1 1/2 min. Laisser le culot refroidir, puis introduire le creuset dans un bécher de 300 ml, ajouter environ 100 ml d'eau chaude et porter à l'ébullition pendant quelques minutes pour lixivier le culot. Retirer le creuset, le laver avec de l'eau chaude et le conserver. Refroidir la solution et filtrer à travers un papier filtre à texture épaisse. Laver le filtre six à huit fois avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.20) et négliger le filtrat et les eaux de lavage.

Transférer le précipité sur le filtre dans le bécher initial en le lavant avec de l'eau, ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.1) et chauffer pour dissoudre le précipité. Dissoudre le précipité restant dans le creuset mis de côté avec de l'acide chlorhydrique (4.2) chaud et laver le creuset avec de l'eau chaude. Laver le filtre trois fois avec de l'acide chlorhydrique (4.3) chaud, plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique (4.5) chaud et enfin avec de l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides. Rassembler la solution et les eaux de lavage dans un bécher de 500 ml, évaporer cette solution sans atteindre l'ébullition, à environ 30 ml et suivre la procédure spécifiée en 7.5.2.

7.5.2 Réduction

Chauffer la solution contenant maintenant tout le fer, juste en dessous du point d'ébullition et ajouter trois à cinq gouttes de la solution de permanganate de potassium (4.17). Maintenir à cette température pendant 5 min pour oxyder toute trace d'arsenic et de matière organique et évaporer à environ 30 ml. Laver le couvercle et la paroi interne du bécher avec une petite quantité d'acide chlorhydrique (4.4) chaud. Ajouter immédiatement, goutte à goutte, de la solution de chlorure d'étain(II) (4.14) tout en brassant le liquide dans le bécher. Lorsque la couleur jaune du chlorure de fer(III) a disparu, ajouter une goutte supplémentaire de solution de chlorure d'étain(II) et refroidir la solution dans l'eau réfrigérante. Ajouter en une seule fois 8 ml de la solution de chlorure de mercure(II) (4.16), bien mélanger, et laisser reposer la solution pendant 5 min.

7.5.3 Titrage

Diluer la solution à environ 300 ml avec de l'eau froide, ajouter 30 ml du mélange acide phosphorique-acide sulfurique (4.13) et titrer avec la solution de dichromate de potassium (4.21) en utilisant 5 gouttes de la solution de diphénylaminésulfonate de sodium (4.18) comme indicateur. Le titrage est terminé lorsque la couleur verte de la solution se modifie au vert tirant sur le bleu et qu'une dernière goutte du titrant provoque une couleur violette.

NOTE — Noter la température ambiante de la solution de dichromate de potassium. Si cette différence est de plus de 1 °C par rapport à la température à laquelle elle a été préparée, effectuer la correction volumétrique appropriée: correction relative de 0,02 % pour chaque écart de 1 °C. (Exemple: le titre doit être diminué lorsque la température ambiante durant le titrage est supérieure à la température durant la préparation de la solution titrée.)

7.5.4 Essai à blanc

Déterminer la valeur de l'essai à blanc parallèlement au dosage, en utilisant la même quantité de tous les réactifs et en suivant toutes les étapes du mode opératoire. Immédiatement avant le titrage par la solution de dichromate de potassium (4.21), ajouter 1,0 ml de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.19) et effectuer la correction appropriée pour l'addition du fer.

NOTE — En l'absence de fer, l'indicateur (diphénylaminésulfonate) ne réagit pas en présence de la solution de dichromate. L'addition de sulfate de fer(II) et d'ammonium est par conséquent nécessaire pour faciliter la réponse de l'indicateur dans la solution à blanc et permettre ainsi une correction convenable pour le blanc par rapport à son équivalence en millilitres de solution de dichromate de potassium (4.21).

7.6 Dosage — Méthode 2: Réduction par le sulfure d'hydrogène

7.6.1 Mise en solution de la prise d'essai

Introduire la prise d'essai (7.4) dans un bécher de 300 ml, ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (4.1), couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer la solution dans une zone de basse température de la plaque chauffante (environ 80 °C) pendant environ 1 h. Transférer dans une zone de température plus élevée et chauffer juste en dessous du point d'ébullition pendant environ 10 min ou jusqu'à ce que le minerai soit substantiellement décomposé. (Voir la note.)

