
**Minerais de fer — Dosage du nickel et/ou du
chrome — Méthode par spectrométrie
d'absorption atomique dans la flamme**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Iron ores — Determination of nickel and/or chromium contents — Flame
atomic absorption spectrometric method*

ISO 9685:1991

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/65c10724-2f29-40b6-b245-
d997cab4b9b3/iso-9685-1991](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/65c10724-2f29-40b6-b245-d997cab4b9b3/iso-9685-1991)



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 9685 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.

© 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 nickel et/ou du chrome — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode de dosage du nickel et/ou du chrome par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme dans les minerais de fer.

Cette méthode est applicable à des concentrations en nickel et/ou en chrome comprises entre 0,003 % (*m/m*) et 0,1 % (*m/m*)¹⁾ 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

Mise en solution de la prise d'essai par traitement avec les acides chlorhydrique et nitrique.

Élimination de la majorité du fer dans le filtrat par extraction avec le méthyl-4-pentanone-2.

Calcination du résidu insoluble, élimination du dioxyde de silicium par évaporation avec les acides fluorhydrique et sulfurique. Fusion du résidu avec un mélange de carbonate et de tétraborate de sodium suivie d'une dissolution dans de l'acide chlorhydrique. Mélange avec la solution principale.

Aspiration dans la flamme d'un spectromètre d'absorption atomique en utilisant un brûleur air-acétylène pour le nickel et un brûleur monoxyde de diazote-acétylène pour le chrome.

Comparaison des absorbances avec celles observées avec les 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, en poudre.

4.2 Tétraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), anhydre, en poudre.

1) La méthode n'a pas été testée avec des minerais renfermant plus de 0,056 % (*m/m*) de chrome (voir annexe B).

4.3 Tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), anhydre, en poudre.

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

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

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

4.7 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 g/ml à 1,19 g/ml, dilué 2 + 100.

4.8 Acide nitrique, ρ 1,4 g/ml.

4.9 Acide nitrique, ρ 1,4 g/ml, dilué 1 + 1.

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

4.11 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml.

4.12 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml, dilué 1 + 1.

4.13 Méthyl-4-pentanone-2, (méthylisobutylcétone, MIBK).

4.14 Nickel, solution étalon A, 100 μg Ni/ml.

Dissoudre 0,1000 g de nickel métallique [pureté > 99,99 % (m/m)] (voir note 1 sous 4.18) dans 30 ml d'acide nitrique (4.9). Après refroidissement, transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1000 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.15 Nickel, solution étalon B, 10 μg Ni/ml.

Introduire 100,0 ml de la solution étalon A de nickel (4.14) dans une fiole jaugée de 1000 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.16 Chrome, solution étalon A, 100 μg Cr/ml.

Dissoudre 0,1000 g de chrome métallique [pureté > 99,99 % (m/m)] (voir note 1 sous 4.18) avec 20 ml d'acide chlorhydrique (4.6). Après refroidissement, transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1000 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.17 Chrome, solution étalon B, 10 μg Cr/ml.

Introduire 100,0 ml de solution étalon A de chrome (4.16) dans une fiole jaugée de 1000 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.18 Solution mixte de nickel et de chrome.

Introduire, dans un bécher de 200 ml, 30 ml d'acide chlorhydrique (4.6), 0,2 ml d'acide sulfurique (4.12) et un mélange de 0,8 g de carbonate de sodium (4.1) et de 0,4 g de tétraborate de sodium (4.2). Chauffer pour chasser le dioxyde de carbone et refroidir. En utilisant des pipettes ou des burettes ajouter 10,0 ml de la solution étalon A de nickel (4.14) et 10,0 ml de la solution étalon A de chrome (4.16). Transférer dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

NOTE 1 La pureté des métaux précisée sur les certificats, ne tient en général pas compte de la présence de gaz adsorbés tels que oxygène, monoxyde de carbone, etc.

