

NORME
INTERNATIONALE

ISO
9682-1

Première édition
1991-12-01

Minerais de fer — Dosage du manganèse —

Partie 1:

Méthode par spectrométrie d'absorption
atomique dans la flamme

(standards.iteh.ai)

Iron ores — Determination of manganese content —

Part 1: Flame atomic absorption spectrometric method

ISO 9682-1:1991

<https://standards.iteh.ai/en/standards/iso-9682-1-1991/iso-9682-1-1991>



Numéro de référence
ISO 9682-1:1991(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 en général 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. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 9682-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*, sous-comité SC 2, *Analyse chimique*.

L'ISO 9682 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Minerais de fer — Dosage du manganèse*.

- *Partie 1: Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme*
- *Partie 2: Méthode spectrophotométrique au périodate (Actuellement disponible sous la référence ISO 3886:1986)*

L'annexe A fait partie intégrante de la présente partie de l'ISO 9682. Les annexes B et C sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1991

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Minerais de fer — Dosage du manganèse —

Partie 1:

Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 9682 prescrit une méthode de dosage du manganèse par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme dans les minerais de fer.

Cette méthode est applicable à des concentrations en manganèse comprises entre 0,01 % (*m/m*) et 3 % (*m/m*) dans les minerais de fer naturels, les concentrés et agglomérés, y compris les produits frittés.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 9682. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 9682 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 648:1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042:1983, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

ISO 3081:1986, *Minerais de fer — Échantillonnage par prélèvements — Méthode manuelle.*

ISO 3082:1987, *Minerais de fer — Échantillonnage par prélèvements et préparation des échantillons — Méthode mécanique.*

ISO 3083:1986, *Minerais de fer — Préparation des échantillons — Méthode manuelle.*

ISO 7764:1985, *Minerais de fer — Préparation des échantillons préséchés pour analyse chimique.*

3 Principe

Mise en solution de la prise d'essai par l'une des méthodes suivantes.

- Fusion de la prise d'essai par un fondant à base de carbonate de sodium/tétraborate de sodium et dissolution du culot de fusion dans l'acide chlorhydrique.
- Traitement avec de l'acide chlorhydrique additionné d'un peu d'acide nitrique. Évaporation pour déshydrater la silice, addition d'acide chlorhydrique, dilution et filtration. Calcination du résidu et élimination de la silice par évaporation en présence des acides fluorhydrique et sulfurique. Fusion du culot de fusion avec du carbonate de sodium et du tétraborate de sodium et dissolution du produit dans le filtrat.

Dans chaque cas, aspiration de la solution obtenue dans la flamme d'un spectromètre d'absorption atomique en utilisant une flamme monoxyde de diazote-acétylène.

Comparaison des mesures d'absorption lues avec celles relatives à des solutions d'étalonnage.

4 Réactifs

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

- 4.1 Carbonate de sodium** (Na_2CO_3), anhydre.
- 4.2 Tétraborate de sodium** ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), anhydre.
- 4.3 Acide chlorhydrique**, ρ 1,16 g/ml à 1,19 g/ml.
- 4.4 Acide chlorhydrique**, ρ 1,16 g/ml à 1,19 g/ml, dilué 1+1.
- 4.5 Acide nitrique**, ρ 1,4 g/ml.
- 4.6 Acide fluorhydrique**, ρ 1,13 g/ml à 40 % (m/m), ou ρ 1,19 g/ml à 48 % (m/m).
- 4.7 Acide sulfurique**, ρ 1,84 g/ml.
- 4.8 Acide sulfurique**, ρ 1,84 g/ml, dilué 1+1.
- 4.9 Solution de fond.**

Dissoudre 12 g de fer métallique (fil ou poudre) ou 17 g d'oxyde de fer [dans les deux cas, avec une teneur en manganèse inférieure à 0,003 % (m/m)] dans 100 ml d'acide chlorhydrique (4.3), en chauffant dans un bécher recouvert de 1 000 ml. Si du fer métallique est utilisé, oxyder par addition goutte à goutte d'acide nitrique (4.5). Laisser refroidir et ajouter 300 ml d'acide chlorhydrique (4.3). Dissoudre 32 g de carbonate de sodium (4.1) et 16 g de tétraborate de sodium (4.2) dans 300 ml de d'eau, ajouter cette solution avec précaution à la solution de fer et chauffer pour chasser le dioxyde de carbone. Laisser refroidir, transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.10 Solutions étalons de manganèse.

