

NORME INTERNATIONALE

ISO
4694

Première édition
1987-04-15



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

Minerais de fer — Dosage du fluor — Méthode par électrode sélective

Iron ores — Determination of fluorine content — Ion-selective electrode method

ITEH STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

ISO 4694:1987

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/567b86ae-54ae-4498-820e-79b877444767/iso-4694-1987>

Numéro de référence
ISO 4694 : 1987 (F)

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 normalement 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 4694 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*.

[ISO 4694:1987](#)

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 fluor — Méthode par électrode sélective

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode par électrode sélective pour le dosage du fluor dans les minerais de fer.

Cette méthode est applicable à une gamme de concentrations de 0,005 à 1 % (*m/m*)¹⁾ de fluor dans des minerais de fer naturels, des concentrés et des agglomérés, y compris les produits frittés.

2 Références

ISO 648, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

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

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

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

ISO 7764, *Minerais de fer — Préparation des échantillons pré-séchés pour analyse chimique.*

3 Principe

Fusion d'une prise d'essai dans l'hydroxyde de sodium et dissolution dans de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Filtration à sec suivie par une mesure potentiométrique directe au moyen d'une électrode sélective pour les ions fluorures en présence d'un tampon à base de citrate de sodium.

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.

4.1 Hydroxyde de sodium, en pastilles, sec.

4.2 Hydroxyde de sodium, solution à 300 g/l.

Dissoudre 75 g d'hydroxyde de sodium en pastilles dans 250 ml d'eau.

4.3 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 à 1,19 g/ml, exempt de fluor.

4.4 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 à 1,19 g/ml, dilué 1 + 2.

4.5 Citrate de sodium, solution tampon, $c(\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 1$ mol/l.

Dans un bécher de 1 litre, dissoudre 294,1 g de citrate trisodique dihydraté dans 800 ml d'eau. Ajuster à pH $5,0 \pm 0,1$ avec de l'acide chlorhydrique (4.4).

Transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml et diluer au volume avec de l'eau.

NOTE — Alternativement, utiliser 357,2 g dans le cas du citrate trisodique 5,5-hydrate.

4.6 Fluor, solutions étalons.

Toutes les solutions ci-dessous (4.6.1 à 4.6.5) doivent être conservées dans des bouteilles en plastique.

4.6.1 Solution étalon A.

Sécher la quantité appropriée de fluorure de sodium à la température de 105 °C.

Dissoudre 1,108 g de fluorure de sodium sec dans de l'eau, transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml et diluer au volume avec de l'eau.

1 ml de cette solution étalon contient 500 μg de fluor.

4.6.2 Solution étalon B.

Pipetter 100,0 ml de la solution A dans une fiole jaugée de 500 ml et diluer au volume avec de l'eau.

1 ml de cette solution étalon contient 100 μg de fluor.

1) Cette méthode a été testée au plan international avec des échantillons renfermant de 0,005 à 0,214 % (*m/m*) de fluor. (Voir annexe B.)

4.6.3 Solution étalon C.

Pipetter 50,0 ml de la solution B dans une fiole jaugée de 500 ml et diluer au volume avec de l'eau.

Préparer cette solution juste avant l'emploi.

1 ml de cette solution étalon contient 10 µg de fluor.

4.6.4 Solution étalon D.

Pipetter 50,0 ml de la solution C dans une fiole jaugée de 500 ml et diluer au volume avec de l'eau.

Préparer cette solution juste avant l'emploi.

1 ml de cette solution étalon contient 1 µg de fluor.

4.6.5 Solution étalon E.

Pipetter 50,0 ml de la solution D dans une fiole jaugée de 500 ml et diluer au volume avec de l'eau.

Préparer cette solution juste avant l'emploi.

1 ml de cette solution étalon contient 0,1 µg de fluor.

5 Appareillage

NOTE — Les pipettes et fioles jaugées doivent être du type à un trait et être conformes aux spécifications de l'ISO 648 et de l'ISO 1042.

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Creusets en argent, de 100 ml de capacité.

NOTE — Des creusets en nickel peuvent être utilisés, à condition de prévoir un dispositif d'agitation par le haut.

