

---

# Norme internationale



# 3886

---

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

---

## Minerais de fer — Dosage du manganèse — Méthode spectrophotométrique au periodate

*Iron ores — Determination of manganese content — Periodate spectrophotometric method*

Deuxième édition — 1986-06-15

ITEH STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

[ISO 3886:1986](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/24111cd3-2510-4e9e-92f9-a47d4b68ebb0/iso-3886-1986>

---

CDU 533.31 : 546.711 : 543.42

Réf. n° : ISO 3886-1986 (F)

Descripteurs : minéral, minerai de fer, analyse chimique, dosage, manganèse, méthode spectrophotométrique.

## 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 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.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 3886 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 102, *Minerais de fer*.

[ISO 3886:1986](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/24111cd3-2510-4e9e-92f9-a47a4568ebbf/iso-3886-1986)

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 3886-1977), dont les chapitres 6, 7 et 8 et l'annexe A ont fait l'objet d'une révision technique.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

# Minerais de fer — Dosage du manganèse — Méthode spectrophotométrique au periodate

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrophotométrique au periodate de sodium pour le dosage du manganèse dans les minerais de fer.

Cette méthode est applicable au dosage du manganèse à des concentrations allant de 0,02 à 8 % (m/m), dans tous les minerais de fer naturels, concentrés et agglomérés, y compris les produits frittés.

## 2 Références

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

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

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

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

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

ISO 7764, *Minerais de fer — Préparation des échantillons pré-séchés pour l'analyse chimique.*

## 3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par l'une des méthodes suivantes:

- par traitement aux acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique;
- par frittage au peroxyde de sodium, suivi d'un traitement aux acides chlorhydrique et perchlorique.

Filtration et calcination du résidu, suivies d'un traitement par les acides fluorhydrique et sulfurique et d'une fusion avec du carbonate de sodium. Dissolution de la masse fondue refroidie

dans la solution principale. Oxydation du manganèse d'une partie aliquote à l'état d'ion permanganate, au moyen de periodate de sodium en milieu acide phosphorique et sulfurique.

Mesurage spectrophotométrique de l'absorbance due à l'ion permanganate à une longueur d'onde aux environs de 535 nm.

## 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente, sauf pour le mesurage spectrophotométrique pour lequel on doit utiliser de l'eau exempte de substances organiques (4.1).

### 4.1 Eau, exempte de substances organiques.

Ajouter 20 ml d'acide sulfurique (4.9) à 1 litre d'eau, porter à ébullition, ajouter quelques cristaux de periodate de sodium, laisser bouillir encore 10 min, puis refroidir.

### 4.2 Peroxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), en poudre.

NOTE — Le peroxyde de sodium doit être conservé au sec; il doit être jeté lorsqu'il commence à s'agglomérer.

### 4.3 Carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), anhydre.

### 4.4 Acide chlorhydrique, $\rho$ 1,16 à 1,19 g/ml.

### 4.5 Acide chlorhydrique, $\rho$ 1,16 à 1,19 g/ml, dilué 1 + 9.

### 4.6 Acide nitrique, $\rho$ 1,4 g/ml.

### 4.7 Acide perchlorique, 60 % (m/m) ( $\rho$ 1,54 g/ml) ou 70 % (m/m) ( $\rho$ 1,67 g/ml).

4.8 Peroxyde d'hydrogène, 3 % (V/V).

4.9 Acide sulfurique,  $\rho = 1,84$  g/ml, dilué 1 + 1.

4.10 Acide sulfurique,  $\rho = 1,84$  g/ml, dilué 1 + 100.

4.11 Acide fluorhydrique, 40 % (m/m) ( $\rho = 1,13$  g/ml).

4.12 Mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

Verser soigneusement 100 ml d'acide sulfurique,  $\rho = 1,84$  g/ml, dans 600 ml environ d'eau tout en agitant, refroidir, puis ajouter 150 ml d'acide phosphorique,  $\rho = 1,70$  g/ml, et diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

4.13 Periodate de sodium ( $\text{NaIO}_4$ ), solution à 50 g/l.

4.14 Nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ), solution à 10 g/100 ml.

4.15 Manganèse, solutions étalons.

4.15.1 Solution mère

Dissoudre 0,500 g de manganèse métallique pur dans 20 ml d'acide nitrique (4.6), ajouter 20 ml d'acide sulfurique (4.9) et chauffer jusqu'à fumées blanches denses durant 10 min environ pour chasser tous les oxydes d'azote. Refroidir, ajouter 100 ml environ d'eau pour dissoudre le sel. Transvaser dans une fiole jaugée à 500 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de la solution mère contient 1,00 mg de manganèse.

