
NORME INTERNATIONALE**3886**

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

Minerais de fer — Dosage du manganèse — Méthode spectrophotométrique

Iron ores — Determination of manganese content — Spectrophotometric method

Première édition — 1977-03-01

CDU 533.31 : 546.711 : 543.42

Réf. n° : ISO 3886-1977 (F)

Descripteurs : minerai de fer, analyse chimique, dosage, manganèse, méthode spectrophotométrique.

Prix basé sur 7 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 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 3886 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*, et a été soumise aux comités membres en juillet 1975.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	Italie	Suède
Allemagne	Japon	Tchécoslovaquie
Australie	Mexique	Turquie
Autriche	Nouvelle-Zélande	U.R.S.S.
Belgique	Pays-Bas	U.S.A.
Canada	Pologne	Yougoslavie
France	Roumanie	
Inde	Royaume-Uni	

Aucun comité membre n'a désapprouvé le document.

Minerais de fer — Dosage du manganèse — Méthode spectrophotométrique

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrophotométrique au periodate de sodium pour le dosage du manganèse dans les minerais de fer.

Cette méthode est applicable au dosage du manganèse à des teneurs allant de 0,02 à 8 % dans tous les minerais de fer naturels, concentrés et agglomérés, y compris les produits frittés.

2 RÉFÉRENCES

ISO 2596, *Minerais de fer — Détermination de l'humidité des échantillons pour analyse.*

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

ISO 3082, *Minerais de fer — Échantillonnage par prélèvements — Méthode mécanique.¹⁾*

ISO 3083, *Minerais de fer — Préparation des échantillons.*

3 PRINCIPE

Mise en solution d'une prise d'essai :

- a) par traitement aux acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique, ou
- b) par frittage au peroxyde de sodium, suivi d'un traitement aux acides chlorhydrique et perchlorique.

Filtration et calcination du résidu, suivies d'un traitement par les acides fluorhydrique et sulfurique et d'une fusion avec du carbonate de sodium. Dissolution de la masse fondue refroidie dans la solution principale. Oxydation du manganèse d'une partie aliquote à l'état d'ion permanganate, au moyen de periodate de sodium en milieu acide phosphorique et sulfurique.

Mesurage spectrophotométrique de l'absorption due à l'ion permanganate à une longueur d'onde aux environs de 535 nm.

4 RÉACTIFS

Au cours de l'analyse, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue et que de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente, sauf pour le mesurage spectrophotométrique pour lequel on doit utiliser de l'eau exempte de substances organiques.

4.1 Eau, exempte de substances organiques.

Ajouter 20 ml d'acide sulfurique (1 + 1) (4.9) à 1 l d'eau, porter à l'ébullition, ajouter quelques cristaux de periodate de sodium, laisser bouillir encore 10 min, puis refroidir.

4.2 Peroxyde de sodium (Na_2O_2), en poudre.

NOTE — Le peroxyde de sodium doit être conservé au sec; il doit être jeté lorsqu'il commence à s'agglomérer.

4.3 Carbonate de sodium (Na_2CO_3), anhydre.

4.4 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml.

4.5 Acide chlorhydrique, dilué 1 + 9.

4.6 Acide nitrique, ρ 1,4 g/ml.

4.7 Acide perchlorique, 60 % (m/m) (ρ 1,54 g/ml) ou 70 % (m/m) (ρ 1,67 g/ml).

4.8 Peroxyde d'hydrogène, 3 % (V/V).

4.9 Acide sulfurique, dilué 1 + 1.

4.10 Acide sulfurique, dilué 1 + 100.

4.11 Acide fluorhydrique, 40 % (m/m) (ρ 1,13 g/ml).

4.12 Mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

Verser 100 ml d'acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml, dans 600 ml environ d'eau tout en agitant, refroidir, puis ajouter 150 ml d'acide phosphorique, ρ 1,70 g/ml, et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

1) En préparation.

4.13 **Periodate de sodium** (NaIO_4), solution à 50 g/l.

4.14 **Nitrite de sodium** (NaNO_2), solution à 100 g/l.

