

NORME
INTERNATIONALE

ISO
9684

Première édition
1991-10-01

**Minerais de fer — Dosage du vanadium —
Méthodes par spectrométrie d'absorption
atomique dans la flamme**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Iron ores — Determination of vanadium content — Flame atomic
absorption spectrometric methods*

ISO 9684:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e57ef665-6bf0-411c-aec6-c95552b37faf/iso-9684-1991>



Numéro de référence
ISO 9684:1991(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 9684 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*, sous-comité SC 2, *Analyse chimique*.

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

Minerais de fer — Dosage du vanadium — Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

1. Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit deux méthodes de dosage du vanadium dans les minerais de fer par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.

La méthode 1 est applicable à des concentrations en vanadium comprises entre 0,005 % (*m/m*) et 0,05 % (*m/m*), la méthode 2 à des concentrations en vanadium comprises entre 0,05 % (*m/m*) et 0,5 % (*m/m*) de vanadium, 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 Norme internationale. 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 Norme internationale 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

3.1. Mise en solution

Mise en solution de la prise d'essai par digestion dans un bécher en polytétrafluoroéthylène (PTFE), addition des acides fluorhydrique et nitrique, puis évaporation à sec. Addition des acides chlorhydrique et borique (méthode 1) ou d'acide chlorhydrique (méthode 2), et filtration. Calcination et fusion du résidu avec du carbonate de sodium et dissolution du culot refroidi dans la solution d'essai.

3.2. Dosage

3.2.1. Extraction (méthode 1 uniquement)

Oxydation par une solution de cérium (IV) et addition d'acide orthophosphorique et d'une solution de tungstate de sodium. Extraction du complexe vanadique par un mélange 1 + 1 de pentanol-1 et de méthylisobutylcétone. Traitement de la phase solvant avec de l'eau, puis avec une solution d'acide ascorbique pour ramener le vanadium en phase aqueuse.

3.2.2. Mesurage (méthodes 1 et 2)

Addition d'une solution d'aluminium à la solution d'essai et dilution au volume. Aspiration dans la flamme monoxyde de diazote-acétylène d'un spectromètre d'absorption atomique et mesure de l'absorbance à une longueur d'onde voisine de 378,5 nm.

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 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 g/ml à 1,19 g/ml.

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

4.3 Acide fluorhydrique, ρ 1,13 g/ml, 40 % (m/m) ou ρ 1,19 g/ml, 48 % (m/m).

4.4 Acide nitrique, ρ 1,4 g/ml.

4.5 Acide nitrique, ρ 1,4 g/ml, dilué 1 + 1. (Méthode 1 uniquement.)

4.6 Acide orthophosphorique, ρ 1,7 g/ml, dilué 1 + 2. (Méthode 1 uniquement.)

4.7 Carbonate de sodium (Na_2CO_3), anhydre, en poudre.

4.8 Acide borique (H_3BO_3).

4.9 Nitrate de cérium(IV)-ammonium [$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$], solution à 20 g/l. (Méthode 1 uniquement.)

Dissoudre 2,0 g de nitrate de cérium(IV)-ammonium dans un mélange de 15 ml d'acide nitrique (4.5) et de 85 ml d'eau.

4.10 Tungstate de sodium ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), solution à 165 g/ml. (Méthode 1 uniquement.)

Dissoudre 16,5 g de tungstate de sodium dihydraté dans environ 70 ml d'eau, diluer à 100 ml et homogénéiser.

4.11 Acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), solution à 10 g/l. (Méthode 1 uniquement.)

À préparer extemporanément pour chaque série d'analyses.

4.12 Pentanol-1 (alcool *n*-amylique, 1-pentanol). (Méthode 1 uniquement.)

4.13 Méthylisobutylcétone (méthyl-4-pentanone-2) (MIBK). (Méthode 1 uniquement.)

4.14 Mélange de solvants. (Méthode 1 uniquement.)

Préparer un mélange dans les proportions 1 + 1 de pentanol-1 (4.12) et de MIBK (4.13).

4.15 Chlorure d'aluminium ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), solution à 220 g/l.

Dissoudre 220 g de chlorure d'aluminium hexahydraté dans de l'eau, ajouter 50 ml d'acide chlorhydrique (4.1), diluer à 1000 ml avec de l'eau et homogénéiser.

4.16 Oxyde de fer, de haute pureté (teneur en vanadium inférieure à 0,002 %).

4.17 Solution ferreuse à blanc. (Méthode 2 uniquement.)

Dissoudre 90 g d'oxyde de fer de haute pureté (4.16) dans 750 ml d'acide chlorhydrique (4.1) en chauffant. Refroidir et ajouter avec précaution une solution de 30 g de carbonate de sodium (4.7) dans 200 ml d'eau. Diluer avec de l'eau à un volume final d'environ 1000 ml et homogénéiser.