4.10.1 Solution initiale de manganèse, 500 µg Mn/ml.

Dissoudre 0,500 g de manganèse métal de haute pureté [pureté > 99,9 % (m/m)] dans un bécher couvert de forme haute, avec 25 ml d'acide chlorhydrique (4.4) et chauffer. Lorsque la dilution est totale, refroidir, transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer avec de l'eau et homogénéiser.

4.10.2 Solution étalon de manganèse, 50 µg Mn/ml.

Transférer 50 ml de la solution initiale (4.10.1) dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.11 Solutions d'étalonnage de manganèse.

Transférer dans une série de fioles jaugées de 100 ml, des aliquotes de 0 ml; 5,0 ml; 10,0 ml; 20,0 ml et 30,0 ml respectivement, de la solution étalon de manganèse (4.10.2). Ajouter 25,0 ml de solution de fond (4.9) dans chaque fiole, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

NOTE 1 Le domaine de concentrations en manganèse apte à être couvert peut varier d'un appareil à l'autre. Les critères de performances minimales de 5.5 doivent être pris en considération.

Pour les appareils à haute sensibilité, la solution à plus forte concentration (ci-dessus) peut être éliminée de la série de fioles et il est possible d'y ajouter une solution du bas côté de la gamme, par exemple 2,0 ml de la solution étalon de manganèse (4.10.2).

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, y compris des pipettes et des fioles jaugées à un trait, conformes respectivement aux spécifications de l'ISO 648 et l'ISO 1042, et

5.1 Creusets en platine ou en alliage de platine approprié, de capacité minimale 25 ml.

5.2 Four à moufle, pour assurer une température minimale de 1020 °C.

5.3 Agitateur magnétique avec plaque chauffante.

5.4 Barreaux d'agitation, revêtus de polytétrafluoroéthylène, longueur 10 mm.

NOTE 2 Les points 5.3 et 5.4 n'ont trait qu'à la décomposition par fusion alcaline.

5.5 Spectromètre d'absorption atomique, équipé d'un brûleur pour monoxyde de diazote-acétylène.

Le spectromètre d'absorption atomique utilisé dans cette méthode sera satisfaisant s'il répond aux critères suivants:

- Sensibilité minimale — l'absorbance de la solution d'étalonnage la plus concentrée (4.11) doit être de 0,27 au moins.
- Linéarité de la courbe — la pente de la courbe d'étalonnage couvrant les 20 % supérieurs du domaine de concentrations (exprimée en variation d'absorption), ne doit pas être inférieure à 0,7 de la valeur de la pente correspondant aux 20 % inférieurs du domaine de concentrations, la détermination étant effectuée de la même manière.
- Stabilité minimale — l'écart-type de l'absorbance de la solution d'étalonnage la plus concentrée

et l'écart-type de l'absorbance de la solution correspondant au terme zéro de la gamme d'étalonnage, calculés chacun sur un nombre suffisant de mesures répétitives, doivent être respectivement inférieurs à 1,5 % et 0,5 % de la valeur moyenne de l'absorbance de la solution d'étalonnage la plus concentrée.

NOTES

3 Il est recommandé d'utiliser un enregistreur à bande et/ou un moyen de lecture numérique pour mesurer les critères a), b) et c) et pour effectuer toutes les mesures ultérieures.

4 Les paramètres instrumentaux peuvent varier d'un appareil à l'autre. Les paramètres suivants ont été utilisés avec succès dans divers laboratoires et peuvent servir d'orientation. Les solutions sont aspirées dans une flamme monoxyde de diazote-acétylène d'un brûleur à prémélange.

Lampe à cathode creuse, mA	5
Longueur d'onde, nm	279,5
Débit de monoxyde de diazote, l/min	7,5
Débit d'acétylène, l/min	4,0

Pour des systèmes pour lesquels les données de débit ci-dessus ne conviennent pas, le rapport des débits peut encore constituer une orientation utile.

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 Échantillon de 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 ayant une teneur significative en eau de constitution ou en composés oxydables, utiliser une granulométrie inférieure à 160 µm.

NOTE 5 Des précisions quant aux teneurs significatives en eau de constitution et en composés oxydables sont données dans l'ISO 7764.