5 Appareillage

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

5.1 Creuset en platine, de capacité minimale 25 ml.

5.2 Four à moufle.

5.3 Spectromètre d'absorption atomique, équipé d'un brûleur air-acétylène et 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 (voir 7.5.4) doit être de 0,3 au moins.
- 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 valeur de la pente correspondant aux 20 % inférieurs du domaine des 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

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 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 les flammes air-acétylène et monoxyde de diazote-acétylène d'un brûleur à prémélange:

	Ni	Cr
Lampe à cathode creuse, mA	10	10
Longueur d'onde, nm	232,0	357,9
Débit d'air, l/min	10	—
Débit d'acétylène, l/min	2,5	5
Débit de monoxyde de diazote, l/min	—	≈ 10

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 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.

NOTES

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

5 S'assurer que l'échantillon n'a pas été pulvérisé dans un broyeur en nickel/chrome.

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 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 prélevant plusieurs incréments, peser à 0,000 2 g près environ 1 g de l'échantillon pour analyse préséché, en accord avec 6.2.

NOTE 7 La prise d'essai doit être prélevée et pesée rapidement pour 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

7.5.1 Mise en solution de la prise d'essai

Transférer la prise d'essai (7.3) dans un bécher de forme haute de 250 ml. Humidifier avec quelques millilitres d'eau. Ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique (4.4), couvrir d'un verre de montre et chauffer durant environ 1 h sur une plaque chauffante réglée pour fournir une température de 100 °C dans un bécher d'essai renfermant un volume similaire d'acide sulfurique (4.11) de même épaisseur.

NOTES

9 Lorsque la quantité de résidu insoluble est importante, poursuivre le chauffage dans une zone plus chaude de la plaque chauffante, mais en prenant garde de ne pas atteindre l'ébullition de la solution.

10 Après le chauffage, le volume de la solution est réduit à 10 ml environ.

Ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.8); 0,2 ml d'acide sulfurique (4.12), laisser digérer durant 15 min environ puis amener la solution presque à sec.

NOTES

11 Lorsque l'échantillon pour analyse renferme des teneurs significatives en baryum, l'addition d'acide sulfurique (4.12) doit être omise.

12 Bien recouvrir le bécher d'un verre de montre afin d'éviter toute sublimation des chlorures. Durant l'évaporation, décaler légèrement le verre de montre.

Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.6) et chauffer pour dissoudre les sels. Refroidir, rincer le verre de montre et les parois du bécher et filtrer la solution sur un filtre en papier de texture serrée, contenant de la pulpe de papier (0,3 g à 0,4 g de produit sec), dans un bécher de 200 ml. Retirer soigneusement toutes les particules adhérentes avec une baguette de verre à embout caoutchouté ou un morceau de papier filtre humide, et les transférer sur le filtre, puis laver le filtre avec de l'acide chlorhydrique (4.7) chaud, jusqu'à ce que le papier ne renferme visiblement plus de fer. Laver enfin le filtre avec trois ou quatre portions d'eau chaude. Conserver le filtrat et les eaux de lavage dans le bécher de 200 ml en tant que solution principale. Transférer le filtre et le résidu dans un creuset en platine (5.2).

7.5.2 Élimination de fer

Chauffer la solution principale et l'évaporer presque à sec. Dissoudre les sels avec 15 ml d'acide chlorhydrique (4.5) et transférer dans une ampoule à decanter de 200 ml. Rincer le bécher avec 20 ml d'acide chlorhydrique (4.5) et verser les eaux de lavage dans l'ampoule.

Ajouter 50 ml de méthyl-4-pentanone-2 (4.13) dans l'ampoule et l'agiter durant 1 min. Attendre la sé-

paration des phases et soutirer la couche aqueuse inférieure dans le bécher initial de 200 ml. Laver la couche organique par addition de 10 ml d'acide chlorhydrique (4.5) dans l'ampoule et agiter cette dernière durant 30 s. Attendre la séparation des phases et soutirer la couche aqueuse inférieure dans le bécher de 200 ml pour la joindre à la première couche aqueuse. Jeter la couche organique.

Chauffer doucement la solution pour en chasser pratiquement tout le méthyl-4-pentanone-2. Puis, ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.8) et évaporer à sec. Dissoudre les sels avec 20 ml d'acide chlorhydrique (4.6).