4.15 **Manganèse**, solution étalon.

4.15.1 *Solution mère*

Dissoudre 0,500 g de manganèse métallique pur dans 20 ml d'acide nitrique (4.6), ajouter 20 ml d'acide sulfurique (4.9) et chauffer jusqu'à fumées blanches denses durant 10 min environ pour chasser tous les oxydes d'azote. Refroidir, ajouter 100 ml environ d'eau pour dissoudre le sel. Transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de la solution mère contient 1,00 mg de manganèse.

4.15.2 *Solution étalon A*

Prélever 100 ml de la solution mère (4.15.1) et diluer à 1 000 ml dans une fiole jaugée.

1 ml de la solution étalon A contient 0,100 mg de manganèse.

4.15.3 *Solution étalon B*

Prélever 250 ml de la solution étalon A (4.15.2) et diluer à 1 000 ml dans une fiole jaugée.

1 ml de la solution étalon B contient 0,025 mg de manganèse.

5 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectrophotomètre.

6 ÉCHANTILLONNAGE ET ÉCHANTILLONS

Pour l'analyse, utiliser un échantillon pour laboratoire, d'une granulométrie inférieure à 100 μm , prélevé conformément à l'ISO 3081 ou l'ISO 3082, et préparé conformément à l'ISO 3082¹⁾ ou l'ISO 3083. Dans le cas de minerais à haute teneur en eau de constitution ou en composés oxydables, utiliser une granulométrie inférieure à 160 μm .

7 MODE OPÉRATOIRE

En général, tout échantillon de minerai doit être soumis à deux dosages indépendants.

NOTE — L'expression «deux dosages indépendants» implique qu'ils soient effectués par deux opérateurs différents. Si le même opérateur effectue les deux dosages, ils devront être effectués à des moments différents.

Simultanément à l'analyse, deux prises d'essai de 10 g doivent être prélevées pour déterminer l'humidité de l'échantillon, conformément à l'ISO 2596.

7.1 *Prise d'essai*

Peser, à 0,000 2 g près, 1 g environ de l'échantillon pour essai, obtenu conformément au chapitre 6.

7.2 *Essai à blanc et essai de contrôle*

À chaque fois, l'analyse d'un échantillon type de même classe minéralogique et un essai à blanc doivent être effectués parallèlement à l'analyse d'un échantillon de minerai et dans les mêmes conditions.

NOTE — L'échantillon type doit être de même classe minéralogique que l'échantillon à analyser. Dans ces conditions, l'échantillon type ne peut pas être considéré comme appartenant à la même classe minéralogique que l'échantillon à analyser si les caractéristiques de ce dernier diffèrent de celles de l'échantillon type de manière qu'il faille modifier notablement le mode opératoire.

Lorsque l'analyse est effectuée simultanément sur plusieurs échantillons, la valeur à blanc peut être déterminée à partir d'un seul essai à blanc, à condition que le mode opératoire soit le même et que les réactifs utilisés proviennent des mêmes flacons de réactifs.

Lorsque l'analyse est effectuée simultanément sur plusieurs échantillons de même classe minéralogique, on peut se limiter à un seul échantillon type pour l'ensemble de la série.

7.3 *Dosage*

7.3.1 *Mise en solution de la prise d'essai*

Si la dissolution se fait par attaque acide, procéder comme indiqué en 7.3.1.1. Si la dissolution se fait par frittage alcalin, procéder comme indiqué en 7.3.1.2.

7.3.1.1 Introduire la prise d'essai (7.1) dans un bécher de 300 ml, ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (4.4), couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer doucement la solution sans la faire bouillir. Ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.6), 20 ml d'acide perchlorique (4.7) et 0,2 ml d'acide sulfurique (4.9). Recouvrir le bécher du verre de montre, chauffer jusqu'à fumées blanches denses d'acide perchlorique et maintenir un reflux constant d'acide, sur les parois du bécher, durant 10 min environ.

NOTE — Pour la mise en solution de la prise d'essai, placer le bécher durant 1 h environ sur la zone à basse température (60 à 100 °C) d'une plaque chauffante, puis le transférer sur la zone à haute température et chauffer durant 10 min environ juste en dessous du point d'ébullition.

