NORME INTERNATIONALE

ISO 9686

Première édition
1992-12-01

Minerais de fer préréduits — Dosage du carbone et/ou du soufre — Méthode par combustion haute fréquence et mesurage par infrarouge

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Direct reduced iron — Determination of carbon and/or sulfur content — High frequency combustion method with infrared measurement

ISO 9686:1992
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e1143e99-2bae-4df8-816a-797daa2e6f95/iso-9686-1992

Numéro de référence
ISO 9686:1992(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.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

La Norme internationale ISO 9686 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*, sous-comité SC 2, *Analyse chimique*.

ISO 9686:1992
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e1143e99-2bae-4df8-816a-797dad2ebf95/iso-9686-1992

Les annexes A et B font partie intégrante de la présente Norme internationale. Les annexes C, D, E et F sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1992
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 préréduits — Dosage du carbone et/ou du soufre — Méthode par combustion haute fréquence et mesurage par infrarouge

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode de dosage du carbone et/ou du soufre par mesurage par infrarouge après combustion haute fréquence, dans les minerais de fer préréduits.

Cette méthode est applicable à des concentrations en carbone comprises entre 0,05 % (*m*/*m*) et 2,5 % (*m*/*m*) et/ou en soufre comprises entre 0,001 % (*m*/*m*) et 0,05 % (*m*/*m*) dans les minerais de fer préréduits.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 9686:1992
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1b8c00ae-4d2b-4b1a-797daa2e6f95/iso-9686-1992

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

ISO 7550:1985, *Verrerie de laboratoire — Micropipettes à usage unique.*

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

3 Principe

Combustion de la prise d'essai dans un creuset réfractaire, dans un courant d'oxygène, en présence d'un adjuvant, le creuset étant inséré dans le tube de combustion d'un four à haute fréquence (HF).

Conversion du carbone présent en dioxyde de carbone et du soufre présent en dioxyde de soufre. Mesurage de chaque gaz par absorption dans l'infrarouge, avec un étalonnage mettant en œuvre du carbonate de baryum et du sulfate de potassium.

4 Réactifs

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

4.1 Oxygène, de pureté minimale 99,5 % (*m*/*m*).

NOTE 1 La pression dans le four doit être contrôlée par un régulateur de pression spécialement étudié dans ce but et répondant aux spécifications du constructeur.

4.2 Perchlorate de magnésium, granulométrie de 0,7 mm à 1,2 mm.

4.3 Adjuvant de combustion, tungstène (forme granulaire) avec des teneurs connues en carbone [< 0,002 % (*m*/*m*)] et en soufre [< 0,000 5 % (*m*/*m*)].

4.4 Fer pur, ou fer à teneurs faibles connues en carbone et en soufre, comme spécifié en 4.3.

4.5 Capsules d'étain, de capacité 0,3 ml, diamètre 5 mm, longueur 17 mm.

4.6 Carbonate de baryum ($BaCO_3$), poudre fine.

Sécher à 105 °C durant 3 h et refroidir sous dessiccateur.

4.7 Solutions étalons de soufre.

Sécher du sulfate de potassium (K_2SO_4) à 105 °C durant 1 h et refroidir au dessiccateur.

Peser, à 0,000 2 g près, les quantités de sulfate de potassium spécifiées au tableau 1.

Tableau 1 — Solutions étalons de soufre

Solution étalon de soufre	Masse de K_2SO_4 g	Teneur en soufre mg/ml
SS 1	0,2174	0,4
SS 2	0,4348	0,8
SS 3	0,6522	1,2
SS 4	0,8696	1,6
SS 5	2,1740	4,0

Transférer dans cinq fioles jaugées à un trait de 100 ml, dissoudre avec 50 ml d'eau, amener à volume et homogénéiser.

4.8 Ascarite, utilisée uniquement pour le dosage du carbone.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 9686:1992
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e1143699-2bae-4df8-816a-797daa2e6f95/iso-9686-1992

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, y compris des micropipettes et des fioles jaugées à un trait, conformes respectivement aux spécifications de l'ISO 7550 et de l'ISO 1042, et

5.1 Appareil commercial pour carbone/soufre

L'appareil nécessaire à la combustion HF des échantillons et à la mesure subséquente par absorption dans l'infrarouge du dioxyde de carbone et/ou du dioxyde de soufre en résultant peut être acquis commercialement chez divers constructeurs. Les caractéristiques communes de tels systèmes sont examinées dans l'annexe C.