Laver le verre de montre avec un jet d'eau, puis diluer à 50 ml avec de l'eau chaude. Filtrer le résidu insoluble sur un papier à texture serrée. Laver le résidu avec de l'acide chlorhydrique (4.5) chaud jusqu'à ce que la couleur jaune du chlorure de fer(III) ne soit plus observée. Puis laver six à huit fois avec de l'eau chaude. Recueillir le filtrat et les eaux de lavage dans un bécher de 600 ml (solution principale).

Introduire le papier filtre et le résidu dans le creuset en platine, sécher et calciner à 750 à 800 °C. Laisser le creuset refroidir, humecter le résidu avec de l'acide sulfurique (4.6) et environ 5 ml d'acide fluorhydrique (4.7) et chauffer doucement pour éliminer la silice et l'acide sulfurique. Ajouter au creuset refroidi 2 g de pyrosulfate de potassium (4.12), chauffer d'abord dou-

cement puis fortement jusqu'à ce qu'un culot clair soit obtenu. Refroidir, mettre le creuset dans un bécher de 250 ml, ajouter environ 25 ml d'eau et environ 5 ml d'acide chlorhydrique (4.1) et chauffer pour dissoudre le culot. Retirer et laver le creuset et ajouter cette solution à la solution principale.

NOTE — Les échantillons qui sont plus facilement décomposés par calcination doivent être traités comme suit.

Introduire la prise d'essai (7.4) dans un creuset en porcelaine d'une capacité de 30 ml, couvrir avec le couvercle et calciner à 700 à 750 °C pendant environ 30 min. Laisser refroidir, laver la prise d'essai dans un bécher de 300 ml et procéder comme spécifié en 7.6.1.

7.6.2 Réduction

Ajouter 10 ml d'acide sulfurique (4.6) à la solution principale et évaporer à fortes fumées de trioxyde de soufre. (Voir la note.)

Diluer à environ 350 ml, et chauffer jusqu'à obtention d'une solution claire. Faire passer le sulfure d'hydrogène (4.9) à travers la solution chaude pendant 15 min à un débit de 1 l/min environ. Faire digérer à environ 60 °C pendant 15 min supplémentaires, filtrer à travers un petit papier filtre dans une fiole conique de 1 litre et laver 15 fois avec la solution de lavage acide sulfurique-sulfure d'hydrogène (4.15). Ajouter au filtrat 10 ml d'acide sulfurique (4.6) et faire bouillir jusqu'à élimination complète du sulfure d'hydrogène, vérifier avec un papier imbibé d'acétate de plomb. Adapter une soupape de Bunsen à la fiole, faire bouillir pendant 10 min supplémentaires, puis refroidir à température ambiante.

NOTE — Si l'échantillon contient beaucoup de calcium, un chauffage prolongé à fortes fumées avec l'acide sulfurique peut conduire à la formation de sels de calcium qui sont difficiles à dissoudre. Par conséquent, en présence de beaucoup de calcium, chauffer à fortes fumées, juste assez longtemps pour chasser les chlorures.

7.6.3 Titrage

Diluer la solution à environ 300 ml avec de l'eau froide, ajouter 30 ml du mélange acide phosphorique-acide sulfurique (4.13) et titrer avec la solution de dichromate de potassium (4.21) en utilisant 5 gouttes de la solution de diphénylaminésulfonate de sodium (4.18) comme indicateur. Le titrage est terminé lorsque la couleur verte de la solution se modifie au vert tirant sur le bleu et qu'une dernière goutte du titrant provoque une couleur violette.

NOTE — Noter la température ambiante de la solution de dichromate de potassium. Si cette différence est de plus de 1 °C par rapport à la température à laquelle elle a été préparée, effectuer la correction volumétrique appropriée: correction relative de 0,02 % pour chaque écart de 1 °C. (Exemple: le titre doit être diminué lorsque la température ambiante durant le titrage est supérieure à la température durant la préparation de la solution titrée.)

