

NORME
INTERNATIONALE

ISO
11441

Première édition
1995-02-15

Corrigée et réimprimée
1995-08-01

**Concentrés sulfurés de plomb — Dosage
du plomb — Titrage en retour de l'EDTA
après précipitation du sulfate de plomb**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Lead sulfide concentrates — Determination of lead content — Back
titration of EDTA after precipitation of lead sulfate*

ISO 11441:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59e18baf-008e-424b-ac66-a8f4ee954fb8/iso-11441-1995>



Numéro de référence
ISO 11441:1995(F)

Sommaire

	Page
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	1
4 Réactifs	1
5 Appareillage	3
6 Échantillonnage	4
7 Mode opératoire	4
8 Expression des résultats	6
9 Fidélité	6
10 Rapport d'essai	7

Annexes

A Méthode pour la préparation et la détermination de la masse d'une prise d'essai préséchée	9
B Organigramme de procédure pour l'acceptation des valeurs analytiques obtenues avec des échantillons pour essai	11
C Origine des équations de fidélité	12

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 11441 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 183, *Minerais et concentrés de cuivre, de plomb et de zinc*.

Les annexes A et B font partie intégrante de la présente Norme internationale. L'annexe C est donnée uniquement à titre d'information.

<https://standards.iso.org/standards/catalog/standards/siv/39/01/001/iso-11441-1995.html>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11441:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59e18baf-008e-424b-ac66-a8f4ee954fb8/iso-11441-1995>

Concentrés sulfurés de plomb — Dosage du plomb — Titrage en retour de l'EDTA après précipitation du sulfate de plomb

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode titrimétrique de précipitation à l'EDTA du sulfate de plomb pour le dosage du plomb dans les concentrés sulfurés de plomb.

La méthode est applicable à tous les concentrés sulfurés de plomb dont les teneurs en plomb sont comprises entre 10 % (m/m) et 80 % (m/m).

ISO 9599:1991, *Concentrés sulfurés de cuivre, de plomb et de zinc — Détermination de l'humidité hygroscopique dans l'échantillon pour analyse — Méthode gravimétrique.*

Guide ISO 35:1989, *Certification des matériaux de référence — Principes généraux et caractéristiques.*

3 Principe

Les étapes du dosage sont décrites en 3.1 à 3.4 inclus.

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 385-1:1984, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales.*

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

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

ISO 4787:1984, *Verrerie de laboratoire — Verrerie volumétrique — Méthodes d'utilisation et de vérification de la capacité.*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59c18baf-008e-424b-ac66-a8f4ee954fb8/iso-11441-1995>

3.1 Dissolution

Dissolution par fusion au peroxyde de sodium.

3.2 Précipitation

Double précipitation du plomb sous forme de sulfate, avec élimination du bismuth si possible.

3.3 Dissolution à l'EDTA

Dissolution du sulfate de plomb dans un volume connu d'une solution d'EDTA alcaline.

3.4 Titrage

Titrage de l'EDTA en excès avec une solution titrée de zinc.

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 Plomb métal, pureté minimale 99,99 %.

La surface du métal doit être dépourvue d'oxydation avant l'utilisation et peut être nettoyée par immersion du métal dans de l'acide nitrique (4.10) dilué 1 + 9 pendant 1 min, lavage abondant à l'eau puis à l'acétone et séchage dans une étuve à 50 °C.

4.2 Zinc métal, pureté minimale 99,99 %.

La surface du métal doit être dépourvue d'oxydation avant utilisation et peut être nettoyée par immersion du métal dans de l'acide nitrique (4.10) dilué 1 + 9 pendant 1 min, lavage abondant à l'eau puis à l'acétone et séchage dans une étuve à 50 °C.

4.3 Peroxyde de sodium.**4.4 Fluorure de sodium.****4.5 Acide perchlorique**, concentré (ρ_{20} 1,70 g/ml).**4.6 Peroxyde d'hydrogène**, à 100 volumes.**4.7 Éthanol**, à 95 % (V/V).**4.8 Acide fluorhydrique**, concentré (ρ_{20} 1,15 g/ml).

