

NORME
INTERNATIONALE

ISO
2597-1

Première édition
1994-12-15

Minerais de fer — Dosage du fer total —

Partie 1:

Méthode titrimétrique après réduction au
chlorure d'étain(II)

(standards.iteh.ai)

Iron ores — Determination of total iron content —

Part 1. Titrimetric method after tin(II) chloride reduction
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/689c63c12ad3/iso-2597-1-1994>



Numéro de référence
ISO 2597-1:1994(F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 2597-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*, sous-comité SC 2, *Analyse chimique*.

Cette première édition de l'ISO 2597-1 annule et remplace l'ISO 2597:1985, dont elle constitue une révision technique.

L'ISO 2597 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Minerais de fer — Dosage du fer total*:

- *Partie 1: Méthode titrimétrique après réduction au chlorure d'étain(II)*
- *Partie 2: Méthodes par réduction au chlorure de titane(III)*

Les parties 2 et 3 annuleront et remplaceront respectivement l'ISO 9507:1990 et l'ISO 9508:1990.

L'annexe A fait partie intégrante de la présente partie de l'ISO 2597. Les annexes B et C sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1994

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

Imprimé en Suisse

Minerais de fer — Dosage du fer total —

Partie 1:

Méthode titrimétrique après réduction au chlorure d'étain(II)

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 2597 prescrit une méthode titrimétrique pour le dosage du fer total dans les minerais de fer au moyen du dichromate de potassium après réduction du fer trivalent avec du chlorure d'étain(II).

La méthode est applicable dans un domaine de concentration allant de 30 % (m/m) à 72 % (m/m) aux minerais de fer naturels, aux concentrés et aux agglomérés, y compris les produits frittés.

NOTE 1 Des Normes internationales équivalentes qui ne mettent pas en œuvre de mercure(II) sont l'ISO 9507:1990, *Minerais de fer — Dosage du fer total — Méthodes par réduction au chlorure de titane(III)*, et l'ISO 9508:1990, *Minerais de fer — Dosage du fer total — Méthode titrimétrique par réduction à l'argent*.

Une méthode suggérée pour l'élimination du mercure des solution résiduelles avant leur rejet à l'égout fait l'objet de l'annexe C.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 2597. 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 partie de l'ISO 2597 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les

membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

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

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

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

ISO 2596:1994, *Minerais de fer — Détermination de l'humidité hygroscopique dans les échantillons pour analyse — Méthodes gravimétrique et selon Karl Fischer*.

ISO 3081:1986, *Minerais de fer — Échantillonnage par prélèvements — Méthode manuelle*.

ISO 3082:1987, *Minerais de fer — Échantillonnage par prélèvements et préparation des échantillons — Méthode mécanique*.

ISO 3083:1986, *Minerais de fer — Préparation des échantillons — Méthode manuelle*.

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*.

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

3 Principe

Décomposition de la prise d'essai:

a) Pour les échantillons renfermant au plus 0,05 % (*m/m*) de vanadium, 0,1 % (*m/m*) de molybdène ou 0,1 % (*m/m*) de cuivre: traitement avec de l'acide chlorhydrique, le résidu étant séparé par filtration et calciné, traitement avec les acides fluorhydrique et sulfurique pour éliminer la silice, et fusion avec le pyrosulfate de potassium.

Dissolution du culot de fusion dans l'acide chlorhydrique, précipitation du fer avec la solution d'ammoniaque, redissolution du précipité dans l'acide chlorhydrique et addition de cette solution au filtrat principal.

b) Pour les échantillons contenant plus de 0,05 % (*m/m*) de vanadium: par fusion alcaline, le culot de fusion étant lixivié par de l'eau et filtré, le filtrat étant négligé. Dissolution du résidu dans l'acide chlorhydrique.

Réduction du fer trivalent dans la solution, au moyen du chlorure d'étain(II). Oxydation du réducteur en excès par le chlorure de mercure(II).

Titration du fer réduit par la solution de dichromate de potassium, en utilisant du diphénylaminosulfonate de sodium comme indicateur.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau de qualité 2 selon l'ISO 3696.

