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

*Chemical analysis of refractory products by X-ray fluorescence
(XRF) — Fused cast-bead method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 12677:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f70c8996-69cb-4e4c-8971-2757456f4c70/iso-12677-2011)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f70c8996-69cb-4e4c-8971-
2757456f4c70/iso-12677-2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f70c8996-69cb-4e4c-8971-2757456f4c70/iso-12677-2011)



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12677:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f70c8996-69cb-4e4c-8971-2757456f4c70/iso-12677-2011>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2011

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
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Types de matériaux	1
4 Principe	2
5 Appareillage	3
6 Broyage de l'échantillon	3
7 Perte au feu (et/ou au séchage)	4
8 Fondant	4
8.1 Choix du fondant et rapport fondant/échantillon	4
8.2 Compensation de la teneur en humidité du fondant	5
9 Modes opératoires de coulée par fusion	6
9.1 Fusion des échantillons et coulée des perles	6
9.2 Préparation automatisée des perles	8
9.3 Conservation	8
9.4 Problèmes particuliers	9
10 Étalonnage	9
10.1 Échantillons étalons	9
10.2 Réactifs et matériaux de référence de série (SeRM)	9
10.3 Étalonnage utilisant des réactifs	11
10.4 Étalonnage utilisant les matériaux de référence de série (SeRM)	17
11 Corrections	18
11.1 Correction d'interférence spectrale	18
11.2 Correction du bruit de fond	19
11.3 Correction de dérive	19
11.4 Calcul des résultats	20
11.5 Spécifications du logiciel	20
12 Reproductibilité et répétabilité	21
12.1 Essais de fusion	21
12.2 Fréquence des essais sur l'appareil	22
12.3 Différences maximales de tolérance des porte-échantillons	22
12.4 Positions de mesure de l'échantillon	22
12.5 Répétabilité de l'appareil	23
12.6 Systèmes séquentiels	23
12.7 Temps mort	23
12.8 Autres essais	24
12.9 Flux gazeux	24
13 Exactitude déterminée par des matériaux de référence certifiés	24
13.1 Validation des étalonnages synthétiques	24
13.2 Validation des étalonnages utilisant des matériaux de référence de série (SeRM)	24
13.3 Perles neuves de matériaux de référence certifiés ou étalons synthétiques utilisés pour vérifier les étalonnages de matériaux de référence de série	24
14 Définition des limites de détection	25
15 Rapport d'essai	25

Annexe A (normative) Gammes d'étalonnage et limites de détection requises	27
Annexe B (normative) Corrections pour les agents de broyage en carbure de tungstène pur	32
Annexe C (informative) Exemples de fondants/rapports de fondants	34
Annexe D (normative) Exemples des matériaux de référence certifiés (MRC) utilisés pour la vérification des étalonnages synthétiques	36
Annexe E (normative) Exemples de matériaux de référence de série (SeRM)	42
Annexe F (normative) Équation pour les calculs théoriques	47
Annexe G (normative) Matériaux de référence certifiés (MRC)	48
Annexe H (normative) Méthode de correction interélémentaire utilisée pour compenser les effets des composants coexistants lors de l'utilisation de matériaux de référence de série (SeRM) pour l'étalonnage	51
Annexe I (normative) Écarts-types obtenus pour des matériaux de référence certifiés (MRC)	73
Bibliographie	80

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 12677:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f70c8996-69cb-4e4c-8971-2757456f4c70/iso-12677-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f70c8996-69cb-4e4c-8971-2757456f4c70/iso-12677-2011>

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*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 12677:2003) qui a fait l'objet d'une révision technique. Bien que la méthode donnée dans la présente Norme internationale ait été considérablement modifiée rédactionnellement et dans la mise en page, les changements techniques sont limités. Certaines équations ont fait l'objet de quelques corrections mineures. Les seules modifications majeures sont une référence à une méthode d'étalonnage (en cours de préparation) pour la préparation de matériaux réduits analysés par la présente Norme internationale, et l'adjonction d'instructions sur la façon d'ajouter d'autres constituants pour les étalonnages à la fin du chapitre 10.2.1, *Pureté et préparation des réactifs*.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 12677:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f70c8996-69cb-4e4c-8971-2757456f4c70/iso-12677-2011>

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

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode pour l'analyse chimique des matières premières pour les céramiques techniques et réfractaires, les intermédiaires et les produits, au moyen de la fluorescence de rayons X et de la méthode de la perle fondue. Elle est applicable aux matériaux indiqués dans l'Article 3. La présente Norme internationale n'est pas applicable aux matériaux non oxydes comme le carbure ou le nitrure de silicium, etc. La méthode est applicable à une large variété de matériaux contenant une large variété d'éléments.