AVERTISSEMENT — Même dilué, l'acide fluorhydrique est extrêmement dangereux et nocif pour les yeux et la peau; il faut porter des gants en caoutchouc et des lunettes pour utiliser cet acide. L'acide fluorhydrique attaque le verre. Il est recommandé de réduire au maximum le temps de contact de cet acide avec la verrerie. N'utiliser que sous une hotte à fumées à ventilation mécanique.

4.9 Acide sulfurique, concentré (ρ_{20} 1,83 g/ml).**4.10 Acide nitrique**, concentré (ρ_{20} 1,42 g/ml).**4.11 Acide chlorhydrique**, concentré (ρ_{20} 1,16 à 1,19 g/ml).**4.12 Mélange de lavage acide.**

Mélanger 50 ml d'acide perchlorique (4.5) à 100 ml d'eau chaude et ajouter 2 ml de peroxyde d'hydrogène (4.6). (À préparer extemporanément.)

4.13 Acide sulfurique, dilué 1 + 1.

Ajouter lentement 500 ml d'acide sulfurique concentré (4.9) à 500 ml d'eau. Homogénéiser soigneusement.

4.14 Solution de lavage.

Mélanger 200 ml d'eau avec 100 ml d'éthanol (4.7) et 50 ml d'acide sulfurique dilué (4.13). Homogénéiser soigneusement.

4.15 Solution d'hydroxyde de potassium.

Dissoudre 200 g d'hydroxyde de potassium dans de l'eau. Diluer à 1 litre et homogénéiser. Stocker dans des bouteilles en plastique.

4.16 Acide nitrique, dilué 1 + 1.

Ajouter lentement 500 ml d'acide nitrique concentré (4.10) à 500 ml d'eau. Homogénéiser soigneusement.

4.17 Solution de nitrate de zirconium.

Ajouter 3,53 g d'oxychlorure de zirconium ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) à 20 ml d'acide nitrique concentré (4.10). Faire bouillir pendant environ 10 min. Laisser refroidir à température ambiante. Diluer à 1 litre avec de l'eau et homogénéiser.

4.18 Solution de lavage basique.

Diluer 50 ml de solution d'hydroxyde de potassium (4.15) à 1 litre avec de l'eau.

4.19 Solution d'acétate d'ammonium.

Dissoudre 500 g d'acétate d'ammonium dans de l'eau. Diluer à 1 litre et homogénéiser.

4.20 Solution aqueuse d'hexaméthylène-tétramine, saturée à température ambiante.**4.21 Solution de sel disodique de l'acide éthylènediamine tétracétique**, $c(\text{EDTA}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

Dissoudre 37,22 g de versénate disodique dans de l'eau, diluer à 1 litre et homogénéiser.

NOTE 1 Le mode opératoire pour étalonner la solution d'EDTA est présenté en 4.22.2.

4.22 Solutions étalons.

NOTE 2 Il convient de préparer les solutions étalons à la même température ambiante que celle à laquelle les dosages seront réalisés.

4.22.1 Solution titrée de zinc, $c(\text{Zn}^{2+}) = 0,1 \text{ mol/l}$.**4.22.1.1 Préparation**

Peser 6,537 g d'éclats de zinc métal (4.2) pur, de préparation extemporanée, dans un bécher couvert.

Ajouter, petit à petit, un mélange constitué de 25 ml d'eau et 20 ml d'acide nitrique concentré (4.10). Laisser frémir doucement. À la fin de la dissolution, porter à ébullition pour éliminer les vapeurs nitreuses. Laisser refroidir. Diluer à environ 700 ml avec de l'eau. Ajuster le pH à 5,5 (à l'aide d'un pH-mètre) par addition de solution d'hexaméthylène-tétramine (4.20). Transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml, remplir d'eau jusqu'à un niveau proche et laisser refroidir à température ambiante. Compléter exactement au trait avec de l'eau, puis homogénéiser à nouveau.

