

---

---

**Analyse chimique des matériaux  
réfractaires par fluorescence de  
rayons X — Méthode de la perle fondue**

*Chemical analysis of refractory products by XRF — Fused cast bead  
method*

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 12677:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-b657f0e62d68/iso-12677-2003)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-  
b657f0e62d68/iso-12677-2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-b657f0e62d68/iso-12677-2003)



**PDF – Exonération de responsabilité**

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 12677:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-b657f0e62d68/iso-12677-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-b657f0e62d68/iso-12677-2003>

© ISO 2003

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20  
Tel. + 41 22 749 01 11  
Fax. + 41 22 749 09 47  
E-mail [copyright@iso.org](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Version française parue en 2004

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos .....	iv
1 <b>Domaine d'application</b> .....	1
2 <b>Références normatives</b> .....	1
3 <b>Types de matériaux</b> .....	1
4 <b>Principe</b> .....	2
5 <b>Broyage de l'échantillon</b> .....	2
6 <b>Appareillage</b> .....	3
7 <b>Perte au feu (et/ou au séchage)</b> .....	3
8 <b>Fondant</b> .....	4
9 <b>Modes opératoires de fusion</b> .....	5
10 <b>Étalonnage</b> .....	8
11 <b>Corrections</b> .....	17
12 <b>Reproductibilité et répétabilité</b> .....	20
13 <b>Mesure de la précision au moyen de matériaux de référence certifiés</b> .....	23
14 <b>Définition des limites de détection</b> .....	23
15 <b>Rapport d'essai</b> .....	24
<b>Annexe A (normative) Gammes d'étalonnage et limites de détection requises</b> .....	25
<b>Annexe B (normative) Corrections pour les agents de broyage en carbure de tungstène</b> .....	30
<b>Annexe C (informative) Exemples de fondants/proportions de fondants</b> .....	32
<b>Annexe D (normative) Exemples des matériaux de référence certifiés (CRM) utilisés pour la vérification des étalonnages synthétiques</b> .....	34
<b>Annexe E (normative) Exemples de matériaux de référence de série (SeRM)</b> .....	39
<b>Annexe F (normative) Équation pour les calculs théoriques</b> .....	44
<b>Annexe G (normative) Matériaux de référence certifiés (CRM)</b> .....	45
<b>Annexe H (normative) Méthode de correction d'interférence utilisée pour compenser les effets des composants coexistants lors de l'utilisation de matériaux de référence de série pour l'étalonnage</b> .....	48
<b>Annexe I (informative) Écart-types obtenus pour des matériaux de référence certifiés</b> .....	73
<b>Bibliographie</b> .....	76

## 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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 12677 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 33, *Matériaux réfractaires*.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 12677:2003  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-b657f0e62d68/iso-12677-2003>

# Analyse chimique des matériaux réfractaires par fluorescence de rayons X — Méthode de la perle fondue

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit une méthode d'analyse chimique des matériaux et des produits réfractaires, ainsi que des céramiques techniques, composés d'oxydes, et comprend la détermination d'oxydes à des concentrations comprises entre 0,01 % et 99 % par fluorescence de rayons X (méthode de la perle fondue).

NOTE Pour des concentrations supérieures à 99 % (sur échantillon séché), il convient d'obtenir les résultats par différence dans la mesure où tous les constituants mineurs et la perte au feu ont été déterminés. Il convient également de contrôler ces chiffres par détermination directe.

## 2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO Guide 34:2000, *Exigences générales pour la compétence des producteurs de matériaux de référence*  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-b6578e67d68/iso-12677-2003>

ISO 565, *Tamis de contrôle — Tissus métalliques, tôles métalliques perforées et feuilles électroformées — Dimensions nominales des ouvertures*

ISO 10058, *Produits de magnésie et de dolomie — Analyse chimique*

ISO/CEI Directives (1992) — *Partie 2: Méthodologie pour l'élaboration des Normes internationales — Annexe B: Mention des matériaux de référence*

EN 955-2, *Analyse chimique des produits réfractaires — Partie 2: Produits contenant de la silice et/ou de l'alumine (méthode par voie humide)*

## 3 Types de matériaux

Haute teneur en alumine  $\geq 45$  %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Silice-alumine 7 % à 45 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Silice  $\geq 93$  %  $\text{SiO}_2$

Zircon

Zircone et zirconates

Magnésie

Spinnelle de magnésie/alumine (~ 70/30)

Dolomie  
Calcaire  
Magnésie/oxyde de chrome  
Chromite  
Chrome-alumine  
Spinelle d'alumine/magnésie (~ 70/30)  
Matériau électrofondu de zircone-alumine (AZS)  
Silicates de calcium  
Aluminates de calcium  
Silicates de magnésium

L'Annexe A donne les plages de concentrations et les limites de détection requises. Ces indications ne sont pas à observer strictement pour les besoins d'un étalonnage courant (voir 10.3.4).

