

---

# Norme internationale



# 4939

---

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

---

## Aciers et fontes — Dosage du nickel — Méthode spectrophotométrique à la diméthylglyoxime

*Steel and cast iron — Determination of nickel content — Dimethylglyoxime spectrophotometric method*

Première édition — 1984-12-15

Corrigée et réimprimée — 1986-12-15

ITEH STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

[ISO 4939:1984](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/870c4d91-15a6-4295-9fdd-8f6f10d8d437/iso-4939-1984>

---

CDU 669.13/.14 : 543.42 : 546.74

Réf. n° : ISO 4939-1984 (F)

Descripteurs : acier, fonte, analyse chimique, dosage, nickel, 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 4939 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*.

[ISO 4939:1984](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/870c4d91-15a6-4295-9fdd-8f6f10d8d437/iso-4939-1984>

# Aciers et fontes — Dosage du nickel — Méthode spectrophotométrique à la diméthylglyoxime

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrophotométrique à la diméthylglyoxime, de dosage du nickel dans les aciers et les fontes.

La méthode est applicable aux teneurs en nickel comprises entre 0,10 et 4 % (*m/m*). Le cobalt, le cuivre et le manganèse peuvent causer des interférences. Voir la note en 7.3.2.

## 2 Référence

ISO/R 377, *Prélèvement et préparation des échantillons et des éprouvettes pour l'acier corroyé.*

## 3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans les acides chlorhydrique, nitrique et perchlorique.

Formation d'un complexe coloré du nickel(III) avec la diméthylglyoxime dans une solution ammoniacale contenant de l'iode et de l'iodure de potassium.

Mesurage spectrophotométrique à une longueur d'onde d'environ 535 nm.

## 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf avis contraire, utiliser uniquement des réactifs de pureté analytique et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

### 4.1 Mélange d'acide.

Mélanger 2 volumes d'acide chlorhydrique,  $\rho$  1,19 g/ml environ, 1 volume d'acide nitrique  $\rho$  1,40 g/ml environ et 2 volumes d'eau.

### 4.2 Acide perchlorique, $\rho$ 1,54 g/ml environ.

NOTE — L'acide perchlorique  $\rho$  1,67 g/ml environ peut être également utilisé. 100 ml d'acide perchlorique  $\rho$  1,54 g/ml environ, équivalent à 79 ml d'acide perchlorique  $\rho$  1,67 g/ml environ.

### 4.3 Citrate d'ammonium, solution.

Dissoudre 250 g d'acide citrique monohydraté ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) dans 250 ml de solution d'ammoniaque  $\rho$  0,91 g/ml environ, refroidir, diluer à 1 000 ml et homogénéiser.

### 4.4 Iode, solution.

Dissoudre 25 g d'iodure de potassium et 12,7 g d'iode dans un volume minimal d'eau. Diluer à 1 000 ml et homogénéiser.

### 4.5 Diméthylglyoxime, solution.

Dissoudre 1 g de diméthylglyoxime dans 500 ml de la solution d'ammoniaque  $\rho$  0,91 g/ml environ, diluer à 1 000 ml et homogénéiser.

### 4.6 Ammoniaque, solution $\rho$ 0,91 g/ml environ, dilué 1 + 1.

### 4.7 Nickel, solution étalon correspondant à 0,5 g de Ni par litre.

Peser, à 0,000 1 g près, 0,500 0 g de nickel pur et dissoudre dans 20 ml d'acide nitrique,  $\rho$  1,40 g/ml environ, dilué 2 + 3. Faire bouillir jusqu'à dégagement de fumées et refroidir. Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,5 mg de Ni.

## 5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

Spectrophotomètre.

## 6 Échantillonnage

Effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO/R 377 ou aux normes nationales appropriées relatives aux fontes.

## 7 Mode opératoire

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

### 7.1 Prise d'essai

Peser à 0,001 g près, environ 0,5 g (*m*) d'échantillon pour essai.

### 7.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement à l'analyse, en suivant le même mode opératoire, un essai à blanc avec les mêmes quantités de tous les réactifs.

### 7.3 Dosage

#### 7.3.1 Préparation de la solution d'essai

Introduire la prise d'essai (7.1) dans un bécher de 250 ml. Ajouter 10 ml de mélange d'acide (4.1) et 10 ml d'acide perchlorique (4.2), couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer jusqu'à cessation de réaction.

Évaporer jusqu'à émission de fumées blanches d'acide perchlorique et continuer le chauffage à fumées à une température suffisante pour obtenir une condensation continue des fumées d'acide perchlorique sur les parois du bécher pendant 3 min au moins et jusqu'à ce que tout le chrome soit oxydé. Enlever de la source de chaleur et laisser refroidir.