7.5.3 Traitement du résidu

Sécher et carboniser le filtre en papier dans le creuset en platine (5.2) à basse température (500 °C à 800 °C), puis calciner le résidu. Refroidir, humidifier avec 1 ou 2 gouttes d'eau, ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique (4.11) et 5 ml d'acide fluorhydrique (4.10). Évaporer doucement pour chasser le dioxyde de silicium et poursuivre le chauffage pour éliminer l'acide sulfurique. Calciner à 800 °C durant quelques minutes et refroidir. Ajouter 1,2 g du mélange de 0,80 g de carbonate de sodium (4.1) et de 0,4 g de tétraborate de sodium (4.2) au résidu et mélanger. Chauffer doucement durant quelques minutes, puis porter à 1000 °C durant 15 min dans un four à moufle (5.2) ou au-dessus d'un brûleur à air comprimé durant une période suffisante pour aboutir à une masse fondue claire.

NOTE 13 À la place du tétraborate de sodium (4.2), on peut utiliser du tétraborate de lithium (4.3). Dans ce cas le tétraborate de sodium (4.2) doit être remplacé par du tétraborate de lithium (4.3) dans les solutions d'étalonnage (7.5.4) et dans la solution de réglage de la flamme (7.5.5).

Laisser refroidir le creuset, y ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.6) et chauffer doucement pour dissoudre la masse fondue. Combiner cette solution avec la solution principale de 7.5.2, chauffer pour chasser le dioxyde de carbone et refroidir. Transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser (ceci constitue la solution d'essai).

7.5.4 Préparation des solutions d'étalonnage

Introduire, dans une série de six béchers de 200 ml, 30 ml d'acide chlorhydrique (4.6), 0,2 ml d'acide sulfurique (4.12) et un mélange de 0,8 g de carbonate de sodium (4.1) et de 0,4 g de tétraborate de sodium (4.2). Chauffer pour chasser le dioxyde de carbone, et refroidir.

En utilisant des pipettes ou des burettes, ajouter 0 ml, 1,0 ml, 3,0 ml, 5,0 ml, 7,0 ml et 10,0 ml de solution étalon A (4.14 ou 4.16) ou une solution étalon B (4.15 ou 4.17).

NOTE 14 Les solutions d'étalonnage doivent être préparées séparément pour le nickel et pour le chrome.

Transférer dans six fioles jaugées de 100 ml respectivement, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser. Ces solutions d'étalonnage couvrent des intervalles de concentration de 0 µg/ml à 10 µg/ml dans le cas de la solution étalon A, et de 0 µg/ml à 1 µg/ml dans le cas de la solution étalon B.

7.5.5 Préparation des solutions de réglage de la flamme

7.5.5.1 Solution de nickel

Utiliser la solution étalon de nickel la plus concentrée, préparée en 7.5.4 au moyen de la solution étalon (4.14).

7.5.5.2 Solution mixte de nickel et de chrome

Utiliser la solution mixte de nickel et de chrome (4.18) pour le réglage de la flamme et pour éliminer l'interférence du chrome.

7.5.6 Réglage du spectromètre d'absorption atomique

Optimiser la réponse de l'instrument comme spécifié en 5.3. Régler la longueur d'onde du nickel (232,0 nm) et/ou du chrome (357,9 nm) pour aboutir à une absorbance minimale et ajuster la lecture à zéro. Allumer la flamme air-acétylène ou monoxyde de diazote-acétylène. Après 10 min de préchauffage du brûleur, aspirer de l'eau et, si nécessaire, réajuster la lecture à zéro. Aspirer la solution étalon de nickel ou de chrome la plus concentrée (7.5.4) et ajuster le débit de carburant et la position du brûleur pour aboutir à une absorbance maximale.

Dans le cas du nickel, régler le débit d'acétylène pour obtenir une flamme pauvre en carburant. Alternativement aspirer les solutions de réglage de la flamme (7.5.5), ajuster la hauteur du brûleur et le débit d'acétylène jusqu'à ce que les absorbances ne diffèrent pas plus que de 0,004 de l'absorbance maximale.