Laisser refroidir le bécher, ajouter 50 ml environ d'eau chaude et quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène (4.8). Chauffer le mélange pour dissoudre les sels solubles et faire bouillir pour décomposer le peroxyde d'hydrogène en excès.

1) L'ISO 3082 spécifiera des méthodes de préparation mécanique de l'échantillon, en plus du mode de prélèvement des échantillons.

Filter la solution sur un papier filtre à texture serrée. Laver le bécher à l'eau en utilisant une baguette en verre munie d'un embout en caoutchouc. Laver le résidu d'abord avec trois ou quatre parties d'acide sulfurique (4.10), puis à l'eau chaude. Recueillir le filtrat et les liquides de lavage dans un bécher de 300 ml, et les conserver comme solution principale. Conserver le papier filtre et le résidu, et continuer comme indiqué en 7.3.2.

7.3.1.2 Introduire la prise d'essai (7.1) dans un creuset en nickel, de 40 ml, exempt de manganèse. Ajouter 3 g environ de peroxyde de sodium (4.2), bien mélanger à l'aide d'une spatule en platine ou en nickel et tasser le mélange. Placer et maintenir le creuset durant 1 ou 2 min à l'entrée d'un four à moufle dont la température est réglée à 400 ± 20 °C, puis à l'intérieur de ce même four durant 1 h environ pour réaliser le frittage. Retirer le creuset du four et refroidir.

NOTE — Un creuset en alumine exempt de manganèse peut être utilisé à la place du creuset en nickel.

Transférer la masse frittée dans un bécher de 300 ml, ajouter 30 ml environ d'eau et couvrir le bécher d'un verre de montre.

NOTE — Si le volume d'eau ajouté est insuffisant, il peut survenir des soubresauts lors du chauffage ultérieur. Dans un souci de sécurité, on peut donc augmenter ce volume jusqu'à 100 ml.

Rincer le creuset d'abord à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique (4.5) et ajouter les liquides de lavage au contenu du bécher. Acidifier lentement avec 30 ml d'acide chlorhydrique (4.4) et chauffer doucement la solution pour dissoudre la masse frittée. Ajouter 30 ml d'acide perchlorique (4.7) et 0,2 ml d'acide sulfurique (4.9). Recouvrir le bécher du verre de montre, chauffer jusqu'à fumées blanches denses d'acide perchlorique et maintenir un reflux constant d'acide, sur les parois du bécher, durant 10 min environ.

Laisser refroidir le bécher, ajouter 50 ml environ d'eau chaude et quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène (4.8). Chauffer le mélange pour dissoudre les sels solubles et faire bouillir pour décomposer le peroxyde d'hydrogène en excès.

Filter la solution à travers un papier filtre à texture serrée. Laver le bécher à l'eau en utilisant une baguette en verre munie d'un embout en caoutchouc. Laver le résidu d'abord avec trois ou quatre parties d'acide sulfurique (4.10), puis à l'eau chaude. Recueillir le filtrat et les liquides de lavage dans un bécher de 300 ml, et les conserver comme solution principale. Conserver le papier filtre et le résidu, et continuer comme indiqué en 7.3.2.

7.3.2 Traitement du résidu

Introduire le résidu obtenu en 7.3.1 et le filtre dans un creuset en platine, sécher, incinérer le papier et calciner enfin le tout de 950 à 1 050 °C. Laisser refroidir le creuset et mouiller le résidu avec de l'acide sulfurique (4.9).

Ajouter 5 à 15 ml d'acide fluorhydrique (4.11) selon la teneur en silice, chauffer doucement pour éliminer la silice et chasser en fumées l'acide sulfurique. Laisser refroidir le creuset, ajouter 2 g de carbonate de sodium (4.3) et chauffer d'abord doucement, puis au rouge faible, pour faire fondre le résidu.