#### 4 Principe

iTeh STANDARD PREVIEW

Fusion de l'échantillon pulvérisé avec un fondant approprié de manière à détruire sa composition minéralogique et particulaire. Coulée du mélange fondu résultant sous forme d'une perle vitrifiée qui est introduite dans un spectromètre de fluorescence X. Mesure des intensités des rayons X fluorescents sur les éléments requis présents dans la perle et détermination de la composition chimique de l'échantillon par référence à des courbes d'étalonnage ou des équations préalablement établies et application de corrections pour les effets interéléments. Les équations d'étalonnage et les corrections interélémentaires sont établies sur la base de perles produites à partir de réactifs purs et/ou de matériaux de référence de série (SeRM), préparé(s) de façon analogue aux échantillons. Des matériaux de référence certifiés (CRM) peuvent être utilisés s'ils satisfont aux prescriptions de 10.2.2 et 10.4.1.

Compte tenu de l'universalité de la technique de la perle fondue, l'usage de fondants variés et de divers modes d'étalonnage est autorisé pourvu qu'il ait été prouvé qu'ils satisfont à certains critères de reproductibilité, de sensibilité et de précision. Tant que les méthodes propres à un laboratoire satisfont à tous les différents critères énumérés, elles seront acceptées comme conformes à la présente Norme internationale.

#### 5 Broyage de l'échantillon

L'échantillonnage ne rentre pas dans le cadre de cette méthode, dont le point de départ devrait être un échantillon pour laboratoire.

Il est permis d'appliquer à l'échantillon les méthodes de broyage citées dans les méthodes conventionnelles de chimie pour les types de matériaux couverts par ce document. De plus, l'usage du carbure de tungstène est autorisé et constitue la méthode préférée pourvu que les corrections appropriées pour le carbure de tungstène (ainsi que pour son liant, si nécessaire) soient appliquées aux valeurs de perte au feu et d'analyse.

Les corrections pour le carbure de tungstène (et pour son liant) applicables à la perte au feu et aux analyses sont données à l'Annexe B. Le but du broyage est d'obtenir un échantillon assez fin pour être fondu sans difficulté tout en limitant le degré de contamination introduite. En général, une taille maximale de particule de 100 µm est suffisamment fine mais, pour certains matériaux difficiles à fondre (par exemple le minerai de chrome), il peut être nécessaire de broyer en dessous de 60 µm.

On admet deux méthodes pour obtenir la taille de particule requise:

- a) Dans le cas de broyeurs mécaniques, déterminer les temps de broyage qui sont suffisants pour amener les différents échantillons analysés à la finesse correcte et, par la suite, appliquer ces temps minimaux pour le broyage. Lorsque l'on broie des matériaux durs tels que la chromite, on utilise un tamisage, ce qui peut provoquer une ségrégation.
- b) Après un broyage de 20 s, tamiser la poudre sur un tamis de 100 µm d'ouverture de maille conforme à ISO 565. Broyer à nouveau le refus pendant 20 s encore, tamiser, et répéter l'opération jusqu'à ce que la totalité de l'échantillon passe à travers le tamis. Transférer l'échantillon dans un récipient approprié et mélanger pendant 1 min en utilisant un mélangeur mécanique tel qu'un mélangeur linéaire vertical.

NOTE Comme l'objet de l'opération est d'obtenir un échantillon convenable pour la fusion et non de tester la finesse en elle-même de l'échantillon, on préfère généralement la méthode a).

## 6 Appareillage

**6.1 Récipients pour la fusion**, en alliage de platine non mouillable (l'alliage «Pt/Au 95 %/5 %» convient). Les couvercles, lorsqu'ils sont utilisés, doivent être en alliage de platine (pas nécessairement non mouillable).

**6.2 Moules de coulées**, en alliage de platine non mouillable (l'alliage «Pt/Au 95 %/5 %» convient).

NOTE L'usage d'un unique récipient pour la fusion et la coulée est autorisé.

**6.3 Volant d'inertie thermique pour le moule de coulée**, (facultatif), nécessaire en cas d'utilisation de moules de petites dimensions, de telle sorte que le moule ne refroidisse pas trop rapidement lorsqu'il est sorti du four. Un petit morceau de réfractaire plat peut convenir, par exemple un fragment de plaque de sillimanite de 10 mm × 50 mm × 50 mm.

**6.4 Jet d'air**, (facultatif), nécessaire pour refroidir le mélange rapidement. On peut réaliser cette opération au moyen de tout dispositif permettant de diriger un fin jet d'air sur le centre de la nacelle de coulée. Un moyen adéquat consiste à utiliser la base d'un bec Bunsen dont on a démonté le brûleur.

Dans la plupart des cas, il est très important de refroidir le mélange rapidement. Ceci est nécessaire pour obtenir une perle homogène et pour séparer le mélange fondu de la nacelle.

NOTE Une plaque de métal refroidie par l'eau peut également être utilisée.