6.2 Préparation des échantillons préséchés pour analyse

Mélanger soigneusement l'échantillon de laboratoire et, en prélevant des incréments multiples, constituer un échantillon pour analyse de telle manière qu'il soit représentatif de la totalité du contenu du récipient. Sécher l'échantillon pour analyse à $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, 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 6 L'expression «indépendamment» signifie que le second et tout résultat ultérieur ne sont pas affectés par le(s) résultat(s) précédent(s). Pour la présente méthode d'analyse, cette condition implique que la répétition du mode opératoire doit être effectuée soit par le même opérateur à des moments différents, soit par un autre opérateur. Dans chaque cas, un réétalonnage approprié doit être prévu.

7.2 Mesures de sécurité

AVERTISSEMENT — Suivre les instructions du fabricant pour allumer et éteindre la flamme monoxyde de diazote-acétylène, afin d'éviter tout risque d'explosion. Porter des lunettes de protection teintées à chaque fois que le brûleur est utilisé.

7.3 Prise d'essai

En prélevant plusieurs incréments, peser, à 0,000 2 g près, approximativement 0,5 g de l'échantillon préséché pour analyse, obtenu conformément à 6.2.

7.4 Essai à blanc et essai de contrôle

Pour chaque série de mesures, 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 d'un (des) échantillon(s) de minerai et dans les mêmes conditions. Un échantillon préséché pour analyse du matériau de référence certifié doit être préparé comme spécifié en 6.2.

NOTE 7 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 analytique ne deviennent nécessaires.

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, à condition que le mode opératoire soit le même et que les réactifs utilisés proviennent des mêmes flacons de réactifs.

Lorsqu'on effectue l'analyse sur plusieurs échantillons du même type de minerai en même temps, la valeur analytique d'un seul matériau de référence certifié peut être utilisée.

7.5 Dosage

7.5.1 Mise en solution de la prise d'essai

Si la mise en solution est basée sur la fusion, procéder comme spécifié en 7.5.1.1. Si elle est basée sur l'attaque acide, procéder comme spécifié en 7.5.1.2.

7.5.1.1 Fusion alcaline

Introduire 0,80 g de carbonate de sodium (4.1) dans un creuset de platine ou d'un alliage de platine convenable (5.1), transférer la prise d'essai (7.3) dans le creuset et mélanger en utilisant une baguette en platine ou en acier inoxydable. Ajouter 0,40 g de tétraborate de sodium (4.2) et remélanger au moyen de la baguette métallique. Placer le creuset dans le four à moufle (5.2) maintenu à 1 020 °C à 1 040 °C durant 30 min.

Retirer le creuset et l'agiter doucement alors que le produit de fusion se solidifie. Laisser refroidir, puis disposer un barreau d'agitation recouvert de PTFE (5.4) dans le creuset avant de coucher ce dernier dans un bécher forme basse de 150 ml. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.4) et 30 ml d'eau. Couvrir et faire chauffer sous agitation sur un agitateur magnétique chauffant (5.3) jusqu'à ce que la dissolution du produit de fusion soit complète.

NOTES

8 Il peut être nécessaire de rouler le creuset pour assurer une dissolution complète du produit de fusion.

9 Comme alternative à l'agitateur magnétique chauffant un bain à ultrasons peut être utilisé pour faciliter la dissolution du produit de fusion.

Retirer et rincer le creuset ainsi que le barreau, refroidir la solution et la transférer dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. (Ceci constitue la solution pour analyse.)

7.5.1.2 Attaque acide

Transférer la prise d'essai (7.3) dans un bécher forme haute de 250 ml. Y ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.3), couvrir avec un verre de montre et chauffer durant environ 1 h sur une plaque chauffante ajustée pour délivrer une température de 100 °C dans le bécher d'essai contenant un volume et une hauteur similaires d'acide sulfurique (4.7).

NOTE 10 Lorsque la quantité d'insoluble est élevée, poursuivre le chauffage sur une zone plus chaude de la plaque chauffante, sans faire bouillir la solution.

Ajouter 1 ml d'acide nitrique (4.5) et 0,2 ml d'acide sulfurique (4.8) et laisser digérer durant 15 min. Retirer le verre de montre et évaporer la solution à

sec. Chauffer les sels sur une plaque chauffante ajustée comme ci-dessus pour délivrer une température de 100 °C à 115 °C dans l'acide sulfurique, ceci durant 30 min. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.4), couvrir le bécher avec un verre de montre et chauffer durant quelques minutes. Ajouter 30 ml d'eau et porter à ébullition.