NOTE 1 La présence d'un taux significatif de certains éléments comme l'étain, le cuivre, le zinc et le chrome peut engendrer des difficultés dans le processus de fusion. Dans ce cas, il faut se référer à la Bibliographie.

NOTE 2 Pour des concentrations supérieures à 99 % (sur échantillon séché), les résultats sont obtenus par différence dans la mesure où tous les constituants mineurs probables et la perte au feu ont été déterminés. Ces chiffres peuvent également être contrôlés par détermination directe.

(standards.iteh.ai)

2 Références normatives

ISO 12677:2011

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).

Guide ISO 35:2006, *Matériaux de référence — Principes généraux et statistiques pour la certification*

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

ISO 26845, *Analyse chimique des matériaux réfractaires — Exigences générales pour les méthodes d'analyse chimique par voie humide, par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et par spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-AES)*

3 Types de matériaux

La liste ci-dessous présente les différents types de matériaux céramiques analysés avec succès par cette méthode et pour lesquels les données statistiques sont disponibles (voir l'Annexe I). Cette liste n'est pas exhaustive, mais sert de guide à ceux qui utilisent la présente Norme internationale pour la première fois.

- a) Haute teneur en alumine > 45 % Al_2O_3
- b) Silice-alumine 7 % à 45 % Al_2O_3
- c) Silice > 93 % SiO_2
- d) Zircon

- e) Zircone et zirconates
- f) Magnésie
- g) Spinnelle de magnésie/alumine (~ 70/30)
- h) Dolomie
- i) Calcaire
- j) Magnésie/oxyde de chrome
- k) Minerai de chrome
- l) Chrome-alumine
- m) Spinnelle d'alumine/magnésie (~ 70/30)
- n) Matériau électrofondu de zircone-alumine (AZS)
- o) Silicates de calcium
- p) Aluminates de calcium
- q) Silicates de magnésium

L'Annexe A donne les plages de concentrations et les limites de détection requises.

NOTE 1 Certains types de matériaux cités ci-dessus ne sont pas à observer strictement pour les besoins d'un étalonnage courant (voir 10.3.4).

NOTE 2 Les matériaux réduits comme le carbure de silicium ne peuvent pas être déterminés directement par la présente Norme internationale et pour cette raison, ne sont pas cités ci-dessus. Ce type de matériau nécessite des méthodes spéciales pour perte au feu et fusion en perle avant une analyse par fluorescence de rayons X. Des méthodes appropriées sont décrites dans l'ISO 21068-1, l'ISO 21068-2 et l'ISO 21068-3, et d'autres méthodes sont en cours de développement par le système de normes sur les produits réfractaires. Une fois les matériaux réduits correctement calcinés puis préparés sous forme de perles fondues, le reste de la méthode donnée dans la présente Norme internationale peut être appliqué.

AVERTISSEMENT — Le fait de ne pas effectuer correctement le prétraitement des matériaux réduits comme le carbure de silicium entraîne non seulement des résultats incorrects, mais provoque aussi des dégâts sur les nacelles et creusets en alliage précieux de platine.

4 Principe

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 des 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 interélémentaires. 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 (MRC) peuvent être utilisés s'ils satisfont aux exigences 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 répétabilité, de sensibilité et de précision. Tant que les méthodes propres à un laboratoire satisfont à tous les différents critères énumérés, elles seront acceptées comme étant conformes à la présente Norme internationale.

5 Appareillage

5.1 Nacelles de 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).

NOTE La Référence [5] fournit un guide utile pour l'entretien de la platine.

5.2 Moules de coulée, 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 possible.

5.3 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.

5.4 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.

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

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

5.5 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.

5.6 Appareil de fusion automatisé, pour utilisation en cas de préparation automatisée des perles (voir 9.2), si nécessaire.

5.7 Balance, pour peser à $\pm 0,1$ mg près.

5.8 Mélangeur mécanique, linéaire ou rotatif.

NOTE Les mélangeurs vibratoires ne peuvent pas être utilisés car ils induisent de la ségrégation.

6 Broyage de l'échantillon

Le point de départ de la présente Norme internationale doit être un échantillon pour laboratoire.

NOTE 1 L'échantillonnage ne rentre pas dans le domaine d'application de cette méthode, mais est présenté dans l'ISO 26845.

L'échantillon doit être broyé en utilisant du carbure de tungstène. Les corrections appropriées pour le carbure de tungstène (ainsi que pour son liant, si nécessaire) doivent être appliquées aux valeurs de perte au feu et d'analyse en accord avec l'Annexe B.