NOTE 1 Il est admis d'employer une quantité équivalente de fer métallique (de teneur basse similaire en vanadium) avec un oxydant convenable.

4.18 Vanadium, solution étalon à 1 mg V/ml.

Secher dans un four à 100 °C, sous air, du monovanadate d'ammonium (NH_4VO_3) durant une heure, puis laisser refroidir à température ambiante. Dissoudre 2,296 g de ce produit séché dans environ 600 ml d'eau, transférer dans une fiole jaugée de 1000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.19 Vanadium, solution étalon diluée à 0,2 mg V/ml. (Méthode 1 uniquement.)

Transférer 20,0 ml de la solution étalon de vanadium (4.18) dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer au volume et homogénéiser.

4.20 Solutions d'étalonnage de vanadium. (Méthode 1 uniquement.)

Transférer 1,8 g d'oxyde de fer de haute pureté (4.16) dans chacun des cinq béchers en PTFE de 100 ml (5.1). Procéder selon 7.5.1, puis 7.5.2 pour dissoudre les sels résultant de l'évaporation.

Transférer dans les béchers respectivement 0 ml; 1,00 ml; 2,00 ml; 4,00 ml et 6,00 ml de solution étalon de vanadium diluée (4.19). Omettre les étapes de traitement du résidu et ajouter 10 ml d'acide nitrique (4.5) et 25 ml d'eau. Ramener le volume à 50 ml par évaporation et poursuivre comme spécifié en 7.5.3.

4.21 Solutions d'étalonnage de vanadium. (Méthode 2 uniquement.)

Transférer dans cinq fioles jaugées de 100 ml respectivement 0 ml; 1,00 ml; 2,00 ml; 4,00 ml et 6,00 ml de solution étalon de vanadium (4.18). À

chaque fiole jaugée, ajouter 10 ml de solution ferreuse à blanc (4.17), 4,0 ml de solution d'aluminium (4.15) et 0,5 g d'acide borique (4.8). Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

5 Appareillage

Équipement ordinaire de laboratoire, y compris toutes les pipettes et fioles jaugées à un trait, conformes aux spécifications, respectivement, de l'ISO 648 et de l'ISO 1042 (sauf indications contraires), et

5.1 Bêchers en polytétrafluoroéthylène (PTFE), d'une capacité de 100 ml, de préférence de forme basse.

5.2 Creusets en platine, d'une capacité minimale de 20 ml.

5.3 Four à moufle.

5.4 Ampoules à décanter, de 100 ml (de préférence graduées).

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

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

- a) Sensibilité minimale — l'absorbance doit être de 0,25 au moins pour la solution d'étalonnage de plus haute teneur en vanadium (4.21) (voir note 4).
- b) Linéarité de la courbe — la pente de la courbe d'étalonnage couvrant les 20 % supérieurs du domaine des 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 des concentrations, la détermination étant effectuée de la même manière.
- c) 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

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

3 Paramètres instrumentaux

— Lampe à cathode creuse, mA	10
— Longueur d'onde, nm	318,5
— Débit de monoxyde de diazote, l/min	9,5
— Débit d'acétylène, l/min	3,8

La largeur de fente doit être assez étroite pour rejeter efficacement la raie plus émissive mais moins absorbante à 318,4 nm.

Pour les systèmes pour lesquels les données de débit ci-dessus ne conviennent pas, le rapport des débits indiqués (5.2) peut encore servir d'orientation.

4 Pour optimiser le réglage de l'instrument lorsque seule la méthode 1 est concernée, préparer la solution d'étalonnage la plus concentrée de la méthode 2 en omettant l'addition de la solution ferreuse à blanc.

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 Échantillon de laboratoire

Pour l'analyse, utiliser un échantillon de 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 manière qu'il soit représentatif de la totalité du contenu du récipient. Sécher l'échantillon pour analyse à 105 °C ± 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 6 L'expression «indépendamment», signifie que le second 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 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 air-acétylène ou 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 prenant plusieurs incréments, peser, à 0,000 5 g près, approximativement 2 g (méthode 1) ou 1 g (méthode 2), de l'échantillon préséché pour analyse obtenu en accord avec 6.2.

NOTE 7 La prise d'essai sera prélevée et pesée rapidement afin d'éviter toute reprise d'humidité.

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 8 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 méthode 1 [teneur en vanadium comprise entre 0,005 % (m/m) et 0,05 % (m/m)]

7.5.1 Mise en solution de la prise d'essai

Transférer la prise d'essai (7.3) dans un bécher en PTFE de 100 ml (5.1) et ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique (4.1). Recouvrir le bécher, après avoir mélangé, puis faire digérer durant 1 h, près du point d'ébullition. Ajouter 0,25 ml d'acide nitrique (4.4),

mélanger et laisser digérer encore 10 min. Ajouter 10 ml d'acide fluorhydrique (4.3) et évaporer à sec. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.1), 0,5 g d'acide borique (4.8) et répéter l'évaporation à sec.

