

NORME
INTERNATIONALE

ISO
11459

Première édition
1997-10-15

**Minerais de fer — Matériaux de référence
certifiés — Préparation et certification pour
l'emploi en analyse chimique**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Iron ores — Certified reference materials — Preparation and certification
for use in chemical analysis*

ISO 11459:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16bf2536-2fle-4f0f-86cb-b7d7e2e629ab/iso-11459-1997>



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 11459 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*, sous-comité SC 2, *Analyse chimique*.

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

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 11459:1997
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16bf2536-2f1e-4f0f-86cb-b7d7e2e629ab/iso-11459-1997>

© ISO 1997

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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
Internet central@iso.ch
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

Introduction

La présente Norme internationale est prévue pour être utilisée conjointement avec d'autres Normes internationales pour l'analyse des minerais de fer élaborées par l'ISO/TC 102. Elle suit les principes des guides ISO 30, 31, 33 et 35 (voir article 2 et annexe D) traitant du même sujet, élaborés par l'ISO/REMCO, modifiée pour tenir pleinement compte des besoins spéciaux de la communauté de l'analyse des minerais de fer.

L'exactitude (précision et justesse) des méthodes des Normes internationales pour l'analyse des minerais de fer a été établie dans des conditions internationales au cours du développement de la présente Norme internationale. En pratique, cette exactitude ne peut être obtenue que si toutes les conditions précisées dans le document normalisé sont respectées. Afin de s'assurer que toutes ces conditions sont respectées, est inclus un mécanisme de contrôle de la précision dans toutes les Normes internationales récemment publiées pour l'analyse chimique de minerais de fer.

Le contrôle de l'exactitude est réalisé au moyen des méthodes décrites dans l'ISO 5725-2:1987. Le contrôle de la justesse est obtenu par l'emploi de matériaux de référence certifiés (MRC) constitués de minerais de fer. Pour en assurer un emploi efficace, le MRC doit être préparé et caractérisé en utilisant des méthodes normalisées de haute qualité. La présente Norme internationale a pour but de définir les besoins minéraux pour la production de MRC de minerais de fer de qualité suffisante pour être utilisés conjointement avec des Normes internationales pour l'analyse chimique des minerais de fer.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11459:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16bf2536-2f1e-4f0f-86cb-b7d7e2e629ab/iso-11459-1997>

Minerais de fer — Matériaux de référence certifiés — Préparation et certification pour l'emploi en analyse chimique

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit des exigences pour les matériaux de référence certifiés (MRC) de minerais de fer pour l'analyse chimique des minerais de fer en ce qui concerne

les caractéristiques chimiques et physiques;

les méthodes de préparation;

les méthodes de caractérisation et de certification.

2 Références normatives

ISO 11459:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16bf2536-2fle-4f0f-86cb-b7d7e2e629ab/iso-11459-1997>

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 4701:—¹⁾, *Minerais de fer — Détermination de la granulométrie par tamisage.*

ISO 5725-2:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.*

ISO 5725-4:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 4: Méthode de base pour la détermination de la justesse d'une méthode de mesure normalisée.*

ISO 11323:1996, *Minerais de fer — Vocabulaire.*

Guide ISO 30:1992, *Termes et définitions utilisés en liaison avec les matériaux de référence.*

3 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions données dans l'ISO 11323 et le Guide ISO 30 ainsi que les suivantes s'appliquent:

1) À publier. (Révision de l'ISO 4701:1985)

3.1 minerai de fer: Toute roche, tout minéral ou agrégat de minéraux, naturels ou traités, permettant la production commerciale de fonte.

NOTE — Les minéraux ferritiques principaux rencontrés dans les minerais de fer, seuls ou conjointement, sont

- a) hématites brunes, rouges ou spéculaires, martite et maghémite;
- b) magnétite;
- c) oxydes de fer hydratés, y compris goethite, limonite et limnrite;
- d) carbonates de fer, y compris sidérite ou chalybite, ankérite et d'autres carbonates mixtes;
- e) pyrites de fer grillées ou cendre de pyrite;
- f) ferrites (par exemple ferrite de calcium) rencontrées parfois dans les minerais naturels, mais surtout dans les boulettes et agglomérés cuits.

Y sont compris également les minerais de fer manganiferritiques et des concentrés ne contenant pas plus de 8 % de manganèse (sur poids sec après chauffage à 105 °C).

