
Norme internationale



4940

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

Aciers et fontes — Dosage du nickel — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

Steel and cast iron — Determination of nickel content — Flame atomic absorption spectrometric method

Première édition — 1985-12-15

ITIH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4940:1985](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3f2eff9e-50d9-4a34-b8ffc5ce8a02b903/iso-4940-1985)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3f2eff9e-50d9-4a34-b8ffc5ce8a02b903/iso-4940-1985>

CDU 669.13/.14 : 543.422 : 546.74

Réf. n° : ISO 4940-1985 (F)

Descripteurs : acier, fonte, analyse chimique, dosage, nickel, méthode d'absorption atomique.

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 4940 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*

[ISO 4940:1985](#)

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.

Aciers et fontes — Dosage du nickel — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de dosage par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme, du nickel dans les aciers et les fontes.

La méthode est applicable aux teneurs en nickel comprises entre 0,002 et 0,5 % (*m/m*).

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 un mélange d'acides appropriés, suivie d'une évaporation jusqu'à fumées perchloriques.

Pulvérisation de la solution dans une flamme air-acétylène. Mesurage spectrométrique d'absorption atomique à la longueur d'onde de 352,5 nm de la raie spectrale émise par la lampe à cathode creuse au nickel.

NOTE — Il n'est pas possible pour certains instruments d'obtenir une sensibilité suffisante à la longueur d'onde de 352,5 nm pour les concentrations faibles de nickel au bas du domaine d'application et, dans ce cas, la longueur d'onde de 232,0 nm doit être utilisée.

À la longueur d'onde de 352,5 nm, le taux du signal par rapport au bruit est plus fort qu'à la longueur de 232,0 nm. En général, l'utilisation de la raie de 352,5 nm donnera une meilleure reproductibilité.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf avis contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et ayant une teneur en nickel très pauvre, et uniquement de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

Si possible, utiliser uniquement de l'eau distillée récemment préparée ou de l'eau déionisée.

4.1 Fer de haute pureté, teneur en nickel < 0,0005 % (*m/m*).

4.2 Mélange d'acide chlorhydrique-acide nitrique.

Mélanger trois volumes d'acide chlorhydrique (ρ 1,19 g/ml environ), un volume d'acide nitrique (ρ 1,40 g/ml environ) et deux volumes d'eau.

Préparer ce mélange au moment de l'emploi.

4.3 Mélange d'acide nitrique-acide perchlorique.

Mélanger 100 ml d'acide nitrique (ρ 1,40 g/ml environ) avec 800 ml d'acide perchlorique (ρ 1,54 g/ml environ). Diluer à 1 litre et homogénéiser.

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

4.4 Nickel, solution étalon.

4.4.1 Solution mère, correspondant à 1 g de Ni par litre.

Peser à 0,000 1 g près, 0,500 0 g de nickel de haute pureté [$> 99,9$ % (*m/m*) pur], et dissoudre dans 25 ml d'acide nitrique (ρ 1,40 g/ml environ, dilué 1 + 1). Faire bouillir pour éliminer les fumées nitreuses. Refroidir et transvaser cette solution dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume et homogénéiser.

4.4.2 Solution étalon, correspondant à 40 mg de Ni par litre.

Transvaser 10,0 ml de la solution mère (4.4.1) dans une fiole jaugée de 250 ml, compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon correspond à 40 μ g de Ni.

Préparer cette solution étalon au moment de l'emploi.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectromètre d'absorption atomique

Lampe à cathode creuse au nickel; approvisionnement de l'air et de l'acétylène suffisamment pur afin de fournir une flamme régulière pauvre en combustible, exempte d'eau et d'huile, et exempte de nickel.

Le spectromètre d'absorption atomique utilisé conviendra si la limite de détection et la concentration caractéristique coïncident raisonnablement avec les valeurs indiquées par le fabricant après optimisation conformément à 7.3.4 et s'il répond aux critères de fidélité donnés en 5.1.1.