NOTE 2 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. Cependant la méthode au carbure de tungstène est recommandée.

La taille maximale des particules doit être de 100 μm .

NOTE 3 Le but du broyage est d'obtenir un échantillon assez fin pour être fondu sans difficulté tout en limitant le degré de contamination introduite. Cependant, pour certains matériaux difficiles à fondre (par exemple le minerai de chrome), il peut être nécessaire de broyer en dessous de 60 μm .

Une des deux méthodes suivantes doit être utilisée pour obtenir la taille de particule requise.

- a) Dans le cas de broyeurs mécaniques, déterminer les temps de broyage suffisants pour amener les différents échantillons à analyser à la finesse correcte et, par la suite, appliquer ces temps minimaux pour le broyage. Pour établir les temps de broyage, utiliser un broyeur mécanique pour préparer des matériaux typiquement analysés et augmenter progressivement le temps d'environ 2 min. Tamiser chaque échantillon à travers un tamis de 100 µm. Le temps de broyage est atteint lorsque la totalité de l'échantillon passe à travers le tamis. Ensuite, utiliser ce temps pour ce matériau. Si le même temps est appliqué à tous les matériaux, utiliser le temps le plus long trouvé pour les matériaux analysés. Lorsque des matériaux durs, tels que la chromite, sont broyés, un tamisage doit être appliqué, mais cela peut provoquer la ségrégation. Ainsi, après tamisage, l'échantillon doit être soigneusement mélangé par agitation ou par mélange avant d'être transféré dans un tube à échantillon. Durant l'attente les minéraux lourds peuvent ségréger, il est donc préférable d'agiter l'échantillon avant de peser.
- b) Après un broyage de 20 s, tamiser la poudre sur un tamis de 100 µm d'ouverture de maille conforme à l'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 4 Comme l'objet de l'opération est d'obtenir un échantillon convenable pour la fusion et non de soumettre à essai la finesse en elle-même de l'échantillon, on préfère généralement la méthode a).

7 Perte au feu (et/ou au séchage)

La détermination de la perte au feu doit être effectuée conformément à l'ISO 26845

(standards.iteh.ai)

8 Fondant

ISO 12677:2011

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 dans l'Annexe C. Les fondants profonds 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 (≤ 200 s), les limites de détection requises doivent être atteintes pour les éléments déterminés. Les limites de détection sont définies dans l'Article 14 et listées dans 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 répétabilité requise pour la détermination de cet élément (comme mesuré en accord avec 12.1 et définie comme en G.1).

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 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 est 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 le plomb, le zinc, le cobalt), 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 °C).

8.1.9 Le fondant doit être pur en comparaison des matériaux analysés. Comme le rapport fondant/échantillon est supérieur à 1 (voir l'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:

$$D/(3R)$$

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» par des fabricants réputés remplissent 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.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

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.

ISO 12677:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f70c8996-69cb-4e4c-8971-2f14904c9a22/iso-12677-2011>

- a) Calciner la quantité totale de fondant requise pour l'analyse 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, en choisissant la durée la plus longue parmi les deux [voir 9.1.2 f)]. Conserver le fondant dans un récipient étanche, sauf pendant l'emploi. La perte au feu exprimée en fraction massique en pour cent, w_L , est alors utilisée pour calculer le facteur du fondant, 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 fois la masse requise de fondant calciné = masse requise de fondant non calciné). Effectuer cette perte au feu une fois par semaine, ou pour chaque kilogramme de fondant utilisé, en choisissant le plus fréquent parmi les deux.

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

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

9 Modes opératoires de coulée par fusion

9.1 Fusion des échantillons et coulée des perles

9.1.1 Choix du mode opératoire

À plusieurs stades de la préparation, le choix est donné entre plusieurs modes opératoires. Une fois le choix établi, le mode opératoire doit être observé d'un bout à l'autre, à moins d'avoir procédé à un réétalonnage.

9.1.2 Exigences

Avant de procéder à la fusion des échantillons et à la coulée des perles, les conditions suivantes doivent être remplies.

- a) Des perles unitaires ou des perles doubles peuvent être préparées; 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 de coulée utilisé et cette masse doit toujours être la même.
- c) Le rapport, R , en masse du fondant et de l'échantillon doit être le même pour le type de matériau analysé.
- d) Les produits de fusion doivent être d'aspect homogène.
- 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) Les variations de toute perte de fondant doivent être minimisées par l'utilisation de durées et de températures constantes pendant la fusion lors de la préparation des échantillons étalons et des échantillons.
- g) La préparation de l'échantillon ne doit entraîner aucune contamination de ce dernier par aucun constituant étant mesuré sur ce sous-échantillon. Cela peut être établi en connaissant la composition du matériau de broyage ou en mesurant la quantité de contaminant ajouté au matériau de broyage pur ou sur des matériaux de composition connue.
- 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 (plane) de la perle correspondant au fond est utilisée pour l'analyse, 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 de rayons X mesurées. Pour les paramètres de raies utilisés pour l'analyse des réfractaires, l'épaisseur infinie est normalement atteinte.

