
Norme internationale



6352

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

Ferro-nickel — Dosage du nickel — Méthode gravimétrique à la diméthylglyoxime

Ferronickel — Determination of nickel content — Dimethylglyoxime gravimetric method

Première édition — 1985-12-15

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6352:1985](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03af2098-1b1e-405b-9d89-569563a6666d/iso-6352-1985)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/03af2098-1b1e-405b-9d89-569563a6666d/iso-6352-1985>

CDU 669.15-198 : 543.7 : 546.74

Réf. n° : ISO 6352-1985 (F)

Descripteurs : ferroalloys, ferronickel, chemical analysis, determination of content, nickel, gravimetric analysis, dimethylglyoxime.

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 6352 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 155, *Nickel et alliages de nickel*.

[ISO 6352:1985](#)

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.

Ferro-nickel — Dosage du nickel — Méthode gravimétrique à la diméthylglyoxime

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode gravimétrique de dosage du nickel dans les ferro-nickels dont la teneur en nickel est comprise entre 15 et 60 % (m/m).

2 Références

ISO 385/1, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales.*

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

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

ISO 5725, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité par essais interlaboratoires.*

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans l'acide nitrique. Précipitation de la silice par déshydratation dans l'acide perchlorique. Filtration de la silice. Précipitation du nickel d'un milieu tartro-ammoniacal par une solution éthanolique de diméthylglyoxime. Deuxième précipitation du nickel et pesée après séchage à 150 °C. Dosage du nickel résiduel dans les filtrats par spectrométrie d'absorption atomique.

4 Réactifs

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

4.1 Acide acétique, $\rho_{20} = 1,05$ g/ml, dilué 1+1.

4.2 Hydroxyde d'ammonium, $\rho_{20} = 0,925$ g/ml.

4.3 Diméthylglyoxime, solution éthanolique à 10 g/l.

4.4 Acide chlorhydrique, $\rho_{20} = 1,19$ g/ml.

4.5 Acide chlorhydrique, $\rho_{20} = 1,19$ g/ml, dilué 1+9.

4.6 Acide nitrique, $\rho_{20} = 1,41$ g/ml.

4.7 Acide nitrique, $\rho_{20} = 1,41$ g/ml, dilué 1+1.

4.8 Acide perchlorique, $\rho_{20} = 1,61$ g/ml [72 % (m/m)].

4.9 Acide tartrique, solution à 500 g/l.

4.10 Acide fluorhydrique, $\rho_{20} = 1,14$ g/ml, dilué 1+1.

AVERTISSEMENT — L'acide fluorhydrique est extrêmement irritant et corrosif pour la peau et les muqueuses et entraîne de sévères brûlures de la peau qui sont lentes à guérir. En cas de contact avec la peau, bien laver à l'eau et consulter un médecin.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Creuset filtrant, en verre fritté de diamètre de pore compris entre 10 et 20 μm .

5.2 Bêchers en verre, de capacité 600 ml, à fond plat, propres et non lavés à l'acide.

5.3 Pipettes, de capacités 50 et 100 ml, conformes à l'ISO 648, classe A.

5.4 Fioles jaugées, de capacités 200 et 1 000 ml, conformes à l'ISO 1042, classe A.

5.5 Bêcher en polytétrafluoréthylène (PTFE), de capacité 600 ml, pour les échantillons à haute teneur en silice.

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 L'échantillonnage et la préparation de l'échantillon pour laboratoire doivent se faire par les méthodes agréées par les deux parties ou, en cas de litige, selon les règles de la Norme internationale appropriée.

6.2 L'échantillon pour laboratoire se présente généralement sous la forme de granulés, de copeaux de fraisage ou de perçage, et aucune préparation ultérieure n'est nécessaire.

6.3 Si l'on pense que l'échantillon pour laboratoire a pu être pollué par de l'huile ou de la graisse au cours du fraisage ou du perçage, on doit le nettoyer par lavage dans de l'acétone à haute pureté, suivi d'un séchage à l'air.

6.4 Si l'échantillon pour laboratoire contient des particules ou des morceaux de tailles différentes, la prise d'essai peut être obtenue par une méthode de division au diviseur à lames.