Sont exclus les minerais ferrifères finement broyés utilisés comme pigments, vernis, produits pour suspensions denses et autres matériaux hors sidérurgie.

3.2 matériau de référence (MR): Matériau ou substance dont une (ou plusieurs) valeur(s) de la (des) propriété(s) est (sont) suffisamment homogène(s) bien définie(s) pour permettre de l'utiliser pour l'étalonnage d'un appareil, l'évaluation d'une méthode de mesurage ou l'attribution de valeurs aux matériaux.

3.3 matériau de référence certifié (MRC): Matériau de référence, accompagné d'un certificat, dont une (ou plusieurs) valeur(s) de la (des) propriété(s) est (sont) certifiée(s) par une procédure qui établit son raccordement à une réalisation exacte de l'unité dans laquelle les valeurs de propriété sont exprimées et pour laquelle chaque valeur certifiée est accompagnée d'une incertitude à un niveau de confiance indiqué.

3.4 matériau de référence certifié de minerai de fer: MRC préparé à partir d'un minerai de fer pour l'analyse chimique.

3.5 homogénéité: Condition d'être d'une structure ou d'une composition régulière vis-à-vis d'une (ou de plusieurs) valeur(s) de la (des) propriété(s) spécifiée(s). On peut dire qu'un matériau de référence est homogène vis-à-vis d'un caractère spécifié si la valeur de propriété, telle qu'elle est déterminée par les essais sur des échantillons de dimensions spécifiées, se trouve située dans des limites d'incertitude spécifiées, les échantillons provenant soit de différentes unités d'approvisionnement (bouteilles, emballages, etc.) soit d'une seule unité d'approvisionnement.

3.6 variation entre unités: Variation de la valeur moyenne de la caractéristique entre unités du matériau.

3.7 stabilité: Capacité d'un matériau de référence, lorsqu'il est entreposé dans des conditions spécifiées, à conserver la valeur de propriété donnée dans des limites spécifiées pour une période de temps spécifiée.

3.8 date d'expiration: Date précisée par le producteur et confirmée par une autorité de certification, fournie avec le matériau de référence, précisant la fin de la période de validité d'emploi du matériau de référence en tant que référence, lorsqu'il est entreposé dans des conditions spécifiées.

3.9 échantillon: Quantité représentative de matériau extraite d'un lot du matériau de référence.

3.10 prise d'essai: Masse de matériau extraite d'une unité de matériau pour analyse.

3.11 variation entre prises d'essai dans une unité: Valeur attendue de variation de la valeur caractéristique entre des prises d'essai d'une même unité de matériau.

3.12 valeur certifiée (d'une quantité donnée): Pour un matériau de référence certifié, valeur qui figure dans le certificat ou un autre document accompagnant le matériau, cette valeur ayant été certifiée par une procédure techniquement valide.

3.13 incertitude: Part de l'expression du résultat d'une mesure qui précise l'étendue des valeurs entre lesquelles la valeur «vraie» est estimée se trouver pour une probabilité indiquée.

3.14 exactitude: Étroitesse de l'accord entre la valeur «vraie» et la valeur mesurée.

3.15 meilleure estimation (de la valeur d'une quantité donnée): Estimation de la valeur qui est optimisée en tenant compte aussi bien des jugements métrologiques et techniques que des facteurs statistiques.

3.16 essai interlaboratoire: Série de mesurages d'une ou de plusieurs grandeurs, effectuée par un certain nombre de laboratoires indépendants sur des échantillons d'un matériau donné.

3.17 fidélité: Étroitesse de l'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus dans des conditions prescrites.

3.18 justesse (précision de la moyenne): Étroitesse de l'accord entre la valeur obtenue à partir d'une importante série d'observations et une valeur de référence acceptée.

NOTE — La mesure de la justesse constitue généralement le biais.

3.19 biais: Différence entre les valeurs observées ou résultats d'essai attendus et une valeur de référence acceptée.

3.20 méthode de référence: Méthode exhaustivement étudiée, décrivant clairement et exactement les conditions et procédures nécessaires, pour le mesurage d'une (ou de plusieurs) valeur(s) de la (des) propriété(s) qui s'est avérée avoir une exactitude et une fidélité proportionnées à son utilisation envisagée et qui peut donc être utilisée pour évaluer l'exactitude d'autres méthodes pour le même mesurage, notamment en permettant la caractérisation de MR.