Laisser refroidir la masse fondue, introduire le creuset dans le bécher contenant la solution principale obtenue en 7.3.1 et chauffer doucement pour dissoudre cette masse. Sortir le creuset et le rincer à l'eau. Chauffer pour faire évaporer la solution et la concentrer à 50 ml environ. Refroidir à la température ambiante, transvaser directement, ou filtrer si nécessaire, dans une fiole jaugée de 100 ml pour des teneurs en manganèse inférieures à 4,0 %, ou dans une fiole jaugée de 500 ml pour des teneurs en manganèse comprises entre 4,0 et 8,0 %. Diluer au volume avec de l'eau, en agitant de temps à autre.

7.3.3 Dosage

Transvaser, dans un bécher de 300 ml, une partie aliquote de la solution obtenue en 7.3.2, choisie suivant les indications du tableau 1, et ajouter 30 ml du mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique (4.12). Diluer à 60 ml environ avec de l'eau.

TABLEAU 1 — Parties aliquotes

Teneur en manganèse % Mn	Partie aliquote
de 0,02 à 0,1	prélever une partie aliquote de 25 ml des 100 ml
de 0,1 à 1,0	prélever une partie aliquote de 20 ml des 100 ml
de 1,0 à 2,0	prélever une partie aliquote de 10 ml des 100 ml
de 2,0 à 4,0	prélever une partie aliquote de 5 ml des 100 ml
de 4,0 à 8,0	prélever une partie aliquote de 10 ml des 500 ml

Ajouter 10 ml de solution de periodate de sodium (4.13), couvrir le bécher d'un verre de montre, chauffer jusqu'à l'ébullition et maintenir à une température juste au-dessous du point d'ébullition durant 10 min après apparition de la couleur de l'ion permanganate. Refroidir la solution, transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec de l'eau (4.1).

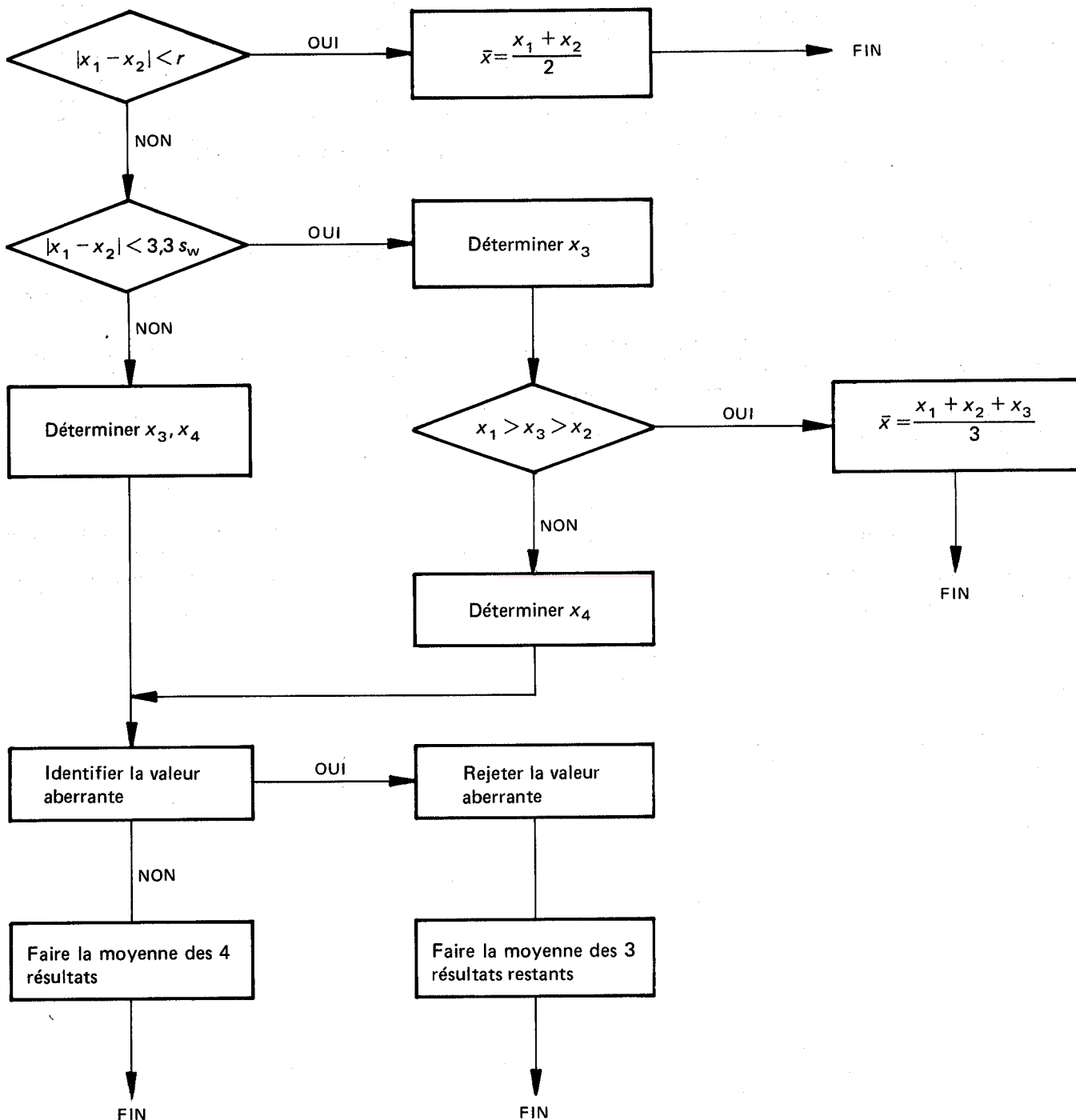
NOTE — Si la teneur en manganèse est inférieure à 0,1 %, le temps de chauffage devra être de 30 min environ et, si nécessaire, de l'eau (4.1) devra être ajoutée pour maintenir le même volume.