Les instructions des constructeurs pour l'emploi de leurs équipements doivent être respectées.

5.2 Creusets de combustion en céramique, nécessaires pour renfermer l'échantillon et toutes additions éventuellement nécessaires pour la combustion subséquente.

Les creusets doivent avoir des dimensions précises pour le système et doivent s'adapter au support pour que l'échantillon dans le creuset soit positionné à la hauteur correcte dans la bobine d'induction, lorsqu'il est en position haute.

Les creusets doivent avoir été précalcinés dans un courant d'oxygène, dans un four, durant pas moins de 2 h à 1 350 °C (ou à 1 100 °C si seul le soufre doit être déterminé), puis être conservés dans un dessiccateur ou un récipient clos avant usage.

Pour la précalcination, un four à résistance peut être utilisé.

5.3 Micropipette, de capacité 50 µl.

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 Échantillon de laboratoire

Pour l'analyse, utiliser un échantillon pour laboratoire de granulométrie inférieure à 160 µm.

NOTE 2 Il n'existe pas de Norme internationale pour l'échantillonnage et la préparation des échantillons des minerais de fer préréduits. L'application de l'ISO 3081, de l'ISO 3082 et de l'ISO 3083, qui couvrent l'échantillonnage et la préparation des échantillons de minerais de fer, est recommandée pour les matériaux convenablement stabilisés quant à leur oxydation.

6.2 Préparation des échantillons préséchés pour analyse

Mélanger soigneusement l'échantillon de laboratoire à l'aide de matériaux non magnétiques. En prélevant des incréments multiples avec une spatule non magnétique, extraire l'échantillon pour analyse de telle 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

AVERTISSEMENT — Les risques liés à l'analyse par combustion concernent surtout les brûlures aux mains lors de la précalcination des creusets en céramique et lors de la combustion subséquente. Des précautions normales doivent être prises lors de la manipulation des bouteilles d'oxygène. L'oxygène lors de l'opération de combustion doit être éliminé efficacement de l'appareil et du local, car une trop forte concentration en oxygène dans un espace confiné constitue un risque d'incendie. La protection contre les ondes haute fréquence doit être efficace pour éviter tout risque de radiations.

7.1 Instructions générales de procédure

Purifier l'oxygène utilisé à l'aide de tubes chargés d'ascarite (4.8) et de perchlorate de magnésium (4.2) et maintenir un flux régulier de l'ordre de 0,5 l/min lors des attentes.

Conserver un filtre en fibre de verre entre la chambre de combustion et l'analyseur et le renouveler fréquemment. La chambre de combustion, le support de creuset et la trappe à poussières doivent être nettoyés fréquemment pour éviter toute accumulation d'oxydes.

Le débit d'oxygène peut varier d'un appareil à l'autre, mais se situe en général vers 2,0 l/min lors de la période de combustion, en accord avec la nature du matériau. La température atteinte durant la séquence de combustion dépend de la puissance HF du générateur, de la géométrie de la chambre du four, de la bobine d'induction ainsi que de la quantité et du type d'échantillon dans le creuset. Cette température peut être de l'ordre de 1 700 °C ou plus.

Lorsque l'appareil est mis sous tension après avoir été coupé pendant un certain temps, attendre le temps recommandé par le constructeur pour stabiliser les diverses parties de l'équipement.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Après avoir nettoyé la chambre de combustion, changer les filtres ou, si l'appareil n'a pas fonctionné pendant quelque temps, stabiliser l'appareil en brûlant quelques échantillons d'un type semblable à celui qui sera à analyser, avant d'entreprendre des analyses.

ISO 9686:1992
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e1143e99-2bae-4df8-816a-7d/daa/e6f95/iso-9686-1992

Laisser s'écouler de l'oxygène au travers de l'appareil et ajuster les contrôles instrumentaux pour aboutir à des lectures nulles.

7.2 Prise d'essai

Peser 0,400 g d'échantillon, à 0,001 g près.

7.3 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc selon le même mode opératoire en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs pour le dosage (7.5), soit

1,9 g de tungstène (4.3);

1,3 g de fer pur (4.4);

1 capsule d'étain (4.5).

Pour aboutir à la meilleure justesse possible, effectuer au moins trois essais à blanc. Utiliser la moyenne de ces essais pour ajuster le zéro en accord avec les recommandations du constructeur.