7 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — L'acide perchlorique fumant est un oxydant puissant et peut entraîner un mélange explosif lorsqu'il est en contact avec des matières organiques. Toutes les évaporations doivent se faire sous un hotte appropriée à l'emploi d'acide perchlorique.

7.1 Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, 3,9 à 4,1 g d'échantillon pour laboratoire et verser le tout dans un bécher de 600 ml en verre (5.2).

7.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage, un essai à blanc suivant le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs.

7.3 Préparation du creuset

7.3.1 Filtrer sur le creuset (5.1) un mélange chaud de 20 ml d'acide chlorhydrique (4.4), 10 ml d'acide nitrique (4.6) et 30 ml d'eau. Laver le creuset à l'eau chaude jusqu'à élimination complète de tout l'acide.

7.3.2 Sécher le creuset pendant 2 h dans une étuve à 150 °C. Refroidir 60 min dans un dessiccateur et peser rapidement.

NOTES

1 Ce mode opératoire sert à conditionner un creuset neuf ou à laver un creuset usagé en fin d'analyse.

2 Le creuset et le précipité (7.5.9) doivent être pesés dans des conditions aussi voisines que possible de température et d'humidité que le creuset vide pour obtenir une précision maximale.

7.4 Préparation de la solution d'essai

7.4.1 Mettre la prise d'essai (7.1) en solution en ajoutant 25 ml d'eau, puis 50 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1. Couvrir le bécher avec un verre de montre et chauffer doucement si nécessaire pour parfaire la mise en solution.

NOTE — Si les échantillons de ferro-nickel contiennent plus de 1 % (*m/m*) de silicium, utiliser un bécher en polytétrafluoréthylène (5.5). Attaquer la prise d'essai par additions successives de 25 ml d'eau, 40 ml d'acide nitrique (4.7) et 10 ml d'acide chlorhydrique (4.4). Pour obtenir la mise en solution complète de l'échantillon, ajouter en fin d'effervescence 10 ml d'acide fluorhydrique (4.10) et 40 ml d'acide perchlorique (4.8). Chauffer jusqu'à la formation de fumées perchloriques. Laisser refroidir et transvaser la solution quantitativement dans un bécher en verre (5.2). Chauffer à 260 °C jusqu'à dégagement abondant de fumées perchloriques. Refondre à cette température pendant 20 min et poursuivre comme indiqué en 7.4.2 « Enlever le bécher... ».

7.4.2 Une fois le métal mis en solution, ajouter 40 ml d'acide perchlorique (4.8) et chauffer à 260 °C jusqu'à dégagement abondant de fumées perchloriques. Refondre à cette température pendant 20 min. Enlever le bécher de la plaque chauffante et laisser refroidir. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.4) et 200 ml d'eau chaude. Filtrer la silice à l'aide d'un papier filtre de porosité moyenne et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Rincer le bécher et laver le précipité de silice trois fois avec de l'acide chlorhydrique dilué 1 + 9 et quatre fois avec de l'eau chaude. Jeter le précipité de silice, diluer le filtrat jusqu'au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

7.5 Dosage

7.5.1 Verser, à l'aide d'une pipette dans un bécher de 600 ml, une aliquote contenant 60 à 120 mg de nickel et diluer à 300 ml avec de l'eau. Prendre une aliquote de 100 ml pour les échantillons contenant moins de 30 % (*m/m*) de nickel et de 50 ml pour les échantillons contenant plus de 30 % (*m/m*) de nickel.

7.5.2 Ajouter, à l'aliquote (7.5.1), 10 ml de solution d'acide tartrique (4.9). Ajouter, tout en agitant, de l'hydroxyde d'ammonium (4.2) jusqu'à ce que la couleur de la solution vire du jaune au bleu vert (le pH est légèrement alcalin). La solution doit demeurer limpide. Ramener au jaune en ajoutant lentement une quantité suffisante d'acide acétique (4.1). Le pH doit se situer entre 4 et 5. Chauffer la solution à 60 °C.