7.5.2 Dissolution des sels et traitement du résidu

Ajouter 2 ml d'acide chlorhydrique (4.2), 4 ml d'acide nitrique (4.5) et 10 ml d'eau dans le bécher en PTFE. Ajouter un barreau d'agitation et chauffer pour dissoudre les sels. Filtrer sur filtre en papier à texture serrée dans un bécher de 150 ml, de forme basse, portant une marque au niveau d'un volume de 50 ml, ajouter encore 10 ml d'acide nitrique (4.5) et 25 ml d'eau dans le bécher en PTFE initial, en chauffant, pour faciliter le nettoyage du bécher et le transfert de tout résidu éventuel sur le filtre. Laver le résidu à l'eau.

Transférer le résidu dans un creuset en platine (5.2), sécher, carboniser puis calciner le résidu à 600 °C à 700 °C, puis faire fondre sur un brûleur ou durant 30 min dans un four à moufle à 1000 °C avec 0,3 g de carbonate de sodium (4.7). Ramener le creuset refroidi dans la solution principale en utilisant un barreau d'agitation et dissoudre le produit fondu tout en évaporant la solution. Retirer et rincer le creuset dès que la dissolution est complète et poursuivre l'évaporation jusqu'à un volume de 50 ml.

NOTE 9 La dissolution du résidu fondu dans la solution principale peut entraîner une attaque du creuset si l'évaporation est poussée trop loin.

7.5.3 Extraction du vanadium

À la solution de 7.5.2, ajouter 1 ml de solution de nitrate de cerium(IV)-ammonium (4.9) et homogénéiser. Couvrir le bécher, le porter à ébullition, puis le retirer de la plaque chauffante et ajouter 5 ml d'acide phosphorique (4.6) et 2,5 ml de la solution de tungstate de sodium (4.10). Recouvrir le bécher et le porter à ébullition douce durant 10 min.

Laisser refroidir, transférer dans une fiole de décantation de 100 ml (5.3) avec un minimum de lavage et mettre de côté le bécher pour un emploi ultérieur. Ajouter 20 ml du mélange de solvant (4.14), agiter durant 40 s et laisser reposer durant 1 min. Rejeter la phase aqueuse inférieure, ajouter 20 ml d'eau à la fiole de décantation et agiter durant 30 s. Attendre la séparation des phases (1 min) et transférer la phase aqueuse inférieure dans le bécher de 150 ml calibré jusqu'au trait de 20 ml. Ajouter encore 20 ml d'eau dans la fiole de décantation, agiter durant 30 s et combiner cette phase aqueuse avec la première. Ajouter 10 ml de solution d'acide ascorbique (4.11) à la fiole de décantation renfermant la phase organique et agiter durant 30 s. Attendre la séparation des phases et transférer la phase aqueuse inférieure dans la solution se

trouvant dans le bécher. Répéter l'extraction du vanadium avec une seconde portion de 10 ml de solution d'acide ascorbique (4.11) et transférer la phase aqueuse dans le bécher.

NOTES

10 La séparation des phases doit se produire sans émulsion. Si une émulsion se forme, ajouter 0,1 ml d'acide nitrique (4.5) et agiter durant 15 s.

11 Normalement la phase organique doit être devenue incolore, ce qui indique que le vanadium a effectivement été éliminé. Pourtant, avec des minerais renfermant de la matière organique, une teinte résiduelle non due au vanadium peut persister. Ceci peut être ignoré, mais si cette teinte est considérée comme excessive, elle peut être évitée par calcination de la prise d'essai à 700 °C durant 30 min dans un creuset en silice ou en porcelaine, avant dissolution de celle-ci.

Aux solutions combinées de lavage à l'acide ascorbique et d'eau, ajouter 1 ml de solution de chlorure d'aluminium (4.15) et évaporer à 20 ml environ. Laisser refroidir, transférer dans une fiole jaugée de 25 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.5.4 Réglage du spectromètre d'absorption atomique

Régler la longueur d'onde pour le vanadium (318,5 nm) pour obtenir une absorbance minimale et, conformément aux instructions du fabricant, installer le brûleur approprié et allumer la flamme. Après 10 min de préchauffage du brûleur aspirer la solution d'étalonnage la plus concentrée (4.21) (méthode 2) et, en tenant compte des instructions du fabricant quant au débit minimal d'acétylène, ajuster les débits de gaz et la hauteur du brûleur pour aboutir à une absorbance maximale.

Aspirer de l'eau et la solution d'étalonnage pour vérifier que la lecture de l'absorbance ne dérive pas, régler à zéro la lecture de l'absorbance de l'eau et évaluer les critères précisés en 5.4.