4.15.2 Solution étalon A

Prélever 100 ml de solution mère (4.15.1) et diluer à 1 000 ml dans une fiole jaugée.

1 ml de cette solution étalon contient 0,100 mg de manganèse.

4.15.3 Solution étalon B

Prélever 250 ml de la solution étalon A (4.15.2) et diluer à 1 000 ml dans une fiole jaugée.

1 ml de cette solution étalon contient 0,025 mg de manganèse.

## 5 Appareillage

### 5.1 Matériel courant de laboratoire.

Les pipettes et fioles jaugées doivent être du type à une marque et être conformes aux spécifications de l'ISO 648 et de l'ISO 1042.

5.2 Spectrophotomètre, apte aux mesures d'absorbance aux environs de 535 nm.

## 6 Échantillonnage et échantillons

### 6.1 Échantillon pour laboratoire

Pour l'analyse, utiliser un échantillon pour laboratoire, d'une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , 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 à haute teneur en eau de constitution ou en composés oxydables, utiliser une granulométrie inférieure à 160  $\mu\text{m}$ .

NOTE — Des directives au sujet des teneurs significatives en eau de constitution ou en composés oxydables sont contenues dans l'ISO 7764.

### 6.2 Préparation des échantillons préséchés pour l'analyse

Homogénéiser soigneusement l'échantillon pour laboratoire et, en prélevant des incréments multiples, prélever un échantillon pour essai de manière telle qu'il soit représentatif de tout le contenu du récipient. Sécher l'échantillon pour l'analyse à  $105 \pm 2$  °C comme spécifié dans l'ISO 7764. (Ceci constitue l'échantillon préséché.)

## 7 Mode opératoire

**ATTENTION: Les vapeurs d'acide perchlorique peuvent provoquer des explosions en présence d'ammoniac, de vapeurs nitreuses ou de matières organiques en général.**

### 7.1 Nombre de déterminations

Effectuer l'analyse, au moins en double, indépendamment, avec un échantillon préséché pour l'analyse, en accord avec l'annexe A.

NOTE — L'expression «indépendamment» signifie que la seconde mesure ou toute mesure ultérieure n'est pas affectée par le(s) premier(s) résultat(s). Pour la présente méthode analytique, cette condition implique que la répétition de la procédure doit être effectuée soit par le même opérateur à un autre moment, soit par un autre opérateur, en incluant dans chaque cas l'étalonnage approprié.

### 7.2 Essai à blanc et essai de contrôle

Chaque fois, effectuer un essai à blanc et une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai, en parallèle et dans les mêmes conditions avec l'analyse du (des) minerai(s). Préparer un échantillon pour l'analyse préséché du matériau de référence certifié comme spécifié en 6.2.

NOTE — Le matériau de référence certifié doit être du même type que l'échantillon à analyser et les propriétés des deux matériaux doivent être suffisamment similaires pour assurer qu'en aucun cas des modifications significatives dans le mode opératoire ne deviennent nécessaires.

Lorsque l'analyse porte sur plusieurs échantillons en même temps, l'essai à blanc peut être représenté par un essai, à condition que le mode opératoire soit le même et que les réactifs utilisés proviennent des mêmes flacons de réactifs.

Lorsque l'analyse porte sur plusieurs échantillons du même type et est effectuée simultanément, le résultat analytique d'un matériau de référence certifié peut être utilisé.

## 7.3 Étalonnage

### 7.3.1 Pour les échantillons contenant plus de 0,1 % (m/m) de manganèse

#### 7.3.1.1 Série de solutions d'étalonnage et formation du composé d'absorption

Dans une série de cinq béchers de 300 ml, introduire 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 et 20,0 ml de solution étalon A de manganèse (4.15.2), ajouter 30 ml du mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique (4.12) et diluer à environ 60 ml avec de l'eau (4.1).

Ajouter 10 ml de solution de periodate de sodium (4.13) à chaque solution, couvrir chaque bécher d'un verre de montre, chauffer jusqu'à ébullition et maintenir à une température juste au-dessous du point d'ébullition durant 10 min après apparition de la couleur de l'ion permanganate. Refroidir chaque solution, transvaser dans une série de cinq fioles jaugées de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau (4.1) et homogénéiser.