Ajouter 50 ml d'eau, chauffer pour dissoudre les sels, refroidir et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 250 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

Filtrer par décantation sur un filtre sec pour enlever tous les résidus ou tous les précipités et recueillir le filtrat dans un bécher sec en rejetant les premières fractions de filtrat.

#### 7.3.2 Développement de la coloration

Transvaser 25 ml ou 10 ml de la partie aliquote de la solution d'essai (7.3.1), selon la teneur, dans une fiole jaugée de 100 ml, conformément au tableau 1.

Tableau 1

Teneur en nickel	Volume de la partie aliquote	Cuve, longueur de parcours optique
% ( <i>m/m</i> )	ml	cm
0,1 à 0,5	25	4
0,5 à 1,6	25	1
1,6 à 4,0	10	1

NOTE — Si la solution d'essai (7.3.1) contient du cobalt, du cuivre ou du manganèse, la partie aliquote doit être prise de manière à ce que les teneurs respectives de ces éléments n'excèdent pas les limites suivantes : 5 mg pour le cobalt, 0,5 mg pour le cuivre, 1 mg pour le manganèse.

Ajouter 20 ml de la solution de citrate d'ammonium (4.3), homogénéiser, ajouter ensuite 3 ml de la solution d'iode (4.4) et homogénéiser à nouveau. Laisser reposer pendant 5 min.

Ajouter 20 ml de la solution de diméthylglyoxime (4.5), compléter au volume et homogénéiser. Laisser reposer pendant 10 min au moins et pas plus de 20 min à la température de 20 °C.

#### 7.3.3 Préparation de la solution de compensation

Transvaser une partie aliquote du même volume que celui qui est prélevé pour la solution d'essai (7.3.2) dans une autre fiole jaugée de 100 ml.

Ajouter 20 ml de la solution de citrate d'ammonium (4.3), homogénéiser, ajouter ensuite 3 ml de la solution d'iode (4.4) et homogénéiser à nouveau. Laisser reposer pendant 5 min.

Ajouter 20 ml de la solution d'ammoniaque (4.6), compléter au volume et homogénéiser.

Laisser reposer pendant 10 min au moins et pas plus de 20 min à la température de 20 °C.

#### 7.3.4 Mesurages spectrophotométriques

Effectuer les mesurages spectrophotométriques de la solution d'essai à une longueur d'onde d'environ 535 nm en cuve de parcours optique approprié (voir tableau 1) après avoir ajusté le spectrophotomètre (chapitre 5) au zéro d'absorbance par rapport à la solution de compensation (7.3.3).

## 7.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

### 7.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Introduire successivement dans une série de béchers de 250 ml contenant 10 ml de mélange d'acide (4.1) et 10 ml d'acide perchlorique (4.2), les volumes de la solution étalon de nickel (4.7) indiqués dans le tableau 2 ci-après, selon la teneur présumée.

Traiter d'après les modalités indiquées en 7.3.1 et 7.3.2, en employant la solution d'étalonnage «0» comme solution de compensation.

### 7.4.2 Mesurages spectrophotométriques

Effectuer les mesurages spectrophotométriques de chaque solution à une longueur d'onde d'environ 535 nm, après avoir ajusté le spectrophotomètre (chapitre 5) au zéro d'absorbance par rapport à la solution d'étalonnage «0» (7.4.1) utilisée comme solution de compensation.

### 7.4.3 Tracé de la courbe d'étalonnage et calcul du coefficient angulaire $\alpha$

Préparer la courbe d'étalonnage par le traçage des valeurs nettes d'absorbance, converties au mesurage par la cuve de parcours optique de 1 cm, par rapport aux concentrations de nickel, exprimées en microgrammes par millilitre, dans les solutions mesurées. Calculer le coefficient angulaire  $\alpha$  de la pente de la courbe d'étalonnage, si celle-ci est une ligne droite.

Tableau 2

Teneur en nickel (7.3.2)	Nickel, solution étalon (4.7)	Concentration correspondante de nickel	Cuve, longueur de parcours optique
% (m/m)	ml	µg/ml	cm
0,1 à 0,5	0	0	4
	1,0	5	
	2,0	10	
	3,0	15	
	4,0	20	
	5,0	25	
0,5 à 1,6	0	0	1
	2,0	10	
	4,0	20	
	8,0	40	
	10,0	50	
	14,0	70	
	16,0	80	
1,6 à 4,0	0	0	1
	5,0	25	
	10,0	50	
	15,0	75	
	20,0	100	
	25,0	125	
	30,0	150	
	35,0	175	
	40,0	200	

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

## 8 Expression des résultats

### 8.1 Dans le cas où la courbe d'étalonnage n'est pas une ligne droite

Convertir l'absorbance (7.3.3) à la concentration correspondante de nickel, exprimée en microgrammes par millilitre, dans la solution d'essai développée de la coloration à l'aide de la courbe d'étalonnage (7.4.3).