4.1 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 g/ml à 1,19 g/ml.

4.2 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 g/ml à 1,19 g/ml, dilué 1 + 1.

4.3 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 g/ml à 1,19 g/ml, dilué 1 + 2.

4.4 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 g/ml à 1,19 g/ml, dilué 1 + 10.

4.5 Acide chlorhydrique, ρ 1,16 g/ml à 1,19 g/ml, dilué 1 + 50.

4.6 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml.

4.7 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml, dilué 1 + 1.

4.8 Acide fluorhydrique, ρ 1,13 g/ml [40 % (*m/m*)], ou ρ 1,19 g/ml [48 % (*m/m*)].

4.9 Acide orthophosphorique, ρ 1,7 g/ml.

4.10 Solution d'ammoniaque, ρ 0,90 g/ml.

4.11 Carbonate de sodium (Na_2CO_3), en poudre anhydre.

Chauffer pendant 30 min à 500 °C, ou s'assurer que la teneur en eau n'est pas supérieure à 1 % (*m/m*) (en chauffant une prise d'essai pendant 30 min à 500 °C et en mesurant la perte en masse).

4.12 Peroxyde de sodium (Na_2O_2), en poudre sèche.

Conserver ce réactif en environnement sec et ne plus l'utiliser dès qu'il commence à s'agglomérer.

4.13 Pyrosulfate de potassium ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$), en poudre fine.

4.14 Mélange acide orthophosphoric-acide sulfurique.

Avec précaution, verser 150 ml d'acide sulfurique (4.6) dans environ 300 ml d'eau tout en agitant, refroidir dans un bain d'eau ou sous l'eau courante, ajouter 150 ml d'acide orthophosphorique (4.9) et diluer avec de l'eau à 1 litre.

4.15 Hydroxyde de sodium, solution à 20 g/l.

4.16 Chlorure d'étain(II), solution à 100 g/l.

Dissoudre 100 g de chlorure d'étain(II) dihydraté ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 200 ml d'acide chlorhydrique (4.1) tout en chauffant la solution dans un bain d'eau.

Refroidir la solution et diluer avec de l'eau à 1 litre.

Conserver cette solution dans une bouteille en verre brun, en présence d'une petite quantité de granulés d'étain ou d'éponge d'étain.

NOTE 2 La solution de chlorure d'étain(II) peut être préparée en quantités de 250 ml.

4.17 Chlorure de mercure(II) (HgCl_2), solution à 50 g/l.

4.18 Permanganate de potassium (KMnO_4), solution à 30 g/l.

4.19 Solution étalon de fer, à 0,1 mol/l.

Peser, à 0,002 g, près 5,58 g de fer pur [de pureté minimale 99,9 % (*m/m*)] dans une fiole conique de 500 ml et disposer dans le col un petit entonnoir. Ajouter 75 ml d'acide chlorhydrique (4.2) par petits incréments et chauffer jusqu'à dissolution. Refroidir et oxyder avec 5 ml de peroxyde d'hydrogène [30 % (*V/V*)] ajoutés par petites quantités. Porter à ébullition et faire bouillir pour décomposer l'excès de peroxyde d'hydrogène et pour éliminer le chlore. Transférer dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml, diluer au volume avec de l'eau et mélanger.

1,00 ml de cette solution correspond à 1,00 ml de solution titrée de dichromate de potassium.

4.20 Dichromate de potassium, solution titrée, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0,016\ 67\ \text{mol/l}$.

Pulvériser environ 6 g du réactif étalon de dichromate de potassium [de pureté minimale 99,9 % (*m/m*)] dans un mortier en agate, sécher dans un bain d'air à 140 °C à 150 °C pendant 2 h, et refroidir à température ambiante dans un dessiccateur. Dissoudre dans de l'eau 4,904 g de ce dichromate de potassium séché et pulvérisé et diluer la solution avec de l'eau à exactement 1 000 ml.

Enregistrer sur la bouteille de stockage la température à laquelle cette solution a été réalisée (1).