#### 7.3.1.2 Solution d'étalonnage de compensation

Préparer une solution d'étalonnage de compensation conformément à 7.3.1.1, mais en omettant la solution de manganèse A.

#### 7.3.1.3 Mesurages spectrophotométriques

Transvaser une partie de chaque solution (7.3.1.1) dans une cuve spectrophotométrique d'épaisseur convenable et mesurer l'absorbance de chaque solution,  $A_{i1}$ , où  $i$  est compris entre 1 et 5 cm de parcours optique, au moyen du spectrophotomètre (chapitre 5) réglé à la longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale aux environs de 535 nm, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à la solution d'étalonnage de compensation (7.3.1.2).

Ajouter, goutte à goutte, aux solutions contenues dans les fioles jaugées, la solution de nitrite de sodium (4.14), en mélangeant bien, jusqu'à ce que 1 goutte en excès décolore le rose de l'ion permanganate; transvaser une partie de chaque solution dans la cuve spectrophotométrique correspondante, et mesurer les absorbances,  $A_{i2}$ , comme indiqué dans le premier paragraphe.

#### NOTES

1 L'augmentation de volume de la solution, due à l'addition de la solution de nitrite de sodium, est considérée comme négligeable.

2 Le mesurage de l'absorbance ne doit pas être effectué trop tard après la décoloration du rose de l'ion permanganate par la solution de nitrite de sodium, du fait que, si l'on attend, la réoxydation de l'ion manganèse se produit.

#### 7.3.1.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

Tracer une courbe d'étalonnage montrant les différences entre les absorbances,  $A_{i1} - A_{i2}$ , de la série de solutions d'étalonnage en fonction des quantités de manganèse contenues dans ces solutions.

### 7.3.2 Pour les échantillons contenant moins de 0,1 % (m/m) de manganèse

#### 7.3.2.1 Série de solution d'étalonnage et formation du composé d'absorption

Opérer comme en 7.3.1.1, mais en utilisant la solution étalon B (4.15.3) à la place de la solution étalon de manganèse A.

NOTE — Pour des teneurs en manganèse inférieures à 0,1 % (m/m), le temps de chauffage sera d'environ 30 min et, si nécessaire, de l'eau (4.1) sera ajoutée pour maintenir le volume.

#### 7.3.2.2 Solution d'étalonnage de compensation

Préparer une solution d'étalonnage de compensation comme en 7.3.2.1, mais en omettant la solution étalon de manganèse B.

#### 7.3.2.3 Mesurages spectrophotométriques

Opérer comme en 7.3.1.3, mais en utilisant les solutions de 7.3.2.1.

#### 7.3.2.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

Voir 7.3.1.4.

## 7.4 Prise d'essai

En prenant plusieurs incréments, peser à 0,000 2 g près, environ 1 g de l'échantillon préséché pour l'analyse en accord avec 6.2.

NOTE — La prise d'essai doit être prélevée et pesée rapidement afin d'éviter toute réabsorption d'humidité.

## 7.5 Dosage

### 7.5.1 Mise en solution de la prise d'essai

Si la dissolution se fait par attaque acide, procéder comme indiqué en 7.5.1.1. Si la dissolution se fait par frittage alcalin, procéder comme indiqué en 7.5.1.2.

#### 7.5.1.1 Attaque acide

Introduire la prise d'essai (7.4) dans un bécher de 300 ml, ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique (4.4), couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer doucement la solution sans la faire bouillir.

NOTE — Pour l'attaque de la prise d'essai, placer le bécher durant environ 1 h dans la zone à faible température (60 à 100 °C) d'une plaque chauffante, puis le transférer dans la zone la plus chaude et le chauffer durant 10 min juste en dessous du point d'ébullition.

Ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.6), 20 ml d'acide perchlorique (4.7) et 0,2 ml d'acide sulfurique (4.9). Recouvrir le bécher du verre de montre, chauffer jusqu'à fumées blanches denses d'acide perchlorique et maintenir un reflux constant d'acide, sur les parois du bécher, durant 10 min environ.

Laisser refroidir le bécher, ajouter 50 ml environ d'eau chaude et quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène (4.8). Chauffer le mélange pour dissoudre les sels solubles et faire bouillir pour décomposer le peroxyde d'hydrogène en excès.