3.21 certification: Procédure pour établir, par des opérations techniquement valides, la (les) valeur(s) mesurée(s) d'une (ou de plusieurs) grandeurs d'un matériau ou d'une substance. La procédure conduit à l'édition d'un certificat ou d'un document équivalent.
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16bf2536-2f1e-4f0f-86cb-b7d7e2e629ab/iso-11459-1997>

3.22 certificat de matériau de référence: Document certifiant une ou plusieurs valeurs de propriété pour un matériau de référence certifié, précisant que les procédures nécessaires ont été effectuées pour établir leur validité.

3.23 rapport de certification: Document donnant des informations détaillées, en sus de celles contenues dans un certificat, sur les méthodes de mesure utilisées pour l'obtention de la (des) valeur(s) certifiée(s) pour un matériau de référence donné, et un résumé des résultats obtenus (incluant une description de tous les facteurs pouvant affecter l'exactitude), et une description de la manière avec laquelle les résultats ont été statistiquement traités.

3.24 organisme de certification: Organisme techniquement compétent (organisation ou entreprise, publique ou privée) qui délivre un certificat de matériau de référence.

4 Exigences physiques

4.1 Généralités

Les MRC de minerais de fer doivent se présenter sous la forme de poudres homogènes.

Pour assurer la stabilité, les MRC de minerais de fer ne doivent pas renfermer trop de composés volatils ou aisément oxydables. Leur composition minéralogique doit être telle que leur homogénéité soit conservée durant un emploi normal.

4.2 Homogénéité

Les MRC doivent être homogènes en ce qui concerne

- a) les éléments certifiés;
- b) d'autres éléments et/ou caractéristiques qui influencent l'exactitude de la (des) méthode(s) analytique(s) mis(es) en œuvre pour caractériser la teneur en élément certifié.

Le MRC doit avoir été physiquement homogénéisé par broyage et mélangeage. Son homogénéité doit avoir été testée en utilisant une (des) méthode(s) analytique(s) qui a (ont) une fidélité comparable avec celles supposées être employées par l'utilisateur.

4.3 Granulométrie

La granulométrie d'un MRC doit être inférieure à 100 µm pour les minerais renfermant moins de 2,5 % d'eau de constitution et moins de 0,2 % de soufre. Pour les autres minerais, la granulométrie doit être inférieure à 160 µm. La répartition granulométrique doit être déterminée conformément à l'ISO 4701.

5 Préparation

5.1 Broyage et homogénéisation

La plupart des matériaux de référence de minerais de fer doivent être soumis à une procédure de préparation qui inclut broyage, homogénéisation et division en unités utilisables. Dans ce cas, le matériau doit être concassé, broyé, tamisé et mélangé au moyen de dispositifs bien testés. Il convient d'éviter une contamination excessive par abrasion des moyens de concassage et de broyage.

NOTES

1 En raison d'une possible contamination durant le broyage, la composition du matériau de référence en poudre peut être différente de celle du matériau initial. Aussi, il convient de ne pas considérer un matériau de référence comme représentatif d'un quelconque type de minerai sauf lui-même.

2 Il peut être nécessaire ou désirable d'éliminer, par tamisage, une certaine fraction renfermant des constituants qui sont trop durs à broyer ou qui pourrait être à l'origine d'une future hétérogénéité.

5.2 Test d'homogénéité

5.2.1 Généralités

Par nature, un minerai de fer est hétérogène. À des fins pratiques, il est nécessaire de définir le concept *d'homogénéité suffisante* pour l'emploi envisagé. L'inférence relative aux résultats du test d'homogénéité pour savoir si un matériau est suffisamment homogène dépend de la méthode analytique utilisée et de la taille de la prise d'essai. Pour les besoins de la présente Norme internationale, on introduira encore les concepts de variation *entre unités* et de variation *entre prises d'essai dans une unité*.

On peut dire que le matériau est *suffisamment homogène* pour une certaine caractéristique si les résultats du test d'homogénéité montrent que la différence entre la variation entre unités et celle dans l'unité est statistiquement non significative.

Le test d'homogénéité doit être effectué aux trois niveaux suivants (voir annexe A):

- a) *Durant le mélangeage*: Des échantillons doivent être prélevés en différents endroits du mélangeur et analysés.
- b) *Contrôle après division en unités (bouteilles)*: Des échantillons doivent être prélevés d'unités choisies au hasard et analysés.

- c) *Contrôle général*: L'homogénéité du matériau doit être confirmée par les résultats du programme d'essais interlaboratoire.