5.2 Bêchers en plastique, de 100 ml de capacité, ou piluliers en plastique, de 50 ml de capacité.

5.3 Fioles jaugées en plastique, de 100 ml de capacité, calibrées à une température de 20 °C et repérées proprement.

5.4 Agitateurs magnétiques, avec barreaux aimantés enrobés de polyéthylène, 2,5 cm × 0,4 cm.

5.5 Entonnoirs en plastique.

5.6 pH-mètre-millivoltmètre, à haute impédance, permettant la lecture numérique à 0,1 mV près.

5.7 Électrode sélective des ions fluorures.

5.8 Électrode de référence au calomel.

6 Échantillonnage et 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 l'ISO 3082 et préparé conformément à l'ISO 3082 ou 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 préséchés pour analyse

Homogénéiser soigneusement l'échantillon pour laboratoire et, en prélevant des incréments multiples, constituer un 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 analyse.)

7 Mode opératoire

7.1 Nombre de déterminations

Effectuer l'analyse au moins en double, en accord avec l'annexe A, indépendamment, avec un échantillon préséché pour analyse.

NOTE — L'expression « indépendamment » signifie que le deuxième et tout résultat ultérieur n'est pas affecté par le(s) résultat(s) précédent(s). Pour la présente méthode d'analyse, cette condition implique que la répétition de la procédure doit être effectuée soit par le même opérateur à des temps différents, soit par un autre opérateur, en incluant dans chaque cas un réétalonnage approprié.

7.2 Essai de contrôle

À chaque fois, une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai doit être effectuée en parallèle et dans les mêmes conditions avec l'analyse du(des) minerai(s). Un échantillon préséché pour analyse du matériau de référence certifié doit être préparé comme spécifié en 6.2.

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

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.

7.3 Prise d'essai

En prenant plusieurs incréments, peser l'échantillon préséché pour analyse (6.2) en fonction des teneurs présumées en fluor (voir tableau 1).

NOTE — La prise d'essai doit être prélevée et pesée rapidement afin d'éviter toute réabsorption d'humidité.

Tableau 1 — Masse de la prise d'essai

Teneur présumée en fluor, w_F	Masse de la prise d'essai
%(m/m)	mg
0,005 à 0,02	500 ± 0,2
0,02 à 0,05	200 ± 0,1
0,05 à 1	100 ± 0,1

7.4 Dosage

NOTES

- 1 Nettoyer le creuset d'argent avant emploi en effectuant une fusion à blanc avec quelques grammes d'hydroxyde de sodium.
- 2 Rincer tous les autres objets d'équipement à grande eau.

7.4.1 Mise en solution de la prise d'essai

AVERTISSEMENT — La manipulation d'hydroxyde de sodium fondu nécessite le port de lunettes de sécurité; l'emploi de gants est recommandé. La reprise du culot de fusion doit être réalisée prudemment.

Placer la prise d'essai (7.3) dans un creuset d'argent (5.1) et ajouter 3 g d'hydroxyde de sodium en pastilles (4.1) de façon à recouvrir la prise d'essai le plus possible. Placer le creuset avec son contenu dans un four à moufle à 525 ± 20 °C durant environ 10 min, l'agiter durant quelques secondes et le replacer dans le four durant 5 min de plus.

Laisser refroidir et ajouter 60 ml d'eau dans le creuset. Introduire un barreau aimanté (5.4) et disposer le creuset sur un agitateur magnétique durant 5 min pour faciliter la dissolution. Refroidir. Transvaser la solution dans une fiole jaugée en plastique de 100 ml (5.3). Rincer le creuset avec 10 ml d'acide chlorhydrique (4.4) et frotter les parois.

Transvaser la solution de rinçage dans la fiole jaugée et diluer au volume après avoir vérifié la température. Filtrer sur un filtre en papier à texture serrée et sec dans un bécher ou un pilulier en plastique (5.2). Rejeter la première partie du filtrat puis poursuivre la filtration en recueillant environ 40 ml pour la prise all-
quote.

NOTE — La dissolution du culot de fusion peut être effectuée avec de l'eau chaude.