Filter la solution sur un papier filtre à texture serrée. Laver le bécher à l'eau en frottant vigoureusement les parois avec une baguette en verre munie d'un embout en caoutchouc pour en extraire les produits insolubles. Laver le résidu d'abord avec trois ou quatre parties d'acide sulfurique (4.10), puis à l'eau chaude. Recueillir le filtrat et les liquides de lavage dans un bécher de 300 ml, et les conserver comme solution principale. Conserver le papier filtre et le résidu, et continuer comme indiqué en 7.5.2.

**7.5.1.2 Frittage alcalin**

Introduire la prise d'essai (7.4) dans un creuset en nickel, de 40 ml, exempt de manganèse (voir note 1). Ajouter 3 g environ de peroxyde de sodium (4.2), bien mélanger à l'aide d'une spatule en platine ou en nickel et tasser le mélange. Placer et maintenir le creuset durant 1 ou 2 min à l'entrée d'un four à moufle dont la température est réglée à  $400 \pm 20$  °C, puis à l'intérieur de ce même four durant 1 h environ pour réaliser le frittage. Retirer le creuset du four et refroidir.

Transférer la masse frittée dans un bécher de 300 ml, ajouter 30 ml environ d'eau et couvrir le bécher d'un verre de montre.

Rincer le bécher d'abord à l'eau, puis à l'acide chlorhydrique (4.5) et ajouter les liquides de lavage au contenu du bécher. Acidifier lentement avec 30 ml d'acide chlorhydrique (4.4) et chauffer doucement la solution pour dissoudre la masse frittée. Ajouter 30 ml d'acide perchlorique (4.7) et 0,2 ml d'acide sulfurique (4.9). Recouvrir le bécher du verre de montre, chauffer jusqu'à fumées blanches denses d'acide perchlorique et maintenir un reflux constant d'acide, sur les parois du bécher, durant 10 min environ.

Continuer comme indiqué en 7.5.1.1, à partir de « Laisser refroidir le bécher, ... ».

**NOTES**

- 1 Un creuset en alumine exempt de manganèse peut être utilisé à la place du creuset en nickel.
- 2 Si le volume d'eau ajouté est insuffisant, il peut intervenir des soubresauts lors du chauffage ultérieur. Dans un souci de sécurité, on peut donc augmenter ce volume jusqu'à 100 ml.

**7.5.2 Traitement du résidu**

Introduire le résidu obtenu en 7.5.1 et le filtre, dans un creuset en platine, sécher, incinérer le papier et calciner enfin le tout à 950 à 1 050 °C. Laisser refroidir le creuset et mouiller le résidu avec de l'acide sulfurique (4.9). Ajouter 5 à 15 ml d'acide fluorhydrique (4.11) selon la teneur en silice, chauffer doucement pour éliminer la silice et chasser les fumées d'acide sulfu-

rique. Laisser refroidir le creuset, ajouter 2 g de carbonate de sodium (4.3) et chauffer d'abord doucement, puis au rouge faible, pour faire fondre le résidu.

Laisser refroidir la masse fondue, introduire le creuset dans le bécher contenant la solution principale en 7.5.1 et chauffer doucement pour dissoudre cette masse. Sortir le creuset et le rincer à l'eau.

**7.5.3 Traitement de la solution**

Évaporer la solution et la concentrer à 50 ml environ. Refroidir à la température ambiante, transvaser directement, ou filtrer si nécessaire, dans une fiole jaugée de 100 ml pour des teneurs en manganèse inférieures à 4,0 % (m/m), ou dans une fiole jaugée de 500 ml pour des teneurs en manganèse comprises entre 4,0 et 8,0 % (m/m). Diluer au volume avec de l'eau, en agitant de temps à autre.

**7.5.4 Mesurages spectrophotométriques**

**7.5.4.1 Formation du composé d'absorption**

Transvaser, dans un bécher de 300 ml, une partie aliquote de la solution obtenue en 7.5.3, choisie suivant les indications du tableau 1, et ajouter 30 ml du mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique (4.12). Diluer à 60 ml environ avec de l'eau.