5.1.1 Fidélité minimale

Calculer l'écart-type de 10 mesurages de l'absorbance de la solution d'étalonnage la plus concentrée. L'écart-type ne doit pas excéder 1,0 % d'absorbance moyenne.

Calculer l'écart-type de 10 mesurages de l'absorbance de la solution d'étalonnage la moins concentrée (excepté la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro). L'écart-type ne doit pas excéder 0,5 % de l'absorbance moyenne de la solution d'étalonnage la plus concentrée.

Il est également désirable que l'instrument soit conforme aux spécifications supplémentaires données en 5.1.1.1 à 5.1.1.3.

5.1.1.1 Concentration caractéristique

La concentration caractéristique pour le nickel dans une matrice similaire à la solution de prise d'essai finale doit être meilleure que 0,50 µg de Ni par millilitre pour 352,5 nm de longueur d'onde, et que 0,10 µg de Ni par millilitre pour 232,0 nm.

5.1.1.2 Limite de détection

Elle est définie comme le double de l'écart-type de 10 mesurages de l'absorbance de la solution contenant l'élément approprié au niveau de concentration choisie afin de donner une absorbance juste au-dessus du terme zéro.

La limite de détection du nickel dans la matrice similaire à la solution de prise d'essai finale doit être meilleure que 0,30 µg de Ni par millilitre pour 352,5 nm de longueur d'onde, et que 0,15 µg de Ni par millilitre pour 232,0 nm.

5.1.1.3 Linéarité de la courbe

La pente de la courbe d'étalonnage correspondant aux 20 % supérieurs du domaine de concentration (exprimée en variation d'absorbance) ne doit pas être inférieure à 0,7 fois la valeur de la pente correspondant aux 20 % inférieurs du domaine de concentration (exprimée en variation d'absorbance), la détermination étant effectuée de la même manière.

Pour les instruments d'étalonnage automatique employant deux ou plus de deux étalons, il faut que les exigences susmentionnées pour la linéarité de la courbe soient remplies avant une analyse à l'aide d'une lecture de l'absorbance.

5.2 Appareil auxiliaire

Il est recommandé d'utiliser un enregistreur à bande ou un dispositif à lecture numérique, ou les deux, pour mesurer ces critères en 5.1.1 et pour toutes les autres mesures.

L'expansion d'échelle peut être utilisée jusqu'à ce qu'un bruit observé soit plus grand que l'erreur de la lecture et il est recommandé dans tous les cas pour l'absorbance au-dessous de 0,1. Si l'expansion d'échelle doit être utilisée et l'instrument ne peut pas donner la lecture de la valeur du coefficient de l'expansion d'échelle, la valeur peut être calculée par le mesurage de la solution appropriée avec ou sans l'expansion d'échelle et par la division simple du signal observé.

6 Échantillonnage

Effectuer l'échantillonnage conformément aux spécifications de l'ISO/R 377 ou des 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.

S'assurer que le système de pulvérisation et le système de drainage sont lavés de façon à être exempts d'acide perchlorique après avoir été utilisés.

NOTE 5 — Toutes les verreries doivent d'abord être lavées dans l'acide chlorhydrique (2,19 g/ml environ dilué 1 + 1), puis dans de l'eau. La quantité de nickel présent dans les béciers et les fioles peut être vérifiée par la mesure de l'absorbance de l'eau distillée transvasée dans la verrerie après lavage par l'acide.

7.1 Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, environ 1 g de l'échantillon pour essai.

7.2 Essai à blanc

Effectuer en parallèle avec le dosage et en suivant le même mode opératoire, un essai blanc, en employant les mêmes quantités de tous les réactifs comprenant du fer (4.1).

7.3 Dosage

7.3.1 Préparation de la solution d'essai

Placer la prise d'essai (7.1) dans un bécier de 250 ml. Ajouter, par petites portions, 15 ml de mélange d'acide nitrique-acide perchlorique (4.3), couvrir le bécier d'un verre de montre et chauffer jusqu'à cessation de réaction. Évaporer jusqu'à émission abondante de fumées blanches perchloriques. Continuer l'émission de fumées pendant 1 min à une température telle que le reflux stable de fumées blanches perchloriques soit maintenu sur les parois du bécier.