**6.5 Appareil de fusion**, des fours électriques à résistance ou à induction haute fréquence pouvant atteindre des températures fixées entre 1 050 °C et 1 250 °C peuvent être utilisés.

**6.6 Appareil de fusion automatisé**, pour utilisation en cas de préparation automatisée des perles (9.3), si nécessaire.

**6.7 Balance**, pour peser à ± 0,1 mg près.

## 7 Perte au feu (et/ou au séchage)

Effectuer la perte au feu conformément à la méthode d'analyse chimique des magnésites et dolomies (voir ISO 10058) ou à la méthode d'analyse par voie humide des produits contenant de l'alumine et/ou de la silice (voir EN 955-2).

Des corrections doivent être appliquées en cas de broyage au carbure de tungstène (voir Annexe B).

NOTE «Carbosorb» ainsi que le chlorure de calcium sont les agents desséchants recommandés pour les carbonates. Pour les autres matériaux, d'une façon générale, le gel de silice peut être utilisé comme agent desséchant approprié.

Pour les matériaux qui ne sont pas cités ci-dessus, sécher à  $110\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$  et calciner à  $1\ 025\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ , jusqu'à masse constante dans les deux cas.

Lors de l'utilisation de dessiccateurs sous vide, utiliser le piège d'entrée approprié au moment de la mise sous vide. Il faut éviter l'emploi de pentoxyde de phosphore si des matériaux présentant une activité de surface ont été placés dans l'appareil car  $\text{P}_2\text{O}_5$  serait absorbé par l'échantillon, notamment sous vide.

## 8 Fondant

### 8.1 Choix du fondant et rapport fondant/échantillon

**8.1.1** L'un des avantages de la méthode de fluorescence de rayons X de la perle fondue est que l'on peut les choisir parmi une grande variété de fondants. Pour un étalonnage donné, le même fondant doit être utilisé d'un bout à l'autre de l'analyse. Les conditions énoncées de 8.1.2 à 8.1.9 doivent être remplies pour tous types de fondants et tous rapports fondant/échantillon.

NOTE Les fondants ayant donné des résultats satisfaisants pour l'analyse des matériaux réfractaires sont donnés à l'Annexe C. Les fondants préfondus présentent l'avantage d'avoir un taux d'humidité moins élevé.

**8.1.2** Dans les conditions de préparation utilisées, l'échantillon doit être totalement dissous par le fondant et ne doit pas se séparer au cours du processus de coulée.

**8.1.3** La perle produite doit être transparente et ne montrer aucun signe de dévitrification.

**8.1.4** À l'issue d'un temps de comptage raisonnablement élevé, les limites de détection requises doivent être atteintes pour les éléments déterminés. (Voir l'Article 14 et l'Annexe A.)

**8.1.5** À l'issue d'un temps de comptage raisonnable (200 s), le comptage pour chacun des éléments déterminés doit se conformer à la norme de reproductibilité requise pour la détermination de cet élément (voir 12.2).

**8.1.6** Un élément lourd absorbant peut être ajouté au fondant utilisé dans la mesure où

- a) il ne réduit pas les sensibilités, auquel cas les conditions 8.1.4 et 8.1.5 ne seraient plus remplies;
- b) l'élément lourd n'a pas d'interférence spectrale avec aucun des autres éléments à déterminer.

**8.1.7** Si des constituants volatils sont à déterminer, il faut utiliser un fondant dont le point de fusion soit assez bas pour que la fusion de la perle soit obtenue à une température telle que ces constituants soient retenus au cours du processus de fusion.

**8.1.8** Pour la détermination d'éléments formant un alliage avec le platine (par exemple Pb, Zn, Co), le point de fusion doit être tel qu'il permette la fusion à une température inférieure à celle où cette réaction se produit ( $1\ 050\text{ °C}$ ).

**8.1.9** Le fondant doit être pur en comparaison des matériaux analysés. Comme le rapport fondant/échantillon est supérieur à 1 (voir Annexe C), les impuretés du fondant peuvent influencer de manière négative les résultats des mesures. Plus le rapport fondant/échantillon est élevé, plus grande sera l'influence. Pour cette raison, les niveaux d'impuretés autorisés dans les constituants du fondant ne doivent pas être supérieurs à  $3RD$ ,

où

$R$  est le rapport fondant/échantillon;

$D$  est la limite de détection annoncée pour la détermination de l'élément à analyser.

La plupart des réactifs commercialisés en tant que «fondant de qualité» par des fabricants réputés doivent remplir ces conditions mais on doit obtenir une analyse pour chaque lot de fondant fourni. Vérifier à nouveau les étalonnages lorsque les lots de fondants sont renouvelés.