4.21 Diphénylaminésulfonate de sodium, solution.

Dissoudre 0,2 g de poudre de diphénylaminésulfonate de sodium ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$) dans un petit volume d'eau et diluer avec de l'eau à 100 ml.

Conserver cette solution dans une bouteille en verre brun.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, y compris des pipettes à un trait et des fioles jaugées à un trait, conformément aux spécifications, respectivement, de l'ISO 385-1, l'ISO 648 et de l'ISO 1042 (sauf indication contraire), et

5.1 Creusets en zirconium, carbone vitreux ou alumine frittée, résistant aux alcalis, d'une capacité de 25 ml à 30 ml.

5.2 Creusets en platine, d'une capacité de 25 ml à 30 ml.

5.3 Creusets en porcelaine, d'une capacité de 25 ml à 30 ml.

5.4 Spatule de pesée, en matériau non magnétique, ou en acier inoxydable démagnétisé.

5.5 Four à moufle, réglable à des températures comprises entre 500 °C \pm 10 °C et 800 °C \pm 10 °C.

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 Échantillon pour laboratoire

Pour l'analyse, utiliser un échantillon pour laboratoire de granulométrie inférieure à 100 μm prélevé conformément à l'ISO 3081 ou à l'ISO 3082 et préparé conformément à l'ISO 3082 ou à l'ISO 3083. Dans le cas de minerais contenant des quantités significatives d'eau de constitution ou de composés oxydables, utiliser une granulométrie inférieure à 160 μm .

NOTES

3 Des précisions quant aux quantités significatives d'eau de constitution et de composés oxydables figurent dans l'ISO 7764.

4 Dans le cas de dosage du fer total relatif à un essai de réductibilité, préparer l'échantillon de laboratoire par concassage et broyage, à une granulométrie inférieure à 100 μm , en utilisant la totalité relative à la portion de l'essai de réductibilité réservée à l'analyse chimique. Dans le cas de minerais renfermant des quantités significatives d'eau de constitution ou de composés oxydables, utiliser une granulométrie inférieure à 160 μm .

6.2 Préparation des échantillons pour essai

Procéder conformément soit à 6.2.1, soit à 6.2.2, selon le type de minerai.

6.2.1 Minerais de fer avec des teneurs significatives en eau de constitution ou de composés oxydables

Préparer l'échantillon pour essai équilibré à l'air, conformément à l'ISO 2596 dans les types de minerais de fer suivants:

- minerais naturels ou traités, dans lesquels la teneur en eau de constitution est supérieure à 2,5 % (*m/m*);
- minerais traités contenant du fer métallique;
- minerais naturels ou traités, dans lesquels la teneur en soufre est supérieure à 0,2 % (*m/m*).

6.2.2 Minerais de fer en dehors du domaine de 6.2.1

Préparer un échantillon préséché pour essai, comme suit:

Homogénéiser soigneusement l'échantillon pour laboratoire et, en prélevant des incréments multiples, prélever l'échantillon pour essai de manière qu'il représente la totalité du contenu du récipient. Sécher l'échantillon pour essai à $105\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$, comme prescrit dans l'ISO 7764. (Ceci constitue l'échantillon préséché pour essai.)

7 Mode opératoire

7.1 Nombre de déterminations

Effectuer l'analyse au moins en double, conformément à l'annexe A, indépendamment, sur un échantillon pour essai (6.2).

NOTE 5 L'expression «indépendamment» signifie que le second et tout autre résultat ultérieur n'est pas affecté par le(s) résultat(s) antérieur(s). Pour la présente méthode, cette condition implique que la répétition du mode opératoire doit être effectuée soit par le même opérateur à un moment différent, soit par un opérateur différent, en incluant un ré-étalonnage approprié dans chaque cas.

7.2 Prise d'essai

En prélevant plusieurs incréments, peser, à 0,000 2 g près, approximativement 0,4 g de l'échantillon pour essai (6.2) en utilisant la spatule non magnétique (5.4).

NOTES

6 Pour des échantillons renfermant plus de 68 % (*m/m*) de fer, peser approximativement 0,38 g.

7 Si des échantillons d'essais préséchés sont utilisés, il convient que la prise d'essai soit prélevée et pesée rapidement le jour du préséchage, pour éviter toute réabsorption d'humidité.