Transvaser une partie de cette solution dans une cuve pour photométrie de parcours optique convenable et mesurer l'absorbance (a_1) au moyen du spectrophotomètre (5.1) réglé à une longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale aux environs de 535 nm, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'eau.

Ajouter, goutte à goutte, à la solution contenue dans la fiole jaugée, la solution de nitrite de sodium (4.14) en mélangeant bien, jusqu'à ce que 1 goutte en excès décolore le rose de l'ion permanganate. Transvaser une partie de cette solution dans la cuve pour photométrie utilisée

ANNEXE A

ORGANIGRAMME DE PROCÉDURE POUR L'ADOPTION DES RÉSULTATS ANALYTIQUES
OBTENUS SUR DES ÉCHANTILLONS POUR ESSAI



r = répétabilité
= $2,77 s_w$

\bar{x} = moyenne

* Utiliser les critères de Dixon pour rechercher la valeur aberrante.

ANNEXE B

ORIGINE DES TOLÉRANCES ADMISSIBLES

L'écart-type intralaboratoire (s_{LAB}) a été déterminé par comparaison des résultats obtenus à la suite d'un circuit international d'analyses effectuées, entre 1969 et 1971, sur cinq échantillons de minerais de fer : minerai de fer australien (0,019 % Mn), minerai de fer canadien (0,20 % Mn), sable de fer philippin (0,61 % Mn), minerai ukrainien fourni par la Tchécoslovaquie (Krivoï-Rog) (2,64 % Mn) et rostspath allemand (8,24 % Mn).

Pour l'échantillon type, la tolérance admissible (voir tableau 2, 2^e colonne) est égale au double de l'écart-type ($\pm 2 s_{LAB}$) et appartient à la limite supérieure de l'étendue des teneurs correspondantes.

Pour l'échantillon pour essai, la tolérance admissible (voir tableau 2, 3^e colonne) est calculée par multiplication de l'écart-type par le facteur statistique 2,77 ($n = 2$, avec une probabilité de 95 %) et appartient à la limite supérieure de l'étendue des teneurs correspondantes.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 3886:1977

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7b400e92-d43d-4333-aeaf-1c4eb8d3fa9d/iso-3886-1977>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 3886:1977

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7b400e92-d43d-4333-aeaf-1c4eb8d3fa9d/iso-3886-1977>