NOTE 3 Cette solution reste stable plusieurs mois.

4.22.1.2 Étalonnage

Mettre 25,00 ml de solution d'EDTA à 0,1 mol/l (4.21) dans un bécher de 600 ml. Ajouter 25 ml de solution d'hydroxyde de potassium (4.15).

Diluer à 350 ml avec de l'eau. Ajouter 0,3 ml de solution d'indicateur à l'orangé de xylénol (4.23) et 5 ml de solution d'acétate d'ammonium (4.19). Procéder comme indiqué en 7.5.

Réaliser une triple détermination du facteur d'étalonnage t entre l'EDTA et le zinc et calculer, à l'aide des équations suivantes, les facteurs t_1 , t_2 et t_3 .

$$t_1 = \frac{V_{E_1}}{V_{Z_1}}$$

$$t_2 = \frac{V_{E_2}}{V_{Z_2}}$$

$$t_3 = \frac{V_{E_3}}{V_{Z_3}}$$

... (1)

... (2)

... (3)

où

V_E est le volume, en millilitres, de solution d'EDTA à 0,1 mol/l introduit dans le bécher (soit 25 ml);

V_Z est le volume, en millilitres, de solution étalon de zinc, utilisé pour le titrage.

Calculer le facteur moyen t avec quatre chiffres significatifs. Si l'étendue des valeurs t_1 , t_2 et t_3 dépasse 0,001, répéter l'étalonnage.

4.22.2 Solution étalon d'EDTA.

NOTE 4 Blanc d'étalonnage. Il convient de réaliser dans un titrage à blanc parallèlement à l'étalonnage en utilisant tous les réactifs prescrits mais en omettant le plomb métal.

Peser, à 0,1 mg près, trois prises d'essai de plomb métal (4.1) ayant chacune une masse de 0,1 g à

0,8 g et les introduire dans des creusets en nickel séparés (5.3). Noter les masses m_1 , m_2 et m_3 .

NOTE 5 Il est de règle que la masse de plomb métal soit compatible avec la masse attendue de plomb métal présente dans la prise d'essai.

Procéder comme indiqué en 7.3, 7.4 et 7.5.

Calculer les facteurs d'étalonnage f_1 , f_2 et f_3 entre la solution d'EDTA et le plomb métal pour chaque titrage à l'aide des équations suivantes:

$$f_1 = m_1/t(V_{B_1} - V_{Z_1}) \quad \dots (4)$$

$$f_2 = m_2/t(V_{B_2} - V_{Z_2}) \quad \dots (5)$$

$$f_3 = m_3/t(V_{B_3} - V_{Z_3}) \quad \dots (6)$$

où

m_1 , m_2 , m_3 sont les masses, en grammes, de chaque prise d'essai de plomb;

t est le facteur moyen de correspondance entre l'EDTA et la solution de zinc déterminé en 4.22.1.2;

V_B est le volume, en millilitres, de solution titrée de zinc, utilisé pour titrer l'EDTA en excès pour le blanc d'étalonnage;

V_Z est le volume, en millilitres, de solution titrée de zinc, utilisé pour titrer l'EDTA en excès pour le dosage du plomb métal.

Calculer le facteur moyen f pour l'EDTA avec quatre chiffres significatifs. Si l'étendue des valeurs de f_1 , f_2 et f_3 dépasse 0,000 02 g/ml, répéter l'étalonnage.

4.23 Orangé de xylénol, solution d'indicateur.

Dissoudre 0,5 g d'orangé de xylénol dans 100 ml d'eau.

5 Appareillage

5.1 Matériel courant de laboratoire.

5.2 Verrerie volumétrique, de classe A satisfaisant à l'ISO 385-1, l'ISO 648 et l'ISO 1042, et utilisée conformément à l'ISO 4787.