7.3 Détermination de l'humidité hygroscopique

Lorsque le type de minerai est conforme aux spécifications du 6.2.1, déterminer l'humidité conformément à l'ISO 2596, en même temps que l'on prélève la prise d'essai (7.2) pour le dosage du fer total.

7.4 Essai à blanc et essai de contrôle

Avec chaque série, un essai à blanc et une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai doivent être effectués en parallèle avec l'analyse de(s) l'échantillon(s) dans les mêmes conditions. Un échantillon pour essai du matériau de référence certifié doit être préparé de la manière appropriée au type de minerai en question (voir 6.2).

NOTES

8 Il y a lieu que le matériau de référence certifié soit du même type que l'échantillon à analyser, et que les propriétés des deux matériaux soient suffisamment semblables pour assurer qu'en aucun cas, des modifications significatives dans le mode opératoire ne deviennent nécessaires.

9 Le matériau de référence certifié est utilisé uniquement pour vérifier l'efficacité du mode opératoire et non pas expressément pour étalonner la solution de dichromate de potassium.

Lorsqu'on effectue l'analyse sur plusieurs échantillons en même temps, la valeur de l'essai à blanc peut être obtenue par un seul essai, pourvu que le mode opératoire soit le même et que les réactifs proviennent des mêmes flacons de réactifs.

Lorsqu'on effectue l'analyse sur plusieurs échantillons du même type de minerai en même temps, le résultat de l'analyse d'un seul matériau de référence certifié peut être utilisé.

7.5 Dosage

7.5.1 Décomposition de la prise d'essai

7.5.1.1 Attaque acide [pour les échantillons contenant au plus 0,05 % (*m/m*) de vanadium, 0,1 % (*m/m*) de molybdène et 0,1 % (*m/m*) de cuivre]

Introduire la prise d'essai (7.2) dans un bécher de 300 ml, ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (4.1), couvrir le bécher avec un verre de montre, et chauffer la solution dans une zone de basse température de la plaque chauffante (environ 80 °C) pendant environ 1 h. Transférer dans une zone de température plus élevée et chauffer juste en dessous du point d'ébullition pendant environ 10 min ou jusqu'à ce que le minerai soit substantiellement décomposé. (Voir notes 10 et 11.)

Laver le verre de montre et diluer la solution avec de l'eau chaude jusqu'à environ 50 ml. Filtrer le résidu insoluble sur un papier à texture serrée et laver avec de l'acide chlorhydrique (4.5) chaud jusqu'à ce que la couleur jaune du chlorure de fer(III) n'apparaisse plus. Puis le laver six à huit fois avec de l'eau chaude. Re-

cueillir le filtrat et les eaux de lavage dans un bécher de 600 ml et concentrer à environ 30 ml par chauffage mais sans atteindre l'ébullition. (Ceci constitue la solution principale.)

Introduire le papier filtre et le résidu dans un creuset en platine (5.2), sécher, carboniser le papier et finalement calciner à une température de 750 °C à 800 °C. Laisser le creuset refroidir. Humecter le résidu dans le creuset avec de l'acide sulfurique (4.7), ajouter environ 5 ml d'acide fluorhydrique (4.8) et chauffer doucement pour éliminer la silice et l'acide sulfurique.

Ajouter au contenu du creuset refroidi 2 g de pyrosulfate de potassium (4.13) et chauffer d'abord doucement, puis plus fortement pour minimiser toute tendance en fondant à grimper, jusqu'à ce qu'un culot de fusion clair soit obtenu. Laisser le culot refroidir, introduire le creuset en platine dans un bécher de 300 ml, ajouter environ 100 ml d'eau chaude et environ 5 ml d'acide chlorhydrique (4.1), et chauffer doucement pour dissoudre le culot. Rincer et retirer le creuset en platine du bécher.

Rendre cette solution faiblement alcaline par addition de la solution d'ammoniaque (4.10), porter la solution à ébullition pendant quelques minutes et retirer de la source de chaleur.