7.4.2 Préparation de la gamme d'étalonnage

Dans une série de fioles jaugées en plastique de 100 ml, pipetter les volumes de solutions étalons indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2 — Préparation des solutions d'étalonnage

Fiole	Concentration de fluor	Volume de la solution étalon (4.6)
	µg/ml	
1	0,02	20 ml de solution E
2	0,05	50 ml de solution E
3	0,1	10 ml de solution D
4	0,3	30 ml de solution D
5	1,0	10 ml de solution C
6	3,0	30 ml de solution C
7	10,0	10 ml de solution B

Ajouter 5 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.2) dans chaque fiole et diluer au volume avec de l'eau.

7.4.3 Mesurage

Pipetter 20 ml de la solution d'essai dans un bécher ou un pilulier en plastique de 50 ml et ajouter 20 ml de solution tampon (4.5). Mélanger soigneusement.

Pour l'étalonnage, pipetter 20 ml de chacune des solutions d'étalonnage (voir tableau 2) dans une série de piluliers en plastique. Ajouter 20 ml de solution tampon (4.5) au moyen d'une pipette et homogénéiser soigneusement.

Mesurer les concentrations de fluor comme spécifié en 7.4.3.1 à 7.4.3.6.

7.4.3.1 Le pH-mètre-millivoltmètre (5.6) étant en mode «mV», connecter l'électrode sélective des ions fluorures (5.7) à la prise de l'électrode métallique et l'électrode de référence (5.8) à la prise pour la mesure des potentiels.

7.4.3.2 Disposer les électrodes dans la solution à mesurer, vérifier qu'il n'y a pas de bulles d'air à la surface du cristal de fluorure de lanthane et agiter la solution à vitesse constante.

NOTE — Avant emploi, l'électrode sélective doit être conditionnée dans la solution à concentration de fluor la plus basse jusqu'à ce que le potentiel se stabilise. La durée nécessaire à cette stabilisation est fonction de la réponse de l'électrode et peut aller de 15 min à 1 h.

7.4.3.3 Au cours de l'essai préliminaire, mesurer rapidement les solutions d'étalonnage et d'essai afin de pouvoir les ranger en ordre croissant de concentration. Durant ces mesures, attendre environ 2 min après introduction de l'électrode pour relever les lectures.

7.4.3.4 Au cours d'un second essai, débiter avec la solution la moins concentrée et intercaler les solutions d'étalonnage et d'essai dans un ordre croissant. Attendre 5 min pour pouvoir relever des valeurs stables du potentiel.

NOTES

1 Après chaque lecture, rincer soigneusement les électrodes avec de l'eau et les sécher avec du papier Joseph.

2 Lors des lectures, toutes les anomalies doivent être repérées et les lectures doivent être aussi précises que possible. Une différence de potentiel de 1 mV conduit à une erreur relative de 4 %.

7.4.3.5 Établir la courbe d'étalonnage sur papier semi-logarithmique, avec les potentiels sur l'axe linéaire et les concentrations de fluor sur l'axe logarithmique.

NOTE — Une certaine courbure sera observée pour les concentrations inférieures à 0,3 µg de fluor par millilitre [équivalent à 0,15 µg de fluor par millilitre en raison de la dilution (2 ×) avec la solution tampon]. Ce facteur 2 n'entre pas dans les calculs, du fait que ceci s'applique également aux étalons et aux échantillons pour analyse.

7.4.3.6 Relever la teneur en fluor de l'échantillon à analyser sur la courbe d'étalonnage.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en fluor

La teneur en fluor, w_F , exprimée en pourcentage en masse avec cinq décimales, est donnée par l'équation

$$w_F (\%) = \frac{Q_F \times 10}{m} \quad \dots (1)$$

où

Q_F est la concentration de fluor, en microgrammes par millilitre, dans la solution d'essai;

m est la masse, en milligrammes, de la prise d'essai.