7.4 Étalonnage

7.4.1 Préparation du creuset

7.4.1.1 Analyse du carbone uniquement

En mettant en œuvre les précisions données en annexe A, peser, à 0,000 2 g près, les quantités de carbonate de baryum (4.6) spécifiées au tableau 2 dans six creusets de combustion (5.2).

Tableau 2 — Étalonnage du carbone

Creuset	Étalon de carbone	Masse de $BaCO_3$ (4.6) g	C % (*m*/*m*)
1	CS 1	0,013 1	0,2
2	CS 2	0,032 9	0,5
3	CS 3	0,065 7	1,0
4	CS 4	0,131 4	2,0
5	CS 5	0,164 3	2,5
6	CS 5	0,164 3	2,5

7.4.1.2 Analyse du soufre uniquement

En utilisant la micropipette (5.3), introduire 50 µl de chacune des solutions étalons pour le soufre (4.7) dans sept capsules en étain en accord avec le tableau 3.

Tableau 3 — Étalonnage du soufre

Creuset	Capsule d'étain	Solutions étalons de soufre (4.7)	S % (*m*/*m*)
1	1	Eau pure (50 µl)	0
2	2	SS 1	0,005
3	3	SS 2	0,010
4	4	SS 3	0,015
5	5	SS 4	0,020
6	6	SS 5	0,050
7	7	SS 5	0,050

Sécher les capsules avec leurs contenus doucement à 80 °C à 90 °C durant 2 h et les laisser refroidir dans un dessiccateur.

En mettant en œuvre les précisions données dans l'annexe A, préparer sept creusets contenant les capsules d'étain indiquées au tableau 3.

7.4.1.3 Analyse du carbone et du soufre

En mettant en œuvre les précisions données en annexe A, préparer sept creusets contenant des capsules d'étain et les quantités de carbonate de baryum (4.6) et de solutions étalons de soufre (4.7) spécifiées dans le tableau 4.

Tableau 4 — Étalonnage du carbone et du soufre

Creuset	Étalons de carbone (7.4.1.1) et de soufre (7.4.1.2)	C + S % (m/m)
1	Eau pure (50 µl)	0 + 0
2	CS 1 + SS 1	0,2 + 0,005
3	CS 2 + SS 2	0,5 + 0,010
4	CS 3 + SS 3	1,0 + 0,015
5	CS 4 + SS 4	2,0 + 0,020
6	CS 5 + SS 5	2,5 + 0,050
7	CS 5 + SS 5	2,5 + 0,050

7.4.2 Combustion

Avec les creusets d'étalonnage préparés comme décrit dans l'annexe A, brûler tout d'abord le creuset 7 contenant le maximum de carbone et/ou de soufre, puis le creuset 6 pour contrôle. Ajuster les lectures à la(aux) valeur(s) correspondante(s).

Brûler les autres creusets et noter les résultats pour contrôler la linéarité.

NOTE 3 Pour tous les mesurages, le correcteur de masse est réglé à 0,400 g.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 9686:1992
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a1143e99-2bae-4d8-816a-797daa2e6f95/iso-9686-1992

7.5 Dosage

Préparer les essais en accord avec l'annexe A et les brûler comme pour les séries d'étalonnage, en accord avec les recommandations du constructeur.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul des teneurs en carbone ou en soufre

Les teneurs en carbone ou en soufre sont données directement par l'instrument en fonction de l'étalonnage (7.4), en tenant compte de l'essai à blanc.

NOTE 4 Le blanc total provenant de toutes les sources (oxygène, fer, capsules d'étain, tungstène) ne doit pas dépasser 0,01 % (m/m) de carbone et 0,001 % (m/m) de soufre.

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Répétabilité et tolérance admissible

La précision de la présente méthode d'analyse est exprimée par les équations de régression suivantes[1]:

Carbone

$$r = 0{,}020\,3\,X + 0{,}012\,7 \qquad \ldots (1)$$

$$P = 0{,}020\,8\,X + 0{,}024\,4 \qquad \ldots (2)$$

$$\sigma_r = 0{,}007\,2\,X + 0{,}004\,5 \qquad \ldots (3)$$

$$\sigma_L = 0{,}005\,7\,X + 0{,}007\,9 \qquad \ldots (4)$$

Soufre

$$r = 0{,}037\,3\,X + 0{,}000\,9 \qquad \ldots (5)$$

$$P = 0{,}121\,3\,X + 0{,}001\,5 \qquad \ldots (6)$$

$$\sigma_r = 0{,}013\,3\,X + 0{,}000\,3 \qquad \ldots (7)$$

$$\sigma_L = 0{,}042\,1\,X + 0{,}000\,5 \qquad \ldots (8)$$

où

X est la teneur en carbone ou en soufre, en pourcentage en masse, de l'échantillon pour analyse préséché, calculée comme suit:

— pour les équations intralaboratoires [(1), (3), (5) et (7)], par la moyenne arithmétique des valeurs en double,

— pour les équations interlaboratoires [(2), (4), (6) et (8)], par la moyenne arithmétique des résultats finals (8.2.3) des 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(des) méthode(s) comparable(s) à la présente méthode du point de vue de la précision et de la fidélité, la formule suivante peut être utilisée pour tester la signification de cette différence:

$$|A_C - A| \leqslant 2\sqrt{\frac{s_{Lc}^2 + \frac{s_{Wc}^2}{n_{Wc}}}{N_c} + \sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}} \qquad \ldots (9)$$

1) Des informations complémentaires sont données dans les annexes D et E.

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 (9) est satisfaite, c'est-à-dire si le membre gauche de l'inégalité est inférieur ou égal au membre droit, alors la différence $|A_c - A|$ est statistiquement non significative. Dans le cas contraire, elle est statistiquement significative.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 9686:1992
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e1143e99-3bae-4d88-816a-157dae3ed1f5/iso-9686-1992

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 (1) ou (5) en 8.2.1, une ou plusieurs analyses supplémentaires doivent être effectuées 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 conditionné par l'adoption des résultats relatifs au matériau de référence certifié.

NOTE 5 La procédure suivante doit être utilisée lorsque les informations concernant le matériau de référence certifié sont incomplètes:

a) si insuffisamment 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;

b) si la certification n'a été assurée que par un 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 la formule:

$$|A_c - A| \leqslant 2\sqrt{2\sigma_L^2 + \frac{\sigma_r^2}{n}}$$

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 en annexe B, calculée à cinq décimales près, et arrondie à trois décimales comme suit:

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

b) lorsque le chiffre de la quatrième décimale est 5 et 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;

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

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

a) nom et adresse du laboratoire d'essai;

b) date d'émission du rapport d'essai;

c) référence à la présente Norme internationale;

d) détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;

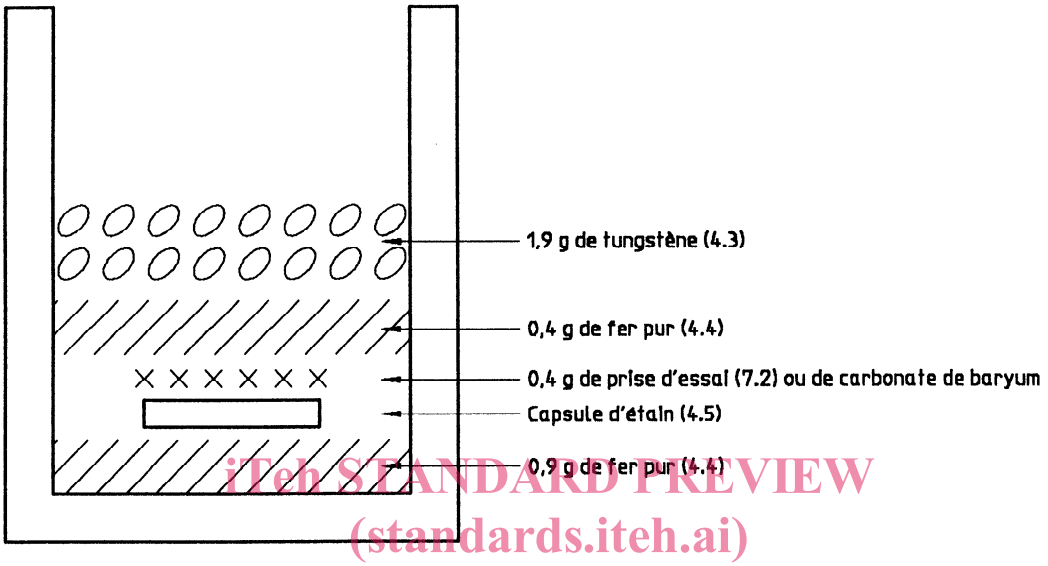
e) résultat de l'analyse et la forme sous laquelle il est exprimé;

f) numéro de référence du résultat;

g) tous détails notés pendant le dosage ainsi que toutes opérations non spécifiées dans la présente Norme internationale susceptibles d'avoir eu une influence sur le résultat, aussi bien pour l'échantillon pour analyse que pour le(s) matériau(x) de référence certifié(s).