La teneur en nickel (Ni), exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\begin{aligned} & (e_{Ni1} - e_{Ni0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_t}{m} \times 100 \\ &= (e_{Ni1} - e_{Ni0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{250}{V_1} \times \frac{100}{m} \times 100 \\ &= (e_{Ni1} - e_{Ni0}) \frac{25}{10b V_1 m} \end{aligned}$$

où

$b$  est la longueur, en centimètres, de parcours optique de la cuve utilisée pour les mesurages;

$m$  est la masse, en gramme, de la prise d'essai (7.1);

$V_0$  est le volume, en millilitres, de la solution d'essai (7.3.1);

$V_1$  est le volume, en millilitres, de la partie aliquote (tableau 1);

$V_t$  est le volume, en millilitres, de la solution d'essai colorée (7.3.2);

$e_{Ni0}$  est la concentration en nickel, en microgrammes par millilitre, dans la solution d'essai à blanc (corrigée pour la solution de compensation);

$e_{Ni1}$  est la concentration en nickel, en microgrammes par millilitre, dans la solution d'essai (corrigée pour la solution de compensation).

### 8.2 Dans le cas où la courbe d'étalonnage est une ligne droite

La teneur en nickel (Ni), exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\begin{aligned} & \frac{A_1 - A_0}{a} \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_t}{m} \times 100 \\ &= \frac{A_1 - A_0}{a} \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{250}{V_1} \times \frac{100}{m} \times 100 \\ &= \left( \frac{A_1 - A_0}{a} \right) \frac{25}{10b V_1 m} \end{aligned}$$

où

$a$  est le coefficient angulaire ou l'absorbance par microgramme de Ni par millilitre d'une solution mesurée en cuve de parcours optique de 1 cm;

$A_0$  est l'absorbance de la solution de l'essai à blanc mesurée par rapport à sa solution de compensation (7.2);

$A_1$  est l'absorbance de la solution d'essai mesurée par rapport à sa solution de compensation (7.3.3);

$b$  est la longueur, en centimètres, de parcours optique de la cuve utilisée pour les mesurages;

$m$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.1);

$V_0$  est le volume, en millilitres, de la solution d'essai (7.3.1);

$V_1$  est le volume, en millilitres, de la partie aliquote (tableau 1);

$V_t$  est le volume, en millilitres, de la solution d'essai colorée (7.3.2).

## 9 Fidélité

L'essai planifié de cette méthode a été effectué par cinq laboratoires à six niveaux de nickel, chaque laboratoire faisant six dosages à chaque niveau.

Les résultats obtenus ont été traités statistiquement, conformément à l'ISO 5725, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité par essais interlaboratoires*.

Les données obtenues ont indiqué la relation logarithmique entre la teneur en nickel, répétabilité et reproductibilité des résultats d'essai, laquelle est résumée dans le tableau 3. La présentation graphique des figures est indiquée dans l'annexe B.

Tableau 3

Niveau de nickel % (m/m)	$r$	$R$
0,1	0,010	0,013
0,2	0,013	0,018
0,5	0,019	0,027
1,0	0,025	0,038
2,0	0,034	0,053
4,0	0,046	0,075

La différence entre deux résultats indépendants et individuels obtenus sur une matière identique soumise à essai, par un analyste utilisant le même appareillage dans un court intervalle de temps, ne dépassera pas la répétabilité en moyenne plus d'une fois sur 20 lors de l'application normale et correcte de la méthode.

La différence entre deux résultats individuels et indépendants, obtenus par deux opérateurs travaillant dans des laboratoires différents sur une matière identique soumise à essai, ne dépassera pas la reproductibilité en moyenne plus d'une fois sur 20 lors de l'application normale et correcte de la méthode.

## 10 Procès-verbal d'essai

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

- la méthode employée par référence à la présente Norme internationale;
- les résultats obtenus, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- le compte rendu de tous détails particuliers éventuellement relevés au cours du dosage;
- le compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou de toutes opérations facultatives qui ont pu avoir une influence sur le résultat.

## Annexe A

### Renseignements supplémentaires sur les essais coopératifs internationaux

(Ne fait pas partie intégrante de la présente Norme internationale.)

Le tableau 3 du chapitre 9 a été établi à partir des résultats des essais analytiques internationaux exécutés en 1979 sur six échantillons d'acier dans les deux pays comprenant les cinq laboratoires.

Les résultats des essais ont été rapportés dans le document 17/1 N 433 en novembre 1980. Le traitement graphique des données sur la fidélité est donné dans l'annexe B.