## 8.2 Compensation de la teneur en humidité du fondant

Le fondant possède une certaine teneur en humidité qui doit être compensée selon l'une des deux manières suivantes:

- a) calciner la quantité de fondant requise pendant toute une nuit à 700 °C immédiatement avant utilisation et la conserver dans un dessiccateur,
- b) effectuer des pertes au feu en double sur des prises d'essai de 1 g prélevées sur chaque kilogramme convenablement homogénéisé du fondant utilisé. Procéder à une calcination à la température normale de fusion pendant 10 min, ou pendant la durée normale de fusion, selon que l'une ou l'autre de ces durées est la plus importante [voir 9.2.2 f)]. Conserver le fondant dans un récipient étanche, sauf pendant l'emploi. La perte au feu,  $L$ , exprimée en pourcentage, est alors utilisée pour calculer le facteur,  $F$ , [voir Équation (1)] qui permet à son tour de calculer la masse de fondant non calciné nécessaire pour produire la masse de fondant requise sur la base d'une calcination ( $F \times$  masse requise de fondant calciné = masse requise de fondant non calciné). Effectuer la perte au feu une fois par semaine, ou pour chaque kilogramme de fondant utilisé, selon que l'une ou l'autre de ces fréquences est la plus importante.

$$F = \frac{100}{100 - L} \quad (1)$$

NOTE La compensation peut ne pas être nécessaire si la perte au feu ignition est inférieure ou égale à 0,50 % (fondants préliquéfiés).

ITC STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

## 9 Modes opératoires de fusion

ISO 12677:2003

### 9.1 Généralités

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-b657f0e62d68/iso-12677-2003>

Le laboratoire doit démontrer qu'il peut réaliser les reproductibilités requises (voir 12.1).

### 9.2 Fusion des échantillons et coulée des perles

#### 9.2.1 Choix de la procédure

À plusieurs stades de la préparation, le choix est donné entre plusieurs modes opératoires. Une fois le choix établi, on doit s'y tenir d'un bout à l'autre de l'analyse, à moins d'avoir procédé à un réétalonnage.

#### 9.2.2 Conditions requises

Avant de procéder à la fusion des échantillons, les conditions suivantes doivent être remplies:

- a) on peut préparer des perles unitaires ou des perles doubles; le nombre de perles utilisées doit figurer dans le rapport d'essai;
- b) la masse totale de l'échantillon et du fondant doit être choisie en fonction du type de moule utilisé et cette masse doit toujours être identique;
- c) le rapport  $R$  en masse du fondant et de l'échantillon doit être identique pour le type de matériau analysé;
- d) les produits de fusion doivent être visuellement homogènes;
- e) au cours de la fusion, il ne doit y avoir aucune perte mesurable de l'un des constituants de l'échantillon, par exemple perte par réduction ou par évaporation (température excessive);

- f) toute perte de fondant survenue au cours de la fusion doit être reproductible;
- g) la préparation de l'échantillon ne doit entraîner aucune contamination de ce dernier;
- h) les perles produites ne doivent présenter aucun défaut sur la surface choisie pour le mesurage;
- i) si la surface utilisée pour l'analyse est la surface supérieure, elle doit être convexe ou plane et symétrique par rapport à tous les diamètres;
- j) les perles-étalons en verre de composition connue doivent être préparées de la même façon que les perles constituées à partir des échantillons;
- k) si les moules sont déformés par l'usage, ils doivent être remis en forme par pressage dans une matrice adéquate. Si la surface de la perle correspondant au fond est utilisée pour l'analyse (surface plane), la surface supérieure du moule doit, elle aussi, être plane et exempte de défauts;
- l) l'épaisseur des perles doit être infinie pour les longueurs d'onde des rayons mesurés. Pour les longueurs d'onde utilisées pour l'analyse des produits réfractaires, l'épaisseur infinie est normalement atteinte.

NOTE 1 Les perles doubles sont préférables aux perles unitaires. Toutefois, si tous les oxydes figurant à l'Annexe A sont déterminés pour la classe de matériau concernée, un total analytique sera réalisé qui permettra un contrôle du résultat de l'analyse.

NOTE 2 Une fusion à 1 200 °C peut favoriser par exemple la volatilisation du soufre même si un agent oxydant est utilisé.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)

### 9.2.3 Conversion de l'échantillon sous forme de perle

L'échantillon devant être analysé peut être converti sous forme de perle au moyen de l'une des deux manières suivantes.

- a) Calciner l'échantillon à  $1\,025\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$  jusqu'à masse constante, assécher et laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Le peser dans la nacelle de fusion et noter la masse,  $m$ , à 0,000 1 g près. Peser le fondant selon 8.2.
- b) Prélever à partir du fondant non calciné une quantité de masse égale à  $R \cdot m \cdot F$ , et la mélanger énergiquement avec l'échantillon, où  $F$  est le facteur du fondant déterminé en 8.2 b). Sécher l'échantillon à  $110\text{ °C} \pm 10\text{ °C}$  jusqu'à masse constante. Le peser dans la nacelle de fusion et noter la masse  $m$  à 0,000 1 g près,

$$m \left(1 + \frac{L}{100}\right) \%$$

où  $L$  est la perte de masse en pourcentage de l'échantillon pendant la calcination à  $1\,025\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ .

Comme pour 9.2.3 a), l'échantillon peut être mélangé avec un fondant calciné ou non calciné.

NOTE 1 Pour les problèmes concernant la fusion de matériaux contenant de l'oxyde de chrome ou de la zirconie, voir 9.5.

Fondre ensemble l'échantillon et le fondant en imprimant occasionnellement à la nacelle un mouvement tournant jusqu'à ce que l'on voit que l'échantillon est dissous et que le produit de fusion est homogène.

Au cours de la phase initiale de la fusion, opérer lentement pour les échantillons de carbonate afin d'éviter les projections (soit d'échantillon, soit de fondant).

NOTE 2 Dans le cas du calcaire, de la dolomie et du carbonate de magnésium, il est préférable de peser une partie de l'échantillon sec, corrigé par la perte au feu, pour la fusion.

NOTE 3 La température de fusion peut être spécifiée selon le type de matériau.

## 9.2.4 Coulée des perles

### 9.2.4.1 Généralités

Procéder à la coulée des perles conformément à l'une des méthodes suivantes.

- a) Hors du four: Après 5 min, à  $1\,200\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$ , retirer le moule (6.1) et son volant d'inertie thermique (6.3) du four (6.5) et le disposer sur une surface horizontale. Retirer le couvercle de la nacelle, sortir la nacelle du four et couler immédiatement le mélange dans le moule (6.2).

NOTE 1 Lorsque l'on utilise pour l'analyse la surface supérieure d'une perle, une surface ridée due au processus de coulée peut souvent conduire à des résultats erronés. Afin d'éviter cet effet de rides, il convient de verser le mélange dans le moule en un point plus proche de la périphérie que du centre du moule. Lorsque l'on utilise les faces supérieures, il est nécessaire de verser dans le moule autant de mélange que possible afin d'obtenir un rayon de courbure uniforme et des masses convenables de perles.

- b) Dans le four: Après 5 min à  $1\,200\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$ , retirer le couvercle de la nacelle (6.1) et verser le mélange fondu dans le moule (6.2) à l'intérieur du four (6.5) en s'assurant que l'on a transféré dans le moule autant de mélange en fusion que possible. Sortir le moule du four et le placer sur une surface horizontale.

NOTE 2 La plupart des matériaux réfractaires contiennent des quantités faibles ou mineures de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , qui, si la fusion n'est pas complète à  $1\,200\text{ °C}$ , provoquent une dévitrification du mélange. Cependant, si l'expérience montre que cette dévitrification ne pose pas de problème, les échantillons peuvent être coulés dans des fours à une température aussi basse que  $1\,100\text{ °C}$ , dans la mesure où les types d'étalonnage sont préparés de la même manière.

NOTE 3 Lors d'une fusion à  $1\,200\text{ °C}$ , le soufre est volatilisé même si un agent oxydant est utilisé.

Procéder conformément à 9.2.4.2.

ISO 12677:2003

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b->

- c) Nacelle à deux compartiments: Après 5 min à  $1\,200\text{ °C} \pm 50\text{ °C}$ , sortir le moule du four et, en imprimant à l'ensemble un mouvement de rotation, transférer la totalité du mélange fondu dans le compartiment de coulée de la nacelle.
- d) Moule chauffé sur un brûleur: Après avoir préparé le mélange à une température et à un temps de fusion approprié(s) au type de matériau choisi, verser le mélange dans le moule préchauffé et éteindre le brûleur. Laisser le mélange se solidifier et utiliser un jet d'air comprimé (6.4), comme indiqué en 9.2.4.2, ou une plaque de métal refroidie par l'eau, pour accélérer le processus de refroidissement.

**9.2.4.2 Refroidissement des perles.** Si l'on n'utilise pas l'air comprimé, laisser le moule se refroidir sur une surface horizontale. Si l'on utilise l'air comprimé, le soumettre à son action lorsqu'il a été refroidi à une température inférieure au rouge. À ce stade, le mélange peut être liquide ou solide; s'il est liquide et que les surfaces supérieures de la perle doivent être mesurées, s'assurer de ce que le support du moule au-dessus du jet d'air comprimé est bien horizontal.

Maintenir le moule en position horizontale au-dessus du jet d'air de façon à ce que l'air comprimé soit dirigé sur le centre de la base du moule. Lorsque la perle s'est solidifiée et se libère d'elle-même, couper l'air comprimé.

NOTE 1 À ce stade, il peut être nécessaire d'aider au démoulage de la perle en tapotant doucement le moule sur une surface rigide.