7.6.4 Essai à blanc

Déterminer la valeur de l'essai à blanc parallèlement au dosage, en utilisant la même quantité de tous les réactifs et en suivant toutes les étapes du mode opératoire. Immédiatement avant le titrage par la solution de dichromate de potassium (4.21), ajouter 1,0 ml de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.19) et effectuer la correction appropriée pour l'addition du fer.

NOTES

1 En l'absence de fer, l'indicateur (diphénylaminesulfonate) ne réagit pas en présence de la solution de dichromate. L'addition de sulfate de fer(III) et d'ammonium est par conséquent nécessaire pour faciliter la réponse de l'indicateur dans la solution à blanc et permettre ainsi une correction convenable pour le blanc par rapport à son équivalence en millilitres de solution de dichromate de potassium (4.21).

2 Afin de se conformer aux spécifications régionales sur l'environnement, il peut être nécessaire d'éliminer le mercure des solutions résiduelles avant de les rejeter à l'égout. Un procédé proposé est donné dans l'annexe D.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en fer total

La teneur en fer total, w_{Fe} , en pourcentage en masse, arrondie à la quatrième décimale, est calculée à partir de l'équation suivante:

$$w_{Fe} (\%) = \frac{V_1 - V_2}{m} \times 0,005\,584\,7 \times 100 \times K \quad \dots (1)$$

où

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de dichromate de potassium (4.21) utilisé pour le titrage de l'échantillon pour essai;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de dichromate de potassium (4.21) utilisé pour le titrage de l'essai à blanc, corrigé pour l'addition de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium;

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

K est 1,00 pour les échantillons préséchés pour essai (6.2.2) et, dans le cas d'échantillons pour essai équilibrés (6.2.1), le facteur de conversion trouvé d'après l'équation suivante:

$$K = \frac{100}{100 - A} \quad \dots (2)$$

où A est l'humidité, en pourcentage en masse, déterminée conformément à l'ISO 2596.

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Répétabilité et tolérances admissibles

La fidélité de cette méthode analytique est exprimée par les équations de régression suivantes:¹⁾

Réduction par le chlorure d'étain(II) (Méthode 1)

$$\begin{aligned} r &= 0,001\,1\,X + 0,171\,6 & \dots (3) \\ P &= 0,005\,3\,X + 0,218\,9 & \dots (4) \\ \sigma_r &= 0,000\,4\,X + 0,061\,9 & \dots (5) \\ \sigma_L &= 0,002\,2\,X + 0,054\,1 & \dots (6) \end{aligned}$$

Réduction par le sulfure d'hydrogène (Méthode 2)

$$\begin{aligned} r &= 0,000\,4\,X + 0,234\,8 & \dots (7) \\ P &= 0,003\,1\,X + 0,322\,8 & \dots (8) \\ \sigma_r &= 0,000\,2\,X + 0,084\,5 & \dots (9) \\ \sigma_L &= 0,001\,2\,X + 0,100\,2 & \dots (10) \end{aligned}$$

où

X est la teneur en fer total, en pourcentage en masse, de l'échantillon pour essai donnée par

- la moyenne arithmétique des valeurs en double calculée à partir des équations intralaboratoires (3, 5, 7, 9)
- la moyenne arithmétique des résultats finals (8.2.3) de deux laboratoires, calculée à partir des équations interlaboratoires (4, 6, 8, 10);

r est la tolérance admissible intralaboratoire (répétabilité);

P est la tolérance admissible interlaboratoire;

σ_r est l'écart-type intralaboratoire;

σ_L est l'écart-type interlaboratoire.