7.5.3 Ajouter tout en agitant, 4 ml de solution de diméthylglyoxime (4.3) pour chaque 10 mg de nickel estimés présents. Ajouter encore 20 ml excédentaires.

7.5.4 Rendre la solution légèrement ammoniacale (pH d'environ 10) en ajoutant suffisamment d'hydroxyde d'ammonium. Agiter vigoureusement pendant environ 30 s et laisser le précipité se déposer pendant 30 min.

7.5.5 Filtrer la solution sur un papier filtre moyen. Laver le précipité cinq fois à l'eau chaude (40 à 50 °C). Conserver le filtrat pour les opérations 7.5.10.

7.5.6 Remettre le précipité en solution et le filtrer à nouveau sur le bécher utilisé pour la première précipitation à l'aide d'un mélange chaud de 20 ml d'acide chlorhydrique (4.4), 10 ml d'acide nitrique (4.6) et 30 ml d'eau. Laver le filtre soigneusement avec trois portions de 20 ml du mélange d'acides en lavant le tout à l'eau chaude après addition de chaque portion. Vérifier que tout le précipité rouge est dissous, et enfin, laver le filtre soigneusement à l'eau chaude.

7.5.7 Reprécipiter le nickel en reprenant les opérations 7.5.2 à 7.5.4 inclus, mais en n'utilisant que 2 ml de solution d'acide tartrique (4.9) et seulement 5 ml de solution de diméthylglyoxime (4.3) en excès.

7.5.8 Filtrer le précipité sur le creuset en verre fritté sec et pesé au préalable (7.3.2). Nettoyer soigneusement le bécher et laver le précipité cinq fois à l'eau chaude. Conserver le filtrat pour les opérations 7.5.10.

7.5.9 Sécher le creuset et le précipité dans une étuve à 150 °C pendant 2 h, refroidir dans un dessiccateur pendant 60 min et peser rapidement dans les mêmes conditions qu'en 7.3.2.

7.5.10 Combiner les filtrats de 7.5.5 et 7.5.8. Évaporer jusqu'à consistance visqueuse. Ajouter 50 ml d'acide chlorhydrique (4.4) par portions de 10 à 15 ml et chauffer. Ajouter 50 ml d'eau chaude et amener à ébullition. Laisser refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 200 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.5.11 Déterminer la teneur en nickel des filtrats combinés par absorption atomique. Voir annexe A.

NOTES

- 1 La teneur en nickel des filtrats combinés ne doit pas dépasser 0,2 % (m/m) de nickel dans l'échantillon d'origine.
- 2 Des niveaux élevés de nickel dans les filtrats peuvent indiquer un défaut du creuset.
- 3 Si la teneur en nickel du filtrat est élevée, ou si la sensibilité de l'appareil d'absorption atomique est très grande, il peut s'avérer nécessaire de diluer la solution de 7.5.10 pour l'analyse par absorption atomique.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul

La teneur en nickel, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$20,32 \frac{(m_2 - m_1) \times 1000}{m_0 \times V} + w_f (\%)$$

où

- m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai;
- m_1 est la masse, en grammes, du creuset vide;
- m_2 est la masse, en grammes, du creuset et du précipité de nickel-diméthylglyoxime;
- V est le volume, en millilitres, de l'aliquote de la solution d'essai prise en 7.5.1;
- $w_f (\%)$ est la correction du pourcentage de nickel dosé sur les filtrats combinés (7.5.11);
- 20,32 est le facteur de conversion, multiplié par 100, entre le précipité de nickel-diméthylglyoxime et le nickel.

8.2 Fidélité

8.2.1 Essais en laboratoire

8.2.1.1 La présente Norme internationale a fait l'objet d'un programme d'essais interlaboratoires mettant en jeu sept pays, 20 laboratoires et 39 analystes. Les analyses ont porté sur huit échantillons de ferro-nickel du commerce couvrant une gamme de teneurs en nickel de 21 à 41 % (m/m). Chaque laboratoire a été prié de faire procéder à deux dosages par échantillon par chacun des deux analystes.