Faire refroidir, rincer les parois du bécher et le verre de montre et filtrer la solution sur filtre à texture moyenne supportant de la pulpe de filtre (0,3 g à 0,4 g de masse sèche) dans un bécher forme basse de 150 ml. Retirer avec soin toutes les particules adhérentes avec une baguette de verre à bout caoutchouté ou avec un morceau de papier filtre humide, puis les transférer dans le filtre en le lavant avec de l'eau jusqu'à ce que le papier ne contienne visiblement plus de fer. Conserver le filtrat. Transférer le résidu dans un creuset de platine ou d'alliage de platine approprié (5.1) et commencer l'évaporation du filtrat pour aboutir à un volume d'environ 70 ml.

Sécher et calciner le papier et le résidu dans le creuset de platine ou d'alliage de platine approprié (5.1) vers 800 °C. Laisser refroidir, ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique (4.8) et 2 ml d'acide fluorhydrique (4.6) ou, dans le cas d'une forte concentration en silice, 5 ml d'acide fluorhydrique. Évaporer doucement pour chasser la silice et poursuivre le chauffage pour éliminer l'acide sulfurique. Calciner à environ 800 °C durant quelques minutes et laisser refroidir. Ajouter 0,4 g de tétraborate de sodium (4.2) et 0,8 g de carbonate de sodium (4.1) au résidu, mélanger et porter à 1 000 °C durant 15 min dans un four à moufle (5.2) au-dessus d'un brûleur à air comprimé durant une période suffisante pour aboutir à un produit de fusion clair.

Refroidir le produit de fusion et coucher le creuset sur le côté dans le bécher contenant le filtrat évaporé à environ 70 ml. Sécher la solution jusqu'à ce que les sels fondus soient complètement passés en solution. Retirer et rincer le creuset, refroidir la solution et la transférer dans une fiole jaugée de 100 ml. Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser. (Ceci constitue la solution pour analyse.)

7.5.2 Traitement de la solution pour analyse

Si la teneur en manganèse de la solution se situe entre 0,01 % (m/m) et 0,3 % (m/m), utiliser directement la solution pour analyse obtenue selon 7.5.1.1 ou 7.5.1.2, sans dilution. Pour les teneurs en manganèse entre 0,2 % (m/m) et 3 % (m/m), transférer une aliquote appropriée de la solution pour analyse (voir tableau 1) dans une fiole jaugée de 100 ml, ajouter le volume de solution de fond (4.9) indiquée dans le tableau 1, diluer au volume et homogénéiser. (Ceci constitue la solution pour analyse diluée.)

Tableau 1 — Guide de dilution pour les solutions pour analyse et de blanc pour analyse

Teneur en manganèse attendue dans l'échantillon % (m/m)	Aliquote ml	Volume de solution de fond (4.9) à ajouter ml
0,01 à 0,3	Pas de dilution	0
0,2 à 0,6	50,0	12,5
0,5 à 1,5	20,0	20
1,0 à 3	10,0	22,5

NOTE — Le recouvrement des gammes de concentrations permet à la teneur trouvée d'être légèrement différente de la teneur attendue. En cas de doute, utiliser la première gamme spécifiée.

Si une solution pour analyse diluée a été préparée, préparer également une solution de blanc pour analyse diluée comme suit: transférer un volume correspondant de solution de blanc pour analyse et le volume spécifié de solution de fond (4.9), en accord avec le tableau 1, dans une fiole jaugée de 100 ml. Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser. (Ceci constitue la solution de blanc pour analyse diluée.)

7.5.3 Réglage du spectromètre d'absorption atomique

Régler la longueur d'onde pour le manganèse (279,5 nm) pour obtenir une absorbance minimale et ajuster la lecture au zéro d'absorbance. En tenant compte des dispositions de sécurité appropriées (7.2), allumer la flamme monoxyde de diazote-acétylène, en observant les mesures de sécurité de 7.2. Après 10 min de préchauffage du brûleur, aspirer la solution d'étalonnage la plus concentrée (4.11) et régler soigneusement le débit de carburant et la position du brûleur pour aboutir à une absorbance maximale.

Vérifier que les conditions d'absorbance nulle ont été maintenues lors de l'aspiration d'eau et aspirer à nouveau la solution d'étalonnage la plus riche en manganèse, pour vérifier que la lecture de l'absorbance ne dérive pas. Régler à zéro la lecture de l'absorbance de l'eau.