NOTE 2 Il peut être nécessaire d'ajouter au mélange fondu de faibles quantités d'iodure ou iodate de lithium, ou d'iodate d'ammonium pour éviter la formation de fissures dans les perles au refroidissement et pour aider au démoulage. Si de faibles quantités d'agents de démoulage doivent être utilisées, il convient alors que tous les échantillons et tous les étalons en contiennent la même quantité, incorporée au même stade de la préparation de la perle. Le maintien des surfaces internes des moules en bon état de polissage devrait éviter le recours à ces agents, mais les échantillons à hautes teneurs en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  posent des problèmes. Il est également possible d'utiliser du  $\text{NH}_4\text{Br}$  ou du  $\text{LiBr}$ , mais il convient de préciser qu'il existe une raie de  $\text{Br}\alpha$  près de la raie  $\text{AlK}\alpha$ . Des quantités importantes de Br peuvent poser des

problèmes pour mesurer de faibles concentrations d'alumine. Il convient que la quantité de  $\text{NH}_4\text{Br}$  ou de  $\text{LiBr}$  incorporée ne dépasse pas 1 mg par gramme d'échantillon. Lorsqu'un tube de chrome est utilisé, l'effet du brome est plus important, il convient par conséquent que l'effet du brome sur l'aluminium soit vérifié avant d'utiliser un agent de démoulage contenant du brome.

### 9.3 Préparation automatisée des perles

On peut utiliser un équipement automatisé de préparation des perles en remplacement des prescriptions énoncées en 9.2.4 et ce matériel doit être conforme à 9.2.2 et 12.2.

### 9.4 Conservation

Les perles peuvent se détériorer par suite de conditions inadéquates de température et d'humidité. Il est suggéré de conserver la perle dans un sac de polyéthylène à fermeture incorporée. Si l'environnement du laboratoire est contrôlé de façon satisfaisante (air conditionné par exemple), le sac doit être conservé dans des dessiccateurs. Si au contraire l'environnement n'est pas contrôlé, les sacs doivent être conservés en étuve à température réglée entre 25 °C et 30 °C.

Les sacs peuvent eux-mêmes être cause de contamination superficielle due à l'utilisation d'agents «antibloquants» (l'effet étant plus sensible pour les éléments plus légers). Les surfaces de mesure des perles doivent être énergiquement nettoyées avant usage ou éventuellement polies après une durée de conservation prolongée.

NOTE Les sources de contamination suivantes ont été relevées:

- 1) Soufre provenant de l'huile de pompe à vide du spectromètre ou de l'atmosphère du laboratoire.
- 2) Sodium et chlore provenant de l'atmosphère si le laboratoire est situé près de la mer.
- 3) Potassium provenant de la fumée de cigarettes.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-b657f0e62d68/iso-12677-2003>

### 9.5 Problèmes particuliers

La fusion d'échantillons à haute teneur en zircon ou en oxyde de chrome s'accompagne de problèmes particuliers. En plus des prescriptions déjà énoncées, il est nécessaire de procéder à des essais de fusion soit pour le zircon, soit pour la zirconite sur l'échantillon ayant la teneur maximale en  $\text{ZrO}_2$  en utilisant une composition de fondant et un rapport fondant/échantillon particulier. Pour les matériaux renfermant du chrome, de la magnésie-chrome, ou de la chromite, on doit en user de même pour que la composition du fondant et le rapport fondant/échantillon soient établis en fonction de la teneur la plus élevée en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

## 10 Étalonnage

### 10.1 Échantillons étalons

Les équations d'étalonnage et les corrections interéléments sont établies en utilisant des perles produites avec des réactifs purs ou des matériaux de référence de série (SeRM). Les matériaux de référence de série sont différents des matériaux de référence certifiés (CRM) qui valident les étalonnages en utilisant des réactifs purs. Les matériaux de référence certifiés et les matériaux de référence de série sont traités, respectivement dans les Annexes D et E. Les séries de matériaux de référence certifiés qui satisfont aux prescriptions de 10.2.2 et 10.4.1 peuvent être considérés comme des matériaux de référence de série.

## 10.2 Réactifs et matériaux de référence de série (SeRM)

### 10.2.1 Pureté et préparation des réactifs

Autant que possible, lorsque des garanties sont requises sur la stœchiométrie, les réactifs doivent être des oxydes ou carbonates purs, excepté pour l'étalonnage d'éléments tels que le soufre ou le phosphore qui ne forment pas d'oxydes ou de carbonates stables.

Lorsque les réactifs sont pesés en vue de la fusion, il est essentiel qu'ils soient exempts (ou que des corrections aient été pratiquées) d'eau (et dans le cas des oxydes, de gaz carbonique). Le degré d'oxydation des réactifs doit également être connu.

Les modes opératoires énoncés assurent que le degré correct d'oxydation est atteint. Il est essentiel que les réactifs utilisés pour l'étalonnage soient de pureté élevée et que, lorsque de nouveaux lots sont acquis, ils soient comparés avec les précédents. À cette fin, une perle neuve doit être préparée avec la teneur maximale faisant l'objet de l'étalonnage et comparée avec une perle identique préparée à partir du lot précédent. Les intensités obtenues pour des éléments autres que ceux du réactif ne doivent pas dépasser la limite de détection pour cet élément.