NOTE — Il y a lieu d'inclure la procédure et les résultats des tests d'homogénéité dans le rapport de préparation et de caractérisation qui sera à la disposition des utilisateurs.

5.2.2 Méthode analytique

La méthode analytique utilisée pour le test d'homogénéité à l'égard d'une caractéristique donnée doit être au moins aussi précise que la moyenne des méthodes utilisées par les utilisateurs pour la même caractéristique. La taille de la prise d'essai pour ce test doit être de la même magnitude que celle mise en œuvre pour les méthodes de l'utilisateur moyen. Dans ce but, la justesse de la méthode ne constitue pas un objectif primordial.

5.2.3 Structure expérimentale

L'exercice du test d'homogénéité au niveau b) de 5.2.1 doit être structuré de manière qu'une inférence puisse être établie à partir des résultats pour savoir si la différence entre la variation entre unités et la variation dans l'unité est statistiquement significative. Il importe de rendre aléatoire le schéma d'essai pour éviter toute ambiguïté entre la variation due à la caractéristique et le temps de dérive.

5.2.4 Évaluation statistique des résultats analytiques

La technique statistique utilisée pour l'analyse des résultats d'essai dépend du but expérimental. La technique de l'analyse de la variance (ANOVA) (annexe B) est l'une des techniques couramment utilisées à cette fin. Un niveau de signification $\alpha = 0,05$ est recommandé pour le test de signification.

5.2.5 Inférence

Il y a trois conclusions possibles qui peuvent être prévues:

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16bf2536-2fle-4f0f-86cb-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16bf2536-2fle-4f0f-86cb-b7d7e2e629ab/iso-11459-1997)

[b7d7e2e629ab/iso-11459-1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16bf2536-2fle-4f0f-86cb-b7d7e2e629ab/iso-11459-1997)

- a) La différence entre la variation entre unités et la variation dans l'unité n'est pas statistiquement significative. Dans ce cas, le matériau est considéré comme homogène. Le matériau est homogène quant aux caractéristiques primaires.
- b) La différence entre la variation entre unités et la variation dans l'unité est statistiquement significative, mais la magnitude de la variation entre unités est faible du point de vue de l'utilisateur (d'une considération pratique). Dans ce cas, le matériau peut être considéré comme suffisamment homogène.
- c) La différence entre la variation entre unités et la variation dans l'unité est statistiquement significative et la variance entre unités est significative du point de vue de l'utilisateur (d'une considération pratique). Dans ce cas, le matériau est considéré comme hétérogène et ne doit pas être utilisé comme candidat pour la préparation d'un matériau de référence.

6 Certification

6.1 Caractéristiques

Il y a deux groupes intéressants de caractéristiques:

- a) *Caractéristiques primaires*: paramètres physiques ou chimiques qui doivent être certifiés.
- b) *Caractéristiques secondaires*: caractéristiques physiques et/ou chimiques qui ne sont pas certifiées, mais dont la présence peut affecter l'incertitude sur la valeur des caractéristiques primaires.

6.2 Méthodes analytiques

Pour la certification, il convient de déterminer les caractéristiques primaires en utilisant plus d'une méthode analytique si des méthodes alternatives sont disponibles. Il y a lieu qu'au moins l'une d'entre elles soit une méthode internationalement reconnue ou une méthode de référence. Si une méthode ISO existe, elle doit être utilisée.

6.3.1 Concept général et application

Le concept de la certification d'un MR par un programme d'essais interlaboratoire est basé sur au moins deux présomptions statistiques:

- a) Il existe une population de laboratoires également aptes pour déterminer les caractéristiques d'un MR afin d'aboutir à des résultats ayant une exactitude acceptable. Cette présomption implique que les différences entre résultats individuels, aussi bien intralaboratoires qu'interlaboratoires, sont de nature statistique quelles que soient les causes.
- b) Il existe une valeur de consensus, c'est-à-dire que la distribution suit une distribution unimodale.

Il est connu, en pratique, que l'effectif de la population de laboratoire, disponible pour un programme d'analyse, interlaboratoire est limitée. Dans la majorité des cas par conséquent, un modèle statistique ne peut pas être complètement établi.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

6.3.2 Organisation du programme interlaboratoire

Le programme interlaboratoire doit avoir un objectif bien défini, conçu efficacement et organisé avec efficacité, avec des consignes claires auxquelles les laboratoires peuvent répondre promptement. Les consignes doivent inclure une limite dans le temps, le nombre d'unités, le nombre des mesures répétitives par unité et le mode pour renseigner les données telles que la description de la méthode employée et le nombre de décimales avec lequel les résultats analytiques doivent être rapportés.