8.2.1.2 Les essais ont été réalisés sur des solutions d'essai de 50 ml pour les teneurs en nickel inférieures à 30 % (m/m), et de 25 ml pour les teneurs supérieures à 30 % (m/m). Ces aliquotes sont devenues respectivement 100 ml et 50 ml dans le mode opératoire finalement adopté (voir 7.5.1). Il est probable que la répétabilité et la reproductibilité seront meilleures quand on utilisera la méthode spécifiée.

8.2.2 Résultats statistiques

La répétabilité et deux reproductibilités ont été estimées selon les principes de l'ISO 5725. Les valeurs résultant de l'analyse sont données au tableau 1. Un rapport sur les essais interlaboratoires et l'analyse statistique est donné dans l'annexe B.

Tableau 1 — Résultats de l'analyse statistique

Teneur en nickel [% (m/m)]	15 à 30	31 à 45
Écart-type		
— pour un analyste, s_{w1}	0,047	0,066
— entre analystes dans un laboratoire, s_{w2}	0,047	0,095
— entre laboratoires, s_b	0,054	0,047
Répétabilité, $r = 2,83\sqrt{s_{w1}^2}$	0,13	0,19
Reproductibilité intralaboratoire, R_w $R_w = 2,83\sqrt{s_{w1}^2 + s_{w2}^2}$	0,19	0,33
Reproductibilité interlaboratoire, R $R = 2,83\sqrt{s_{w1}^2 + s_{w2}^2 + s_b^2}$	0,24	0,35

NOTES CONCERNANT LE TABLEAU 1

- 1 Ces valeurs de répétabilité et de reproductibilité peuvent être retenues comme normalement représentatives de la méthode d'analyse spécifiée dans la présente Norme internationale et appliquée à des échantillons similaires.
- 2 Les données de répétabilité et de reproductibilité peuvent servir de lignes directrices pour l'établissement des écarts partageables.

9 Procès-verbal d'essai

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

- a) la référence de la méthode utilisée;
- b) les résultats de l'analyse;
- c) le nombre d'essais répétés différents;
- d) les phénomènes inhabituels notés pendant l'analyse;
- e) toute opération non comprise dans la présente Norme internationale ou considérée comme facultative.

Annexe A

Dosage du nickel dans les filtrats combinés par spectrométrie d'absorption atomique

(La présente annexe fait partie intégrante de la Norme.)

A.1 Généralités

La présente annexe décrit le mode opératoire de dosage du nickel résiduel dans les filtrats combinés par la méthode gravimétrique (voir 7.5.10 et 7.5.11).

A.2 Réactifs

A.2.1 Acide chlorhydrique, $\rho_{20} = 1,19$ g/ml.

A.2.2 Nickel, solution étalon correspondant à 0,1 g de Ni par litre.

Peser, à 0,005 g, 1,00 g près, 1,00 g de nickel métal, [99,9 % (m/m) minimum], transférer dans un bécher de 600 ml et mettre en solution dans 40 ml d'acide nitrique ($\rho_{20} = 1,41$ g/ml) dilué 1 + 1. Évaporer jusqu'à consistance sirupeuse, refroidir et remettre les sels en solution dans l'eau, puis transférer dans un fiole jaugée de 1 000 ml. Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Transférer avec une pipette 25,0 ml de cette solution dans une fiole jaugée de 250 ml. Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,1 mg de Ni.

A.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

A.3.1 Burette, de capacité 50 ml graduée en 0,05 ml, conforme à l'ISO 385/1, classe A.

A.3.2 Fioles jaugées, de capacités 200; 250 et 1 000 ml, conformes à l'ISO 1042, classe A.

A.3.3 Pipette, de capacité 25 ml, conforme à l'ISO 648, classe A.

A.3.4 Spectromètre d'absorption atomique, équipé d'une tête de brûleur à flamme air-acétylène et d'une lampe à cathode creuse au nickel.

A.4 Mode opératoire

A.4.1 Réglage du spectromètre d'absorption atomique

Régler les paramètres de l'instrument suivant les instructions du fabricant. Régler la longueur d'onde à 232 nm et le courant de la lampe au nickel à la valeur spécifiée.