8.2.2 Acceptation des valeurs analytiques

Le résultat obtenu pour le matériau de référence certifié (7.2) doit être tel que la différence entre ce résultat et la valeur certifiée du matériau de référence soit statistiquement non significative. Pour un matériau de référence ayant été analysé par au moins 15 laboratoires avec une(des) méthode(s) comparable(s) en justesse et en précision avec la présente méthode, la formule suivante peut être utilisée pour tester la signification de cette différence:

$$|A_c - A| < 2 \sqrt{\frac{s_{Lc}^2 + \frac{s_{Wc}^2}{n_{Wc}}}{N_c} + \sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad \dots (11)$$

où

A_c est la valeur certifiée;

A est le résultat ou la moyenne des résultats obtenus pour le matériau de référence;

s_{Lc} est l'écart-type interlaboratoire des laboratoires de certification;

s_{Wc} est l'écart-type intralaboratoire des laboratoires de certification;

n_{Wc} est la moyenne du nombre de répétitions dans les laboratoires de certification;

N_c est le nombre de laboratoires de certification;

n est le nombre de déterminations effectuées sur le matériau de référence (dans la majorité des cas, $n = 1$);

σ_L et σ_r sont tels que définis en 8.2.1.

1) Des informations complémentaires sont données aux annexes B et C.

Si la condition (équation 11) est satisfaite, c'est-à-dire si le membre de gauche de la formule est inférieur ou égal au membre de droite, la différence $|A_c - A|$ est statistiquement non significative. Dans le cas contraire, elle est statistiquement significative.

Lorsque la différence est significative, l'analyse doit être répétée simultanément avec celle de l'échantillon pour essai. Si la différence est encore significative, la procédure doit être répétée en utilisant un autre matériau de référence certifié du même type de minerai.

Lorsque l'étendue des deux valeurs de l'échantillon pour essai se situe en dehors de la limite calculée avec l'équation (3) ou (7), une analyse doit être effectuée en accord avec l'organigramme présenté en annexe A, simultanément avec une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai.

L'adoption des résultats de l'échantillon pour essai doit, dans chaque cas, être conditionnée par l'adoption des résultats relatifs au matériau de référence certifié.

NOTE — La procédure suivante doit être utilisée lorsque les informations concernant le matériau de référence certifié sont incomplètes :

a) suffisamment de données sont disponibles pour permettre l'estimation de l'écart-type interlaboratoire, supprimer l'expression s_{WC}^2/n_{WC} et considérer s_{LC} comme l'écart-type des moyennes des laboratoires;

b) si la certification n'a été assurée que par un laboratoire ou si les résultats interlaboratoires font défaut, utiliser la formule suivante :

$$|A_c - A| < 2 \sqrt{2\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad \dots (12)$$

8.2.3 Calcul du résultat final

Le résultat final est la moyenne arithmétique des résultats analytiques acceptables, calculée jusqu'à la quatrième décimale et arrondie à la seconde décimale, comme suit :

a) lorsque le chiffre de la troisième décimale est inférieur à 5, il est négligé et le chiffre de la seconde décimale est conservé sans changement ;

b) lorsque le chiffre de la troisième décimale est 5 et qu'il y a un chiffre autre que 0 à la quatrième décimale, ou lorsque le chiffre de la troisième décimale est supérieur à 5, le chiffre de la seconde décimale est majoré d'une unité ;

c) lorsque le chiffre de la troisième décimale est 5 et qu'il n'y a pas d'autre chiffre que 0 à la quatrième décimale, le chiffre 5 est négligé et le chiffre de la seconde décimale est conservé sans changement s'il s'agit de 0, 2, 4, 6 ou 8 ; il est majoré d'une unité s'il s'agit de 1, 3, 5, 7 ou 9.

8.3 Facteurs d'oxyde

$$w_{Fe_2O_3} = 1,430 w_{Fe}$$

$$w_{FeO} = 1,286 w_{Fe}$$

$$w_{Fe_3O_4} = 1,382 w_{Fe}$$

9 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

a) référence à la présente Norme internationale (y compris référence de la méthode utilisée) ;

b) détails nécessaires à l'identification de l'échantillon ;

c) résultat de l'analyse ;