Annexe A
(normative)

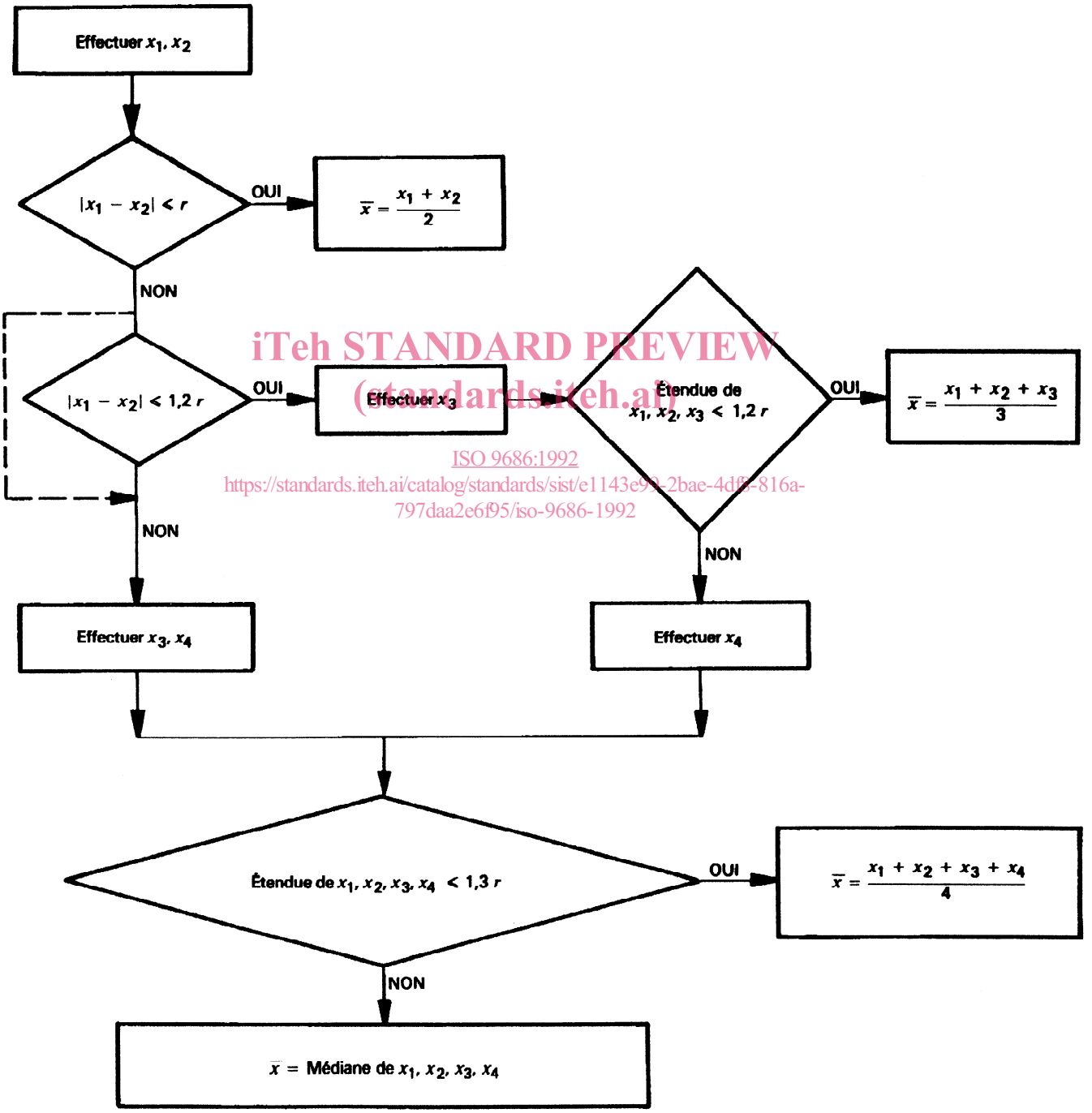
Séquence de chargement du creuset



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 9686:1992
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e1143e99-2bae-4df8-816a-797daa2e6f95/iso-9686-1992

Annexe B
(normative)

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



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 9686:1992
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/e1143e99-2bae-4dfb-816a-797daa2e6f95/iso-9686-1992

r est tel que défini en 8.2.1.