Allumer le brûleur et régler les débits d'air et d'acétylène pour obtenir une flamme oxydante claire et non luminescente en aspirant de l'eau. Régler le zéro.

A.4.2 Préparation de la gamme de solutions d'étalonnage

Transférer, l'aide d'une burette, 0; 2; 5; 10 et 15 ml de solution étalon de nickel (A.2.2) dans cinq fioles jaugées de 200 ml. Ajouter 50 ml d'acide chlorhydrique (A.2.1), diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser. Ces solutions d'étalonnage correspondent à 0,0; 0,2; 0,5; 1,0 et 1,5 mg de Ni dans un volume de 200 ml (voir 7.5.10).

A.4.3 Mesurages d'absorption atomique

Aspirer chacune des solutions d'étalonnage (A.4.2) en commençant par la solution de référence zéro et noter l'absorbance. Laver le circuit entre chaque relevé en aspirant de l'eau.

Aspirer la solution d'essai (7.5.10) et noter l'absorbance.

Répéter la mesure des solutions étalons et d'essai, de façon que la mesure sur la solution d'essai s'intercale entre deux mesures de solutions étalons.

A.4.4 Préparation de la courbe d'étalonnage

Noter le relevé de l'instrument en fonction de la teneur en nickel des solutions d'étalonnage.

A.5 Expression des résultats

À l'aide de la courbe d'étalonnage (A.4.4), noter la teneur en nickel correspondant à l'absorbance mesurée de la solution d'essai.

La teneur en nickel des filtrats, w_f (%), à appliquer comme correction en 8.1, exprimée en pourcentage en masse de l'échantillon d'origine, est donnée par la formule

$$\frac{m_3}{m_0 \times V} \times 100$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.1);

m_3 est la masse, en milligrammes, de nickel dans la solution d'essai;

V est le volume, en millilitres, de l'aliquote de la solution d'essai prise en 7.5.1.

NOTES

1 Avec certains instruments d'absorption atomique, il peut s'avérer nécessaire d'utiliser une échelle plus grande.

2 Il n'est pas nécessaire d'ajouter de la diméthylglyoxime aux solutions d'étalonnage et d'évaporer jusqu'à consistance sirupeuse pour la minéralisation.

3 Si la teneur en nickel de la solution d'essai est élevée, celle-ci peut être diluée d'une quantité connue moyennant une correction appropriée.

Annexe B

Rapport statistique des essais interlaboratoires

(La présente annexe est donnée uniquement à titre d'information.)

B.0 Introduction

La présente Norme internationale a été soumise à un programme d'essais interlaboratoires mettant en jeu sept pays, 20 laboratoires et 39 analystes. Huit échantillons de ferro-nickel de qualité commerciale couvrant la gamme de teneur de 21 à 41 % (*m/m*) ont été analysés pour la teneur en nickel. Le programme d'essai a été conçu pour déterminer la répétabilité et les reproductibilités intra- et interlaboratoires en généralisant, dans le même esprit que l'ISO 5725.

B.1 Références

ISO 3534, *Statistiques — Vocabulaires et symboles*.

ISO 5725, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité par essais interlaboratoires*.

B.2 Définitions

Dans le cadre de cette annexe, les définitions de l'ISO 3534 sont applicables.

Une notion complémentaire a été ajoutée, celle de reproductibilité intralaboratoire qui traduit l'effet du facteur changement d'analyste à l'intérieur d'un laboratoire.

B.3 Conception du programme d'essai

Le programme d'essai a été conçu dans le but de fournir le maximum de renseignements. Le programme d'essai a demandé, à chaque laboratoire, de faire analyser chaque échantillon en double par deux analystes. On a obtenu ainsi, pour chaque laboratoire participant, deux paires de résultats pour chaque échantillon.

B.4 Échantillons pour essai

Ce programme d'essai a utilisé huit échantillons de ferro-nickel sous forme de copeaux obtenus par fraisage ou perçage de lingots; dans le cas du fraisage, les copeaux ont été broyés au vibrobroyeur à anneaux. Ces échantillons ont des teneurs en nickel s'échelonnant de 21 à 41 % (*m/m*) et sont représentatifs des qualités commerciales les plus courantes.