**Tableau 1 — Parties aliquotes**

Teneur présumée en manganèse % (m/m)	Partie aliquote
de 0,02 à 0,1	prélever une partie aliquote de 25,0 ml des 100 ml
de 0,1 à 1,0	prélever une partie aliquote de 20,0 ml des 100 ml
de 1,0 à 2,0	prélever une partie aliquote de 10,0 ml des 100 ml
de 2,0 à 4,0	prélever une partie aliquote de 5,0 ml des 100 ml
de 4,0 à 8,0	prélever une partie aliquote de 10,0 ml des 500 ml

Ajouter 10 ml de solution de periodate de sodium (4.13), couvrir le bécher d'un verre de montre, chauffer jusqu'à l'ébullition et maintenir à une température juste au dessous du point d'ébullition durant 10 min après apparition de la couleur de l'ion permanganate. Refroidir la solution, transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec de l'eau (4.1) et homogénéiser.

NOTE — Si la teneur en manganèse est inférieure à 0,1 % (m/m), le temps de chauffage devra être de 30 min environ et, si nécessaire, de l'eau (4.1) devra être ajoutée pour maintenir le même volume.

**7.5.4.2 Mesurages spectrophotométriques**

Transvaser une partie de cette solution dans une cuve spectrophotométrique, d'épaisseur convenable et mesurer l'absorbance  $A_1$ , au moyen du spectrophotomètre (5.2) réglé à une longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale aux environs de 535 nm, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à l'eau (4.1).

Ajouter, goutte à goutte, à la solution contenue dans la fiole jaugée, la solution de nitrite de sodium (4.14) en mélangeant bien, jusqu'à ce que 1 goutte en excès décolore le rose de l'ion permanganate. Transvaser une partie de cette solution dans la cuve spectrophotométrique utilisée précédemment et mesurer l'absorbance  $A_2$ , comme indiqué dans le premier paragraphe.

Laver soigneusement la cuve spectrophotométrique après chaque mesurage.

NOTES

- 1 L'augmentation de volume de la solution, due à l'addition de la solution de nitrite de sodium, est considérée comme négligeable.
- 2 Le mesurage de l'absorbance ne doit pas être effectué trop tard après la décoloration du rose de l'ion permanganate par la solution de nitrite de sodium, du fait que, si l'on attend, la réoxydation de l'ion manganèse se produit.

Déterminer la teneur en manganèse de la solution à partir de la différence entre ces absorbances,  $A_1 - A_2$ , au moyen de la courbe d'étalonnage préalablement tracée suivant les instructions spécifiées en 7.3.1.4 ou 7.3.2.4.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul de la teneur en manganèse

La teneur en manganèse,  $w_{Mn}$  (%), exprimée en pourcentage en masse, est calculée avec quatre décimales à l'aide de l'équation

$$w_{Mn} (\%) = \frac{m_1 V_0}{m_0 V_1} \times 100$$

où

- $m_0$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.4);
- $m_1$  est la masse, en grammes, de manganèse trouvée dans la partie aliquote de solution d'échantillon du tableau 1, après correction due à la valeur à blanc (7.2), obtenue sur la courbe d'étalonnage;
- $V_0$  est le volume total, en millilitres, de la solution d'essai, dépendant de la teneur en manganèse (7.5.3);
- $V_1$  est le volume, en millilitres, de la partie aliquote prélevée suivant les indications du tableau 1.

La teneur en manganèse doit être exprimée avec quatre décimales.

8.2 Exploitation générale des résultats

8.2.1 Fidélité

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

$$r = 0,014 0X + 0,003 7 \quad \dots (2)$$

$$P = 0,039 7X + 0,012 7 \quad \dots (3)$$

$$\sigma_r = 0,004 9X + 0,001 3 \quad \dots (4)$$

$$\sigma_L = 0,013 6X + 0,004 3 \quad \dots (5)$$

où

- $r$  est la tolérance admissible intralaboratoire (répétabilité);
- $P$  est la tolérance admissible interlaboratoire;
- $\sigma_r$  est l'écart-type intralaboratoire;
- $\sigma_L$  est l'écart-type interlaboratoire.
- $X$  est la teneur en manganèse, en pourcentage en masse, de l'échantillon pour essai donnée par
  - la moyenne arithmétique des valeurs en double calculée à partir des équations intralaboratoires (2 et 4);
  - la moyenne arithmétique des résultats finals (8.2.3) de deux laboratoires, calculée à partir des équations interlaboratoires (3 et 5).

Voir annexes B et C.