NOTE 1 Les perles doubles sont préférables aux perles unitaires. Toutefois, si tous les oxydes figurant dans 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.

9.1.3 Conversion de l'échantillon sous forme de perle

L'échantillon devant être analysé peut être converti sous forme de perle de plusieurs manières.

- Calciner l'échantillon à $(1\,025 \pm 25)$ °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 les échantillons de fondants comme décrit en 8.2.
- Prélever à partir du fondant non calciné un échantillon de masse égale à $R \cdot m \cdot F$, et le mélanger énergiquement avec l'échantillon, où F est le facteur du fondant déterminé en 8.2 b). Faire sécher l'échantillon à (110 ± 10) °C jusqu'à masse constante. Le peser dans la nacelle de fusion et noter la masse de l'échantillon à 0,000 1 g près:

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

où w_L est la perte de masse en pourcentage de l'échantillon pendant la calcination à $(1\,025 \pm 25)$ °C.

Comme en a), l'échantillon peut être mélangé à 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 9.4.

Fondre ensemble l'échantillon et le fondant en appliquant occasionnellement à la nacelle un mouvement tournant jusqu'à ce que l'échantillon se dissolve visiblement et que le produit de fusion soit homogène.

Au cours de la phase initiale de la fusion, fondre lentement 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.

9.1.4 Coulée manuelle des perles

9.1.4.1 Généralités

La partie finale du processus de fusion consiste à chauffer la nacelle de fusion, le moule et le volant d'inertie thermique (si utilisé) dans un four à moufle à $(1\,200 \pm 50)$ °C pendant 5 min. Ensuite, couler les perles conformément à l'une des méthodes suivantes.

- Hors du four:** après 5 min, à $(1\,200 \pm 50)$ °C, retirer le volant d'inertie thermique (5.3) du four (5.5) et le disposer sur une surface horizontale. Placer immédiatement le moule sur le volant d'inertie thermique. Puis retirer le couvercle de la nacelle et couler immédiatement le mélange fondu dans le moule (5.2).
- Dans le four:** après 5 min à $(1\,200 \pm 50)$ °C, retirer le couvercle de la nacelle (5.1) et verser le mélange fondu dans le moule (5.2) à l'intérieur du four (5.5) en s'assurant qu'il est transféré dans le moule autant de mélange en fusion que possible. Sortir le moule du four et le placer sur une surface horizontale.
- Moule à deux compartiments:** après 5 min à $(1\,200 \pm 50)$ °C, sortir le moule du four. Si aucun agent de démoulage n'est utilisé, le mélange fondu peut monter le long des côtés de la nacelle. Pour cette raison, la manipulation de la nacelle doit se faire avec précaution pour transférer le mélange fondu vers la partie moule de la nacelle. Puis placer la nacelle sur une brique de graphite pour la laisser refroidir.
- Moule chauffé sur un brûleur:** après avoir préparé le mélange à une température et à une durée de fusion appropriées 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 (5.4), comme indiqué en 9.1.4.2, ou une plaque de métal refroidie par l'eau pour accélérer le processus de refroidissement.

Lorsque la surface supérieure d'une perle est utilisée [pas c)] pour l'analyse, une surface ridée due au processus de coulée peut souvent entraîner 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 les surfaces supérieures sont utilisées, il est nécessaire de verser dans le moule autant de mélange que possible afin de conserver un rayon de courbure uniforme sur la surface supérieure et afin d'obtenir des masses constantes de perles.

NOTE La plupart des matériaux réfractaires contiennent de faibles quantités (aussi faibles que 0,1 %) de Cr_2O_3 , ZrO_2 et $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ qui, si la fusion n'est pas réalisée à $(1\,200 \pm 50)^\circ\text{C}$, provoque la dévitrification du mélange fondu. 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 $(1\,050 \pm 25)^\circ\text{C}$, dans la mesure où les échantillons étalons sont préparés de la même manière.