Lorsque le précipité s'est déposé, recueillir le précipité d'hydroxyde de fer sur un papier filtre rapide, et laver six à huit fois avec de l'eau chaude. Négliger le filtrat et les eaux de lavage.

Placer le bécher contenant la solution principale sous l'entonnoir et dissoudre le précipité sur le papier filtre en versant 10 ml d'acide chlorhydrique (4.3); laver le filtre, d'abord six à huit fois avec de l'acide chlorhydrique (4.5) chaud, puis deux fois avec de l'eau chaude, et suivre le mode opératoire prescrit en 7.5.2.

NOTES

10 Pour les échantillons qui sont difficiles à décomposer avec l'acide chlorhydrique seul, le chlorure d'étain(II) peut être utilisé comme suit.

Décomposer la prise d'essai autant que possible par attaque à l'acide chlorhydrique selon le mode opératoire décrit en 7.5.1.1, première phrase, puis ajouter 10 ml de la solution de chlorure d'étain(II) (4.16) et chauffer dans la zone de basse température de la plaque chauffante jusqu'à ce que la couleur jaune du chlorure de fer(III) apparaisse dans la solution. Ajouter à nouveau un léger excès de solution de chlorure d'étain(II) (4.16) et poursuivre le chauffage. Si nécessaire, répéter l'addition de la solution de chlorure d'étain(II) (4.16) jusqu'à ce que la prise d'essai soit complè-

tement décomposée. Ajouter goutte à goutte de la solution de permanganate de potassium (4.18) pour oxyder l'excès de chlorure d'étain(II) et rétablir la couleur jaune du chlorure de fer(III). Procéder comme prescrit en 7.5.1.1, deuxième phrase.

11 Les échantillons qui sont plus facilement décomposés par calcination doivent être traités comme suit.

Introduire la prise d'essai (7.2) dans un creuset en porcelaine (5.3), couvrir avec le couvercle et calciner à une température de 700 °C à 750 °C pendant environ 30 min. Laisser le creuset refroidir, transférer la prise d'essai, autant que possible sous forme solide, dans un bécher de 300 ml. Dissoudre le reste dans le creuset avec l'acide chlorhydrique (4.1) et transférer la solution dans le bécher. Ajouter de l'acide chlorhydrique (4.1) jusqu'à un volume total de 30 ml, et procéder comme prescrit en 7.5.1.1 et paragraphes suivants.

7.5.1.2 Fusion-acidification [pour les échantillons contenant plus de 0,05 % (m/m) de vanadium]

Introduire la prise d'essai (7.2) dans un creuset résistant aux alcalis (5.1), ajouter environ 4 g du mélange de fusion [mélange 1+2 de carbonate de sodium (4.11) et de peroxyde de sodium (4.12)], bien mélanger et introduire dans le four à moufle (5.5) réglé à 500 °C ± 10 °C pendant 30 min. Retirer du four et chauffer sur un brûleur pour faire fondre la fritte dans les 30 s qui suivent et, tout en agitant doucement, poursuivre le chauffage pendant un temps total de chauffage de 2 min. Laisser le culot refroidir, puis introduire le creuset dans un bécher de 300 ml, ajouter environ 100 ml d'eau chaude et porter à ébullition pendant quelques minutes pour lixivier le culot. Retirer le creuset, le laver avec de l'eau chaude et le conserver. Refroidir la solution et filtrer à travers un papier filtre à texture compacte. Laver le filtre deux fois avec la solution d'hydroxyde de sodium (4.15) et négliger le filtrat et les eaux de lavage.

Transférer le précipité sur le filtre dans le bécher initial en le lavant avec de l'eau, ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.1) et chauffer pour dissoudre le précipité. Dissoudre le précipité restant dans le creuset mis de côté avec de l'acide chlorhydrique (4.2) chaud et laver le creuset avec de l'eau chaude en transférant la solution et les eaux de lavage du creuset dans le bécher initial. Placer un bécher de 500 ml sous le filtre et laver le filtre trois fois avec de l'acide chlorhydrique (4.3), plusieurs fois avec de l'acide chlorhydrique (4.5) et finalement avec de l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides. Rassembler la solution et les eaux de lavage dans un bécher de 500 ml, évaporer cette solution sans atteindre l'ébullition, à environ 30 ml et suivre le mode opératoire prescrit en 7.5.2.