7.5.4 Mesurage par absorption atomique

Aspirer les solutions d'étalonnage (4.11) et d'analyse ou d'analyse diluées dans l'ordre croissant des teneurs, en commençant par la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro de la gamme et la solution d'essai à blanc ou la solution d'essai à blanc diluée. Lorsque des lectures stables auront été obtenues, noter les lectures en unités d'absorbance. Aspirer de l'eau entre chaque solution d'essai et d'étalonnage et répéter les mesurages au moins deux fois.

NOTES

11 Les réactifs utilisés pour la préparation de la solution d'étalonnage à teneur nulle doivent être assez pauvre en manganèse afin que la valeur de l'absorbance ne dépasse pas significativement 0,01 avec un appareil de haute performance (absorbance pour la solution d'étalonnage la plus concentrée au-dessus de 0,6) et 0,005 pour les appareils de performance moyenne ou basse (approchant les critères spécifiés en 5.5).

12 Si, avec un appareil de haute performance, la solution la plus concentrée en manganèse a été éliminée de la série d'étalonnage (voir 4.11), il peut également être nécessaire de modifier le guide de dilution du tableau 1 (7.5.2). Dans ce cas, transférer les valeurs des volumes des aliquotes et solutions de fond vers la ligne respectivement au-dessus de chaque gamme de teneur en manganèse, en utilisant pour la gamme 1 % (m/m) 3 % (m/m) Mn une aliquote de 5,0 ml avec 23,8 ml de solution de fond.

Corriger les données d'absorbance obtenues avec les solutions d'étalonnage, en soustrayant l'absorbance de la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro de la gamme et établir une courbe d'étalonnage en portant les valeurs nettes d'absorbance en fonction des microgrammes de manganèse par millilitre. Si la courbe est sensiblement linéaire, soustraire l'absorbance lue pour la solution d'essai à blanc ou la solution d'essai à blanc diluée de l'absorbance notée obtenue pour la solution pour analyse ou pour la solution pour analyse diluée, selon besoin, en utilisant le graphique. Convertir la valeur d'absorbance nette de la solution pour analyse ou de la solution pour analyse diluée, en microgrammes de manganèse par millilitre.

NOTE 13 Si une quelconque courbure observée approche la limite spécifiée en 5.5 b), établir à nouveau la courbe d'étalonnage en utilisant les valeurs non corrigées de toutes les solutions et établir la concentration de la solution d'étalonnage au zéro d'absorbance par l'ordonnée à l'origine, du côté négatif, avec l'axe des concentrations. Ajouter cette valeur aux concentrations nominales des solutions d'étalonnage et retracer la courbe afin que celle-ci passe par l'origine. À partir de cette courbe, déterminer la concentration en manganèse respectivement dans la solution de l'essai à blanc et la solution pour analyse, en microgrammes par millilitre, et corriger la concentration de la solution pour analyse ou

de la solution pour analyse diluée avec la concentration de l'essai à blanc ou de l'essai à blanc diluée, selon le cas.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en manganèse

Calculer la teneur en manganèse, w_{Mn} , exprimée en pourcentage en masse, à cinq décimales près pour les teneurs en manganèse inférieures à 0,5 % (m/m) et à quatre décimales près pour les teneurs comprises entre 0,5 % (m/m) et 3 % (m/m), en utilisant l'équation

$$w_{Mn} = \frac{\rho_{Mn}}{m \times 100} \times DF \quad \dots (1)$$

où

ρ_{Mn} est la concentration, en microgrammes par millilitre, de manganèse dans la solution pour analyse ou dans la solution pour analyse diluée;

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

DF est le facteur de dilution, calculé selon $100/V$ lorsqu'une dilution a été effectuée avec V ml de solution pour analyse. Lorsqu'aucune dilution n'a été appliquée, DF = 1.