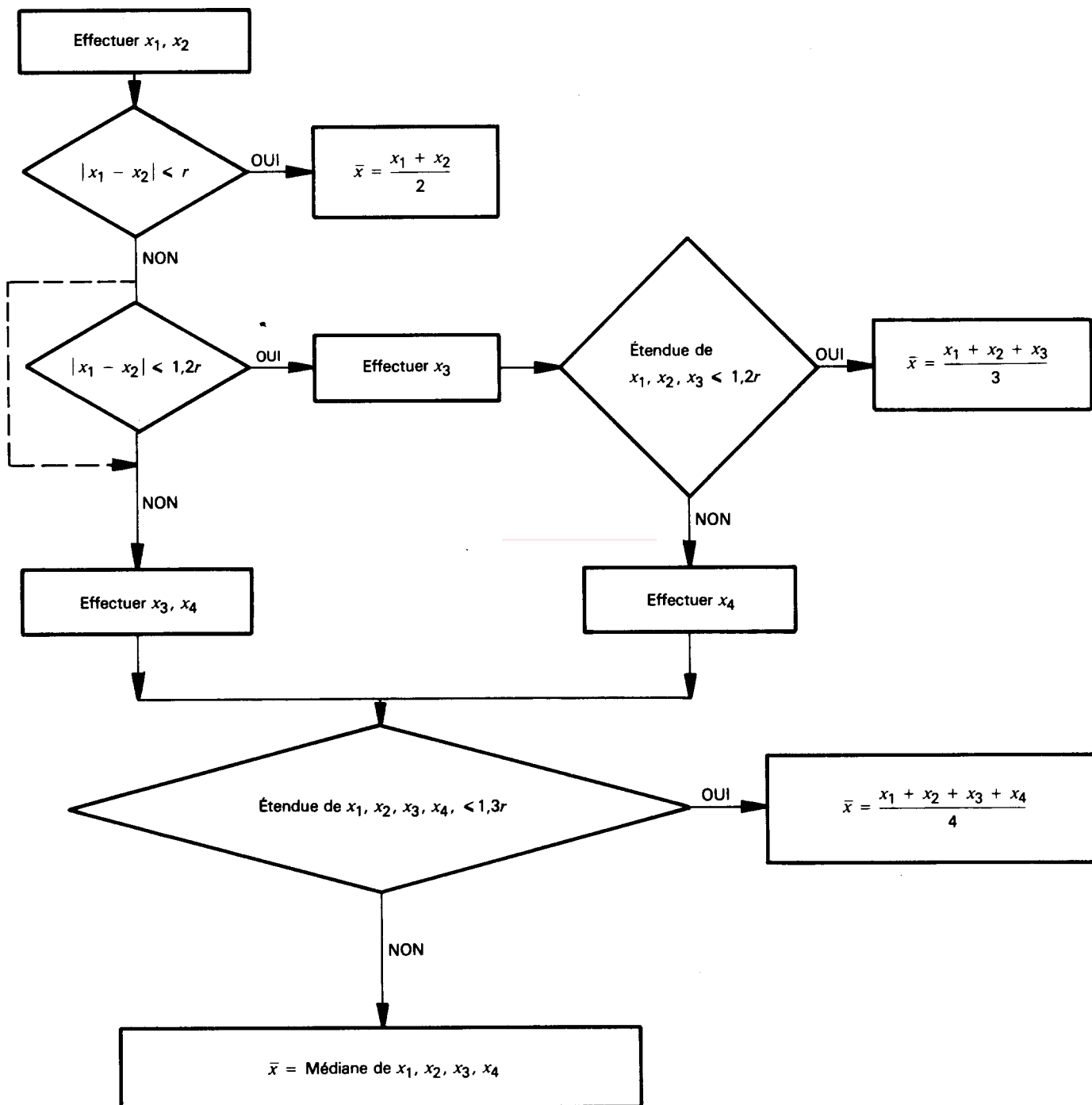
d) numéro de référence du résultat ;

e) toute observation faite durant le dosage et toute opération non spécifiée dans la présente Norme internationale susceptibles d'avoir influencé les résultats, aussi bien pour l'échantillon pour essai que pour le(s) matériau(x) de référence certifié(s).

Annexe A

Organigramme de procédure pour l'acceptation des valeurs analytiques obtenues avec des échantillons pour essai

(Cette annexe fait partie intégrante de la Norme.)



r: défini en 8.2.1.