B.5 Variantes dans le mode opératoire

L'essai a été réalisé en prélevant des aliquotes de 50 ml pour les teneurs inférieures à 30 % (*m/m*) de nickel, et de 25 ml pour les teneurs supérieures à 30 % (*m/m*). Ces aliquotes sont devenues, respectivement 100 ml et 50 ml dans le mode opératoire finalement adopté après la réalisation du programme d'essai (voir 7.5.1).

B.6 Dépouillement statistique

B.6.1 Tests statistiques pour observations aberrantes

B.6.1.1 Comme préconisé dans l'ISO 5725, le test de Cochran a été appliqué pour comparer les fluctuations intra-analyste (variance de répétabilité sur les essais en double, analyste par analyste). À la probabilité de 95 %, ceci a conduit à l'élimination de quatre laboratoires répartis sur trois échantillons.

B.6.1.2 Le même test a été appliqué, ensuite, pour comparer les fluctuations intra-laboratoires au niveau des moyennes par analyste. Le cas est similaire au cas précédent sauf que le « niveau analyste » devient le « niveau laboratoire » et le niveau « dosage individuel » devient le niveau « moyenne par analyste ». À la probabilité de 95 %, ceci a conduit à l'élimination de quatre laboratoires répartis sur quatre échantillons.

B.6.1.3 Pour le test de comparaison des moyennes entre laboratoires, l'ISO 5725 préconise le test de Dixon. Cependant, ce test n'est valable que pour la comparaison d'un petit nombre de moyennes et il a été remplacé, dans ce dépouillement, par le test de Grubbs qui est d'application plus générale et rigoureuse pour un nombre de laboratoires comparés assez élevé. C'est déjà le cas pour 20 laboratoires. À la probabilité de 95 %, ce test a éliminé trois laboratoires répartis sur trois échantillons.

B.6.2 Analyse des variances échantillon par échantillon

B.6.2.1 Elle a été menée dans l'esprit de l'ISO 5725 qui aboutit à une variance de répétabilité s_{w1}^2 et à une variance interlaboratoire s_b^2 . Mais, ici, le circuit permet de distinguer entre une variance due aux changements d'analystes et une autre due aux changements de laboratoires. Le dépouillement a donc fourni les grandeurs statistiques suivantes:

s_{w1} est l'écart-type de répétabilité (intra-analyste);

s_{w2} est l'écart-type de fluctuation inter-analyste/intralaboratoire (ou entre analystes dans un même laboratoire);

s_b est l'écart-type de fluctuation interlaboratoire;

s_w est l'écart-type intralaboratoire (tenant compte du changement d'analyste)

$$s_w = \sqrt{s_{w1}^2 + s_{w2}^2}$$

s_R est l'écart-type de reproductibilité

$$s_R = \sqrt{s_{w1}^2 + s_{w2}^2 + s_b^2}$$

D’où l’on peut déduire, dans l’esprit de l’ISO 5725:

Répétabilité $r = 2,83 \sqrt{s_{w1}^2}$

Reproductibilité intra-laboratoire (tenant compte du changement d’analyste) $R_w = 2,83 \sqrt{s_{w1}^2 + s_{w2}^2}$

Reproductibilité inter-laboratoire $R = 2,83 \sqrt{s_{w1}^2 + s_{w2}^2 + s_b^2}$

NOTE — R_w est une valeur intermédiaire utile à l’intérieur d’un laboratoire faisant pratiquer le dosage par plusieurs analystes.

B.6.2.2 Sur les variances ainsi calculées ont été appliqués des tests de Snédécour (tables de F) qui ont permis de tester, à une probabilité donnée, si le facteur «analyste» ou le facteur «laboratoire» était mis en évidence de façon significative. Les valeurs numériques issues du dépouillement sont rassemblées dans le tableau 2.