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Répétabilité et tolérance admissible

La fidélité de la présente méthode d'analyse est exprimée par les équations de régression suivantes¹⁾:

Pour la fusion alcaline

$$r = 0,016 8 X + 0,004 8 \quad \dots (2)$$

$$P = 0,031 8 X + 0,006 2 \quad \dots (3)$$

$$\sigma_r = 0,005 9 X + 0,001 7 \quad \dots (4)$$

$$\sigma_L = 0,010 4 X + 0,001 9 \quad \dots (5)$$

pour l'attaque acide

$$r = 0,019 0 X + 0,004 0 \quad \dots (6)$$

$$P = 0,074 5 X - 0,007 5 \text{ (minimum } 0,002 9) \dots (7)$$

$$\sigma_r = 0,006 7 X + 0,001 4 \quad \dots (8)$$

$$\sigma_L = 0,025 9 X - 0,003 2 \text{ (minimum } 0,001 0) \dots (9)$$

où

X est la teneur en manganèse, en pourcentage en masse, de l'échantillon préséché pour analyse donnée par

— les équations intralaboratoires (2), (4), (6) et (8): la moyenne arithmétique des valeurs en double,

— les équations interlaboratoires (3), (5), (7) et (9): la moyenne arithmétique des résultats finals (8.2.3) de deux laboratoires;

r est la tolérance admissible dans un laboratoire (répétabilité);

P est la tolérance admissible entre laboratoires;

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 ayant été analysé par au moins 10 laboratoires avec une ou plusieurs méthode(s) comparable(s) à la présente du point de vue de la précision et de la fidélité, l'inégalité suivante peut être utilisée pour tester la signification de cette différence:

$$|A_c - A| \leq 2 \sqrt{\frac{s_{Lc}^2 + \frac{s_{Wc}^2}{n_{Wc}}}{N_c} + \sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad \dots (10)$$

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;

1) Des indications complémentaires sont données dans les annexes B et C.

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 (10) est satisfaite, c'est-à-dire si le membre de gauche de l'inégalité est inférieur ou égal au membre de droite, alors 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 de deux valeurs de l'échantillon pour analyse se situe en dehors de la limite calculée pour r , avec l'équation (2) ou (6) selon le cas, un ou plusieurs essais supplémentaires doivent être effectués en accord avec l'organigramme présenté en annexe A, simultanément avec un essai à blanc correspondant et une analyse du 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 14 La procédure suivante doit être utilisée lorsque les informations concernant le matériau de référence certifié sont incomplètes:

- si suffisamment de données sont disponibles pour permettre l'estimation de l'écart-type interlaboratoire, supprimer l'expression $s_{w_c}^2/n_{w_c}$ et considérer s_{L_c} comme écart-type des moyennes des laboratoires;
- si la certification n'a été assurée que par un seul laboratoire ou si les deux résultats interlaboratoires font défaut, il est recommandé que ce matériau ne soit pas utilisé dans l'application de la norme. Dans le cas où cet emploi est inévitable, utiliser l'inégalité

$$|A_c - A| \leq 2 \sqrt{2\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad \dots (11)$$

8.2.3 Calcul du résultat final

Le résultat final est la moyenne arithmétique des valeurs analytiques acceptables de l'échantillon pour analyse ou déterminées par ailleurs, selon les opérations spécifiées dans l'annexe A, calculée à cinq décimales près pour des teneurs en manganèse inférieures à 0,5 % (m/m) et à quatre décimales

près pour les teneurs comprises entre 0,5 % (m/m) et 3 % (m/m).

Pour les teneurs inférieures à 0,5 % (m/m) en manganèse la valeur calculée à cinq décimales près est arrondie à la troisième décimale comme suit:

- lorsque le chiffre de la quatrième décimale est inférieur à 5, il est rejeté et le chiffre de la troisième décimale reste inchangé;
- lorsque le chiffre de la quatrième décimale est 5 et s'il y a un chiffre autre que 0 à la cinquième décimale, ou si le chiffre de la quatrième décimale est supérieur à 5, le chiffre de la troisième décimale est majoré d'une unité;
- lorsque le chiffre de la quatrième décimale est 5 et si la cinquième décimale est 0, le 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.

De la même manière, le rang des décimales étant réduit d'une unité, les teneurs en manganèse entre 0,5 % (m/m) et 3 % (m/m) sont arrondies à deux décimales.

8.3 Facteur de conversion en oxyde

Le facteur de conversion en oxyde est donné par l'équation suivante:

$$w_{MnO} (\%) = 1,2914 w_{Mn} (\%)$$

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- nom et adresse du laboratoire d'essai;
- date de publication du rapport d'essai;
- référence à la présente partie de l'ISO 9682;
- détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- résultat de l'analyse;
- numéro de référence du résultat;
- toutes les observations notées durant le dosage ainsi que toutes les opérations non spécifiées dans la présente partie de l'ISO 9682 qui pourraient avoir eu une influence sur le résultat, aussi bien pour l'échantillon pour analyse que pour le(s) matériau(x) de référence certifié(s).