Les réactifs utilisés pour préparer les perles destinées à l'étalonnage des cations doivent être des oxydes ou des carbonates à 99,95 % de pureté au moins (humidité ou CO<sub>2</sub> non compris), pour les constituants mineurs et à 99,99 % au moins pour la silice et l'alumine.

Afin d'obtenir des réactifs de stœchiométrie connue, en termes de teneur, ils doivent être traités comme suit avant usage:

- iTeh STANDARD PREVIEW**  
standards.iteh.ai
- a) Silice, alumine et magnésie: déterminer la perte au feu comme suit. Calciner au plus 5 g du matériau reçu à 1 200 °C ± 50 °C et maintenir à cette température pendant au moins 30 min. Laisser refroidir à température ambiante en dessiccateur et peser à nouveau. Après avoir pratiqué la correction requise, peser la quantité adéquate de matériau non calciné pour préparer la perle-étalon.  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-166c3896-c4ae>
  - b) Oxyde de manganèse (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), oxyde de titane (IV), oxyde de nickel (II), oxyde de chrome (III), zircon, oxydes d'hafnium, de cérium, d'yttrium, de lanthane et d'autres terres rares. Calciner au plus 5 g du matériau reçu à 1 000 °C ± 25 °C et maintenir à cette température pendant au moins 30 min. Laisser refroidir à température ambiante en dessiccateur avant usage.

NOTE 1 Les terres rares absorbent l'eau et le gaz carbonique de l'atmosphère.

- c) Oxyde de fer (III), oxyde d'étain (IV), oxyde de cobalt (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) et orthophosphate de lithium. Calciner au plus 5 g du matériau reçu à 700 °C ± 25 °C et maintenir à cette température pendant au moins 30 min. Laisser refroidir à température ambiante en dessiccateur avant usage.
- d) Carbonates de calcium, de baryum, de strontium, de potassium et de sodium, oxydes de tungstène et de gallium, sulfate de lithium. Sécher à 230 °C ± 20 °C avant usage. Laisser refroidir à température ambiante en dessiccateur avant usage.

NOTE 2 Un traitement de 2 h est habituellement suffisant pour le séchage.

NOTE 3 Le carbure de tungstène (WC) sera introduit comme contaminant si ce matériau est utilisé pour le broyage. Il convient que les laboratoires utilisant le carbure de tungstène pour broyer les échantillons procèdent à un étalonnage pour WO<sub>3</sub> afin de déceler sa présence dans les échantillons et, par la suite, corriger l'analyse et la perte au feu en fonction de la présence de WO<sub>3</sub> (voir Article 5). À la différence des méthodes de chimie conventionnelles, les déterminations par fluorescence de rayons X ne sont pas sujettes à des interférences significatives de la part du tungstène et, de plus, sa présence peut être facilement décelée. Si la contamination par le tungstène excède 0,5 %, des corrections doivent être appliquées. Voir Annexe B.

### 10.2.2 Préparation de matériaux de référence de série (SeRM)

Des matériaux de référence de série peuvent être utilisés pour l'étalonnage à la place de réactifs. Ces matériaux doivent remplir les conditions suivantes:

- a) les matériaux de référence de série doivent remplir les conditions données dans l'Annexe B des Directives ISO/CEI 1992 — Partie 2 et dans l'Annexe A de l'ISO Guide 34:2000;
- b) ils doivent être formulés de manière à recouvrir des intervalles réguliers de concentration;
- c) les variations de concentration des oxydes contenus dans les matériaux de référence de série doivent être indépendantes les unes des autres;
- d) il doit y avoir au moins dix matériaux de référence de série dans une série;
- e) leur homogénéité doit être vérifiée;
- f) des statistiques complètes doivent être établies relatives aux variations interlaboratoires et intralaboratoires pour leur certification;
- g) les analyses chimiques doivent être vérifiées par une technique supplémentaire (ICP par exemple).

### 10.3 Étalonnage utilisant des réactifs

#### 10.3.1 Échantillons étalons

La simplicité de l'étalonnage binaire est recommandée.

Les étalonnages ainsi obtenus sont sans équivoque et les erreurs de pesée sont aisément localisées et rectifiées.

NOTE Bien que les régressions multilinéaires demeurent possibles avec des étalons synthétiques à oxydes multiples dans la mesure où tous les autres critères sont satisfaits, de sérieuses difficultés peuvent être rencontrées. Celles-ci comprennent les erreurs de pesée et une impossibilité éventuelle d'isoler les effets d'interférence spectrale.