5.3 Creusets en nickel, de 30 ml à 35 ml de capacité, avec couvercles.

5.4 Creusets en zirconium, de 30 ml à 35 ml de capacité, avec couvercles.

5.5 Filtre à membrane en nitrate de cellulose, de 30 mm à 50 mm de diamètre, avec pores de 0,45 µm à 0,65 µm.

5.6 Filtre à membrane, de 30 mm à 50 mm de diamètre, avec pores de 0,45 µm.

Cette membrane doit être insoluble dans la solution d'EDTA-hydroxyde de sodium.

NOTE 6 Le PVC est considéré approprié.

5.7 Appareil à filtration sous vide, constitué d'un entonnoir d'un diamètre de 30 mm à 50 mm et d'une fiole d'évacuation de Buchner de 1 litre de capacité.

6 Échantillonnage

6.1 Échantillon pour essai

Préparer un échantillon d'essai, équilibré à l'air conformément à l'ISO 9599.

NOTE 7 Un échantillon pour essai n'est pas indispensable en cas d'utilisation de prises d'essai préséchées pour analyse (voir annexe A).

6.2 Prise d'essai

Procéder à de multiples prélèvements dans l'échantillon pour essai et en extraire une prise d'essai de manière qu'elle représente la totalité du contenu du récipient. Peser, à 0,1 mg près, 1 g d'échantillon pour essai. Peser, en même temps que la prise d'essai, des prises permettant de déterminer l'hygroscopie conformément à l'ISO 9599.

La méthode prescrite dans l'annexe A peut également être utilisée pour préparer des prises d'essai préséchées directement à partir de l'échantillon pour laboratoire.

7 Mode opératoire

7.1 Nombre de dosages

Effectuer l'analyse au moins en double, autant que possible dans des conditions de reproductibilité, sur chaque échantillon pour essai.

NOTE 8 Des conditions de reproductibilité existent lorsque des résultats mutuellement indépendants sont obtenus avec la même méthode sur un matériau d'essai identique, dans le même laboratoire, par le même opérateur utilisant le même équipement, pour des analyses effectuées à de courts intervalles de temps.

7.2 Essai à blanc

Exécuter un essai à blanc parallèlement à l'analyse en utilisant tous les réactifs prescrits dans le dosage, mais en omettant la prise d'essai. La réalisation d'un essai à blanc dans cette méthode est destinée à vérifier la qualité des réactifs. Si l'on obtient un titrage significatif à l'essai à blanc, il convient de vérifier tous les réactifs et de rectifier la situation.

7.3 Dissolution de la prise d'essai

Mélanger la prise d'essai avec 2 g de peroxyde de sodium (4.3) dans un creuset en nickel (5.3) ou en zirconium (5.4). Couvrir le mélange avec 3 g de peroxyde de sodium.

Chauffer doucement jusqu'à atteindre la fusion. Augmenter la température jusqu'au rouge foncé et maintenir 2 min à 3 min tout en agitant.

Une fois refroidis, placer le creuset et son contenu dans un bécher de 600 ml (de forme haute). Ajouter approximativement 125 ml d'eau. Couvrir le bécher avec un verre de montre et laisser reposer pour permettre la dissolution du produit en fusion.

Retirer le creuset et son couvercle du bécher, et laver d'abord à l'eau, puis avec le mélange de lavage acide (4.12). Ajouter 3 ml d'acide fluorhydrique concentré (4.8), couvrir, et faire bouillir pendant 10 min, puis ajouter 20 ml d'acide perchlorique concentré (4.5). Retirer le verre de montre, chauffer à fumées d'acide perchlorique et continuer l'évaporation jusqu'à ce qu'il reste un volume d'environ 10 ml. Laisser refroidir.

7.4 Séparation du plomb

Ajouter 50 ml d'acide sulfurique (4.13) et chauffer jusqu'à ce que d'abondantes fumées sulfuriques et l'acide sulfurique refluent dans le bécher. Laisser refroidir. Ajouter soigneusement 250 ml d'eau, refroidir à température ambiante et ajouter 150 ml d'éthanol (4.7).