7.5.2 Réduction

Chauffer la solution contenant maintenant tout le fer, juste en dessous du point d'ébullition et ajouter 3 à 5 gouttes de la solution de permanganate de potassium (4.18). Maintenir à cette température pendant 5 min pour oxyder toute trace d'arsenic et de matière organique et évaporer à environ 30 ml. Laver le couvercle et la paroi interne du bécher avec une petite quantité d'acide chlorhydrique (4.4) chaud. Ajouter immédiatement, goutte à goutte, de la solution de chlorure d'étain(II) (4.16), tout en brassant la solution dans le bécher. Lorsque la couleur jaune du chlorure de fer(III) a disparu, ajouter une goutte supplémentaire de solution de chlorure d'étain(II) (4.16) et refroidir la solution dans l'eau réfrigérante. Ajouter en une seule fois 8 ml de la solution de chlorure de mercure(II) (4.17), mélanger doucement et laisser reposer la solution pendant 5 min.

7.5.3 Titrage

Diluer la solution à environ 300 ml avec de l'eau froide, ajouter 30 ml du mélange acide orthophosphorique-acide sulfurique (4.14) et titrer avec la solution titrée de dichromate de potassium (4.20) en utilisant 5 gouttes de la solution de diphénylamine-sulfonate de sodium (4.21) comme indicateur. Le titrage est terminé lorsque la couleur verte de la solution se modifie au vert tirant sur le bleu et qu'une dernière goutte du titrant provoque une couleur violette.

NOTE 12 Noter la température ambiante de la solution de dichromate de potassium (t_2). Si cette différence est de plus de 1 °C par rapport à la température à laquelle elle a été préparée (t_1), effectuer la correction volumétrique selon l'ISO 4787:1984, *Verrerie de laboratoire — Verrerie volumétrique — Méthodes d'utilisation et de vérification de la capacité*. Par exemple, le titre doit être diminué si la température ambiante durant le titrage est supérieure à la température lors de la préparation de la solution titrée. Si une différence de température existe, sa correction est essentielle.

7.5.4 Essai à blanc

Déterminer la valeur de l'essai à blanc (7.4), en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs et en suivant toutes les étapes du mode opératoire. Immédiatement avant la réduction (7.5.2), au moyen de la solution de chlorure d'étain(II) (4.16), avec une pipette à un trait, ajouter 1,00 ml de solution étalon de fer (4.19) et titrer la solution comme prescrit en 7.5.3. Noter le volume de titrage (V_0). La valeur de l'essai à blanc de ce titrage (V_2) est calculée à l'aide de l'équation $V_2 = V_0 - 1,00$.

NOTES

13 La pipette à un trait de 1 ml doit être préalablement étalonnée par pesée de la masse d'eau qu'elle délivre et convertie en volume.

14 En l'absence de fer, l'indicateur au diphénylamine-sulfonate de sodium ne réagit pas avec la solution de dichromate de potassium. Aussi, l'addition de la solution de fer est nécessaire pour provoquer la réponse de l'indicateur dans la solution de l'essai à blanc et permet donc une correction convenable de blanc en terme de son équivalent en millilitres de solution de dichromate de potassium.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en fer total

La teneur en fer total w_{Fe} , en pourcentage en masse (voir note 15), est calculée à l'aide de l'équation

$$w_{Fe} = \frac{(V_1 - V_2) [1 - (t_2 - t_1) \times 0,000 2]}{m} \times 0,005 584 7 \times 100 \times K \quad \dots (1)$$

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de dichromate de potassium (4.20) utilisé pour le dosage;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de dichromate de potassium (4.20) utilisé pour l'essai à blanc, corrigé pour l'addition de la solution de fer;

t_1 est la température, en degrés Celsius, à laquelle la solution de dichromate de potassium a été préparée;

t_2 est la température, en degrés Celsius, à laquelle la solution de dichromate de potassium a été utilisée;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.2);

K est 1,00 pour les échantillons préséchés pour essai (6.2.2), et dans le cas d'échantillons pour essai équilibrés à l'air (6.2.1), le facteur de conversion trouvé d'après l'équation

$$K = \frac{100}{100 - A} \quad \dots (2)$$

où A étant l'humidité, en pourcentage en masse, déterminée conformément à l'ISO 2596.