NOTE — Dans le cas d'échantillons qui ne sont pas attaqués facilement par le mélange d'acide nitrique-acide perchlorique (4.3), dissoudre d'abord dans 10 ml de mélange d'acide chlorhydrique-acide nitrique (4.2) avant d'ajouter 15 ml de mélange d'acide nitrique-acide perchlorique (4.3)

Laisser refroidir, ajouter 25 ml d'eau et chauffer doucement pour dissoudre les sels. Refroidir de nouveau et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

Filtrer par décantation sur un papier filtre moyen sec afin d'enlever tous les résidus ou tous les précipités, par exemple, graphite, silice ou acide tungstique et recevoir le filtrat dans un bécher sec, après avoir rejeté les premières fractions.

Si la teneur en nickel prévue de l'échantillon d'essai est supérieure à 0,1 % (*m/m*), la solution doit être diluée comme suit:

Transvaser 20,0 ml de la solution dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume et homogénéiser.

NOTE — Si la solution doit être diluée pour obtenir la solution d'essai, la solution d'essai à blanc (7.2) doit être diluée de la même manière.

7.3.2 Préparation des solutions d'étalonnage

Placer $10 \pm 0,01$ g de fer (4.1) dans un bécher de 800 ml. Ajouter 100 ml de mélange d'acide chlorhydrique-acide nitrique (4.2) et chauffer jusqu'à dissolution.

Lorsque la dissolution est terminée, ajouter 150 ml de mélange d'acide nitrique-acide perchlorique (4.3) et évaporer jusqu'à émission abondante de fumées blanches perchloriques. Continuer l'émission de fumées pendant 1 min à une température telle que le reflux stable de fumées blanches perchloriques soit maintenu sur les parois du bécher.

Laisser refroidir, ajouter 100 ml d'eau et chauffer doucement afin de dissoudre les sels. Refroidir de nouveau et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 250 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

7.3.2.1 Teneur en nickel < 0,1 % (*m/m*)

Transvaser une série des aliquotes de 25,0 ml de la solution de fer (7.3.2) dans les fioles jaugées de 100 ml. À l'aide d'une pipette ou d'une burette, ajouter respectivement dans les fioles 0 (terme zéro); 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 et 25,0 ml de la solution étalon de nickel (4.4.2). Compléter au volume et homogénéiser.

7.3.2.2 Teneur en nickel 0,1 à 0,5 % (*m/m*)

Transvaser une série des aliquotes de 5,0 ml de la solution de fer (7.3.2) dans les fioles jaugées de 100 ml. À l'aide d'une pipette ou d'une burette, ajouter respectivement dans les fioles, 0 (terme zéro); 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 et 25,0 ml de la solution étalon de nickel (4.4.2). Compléter au volume et homogénéiser.

NOTE — 1 ml de la solution étalon de nickel (4.4.2), diluée à 100 ml, équivaut à 0,004 % (*m/m*) Ni dans le cas de 7.3.2.1 et 0,02 % (*m/m*) Ni dans le cas de 7.3.2.2

7.3.3 Réglage du spectromètre d'absorption atomique

Voir tableau 1.

Tableau 1

Type de lampe	Cathode creuse au nickel
Longueur d'onde	352,5 ou 232,0 nm
Flamme	Flamme légèrement oxydante en air et en acétylène réglée pour la réponse maximale de nickel
Courant électrique de lampe	Suivre les recommandations du fabricant
Largeur de la bande passante	Suivre les recommandations du fabricant

En l'absence de recommandations, sur la largeur de bande passante, les indications suivantes sont recommandées:

nickel 352,5 nm — largeur de la bande passante de 0,2 à 0,4 nm

nickel 232,0 nm — largeur de la bande passante de 0,15 à 0,25 nm

NOTE — Les recommandations du fabricant doivent être suivies précisément et il faut veiller à respecter les points suivants pour la sécurité:

- la nature explosive de l'acétylène, et le réglage concernant son utilisation;
- le besoin de protéger les yeux de l'opérateur contre les radiations ultraviolettes au moyen des lunettes teintées;
- le besoin de tenir la tête du brûleur propre des dépôts causés de sels perchloriques, etc. Un brûleur encrassé peut produire des retours de flamme;
- s'assurer que le siphon est rempli d'eau.