6.3.3 Structure expérimentale

6.3.3.1 Choix des laboratoires

Les laboratoires participants doivent être choisis parmi ceux qui sont compétents pour l'analyse des minerais de fer.

6.3.3.2 Nombre de laboratoires p

Le nombre minimal de résultats de laboratoire utilisables p doit être de 10. Chaque laboratoire doit analyser l'échantillon par une méthode de son propre choix (la meilleure méthode disponible en accord avec 6.2).

6.3.3.3 Nombre de mesures répétitives par laboratoire n_i

Le nombre de mesures répétitives nécessaires par laboratoire participant dépend du système mis en œuvre. Le choix des systèmes est le suivant:

- a) *Système à une unité*: Chaque laboratoire reçoit *une* unité choisie au hasard pour l'analyse. Dans ce cas, un minimum de trois déterminations indépendantes ($n_{i, \min} = 3$) est nécessaire. Le système est utilisé lorsqu'on est certain que le matériau est homogène.

Afin de confirmer l'homogénéité parmi les unités, au moins un laboratoire doit analyser une série d'unités choisies au hasard.

6.3 Programme d'essais interlaboratoire

- b) *Système à deux unités*: Chaque laboratoire reçoit *deux* unités choisies au hasard pour analyse. Dans ce cas, le minimum de déterminations répétitives nécessaires par unité d'échantillon est ($n_{i, \min} = 4$).

Dans le cas d'un système à une unité, le nombre de déterminations répétitives à effectuer par chaque laboratoire a besoin seulement d'être approximativement le même. Dans le cas d'un système à deux unités, le nombre de déterminations répétitives par unité à effectuer par chaque laboratoire doit être identique.

6.3.3.4 Délai

Il importe que tout le programme de certification soit réalisé en un temps raisonnablement court (c'est-à-dire de quatre à six mois).

6.3.4 Évaluation des résultats d'un programme de certification interlaboratoire

6.3.4.1 Examen des résultats

L'examen des résultats doit porter sur

- a) la possibilité d'erreurs physiques telles que sur la prise d'essai, les erreurs de transcription;
- b) l'emploi d'une méthode analytique inappropriée.

6.3.4.2 Représentation graphique

Il est recommandé de représenter les résultats analytiques sous forme graphique. La figure 1 constitue un exemple d'une telle représentation. Des informations, telles que la fréquence de distribution, l'homogénéité ou les valeurs aberrantes, peuvent parfois être détectées par la présentation graphique des résultats analytiques.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16bf2536-2f1e-4f0f-86cb->

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/16bf2536-2f1e-4f0f-86cb->

6.3.4.3 Détermination de la valeur certifiée et de son incertitude

La valeur certifiée doit être déterminée en utilisant tous les résultats analytiques collationnés lors du programme d'essai interlaboratoire, à l'exception de ceux qui sont considérés comme aberrants, qu'ils soient physiques ou chimiques. Les résultats analytiques doivent correspondre à une fréquence de distribution unimodale. La valeur certifiée doit découler de la moyenne générale de tous les résultats si les nombres des résultats par laboratoire sont approximativement égaux, ou de la moyenne des moyennes de laboratoires si les nombres des résultats par laboratoire ne sont pas égaux. Son exactitude doit être estimée par une méthode d'analyse de variance (ANOVA). La justesse et la fidélité doivent être calculées conformément à l'ISO 5725-4 et l'ISO 5725-2, respectivement, pour le programme d'essais de certification interlaboratoire. Ces valeurs doivent être incluses dans le certificat. Des détails de ces calculs sont donnés dans l'annexe A.

6.3.4.4 Critères d'acceptation

La moyenne est acceptée en tant que valeur certifiée pour la teneur en un élément donné si elle satisfait aux critères suivants:

- a) que tous les résultats analytiques utilisés pour la certification proviennent de méthodes chimiques justifiées dans ce but;
- b) que la fidélité moyenne interlaboratoire de toutes ces méthodes ne soit pas supérieure à celles de(s) la méthode(s) ISO disponible(s);
- c) que le rapport de l'intervalle de confiance de la valeur certifiée à l'écart-type intralaboratoire moyen des méthodes ne dépasse pas 5.