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Répétabilité et tolérance admissible

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

$$\begin{aligned} r &= 0,063\ 0\ X + 0,002\ 3 & \dots (2) \\ P &= 0,148\ 1\ X + 0,003\ 2 & \dots (3) \\ \sigma_r &= 0,022\ 7\ X + 0,000\ 8 & \dots (4) \\ \sigma_L &= 0,051\ 2\ X + 0,001\ 0 & \dots (5) \end{aligned}$$

où

X est la teneur en fluor, exprimée en pourcentage en masse, de l'échantillon préséché pour essai, donnée par

- la moyenne arithmétique des valeurs en double calculée à partir des formules intralaboratoires (2, 4),
- la moyenne arithmétique des résultats finals (8.2.3) de deux laboratoires, calculée à partir des formules interlaboratoires (3, 5);

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 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 certifié ayant été analysé par au moins 10 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:

$$|A_c - A| < 2 \sqrt{\frac{s_{Lc}^2 + \frac{s_{Wc}^2}{n_{Wc}}}{N_c} + \sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad \dots (6)$$

où

A_c est la valeur certifiée;

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

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 certifié (dans la majorité des cas, $n = 1$);

σ_L et σ_r sont tels que définis en 8.2.1.

Si la condition (6) 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 analyse. 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 analyse se situe en dehors de la limite pour r , calculée avec l'équation (2) en 8.2.1, un ou plusieurs essais supplémentaires doivent être effectués en accord avec l'organigramme présenté dans l'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 analyse 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) si 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 effectuée que par un seul laboratoire ou si les résultats interlaboratoires font défaut, il est conseillé de ne pas utiliser un tel matériau dans ce but. Dans le cas où cet emploi est inévitable, utiliser la formule suivante:

$$|A_c - A| < 2 \sqrt{2 \sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad \dots (7)$$

8.2.3 Calcul du résultat final

Le résultat final est la moyenne arithmétique des valeurs analytiques acceptables pour l'échantillon pour analyse, ou déterminée autrement, par les opérations spécifiées dans l'annexe A, calculée à cinq décimales près et arrondie à la troisième décimale comme suit:

1) Un complément d'information est donné dans l'annexe B et dans l'annexe C.

a) lorsque le chiffre de la quatrième décimale est inférieur à 5, il est rejeté et le chiffre de la troisième décimale reste inchangé;

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

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

9 Procès-verbal d'essai

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

- a) référence à la présente Norme internationale;
- b) détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- c) résultat de l'analyse;
- d) numéro de référence du résultat;
- e) toute observation faite pendant le dosage, ainsi que toutes opérations non spécifiées dans la présente Norme internationale, qui pourraient avoir eu une influence sur les résultats, aussi bien pour l'échantillon pour analyse que pour le(s) matériau(x) de référence certifié(s).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