Laisser le précipité de sulfate de plomb se déposer pendant 1 h à 2 h, puis filtrer sous vide à travers une membrane filtrante en nitrate de cellulose (5.5).

Rincer le bécher deux ou trois fois avec la solution de lavage (4.14). Laver le filtre et l'appareil de filtration deux fois avec la solution de lavage (4.14). Évacuer sous aspiration pour assurer une vidange complète.

Transvaser le filtre et le précipité dans le bécher d'origine. Nettoyer l'entonnoir du filtre avec un morceau de papier filtre mouillé et mettre ce papier dans le bécher.

Ajouter les produits indiqués dans l'ordre suivant

- 50 ml d'acide sulfurique concentré (4.9);
- 2 ml d'acide perchlorique concentré (4.5);
- 5 ml d'acide nitrique concentré (4.10).

Couvrir le bécher avec un verre de montre et chauffer jusqu'à fumées sulfuriques abondantes.

Laisser refroidir. Ajouter, avec précaution, 20 ml d'eau. Faire bouillir et continuer à chauffer jusqu'au reflux de l'acide sulfurique dans le bécher.

NOTE 9 Des fumées d'acide perchlorique, moins denses, sont susceptibles de se former en premier, puis, après évaporation de l'acide perchlorique, les fumées sulfuriques, plus denses, apparaissent.

Tout en remuant le mélange, ajouter 100 ml d'eau froide, puis ultérieurement 50 ml d'eau chaude. Couvrir à nouveau le bécher avec le verre de montre et faire bouillir doucement pendant 5 min. Laisser refroidir à température ambiante. Ajouter 100 ml d'éthanol (4.7).

Laisser refroidir à nouveau et laisser reposer pendant 1 h.

Filtrer sous vide le sulfate de plomb précipité, à travers une membrane filtrante (5.6) préalablement mouillée avec de l'éthanol (4.7).

Laver le bécher deux ou trois fois avec la solution de lavage (4.14). Laver le filtre et l'appareil de filtration de la même façon et procéder à l'évacuation jusqu'à obtention d'un précipité presque sec.

Transvaser le filtre et le précipité dans le bécher d'origine.

Retirer avec précaution toute trace de sulfate de plomb dans l'entonnoir support de filtre à l'aide d'un policeman.

NOTE 10 Il convient d'utiliser un filtre en PVC ou une alternative appropriée car les filtres en cellulose se dissoudraient dans les conditions expérimentales de la prochaine étape et seraient ainsi susceptibles d'induire des interférences colorées lors du titrage.

Tout en remuant le mélange, ajouter 25 ml de solution d'hydroxyde de potassium (4.15) et la solution d'EDTA (4.21) conformément aux indications du tableau 1.

Tableau 1 — Volume de solution d'EDTA

Teneur en plomb % (m/m)	Volume de solution d'EDTA ml
10 à 60	50,00
60 à 80	70,00

Couvrir le bécher avec le verre de montre et laisser bouillir doucement la solution jusqu'à dissolution du précipité. Retirer le filtre et le laver à l'eau.

Diluer à environ 170 ml avec de l'eau. Ajouter 3 ou 4 gouttes de solution d'indicateur à l'orangé de xylénol (4.23) et de l'acide nitrique (4.16) jusqu'à ce que la couleur de la solution vire au jaune (environ 10 ml sont nécessaires).

NOTES

11 En cas de présence de baryum, celui-ci est susceptible de se précipiter sous forme de sulfate de baryum.

12 Si la teneur en bismuth est inférieure à 0,05 % (m/m), il est possible d'omettre les étapes suivantes.

Ajouter 5 ml de solution de nitrate de zirconium (4.17) puis, goutte à goutte, 5 ml de solution d'hydroxyde de potassium (4.15).

Porter à ébullition pendant approximativement 5 min et laisser reposer pendant 30 min tout en maintenant la température.