7.3.4 Optimisation des réglages du spectromètre d'absorption atomique

Suivre les instructions du fabricant pour la préparation de l'appareil à utiliser.

Lorsque le courant électrique, la lampe, la longueur d'onde et le débit de gaz ont été réglés et que le brûleur a été allumé, pulvériser de l'eau jusqu'à ce que l'indication soit stabilisée.

Régler la valeur d'absorbance au terme zéro (7.3.2.1 ou 7.3.2.2).

Régler l'amortissement ou le temps d'intégration, afin d'obtenir un signal suffisamment régulier pour satisfaire à l'exigence de la fidélité (5.1.1).

Ajuster la flamme pour être légèrement oxydante et la hauteur du brûleur pour être 1 cm environ au-dessous du parcours de la lumière. En pulvérisant alternativement la solution du point haut de l'étalonnage et la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro, ajuster le débit de gaz et la position du brûleur (horizontalement, verticalement et en tournant) jusqu'à ce que

la différence d'absorbance entre les solutions d'étalonnage devienne maximale. Vérifier que le spectromètre soit réglé avec précision à la longueur d'onde requise.

Mesurer le critère en 5.1.1 afin de s'assurer que l'appareil est apte au dosage.

7.3.5 Mesurages spectrométriques

Ajuster l'expansion d'échelle de manière à ce que le point le plus haut de la solution d'étalonnage tombe dans l'extrémité de la règle. Aspirer en répétition la solution d'étalonnage dans l'ordre croissant jusqu'à ce que chaque lecture indique la fidélité spécifiée; de cette façon l'instrument obtient une stabilité. Choisir deux solutions d'étalonnage, l'une ayant une lecture juste au-dessous de la solution de la prise d'essai et l'autre juste au-dessus de celle-ci. Aspirer d'abord ces solutions dans l'ordre croissant, puis dans l'ordre décroissant, la solution d'essai étant considérée comme solution du milieu, en mesurant l'absorption par rapport à l'eau dans chaque cas. Aspirer de nouveau la solution d'étalonnage à toute la gamme.

Il est reconnu que ces modes opératoires ne peuvent pas être effectués par les instruments automatiques qui n'acceptent que deux solutions d'étalonnage. Dans ce cas, il est recommandé que ces deux solutions d'encadrement ne soient pas utilisées pour l'étalonnage primaire, mais le soient alternativement pour la solution d'essai.

Pulvériser les solutions d'étalonnage à intervalles fréquents pendant le mesurage du lot de dosage. Nettoyer le brûleur, si les résultats montrent une perte en fidélité provoquée par des dépôts.

Obtenir l'absorbance de chaque solution d'étalonnage.

Obtenir l'absorbance de chaque solution d'essai et l'absorbance moyenne de la solution à l'essai à blanc.

Convertir l'absorbance de la solution d'essai et l'absorbance moyenne de la solution à l'essai à blanc.

Convertir l'absorbance de la solution d'essai et l'absorbance de la solution à blanc des réactifs en microgrammes de Ni par millilitre à l'aide de la courbe d'étalonnage (7.4).

7.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

Il est nécessaire d'établir une nouvelle courbe d'étalonnage pour chaque série des dosages et pour l'étendue de la teneur en nickel prévue.

Avant le traçage de la courbe, il est nécessaire de déterminer la concentration (réelle ou apparente) de la solution d'étalonnage correspondant au terme zéro. Cette concentration est obtenue par le traçage de la lecture des absorbances des premières trois solutions d'étalonnage et par une extrapolation de la courbe jusqu'à l'axe de concentration. La concentration, en microgrammes de Ni par millilitre, s'ajoute à la valeur de concentration de chaque solution avant la préparation d'une courbe d'étalonnage.