B.6.3 Analyse de variance par groupe de quatre échantillons

B.6.3.1 Des tests préliminaires ont montré que les quatre échantillons de la série A avaient un comportement similaire alors que ceux de la série B présentaient des caractéristiques différentes. La dépouillement refait en deux groupes de quatre échantillons permet d’obtenir des renseignements supplémentaires, du fait que les tests de significativité des variances sont réalisés sur un plus grand nombre de degrés de liberté. On obtient ainsi un groupe de résultats pour les faibles teneurs et un autre groupe pour les plus fortes.

B.6.3.2 Ce dépouillement plus complet permet de mettre en évidence dans le cas de la série B, une variance d’échantillonnage qui peut être extraite de la variance «analyste + laboratoire» (soit $s_{w2}^2 + s_b^2$), ce qui n’était pas possible dans le dépouillement échantillon par échantillon. Ceci permet d’obtenir, pour la série B, des valeurs de s_{w2} et s_b un peu plus faibles qu’en faisant la simple moyenne des résultats des quatre échantillons; en pratique, cette nouvelle estimation est plus proche du comportement de l’analyse elle-même. On obtient ainsi les valeurs caractéristiques données au tableau 3.

Tableau 2 — Facteurs «analyste» et «laboratoire»

Échantillon	Teneur en nickel [% (m/m)]	Nombre d’analystes après élimination, n	Écart-type de répétabilité, s_{w1}	Écart-type inter-analyste/intra-laboratoire, s_{w2}	Significativité du test de Snédécour de détection du facteur «analyste»	Écart-type inter-laboratoire, s_b	Significativité du test de Snédécour de détection du facteur «laboratoire»	Répétabilité, r	Reproductibilité, intra-laboratoire (y compris changement d’analyste), R_w	Reproductibilité, inter-laboratoire, R
A1	21,55	34	0,065 2	0,066 4	HS ³⁾	0,066 1	S ²⁾	0,18	0,26	0,32
A2	21,76	32	0,057 0	0,079 9	THS ⁴⁾	0,026 5	NS ¹⁾	0,16	0,28	0,29
A3	23,50	26	0,055 5	0,061 4	HS ³⁾	0,048 4	NS ¹⁾	0,16	0,23	0,27
A4	25,22	38	0,056 2	0,077 5	THS ⁴⁾	0,048 7	NS ¹⁾	0,16	0,27	0,30
B1	27,14	34	0,065 9	0,065 7	HS ³⁾	0,034 1	NS ¹⁾	0,19	0,26	0,28
B2	34,90	36	0,068 6	0,145 9	THS ⁴⁾	— ⁵⁾	NS ¹⁾	0,19	0,45	0,45
B3	37,74	36	0,087 4	0,105 6	THS ⁴⁾	0,099 1	S ²⁾	0,25	0,39	0,48
B4	41,11	34	0,073 8	0,093 5	THS ⁴⁾	0,124 9	HS ³⁾	0,21	0,34	0,49

- 1) NS: non significatif à la probabilité de 95 %.
- 2) S: significatif à la probabilité de 95 %, mais pas à 99 %.
- 3) HS: hautement significatif à la probabilité de 99 %, mais pas à 99,9 %.
- 4) THS: très hautement significatif à la probabilité de 99,9 %.
- 5) Les valeurs numériques obtenues en conduisant une analyse de variance classique ont permis d’obtenir des estimations pour les écarts-types s_{w2} et s_b , sauf pour s_b dans le cas de l’échantillon B2. Il est alors logique de considérer cette valeur comme nulle.

Tableau 3 — Résultats de l’analyse statistique par groupe de quatre échantillons

Teneur en nickel [% (m/m)]	15 à 30	31 à 45
Écart-type		
— pour un analyste, s_{w1}	0,047	0,066
— entre analystes dans un laboratoire, s_{w2}	0,047	0,095
— entre laboratoires, s_b	0,054	0,047
Répétabilité, $r = 2,83 \sqrt{s_{w1}^2}$	0,13	0,19
Reproductibilité intralaboratoire (entre analystes dans un même laboratoire), R_w		
$R_w = 2,83 \sqrt{s_{w1}^2 + s_{w2}^2}$	0,19	0,33
Reproductibilité interlaboratoire, R		
$R = 2,83 \sqrt{s_{w1}^2 + s_{w2}^2 + s_b^2}$	0,24	0,35