8.2.2 Acceptation des valeurs analytiques

Le résultat obtenu pour le matériau de référence certifié doit être tel que la différence entre ce résultat et la valeur certifiée du matériau de référence soit statistiquement non significative. Pour un matériau de référence ayant été analysé par au moins 10 laboratoires avec une (des) méthode(s) comparable(s) en justesse et en fidélité avec la présente méthode, la formule suivante peut être utilisée pour tester la signification de cette différence:

$$|A_c - A| < 2 \sqrt{\frac{s_{Wc}^2}{N_c} + \frac{s_L^2}{n} + \frac{\sigma_L^2}{n} + \frac{\sigma_r^2}{n}} \quad \dots (6)$$

où

- $A_c$  est la valeur certifiée;
- $A$  est le résultat ou la moyenne des résultats obtenus pour le matériau de référence;
- $s_{Lc}$  est l'écart-type interlaboratoire des laboratoires de certification;
- $s_{Wc}$  est l'écart-type intralaboratoire des laboratoires de certification;
- $n_{Wc}$  est le nombre de dosages répétés dans les laboratoires de certification;
- $N_c$  est le nombre de laboratoires de certification;
- $n$  est le nombre de dosages répétés sur l'échantillon de référence (dans la plupart des cas  $n = 1$ );
- $\sigma_L$  et  $\sigma_r$  sont définis en 8.2.1.

Si la condition [équation (6)] est satisfaite, c'est-à-dire si le membre de gauche de la formule est inférieur ou égal au membre de droite, la différence  $|A_c - A|$  est statistiquement non significative. Dans le cas contraire, elle est statistiquement significative.

Lorsque la différence est significative, l'analyse doit être répétée en même temps qu'une analyse de l'échantillon pour essai. Si la différence est encore significative, on doit répéter le mode opératoire sur un matériau de référence certifié différent, du même type de minerai.

Lorsque l'étendue des deux valeurs de l'échantillon pour essai est en dehors de la limite pour  $r$  calculée à l'aide de l'équation (2) de 8.2.1, un ou plusieurs essais supplémentaires doivent être effectués suivant l'organigramme proposé dans l'annexe A, en même temps qu'une analyse d'un matériau de référence certifié du même type de minerai.

L'acceptation des résultats obtenus sur l'échantillon pour essai est dans chaque cas subordonnée à l'acceptation des résultats obtenus sur le matériau de référence certifié.

NOTE — La procédure suivante doit être utilisée lorsque les informations concernant le matériau de référence certifié sont incomplètes:

- a) si suffisamment de données sont disponibles pour permettre l'estimation de l'écart-type interlaboratoire, supprimer l'expression  $s_{Wc}^2/n_{Wc}$  et considérer  $s_{Lc}$  comme l'écart-type des moyennes des laboratoires;
- b) si la certification n'a été assurée que par un laboratoire ou si les résultats interlaboratoires font défaut, utiliser la formule suivante:

$$|A_c - A| < 2 \sqrt{2\sigma_L^2 + \frac{\sigma_i^2}{n}} \quad \dots (7)$$

### 8.2.3 Calcul du résultat final

Le résultat final est la moyenne arithmétique des valeurs analytiques acceptables pour l'échantillon pour essai, ou déterminée autrement, par les opérations spécifiées dans l'annexe A, calculée jusqu'à la quatrième décimale et arrondie à deux décimales comme suit:

- a) lorsque le chiffre de la troisième décimale est inférieur à 5, il est rejeté et le chiffre de la deuxième décimale reste inchangé;

b) lorsque le chiffre de la troisième décimale est 5 et qu'il y a un chiffre autre que 0 à la quatrième décimale, ou s'il est supérieur à 5, le chiffre de la deuxième décimale est majoré d'une unité;

c) lorsque le chiffre de la troisième décimale est 5 et qu'il n'y a pas d'autre chiffre que 0 à la quatrième décimale, le chiffre 5 est rejeté et le chiffre de la deuxième décimale reste inchangé s'il s'agit de 0, 2, 4, 6 ou 8, ou est majoré d'une unité s'il s'agit de 1, 3, 5, 7 ou 9.