Les échantillons d'essai utilisés ont été :

Échantillon	Teneur en nickel % (m/m)	
	Certifiée	Dosée
BCS 260/4 (fer pur)	0,003	0,005 5
BCS 431 (acier au carbone courant)	0,069	0,066 4
BCS 341 (acier inoxydable 24 % Cr)	0,56	0,558
BCS 225/2 (acier Ni-Cr-Mo)	1,43	1,434
BCS 406 (acier faiblement allié)	1,69	1,690
BCS 410 (acier faiblement allié)	2,04	2,034

#### NOTES

- 1 Les analyses statistiques ont été accomplies conformément à l'ISO 5725.
- 2 Les six échantillons ont été utilisés pour l'essai coopératif international. Toutefois, comme la méthode est applicable à la teneur en nickel comprise entre 0,10 et 4 % (m/m), cinq points seulement ont été indiqués sur la figure dans l'annexe B, la donnée pour l'échantillon BSC 260/4 [Ni: 0,003 % (m/m)] ayant été omise.

ISO 4939:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/870c4d91-15a6-4295-9fdd-81b10d8d437/iso-4939-1984>

## Annexe B

### Représentation graphique des données de fidélité

(Ne fait pas partie intégrante de la présente Norme internationale.)

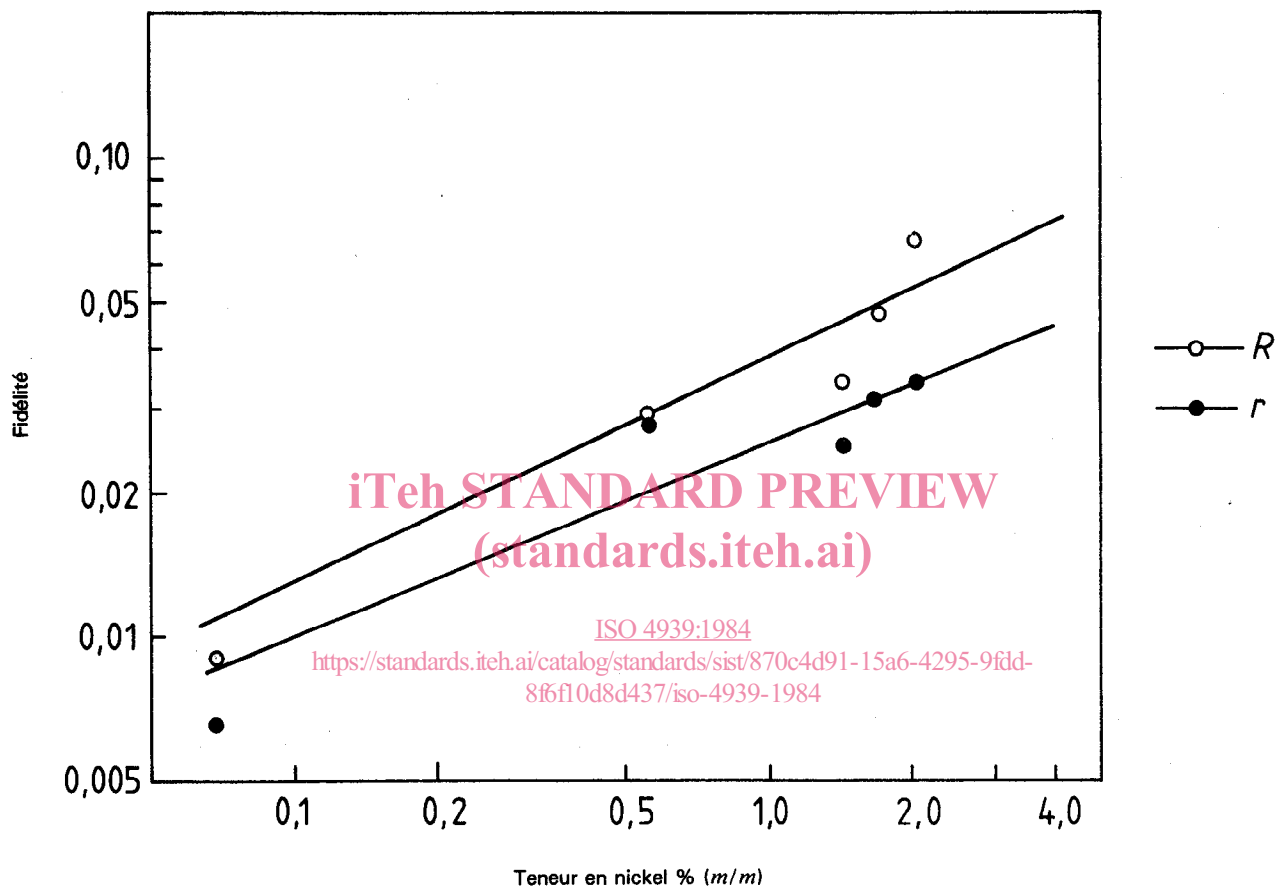


Figure — Relation entre la teneur en nickel et la répétabilité  $r$  ou la reproductibilité  $R$