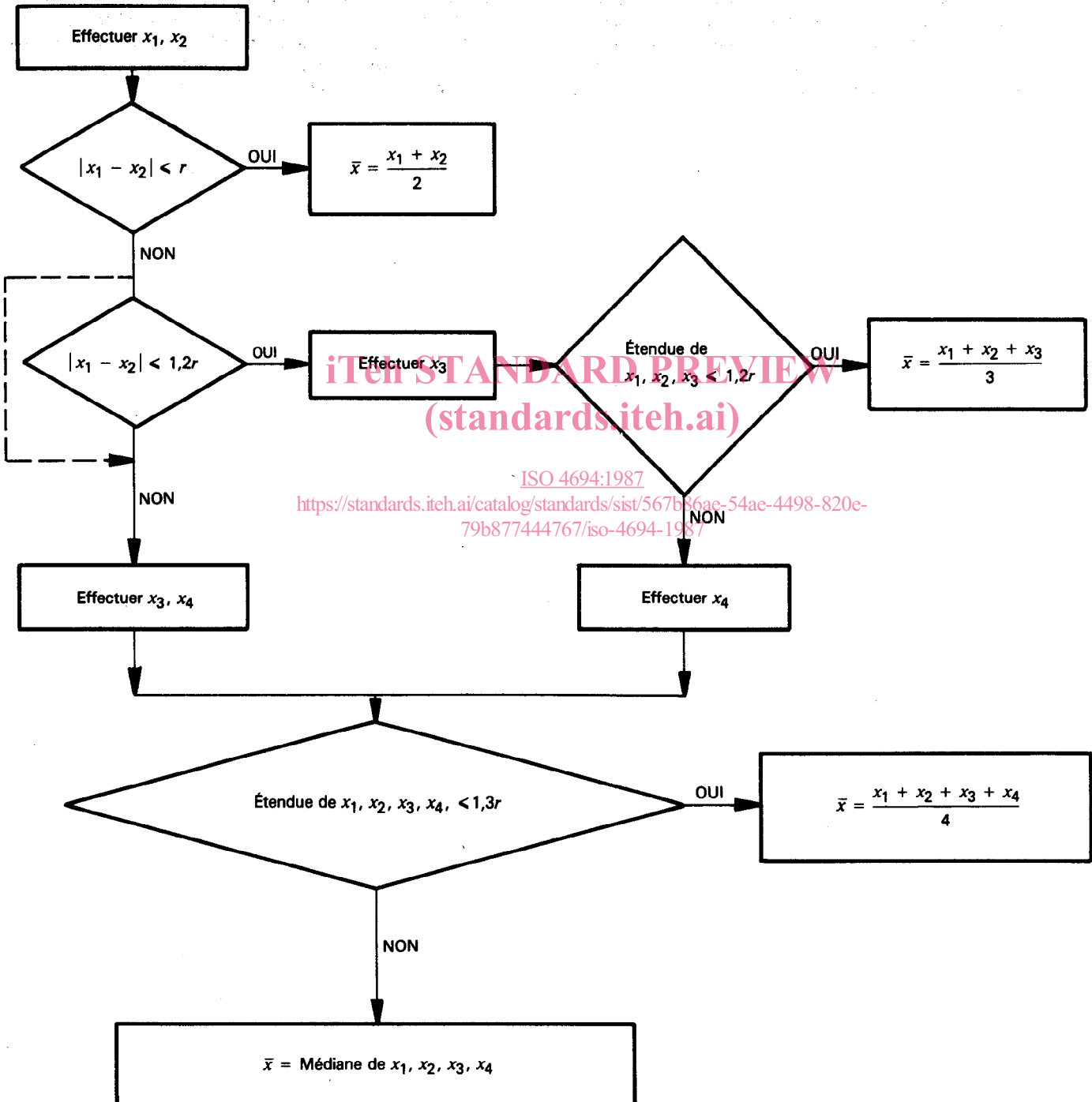
[ISO 4694:1987](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/567b86ae-54ae-4498-820e-79b877444767/iso-4694-1987)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/567b86ae-54ae-4498-820e-79b877444767/iso-4694-1987>

Annexe A

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

(Cette annexe fait partie intégrante de la Norme internationale.)



iteh STANDARD PREVIEW
 (standards.iteh.ai)
 ISO 4694:1987
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/567b86ae-54ae-4498-820e-79b877444767/iso-4694-1987>

r est tel que défini en 8.2.1.

Annexe B

Origine des équations de répétabilité et de tolérance admissible

(Cette annexe, donnée uniquement à titre d'information, ne fait pas partie intégrante de la Norme internationale.)

Les équations de régression données en 8.2.1 résultent d'essais interlaboratoires effectués en 1979/1980, dans 10 pays impliquant 21 laboratoires sur quatre échantillons de minerai de fer.

La représentation graphique des données de fidélité fait l'objet de l'annexe C.

Les minerais utilisés étaient les suivants:

Échantillon	Teneur en fluor [% (m/m)]
Mano River (79-7)	0,005
Kiruna B (79-8)	0,052
Lorraine (79-9)	0,080
Kiruna D (79-10)	0,214

NOTES

1 Un rapport d'essais analytiques internationaux et d'analyse statistique des résultats (Document ISO/TC 102/SC 2 N 590E, novembre 1979) est disponible au secrétariat de l'ISO/TC 102/SC 2 ou de l'ISO/TC 102.

2 L'analyse statistique a été effectuée en accord avec les principes spécifiés dans l'ISO 5725.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/567b86ae-54ae-4498-820e-79b877444767/iso-4694-1987>