NOTE 13 Le sulfate de baryum précipité plus haut est dissous à nouveau au cours de cette étape.

Laisser la solution refroidir à température ambiante et filtrer sous vide à travers une membrane filtrante (5.6) préalablement mouillée avec de l'éthanol (4.7) et récupérer quantitativement le filtrat.

Laver le bécher au moins cinq fois avec la solution de lavage basique (4.18) et verser la solution à travers le filtre. Laver à nouveau trois fois le filtre et l'entonnoir support de filtre à l'aide de la solution de lavage basique (4.18).

Transvaser quantitativement le filtrat dans un bécher de 600 ml.

Ajouter goutte à goutte de l'acide nitrique dilué (4.16) jusqu'à ce que la couleur de la solution vire au jaune.

NOTE 14 Il est possible que du sulfate de baryum soit alors précipité mais il ne contient pas d'inclusions de sulfate de plomb dans ces conditions expérimentales.

7.5 Titrage

Ajouter 2 g à 3 g de fluorure de sodium (4.4) à la solution et porter à ébullition pendant 3 min, le bécher étant couvert avec un verre de montre après introduction d'une baguette en verre.

Diluer à 350 ml avec de l'eau. Refroidir à température ambiante et ajouter 5 ml de solution d'acétate d'ammonium (4.19).

Ajuster le pH de la solution à $5,5 \pm 0,1$ (à l'aide d'un pH-mètre) avec de l'acide nitrique dilué (4.16) ou la solution d'hexaméthylène-tétramine (4.20).

Tout en remuant continuellement, titrer avec la solution titrée de zinc (4.22.1) jusqu'à ce que la couleur de la solution vire nettement au rouge.

8 Expression des résultats

La teneur en plomb de la prise d'essai w_{Pb} , exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'équation suivante:

$$w_{Pb} = [(V_1 - tV_2) - (V_1 - tV_0)] \times f \times 100 \times \frac{100}{100 - H}$$

soit

$$w_{Pb} = t(V_0 - V_2) \times f \times 100 \times \frac{100}{100 - H} \quad \dots (7)$$

où

V_0 est le volume, en millilitres, de solution titrée de zinc utilisé pour titrer l'EDTA en excès dans la solution à blanc;

V_1 est le volume, en millilitres, de solution étalon d'EDTA à 0,1 mol/l utilisé pour le titrage de la solution d'essai et le titrage à blanc;

V_2 est le volume, en millilitres, de solution titrée de zinc utilisé pour titrer l'EDTA en excès dans la solution d'essai;

t est le facteur déterminé en 4.22.1.2;

f est le facteur, en grammes par millilitre, déterminé en 4.22.2;

H est le degré d'hygrométrie, en pourcentage, de la prise d'essai (dans le cas où une prise d'essai préséchée a été utilisée, $H = 0$).

Calculer la teneur en plomb de la prise d'essai avec deux décimales.

9 Fidélité

9.1 Expression de la fidélité

La fidélité de cette méthode analytique est exprimée par les équations suivantes:

$$s_r = 0,001\bar{X} + 0,079 0 \quad \dots (8)$$

$$s_L = 0,002\bar{X} + 0,049 4 \quad \dots (9)$$

où

\bar{X} est la teneur moyenne en plomb, exprimée en pourcentage en masse, de l'échantillon;

s_r est l'écart-type intralaboratoire, exprimé en pourcentage en masse de plomb;

s_L est l'écart-type interlaboratoire, exprimé en pourcentage en masse de plomb.

NOTE 15 Des renseignements supplémentaires sont donnés dans l'annexe C.