NOTE 15 Dans des conditions optimales d'élimination de l'interférence du chrome, il faut s'attendre à une perte de sensibilité de l'ordre de 10 % à 20 %.

Vérifier que les conditions d'absorbance zéro ont été maintenues et évaluer les critères précisés en 5.3.

Répéter l'aspiration d'eau et de la solution étalon de nickel ou de chrome la plus concentrée pour vérifier que la lecture de l'absorbance ne dérive pas et régler à zéro la lecture de l'absorbance de l'eau.

7.5.7 Mesurages par absorption atomique

Aspirer les solutions d'étalonnage (7.5.4) et d'essai (7.5.3) dans l'ordre des absorbances croissantes, en commençant par la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro de la gamme (7.5.4) et la solution d'essai à blanc. Lorsqu'une réponse stable est observée pour chaque solution, noter les lectures. Aspirer de l'eau entre chaque solution d'étalonnage et la solution d'essai.

Corriger les absorbances lues 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 nickel ou de chrome 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 nickel ou de chrome par millilitre.

NOTE 16 Si une quelconque courbure observée approche la limite spécifiée en 5.3(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. À partir de cette courbe, déterminer la concentration en nickel ou en chrome 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 pour analyse avec la concentration de l'essai à blanc.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en nickel ou en chrome

Calculer la teneur en nickel ou en chrome, en pourcentage en masse, à la cinquième décimale près, à partir de l'équation

$$w_{\text{Ni ou Cr}} = \frac{\rho_{\text{Ni ou Cr}} \times 100}{m \times 10^6} \times 100 = \frac{\rho_{\text{Ni ou Cr}} \times 0,01}{m} \quad \dots (1)$$

$\rho_{\text{Ni ou Cr}}$ est la concentration, en microgrammes par millilitre, de nickel ou de chrome dans la solution pour analyse finale;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai dans la solution pour analyse finale.

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Répétabilité et tolérance admissible

La fidélité de la présente méthode analytique est exprimée par les équations de régression suivantes²⁾.

Pour le nickel

$$r = 0,029\ 1\ X + 0,000\ 7 \quad \dots (2)$$

$$P = 0,089\ 5\ X + 0,001\ 1 \quad \dots (3)$$

$$\sigma_r = 0,010\ 3\ X + 0,000\ 2 \quad \dots (4)$$

$$\sigma_L = 0,030\ 7\ X + 0,000\ 3 \quad \dots (5)$$

Pour le chrome

$$r = 0,049\ 3\ X + 0,000\ 5 \quad \dots (6)$$

$$P = 0,102\ 2\ X + 0,000\ 2 \quad \dots (7)$$

$$\sigma_r = 0,017\ 3\ X + 0,000\ 2 \quad \dots (8)$$

$$\sigma_L = 0,034\ 4\ X \quad \dots (9)$$

où

X est la teneur en nickel ou en chrome, exprimée 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 (2, 4, 6, 8),
- la moyenne arithmétique des résultats finals (8.2.3) de deux laboratoires, calculée à partir des équations interlaboratoires (3, 5, 7, 9);

r est la tolérance admissible intralaboratoire (répétabilité);

P est la tolérance admissible interlaboratoire;

σ_r est l'écart-type interlaboratoire;

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 sui-

vante peut être utilisée pour tester la signification de cette différence:

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

où

A_c est la valeur certifiée;

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

σ_{Lc} est l'écart-type interlaboratoire des laboratoires de certification;

σ_{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, $n = 1$);

ISO 9685:1991

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, la différence $|A_c - A|$ est statistiquement non significative. Dans le cas contraire, elle est statistiquement non 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 (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 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.

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

NOTE 17 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_{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

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

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 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 cin-

quième 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 Facteurs de conversion en oxyde

$$w_{NiO} (\%) = 1,272 5 w_{Ni} (\%)$$

$$w_{Cr_2O_3} (\%) = 1,461 5 w_{Cr} (\%)$$

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).