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 fondues au refroidissement et pour aider au démoulage. L'iode présente une légère interférence spectrale avec $\text{TiK}\alpha$. Si de faibles niveaux de TiO_2 doivent être déterminés, des corrections peuvent être nécessaires. Si de faibles quantités d'agents de démoulage doivent être utilisées, il convient alors que tous les échantillons et tous les échantillons 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 doit permettre d'éviter le recours à ces agents, mais les échantillons à hautes teneurs en Cr_2O_3 posent des problèmes. Il est également possible d'utiliser du NH_4Br ou du LiBr , mais il convient de préciser qu'il existe une raie de $\text{Br L}\alpha$ près de la raie $\text{Al K}\alpha$. De fortes quantités de Br peuvent provoquer de sérieux problèmes d'interférence spectrale lors de la mesure de faibles concentrations en alumine, et il peut être nécessaire d'appliquer des corrections. Pour des niveaux faibles de Al_2O_3 , l'iodure ou l'iodate sont recommandés. Il convient que la quantité de NH_4Br ou de 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.

(standards.iteh.ai)

9.1.4.2 Refroidissement des perles

ISO 12677:2011

Si un jet d'air n'est pas utilisé, laisser le moule refroidir sur une surface horizontale. Si un jet d'air est utilisé, soumettre le moule à son action lorsque le mélange fondu a 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 doivent être mesurées, s'assurer que le support au-dessus du jet d'air est bien horizontal.

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

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

9.2 Préparation automatisée des perles

Un équipement automatisé de préparation des perles peut être utilisé en remplacement des exigences énoncées en 9.1.4 et ce matériel doit être conforme à 9.1.2 et 12.1.

9.3 Conservation

Les perles peuvent se détériorer par suite de conditions inadéquates de température et d'humidité. Pour cette raison, elles doivent être conservées de manière à éviter l'hydratation et la contamination.

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:

- soufre provenant de l'huile de pompe à vide du spectromètre ou de l'atmosphère du laboratoire;
- sodium et chlore provenant de l'atmosphère si le laboratoire est situé près de la mer;

- c) potassium provenant de la fumée de cigarettes;
- d) contamination provenant de la surface de sacs plastiques qui peuvent être utilisés pour conserver les perles.

9.4 Problèmes particuliers

Les échantillons à haute teneur en oxyde de chrome ou en zirconium peuvent créer des problèmes durant la fusion. L'oxyde de chrome est difficile à dissoudre dans les fondants et la zirconium pose le même problème à un moindre degré mais peut aussi entraîner la dévitrification en refroidissant, même après dissolution complète. Avant d'établir une méthode de fusion pour ces matériaux, des essais de fusion sont requis pour établir une méthode pour la préparation des échantillons avec la plus haute teneur en ces oxydes, pouvant être rencontrés dans le laboratoire. Dans ces essais d'optimisation de fondant, le rapport échantillon/fondant, le temps et la température de fusion doivent être établis. Normalement différentes procédures seront requises pour les matériaux comportant du chrome, du zirconium et de la zirconium.

NOTE Même si les conditions de conservations en 9.3 sont observées, les perles contenant de hautes teneurs en ZrO_2 ont tendance à absorber l'humidité en surface de manière plus importante que les autres perles. Cela entraîne des bruits de fond plus importants sur les éléments de lumière. Le problème peut être résolu en séchant la perle toute une nuit à 220 °C.

10 Étalonnage

10.1 Échantillons étalons

Les équations d'étalonnage et les corrections interéléments sont établies en utilisant de 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 (MRC) 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 exigences de 10.2.2 et 10.4.1 peuvent être considérées 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

Les réactifs utilisés pour préparer les perles destinées à l'étalonnage des cations doivent être des oxydes ou des carbonates à au moins 99,95 % de pureté (humidité ou CO_2 non compris) pour les constituants mineurs et à 99,99 % au moins pour la silice et l'alumine. Pour l'étalonnage d'éléments tels que le soufre ou le phosphore qui ne forment pas d'oxydes ou de carbonates stables, des garanties sur la stœchiométrie sont requises.

Lorsque les réactifs sont pesés en vue de la fusion, il est essentiel qu'ils soient exempts d'eau (ou que des corrections aient été pratiquées pour la présence d'eau) (et, dans le cas des oxydes, qu'ils soient exempts 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. Les réactifs utilisés pour l'étalonnage doivent être de pureté élevée et que, lorsque de nouveaux lots sont acquis, ils doivent être comparés aux 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 du même réactif. Les intensités obtenues pour des éléments autres que ceux du réactif ne doivent pas dépasser la limite de détection pour cet élément.

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

- a) Silice, alumine et magnésium: déterminer la perte au feu comme suit. Calciner 5 g du matériau, en l'état de réception, à $(1\ 200 \pm 50)$ °C et le maintenir à cette température pendant au moins 30 min. Le refroidir