### 8.3 Facteur de conversion en oxyde

$$w_{MnO} (\%) = 1,2912 w_{Mn} (\%)$$

## 9 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes:

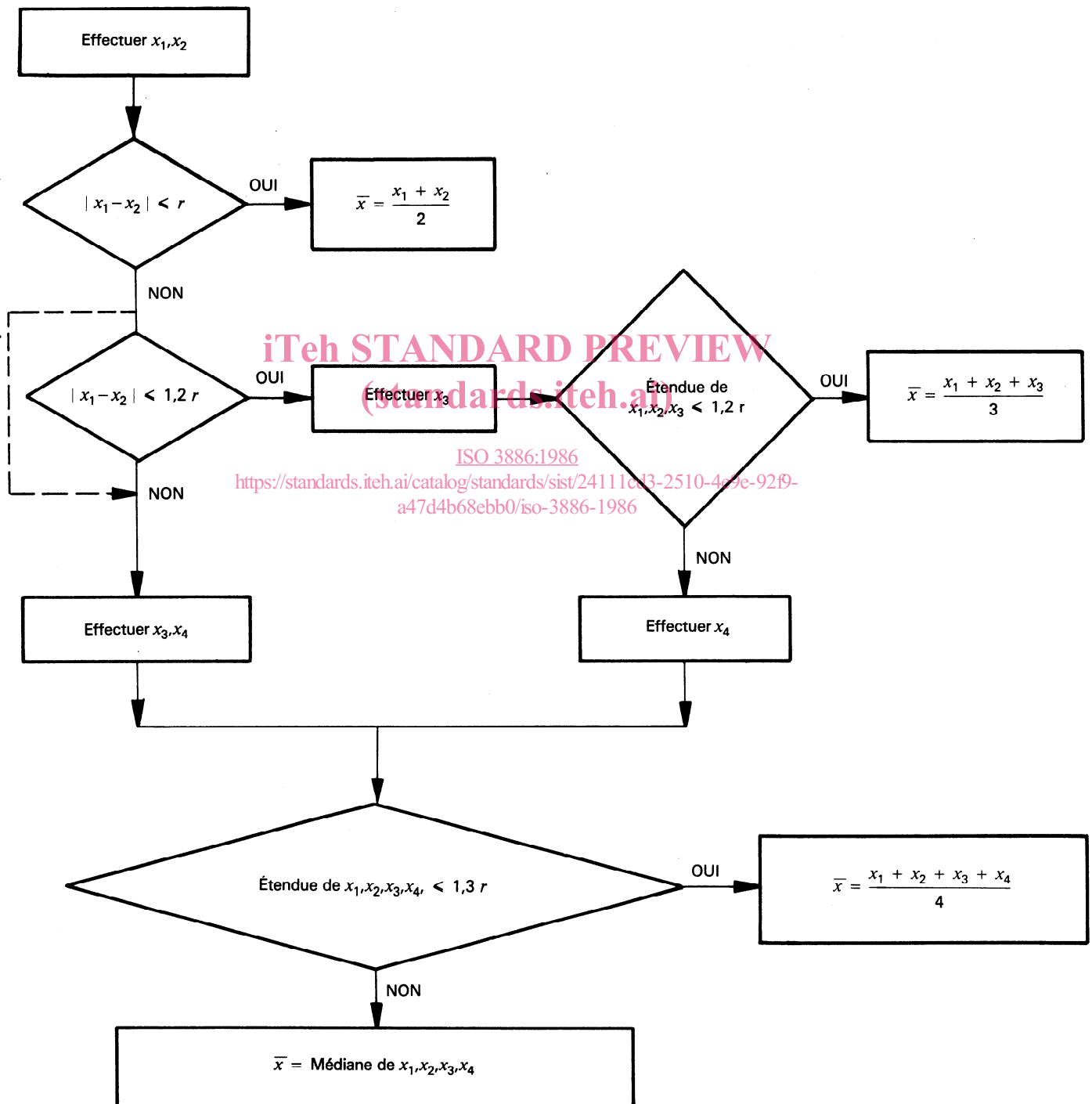
- a) référence à la présente Norme internationale;
- b) détails nécessaires à l'identification de l'échantillon;
- c) résultat de l'analyse;
- d) numéro de référence des résultats;
- e) toute observation faite pendant le dosage, ainsi que toutes opérations non spécifiées dans la présente Norme internationale, qui pourraient avoir eu une influence sur les résultats, aussi bien pour l'échantillon d'analyse que pour le(s) matériau(x) de référence certifié(s).



## Annexe A

## Organigramme de procédure pour l'acceptation des valeurs analytiques obtenus avec des échantillons pour essai

(Cette annexe fait partie intégrante de la norme.)

 $r$  est tel que défini en 8.2.1.