NOTE 15 Il convient de vérifier la masse atomique du fer $A_r(\text{Fe})$ en introduisant le résultat final d'essai dans l'équation

$$A_r(\text{Fe}) = \frac{w_{\text{Fe}} \times 100 \text{ m}}{K(V_1 - V_2) [1 - (t_2 - t_1) \times 0,000 2]} \dots (3)$$

Si la différence entre la valeur théorique de la masse atomique de fer (55,847) et la valeur calculée est supérieure à 0,01, il y a lieu d'examiner la raison de cet écart et de corriger en conséquence le résultat de l'essai. Si le désaccord ne peut pas être identifié, il est de règle que le résultat de l'essai soit rejeté et le dosage répété.

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Répétabilité et tolérance admissible

La fidélité de cette méthode analytique est exprimée par les équations suivantes¹⁾:

$$\sigma_d = 0,084 \dots (4)$$

$$\sigma_L = 0,178 \dots (5)$$

$$R_d = 0,235 \dots (6)$$

$$P = 0,188 \dots (7)$$

où

σ_d est l'écart-type des paires indépendantes;

σ_L est l'écart-type interlaboratoire;

R_d est la limite des paires indépendantes;

P est la tolérance admissible interlaboratoire.

8.2.2 Acceptation des valeurs analytiques

Après avoir calculé les valeurs des paires indépendantes, conformément à l'équation (1), les comparer avec la limite des paires indépendantes (R_d), suivant la méthode donnée dans l'annexe A.

8.2.3 Fidélité interlaboratoire

La fidélité interlaboratoire est utilisée pour déterminer l'accord entre les résultats finals rapportés par deux laboratoires. L'hypothèse est que les deux laboratoires ont suivi le même mode opératoire décrit en 8.2.2.

Calculer la grandeur suivante:

$$\mu_{12} = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} \dots (8)$$

où

1) Des informations complémentaires sont données dans l'annexe B.

μ_1 est le résultat final du laboratoire 1;

μ_2 est le résultat final du laboratoire 2;

μ_{12} est la moyenne des résultats finals.

Si $|\mu_1 - \mu_2| \leq P$, les résultats finals sont en accord.

8.2.4 Contrôle de l'exactitude

L'exactitude de la méthode analytique doit être contrôlée en l'appliquant à un matériau de référence certifié (MRC) ou à un matériau de référence (MR). La procédure est la même que celle décrite ci-dessus. Après confirmation de la fidélité, le résultat final du laboratoire est comparé à la valeur de référence ou certifiée A_c . Il y a deux possibilités:

a) $|\mu_c - A_c| \leq C$ dans ce cas, la différence entre le résultat trouvé et la valeur de référence ou certifiée est statistiquement non significative;

b) $|\mu_c - A_c| > C$ dans ce cas, la différence entre le résultat trouvé et la valeur de référence ou certifiée est statistiquement significative.

où

μ_c est le résultat final pour le matériau de référence certifié;

A_c est la valeur de référence pour le MR ou la valeur de référence certifiée pour le MRC;

C est une valeur dépendant du type de MRC ou MR utilisé.

NOTE 16 Il convient que les matériaux de référence certifiés utilisés dans ce but soient préparés et certifiés conformément au Guide ISO 35:1985, *Certification des matériaux de référence — Principes généraux et statistiques*.

Pour un MRC certifié par un programme d'essai interlaboratoire

$$C = 2 \left[\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + V(A_c) \right]^{1/2}$$

où $V(A_c)$ est la variance de la valeur certifiée A_c .

Pour un MRC certifié par un seul laboratoire

$$C = 2 \left[\sigma_L^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} \right]^{1/2}$$