9.2 Calcul du résultat final (voir annexe B)

À partir des résultats en double X_1 et X_2 , calculer les grandeurs suivantes et procéder conformément à l'organigramme de l'annexe B:

Moyenne des résultats en double

$$\bar{X} = (X_1 + X_2)/2 \quad \dots (10)$$

Écart-type intralaboratoire

$$s_r = 0,001\bar{X} + 0,079 0 \quad \dots (11)$$

Limite de répétabilité

$$r = 2,8s_r \quad \dots (12)$$

9.3 Fidélité interlaboratoire

Le calcul de la fidélité interlaboratoire sert à déterminer la concordance entre les résultats obtenus par deux (ou plusieurs) laboratoires. L'hypothèse sur laquelle repose ce calcul est que tous les laboratoires ont suivi le même mode opératoire.

Calculer les grandeurs suivantes:

Moyenne des résultats finals

$$\mu_{1,2} = (\mu_1 + \mu_2)/2 \quad \dots (13)$$

Écart-type interlaboratoire

$$s_L = 0,002\mu_{1,2} + 0,049 4 \quad \dots (14)$$

Écart-type intralaboratoire

$$s_r = 0,001\mu_{1,2} + 0,079 0 \quad \dots (15)$$

Différence admissible

$$P = 2,8\sqrt{s_L^2 + (s_r^2/2)} \quad \dots (16)$$

Étendue

$$E = |\mu_1 - \mu_2| \quad \dots (17)$$

où

μ_1 est le résultat final, exprimé en pourcentage en masse de plomb, rapporté par le laboratoire 1;

μ_2 est le résultat final, exprimé en pourcentage en masse de plomb, rapporté par le laboratoire 2.

Si E est inférieur ou égal à P , les résultats finals concordent.

μ_c est le résultat final, en pourcentage en masse de plomb, obtenu pour le matériau de référence certifié;

A_c est la valeur certifiée, en pourcentage en masse de plomb, du matériau de référence certifié;

C est une grandeur, en pourcentage en masse de plomb, qui dépend du type du matériau de référence certifié utilisé, comme défini en 9.4.1.

9.4.1 Type de matériau de référence certifié (MRC) ou de matériau de référence (MR)

Il convient que les matériaux de référence utilisés dans ce but soient préparés et certifiés conformément à l'ISO Guide 35.

9.4.1.1 Matériau de référence certifié/caractérisé par un programme d'essais interlaboratoires

La grandeur C (voir 9.4), exprimée en pourcentage en masse de plomb, est donnée par l'équation suivante:

$$C = 2\sqrt{s_L^2 + (s_r^2/n) + s^2\{A_c\}} \quad \dots (20)$$

où

$s^2\{A_c\}$ est la variance de la valeur certifiée;

n est le nombre de dosages répétés.

9.4 Vérification de l'exactitude

ISO 11441:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59e18ba1-008c-424b-ac66-a881a-95478/iso-11441-1995>

L'exactitude de la méthode analytique peut être vérifiée en l'appliquant à un matériau de référence certifié (MRC). Le mode opératoire est le même que celui décrit dans l'article 7. Si la fidélité de la méthode a été confirmée, le résultat final obtenu dans le laboratoire peut être comparé à la valeur certifiée A_c du MRC.

Il existe deux possibilités:

$$|\mu_c - A_c| \leq C \quad \dots (18)$$

Si cette condition existe, la différence entre le résultat rapporté et la valeur certifiée est statistiquement non significative.

$$|\mu_c - A_c| > C \quad \dots (19)$$

Si cette condition existe, la différence entre le résultat rapporté et la valeur certifiée est statistiquement significative.

Dans les équations (18) et (19), les symboles ont les significations suivantes:

9.4.1.2 Matériau de référence certifié/caractérisé par un seul laboratoire

La grandeur C (voir 9.4), exprimée en pourcentage en masse de plomb, est donnée par l'équation suivante:

$$C = 2\sqrt{2s_L^2 + (s_r^2/n)} \quad \dots (21)$$

NOTE 16 Il est recommandé d'éviter le recours à ce type de matériau de référence certifié, à moins que la valeur certifiée de ce MRC ne présente pas de biais.

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- identification de l'échantillon;
- référence à la présente Norme internationale, c'est-à-dire ISO 11441;