#### 10.3.2 Méthode d'étalonnage utilisant des étalons binaires et tertiaires

##### 10.3.2.1 Généralités

Le principe de cette approche d'étalonnage est de préparer des perles-étalons selon le même mode opératoire que pour les échantillons d'analyse mais en partant de mélanges simples d'oxydes ou de carbonates. La composition de ces étalons est conçue afin de déterminer chacune des trois composantes de l'étalonnage de façon spécifique et indépendante, à savoir:

- a) les coefficients déterminant la forme de la courbe d'étalonnage;
- b) les corrections d'interférence spectrale;
- c) les corrections d'absorption de masse (les coefficients alpha par exemple).

Cette approche présente l'avantage de séparer clairement chaque paramètre et de révéler facilement les erreurs de pesée. Même si le nombre d'étalons nécessaires est initialement plus grand que pour un étalonnage multiélémentaire, les étalons utilisés ne comportent qu'un, deux ou trois constituants au plus et il est facile, une fois l'étalonnage effectué, d'en élargir la gamme ou d'ajouter des éléments sans avoir à redéfinir ou à mesurer à nouveau les coefficients, les corrections d'interférence spectrale ou d'absorption de masse déjà établis.

### 10.3.2.2 Définition de la matrice

Les matériaux énumérés à l'Article 3 se divisent en trois types de matrice:

- a) un seul constituant majeur (par exemple les zircones);
- b) deux constituants majeurs (par exemple les silices-alumine);
- c) trois constituants majeurs ou plus (par exemple les minerais de chromes).

Dans le premier cas, on peut considérer que la matrice est constituée à 100 % de l'oxyde principal et les corrections effectuées sur cette base. Ceci permet d'élargir facilement les gammes d'étalonnage avec le minimum d'effort. L'étalonnage de tous les constituants mineurs est pratiqué en utilisant des mélanges binaires de l'oxyde principal et d'un oxyde mineur donnant un total de 100 %.

Dans les deux autres cas, l'un des constituants est choisi comme constituant principal et les mélanges binaires sont effectués comme en 10.3.2.4. L'oxyde choisi est habituellement celui qui est prédominant (exemple: la silice dans le cas des silices-alumine). La seule différence par rapport au premier cas est que le point zéro de l'oxyde majeur principal est constitué par 100 % du second oxyde majeur et que leur étalonnage sera effectué à partir de mélanges binaires de ces deux oxydes majeurs. Dans le cas des interférences spectrales, les corrections seront pratiquées sur la base de 100 % de l'oxyde principal (ou dans le cas de l'oxyde principal lui-même, sur la base de 100 % du second oxyde majeur). Les coefficients d'absorption de masse sont normalement conçus (voir 10.3.2.9, 10.3.2.10 et 10.3.2.11) pour appliquer une correction en retour du mélange binaire du constituant mineur et l'oxyde principal.

### 10.3.2.3 Correction des dérives

Il existe deux méthodes de compensation des dérives du spectromètre.

- a) Les étalons de surveillance (compensation utilisant un taux de comptage).

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/166c3896-c4ae-4cb6-b00b-6691b0468126/iso-12677-2003>  
Lorsque cette méthode est utilisée, le bruit de fond normal de chaque élément doit être mesuré.

Les étalons de surveillance sont des perles stables qui contiennent tous les éléments d'étalonnage dans une concentration qui donne directement un taux de comptage d'une incertitude statistique inférieure ou égale à celle de l'étalonnage. Avant l'étalonnage, les étalons de surveillance doivent être mesurés et utilisés à chaque fois pour le premier mesurage des échantillons d'analyse.

Le taux de comptage du premier mesurage (c'est-à-dire lors de la première mise en œuvre de l'étalonnage) et du dernier mesurage sont conservés et donnent le coefficient de correction pour la dérive du spectromètre.

Un réétalonnage [seconde méthode, voir b)] est nécessaire dans le cas où le coefficient de dérive est supérieur à 1,3 et inférieur à 0,7 (dérive maximale  $\pm 30$  %).

- b) Étalons pour la correction des dérives (étalons de réétalonnage).

Afin de compenser des variations de bruit de fond ou de sensibilité, un jeu d'étalons pour la correction de dérive est nécessaire. Ce jeu d'étalons doit contenir une concentration forte et une concentration zéro pour chacun des éléments considérés. La concentration forte doit être 0,6 fois supérieure à la concentration maximale de l'oxyde. Un étalon supplémentaire à 100 % de l'oxyde majeur sert de point zéro pour tous les autres constituants (le cas échéant, 100 % du second oxyde majeur sert de point zéro pour le constituant principal). Il faut rechercher d'autres alternatives pour les quelques cas où l'on rencontre des interférences spectrales (exemple: 100 % de silice ne peut servir de point zéro pour  $\text{SrL}\alpha$  ou 100 %  $\text{TiO}_2$  pour  $\text{BaL}\alpha$ ). De la même façon, ce serait une erreur que de combiner dans un même étalon de correction de dérive deux éléments interférant sous forme d'interférence spectrale.

Les étalons de correction de dérive doivent être choisis hors du jeu d'étalons utilisé pour l'étalonnage.