7.5.5 Mesurages par absorption atomique

Aspirer les solutions d'étalonnage et d'essai dans l'ordre des absorbances croissantes, en commençant par la solution d'essai à blanc et la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro de la gamme. Aspirer de l'eau entre chaque lecture, recalibrer le zéro si nécessaire et noter les lectures lorsque celles-ci sont stables. Répéter les mesures au moins deux fois.

Calculer l'absorption moyenne pour les solutions d'étalonnage et d'essai. Corriger les valeurs d'absorption obtenues pour 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 vanadium par millilitre. Si la courbe est sensiblement linéaire, soustraire l'absorbance lue pour la solution d'essai à blanc de l'absorbance lue pour la solution pour analyse et, au moyen de la courbe d'étalonnage, convertir l'absorbance nette en microgrammes de vanadium par millilitre.

NOTE 12 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 déterminer 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. A partir de cette courbe, déterminer la concentration en vanadium respectivement dans la solution de l'essai à blanc et dans la solution pour analyse en microgrammes par millilitre et corriger la concentration de la solution avec la concentration de l'essai à blanc.

7.6 Dosage méthode 2 [teneur en vanadium comprise entre 0,05 % (m/m) et 0,5 % (m/m)]

7.6.1 Mise en solution de la prise d'essai

Mettre en solution la prise d'essai comme spécifié en 7.5.1.

7.6.2 Dissolution des sels et traitement du résidu

Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.2) et un barreau d'agitation dans le bécher en PTFE et chauffer pour dissoudre les sels. Ajouter 20 ml d'eau et poursuivre le chauffage durant quelques minutes, si nécessaire, pour parfaire la dissolution. Filtrer sur un filtre en papier à texture serrée dans une fiole jaugée de 100 ml et laver le résidu avec de l'eau. Transférer le résidu dans un creuset en platine (5.2), sécher, carboniser et calciner, puis faire fondre le résidu sur un brûleur ou durant 30 min dans un four à moufle (5.3) à 1000 °C avec 0,3 g de carbonate de sodium (4.7). Attendre le refroidissement du creuset recouvert et reprendre la masse fondue avec 5 ml d'eau et 5 ml d'acide chlorhydrique (4.2). Chauffer pour dissoudre les sels de la fusion et combiner avec la solution principale. Refroidir, ajouter 4 ml de la solution de chlorure d'aluminium (4.5), diluer du volume et homogénéiser.

Poursuivre avec le dosage du vanadium comme spécifié en 7.5.4 et 7.5.5.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en vanadium

Calculer la teneur en vanadium, w_v , en pourcentage en masse, à partir des équations

méthode 1: $w_V = \frac{2,5\rho_V}{1\,000m}$... (1)

méthode 2: $w_V = \frac{\rho_V}{100m}$... (2)

où

ρ_V est la concentration, en microgrammes par millilitre, de vanadium dans la solution pour analyse;

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

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 méthode 1

$r = 0,026\,0\,X + 0,000\,6$... (3)

$\rho = 0,033\,0\,X + 0,001\,5$... (4)

$\sigma_r = 0,009\,2\,X + 0,000\,2$... (5)

$\sigma_L = 0,009\,2\,X + 0,000\,5$... (6)

pour la méthode 2

$r = 0,012\,1\,X + 0,005\,9$... (7)

$\rho = 0,099\,3\,X - 0,000\,8$... (8)

$\sigma_r = 0,004\,3\,X + 0,002\,1$... (9)

$\sigma_L = 0,035\,7\,X - 0,000\,9$... (10)

où

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

— la moyenne arithmétique des valeurs en double, calculée à partir des équations intralaboratoires (3, 5, 7, 9),

— la moyenne arithmétique des résultats finals (8.2.3) de deux laboratoires, calculée à partir des équations interlaboratoires (4, 6, 8, 10);

r est la tolérance admissible intralaboratoire (répétabilité);

ρ 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 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:

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

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 (11) est satisfaite, c'est-à-dire si le membre de gauche de l'inégalité 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 calculée pour r , avec l'équation (3) ou (7), selon le cas, un ou plusieurs essais supplémentaires doivent être ef-

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

fectués en accord avec l'organigramme présenté en annexe A, simultanément avec une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minéral.

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 13 La procédure suivante sera 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_{WC}^2/n_{WC} et considérer s_{LC} comme écart-type des moyennes des laboratoires;
- si la certification n'a été assurée que par un seul laboratoire ou si les 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

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

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 et 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 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;

- 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.

8.3 Facteur de conversion en oxyde

$$w_{V_2O_5} (\%) = 1,785 2 w_V (\%)$$

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 Norme internationale;
- détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- résultat de l'analyse;
- numéro de référence du résultat;
- toutes les observations notées pendant le dosage, ainsi que toutes les 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).