Préparer une courbe d'étalonnage par le tracé des valeurs d'absorbance nette des solutions d'étalonnage par rapport aux microgrammes de nickel par millilitre. Se référer à l'absorbance nette de deux solutions d'étalonnage attenantes à la courbe. Si ces deux lectures d'étalonnage ne s'écartent pas de la courbe au-delà des critères de fidélité admissible, les lectures de la solution d'essai sont également acceptables.

8 Expression des résultats

8.1 Méthode de calcul

La teneur en nickel, exprimée en pourcentage en masse, w_{Ni} (%), est donnée par l'équation

$$w_{Ni} (\%) = \frac{(q_0 - q_1) D \times 100}{10^6} \times \frac{100}{m}$$

$$= \frac{(q_0 - q_1) D}{100 m}$$

où

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

q_0 est la concentration en nickel de la solution d'essai, en microgrammes par millilitre, lue sur la courbe d'étalonnage (7.4);

q_1 est la concentration en nickel de la solution à l'essai à blanc, en microgrammes par millilitre;

D est le facteur de dilution en 7.3.1:

$D = 1$ pour les échantillons à teneur en nickel prévue inférieure ou égale à 0,1 % (m/m) et

$D = 5$ pour les échantillons à teneur en nickel prévue supérieure à 0,1 % (m/m)

8.2 Fidélité

L'essai planifié de cette méthode a été effectué par six à 18 laboratoires et à six niveaux de nickel, chaque laboratoire faisant deux à cinq dosages à chaque niveau. Un autre essai a été effectué par 13 à 19 laboratoires à sept niveaux de nickel, chaque laboratoire faisant deux 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 et la répétabilité et reproductibilité des résultats d'essai comme résumés dans le tableau 2, dérivées de 10 séries de résultats pour les teneurs en nickel comprises entre 0,003 et 0,95 % (m/m) appropriées à l'étendue 0,002 à 0,5 % (m/m) spécifiée pour cette méthode.

Tableau 2

Teneur en nickel [% (m/m)]	Répétabilité, r	Reproductibilité, R
0,002	0,000 ₇	0,001 ₀
0,005	0,001 ₁	0,001 ₉
0,01	0,001 ₇	0,003 ₁
0,02	0,002 ₆	0,004 ₉
0,05	0,004 ₅	0,009 ₁
0,10	0,006 ₆	0,014 ₆
0,20	0,010 ₂	0,023 ₃
0,50	0,017 ₆	0,043 ₅

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

9 Procès-verbal d'essai

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

- a) la méthode employée, par référence à la présente Norme internationale;
- b) les résultats obtenus, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- c) le compte rendu de tous détails particuliers éventuellement relevés au cours de dosage;
- d) 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.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4940:1985](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3f2eff9e-50d9-4a34-b8ffc5ce8a02b903/iso-4940-1985)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3f2eff9e-50d9-4a34-b8ffc5ce8a02b903/iso-4940-1985>

Annexe A

Renseignements supplémentaires sur les essais coopératifs internationaux

(Cette annexe ne fait pas partie intégrante de la norme.)

Le tableau 2 a été établi à partir des résultats des essais analytiques internationaux sur trois échantillons d'acier (cinq pays comprenant 18 laboratoires), cinq échantillons de fonte (France, 14 à 19 laboratoires) et deux échantillons d'acier (Pays-Bas, six à sept laboratoires), à savoir sur 10 échantillons.

Les résultats des essais analytiques internationaux ont été indiqués dans le document 17/1 N 432, en juillet 1981, et les résultats de la France sur la fonte ont été indiqués dans le document 17 N 546, en octobre 1982. Le traitement graphique des données sur la fidélité a été indiqué en annexe B.

Les échantillons pour essai utilisés ont été tels qu'indiqués au tableau 3.

Tableau 3

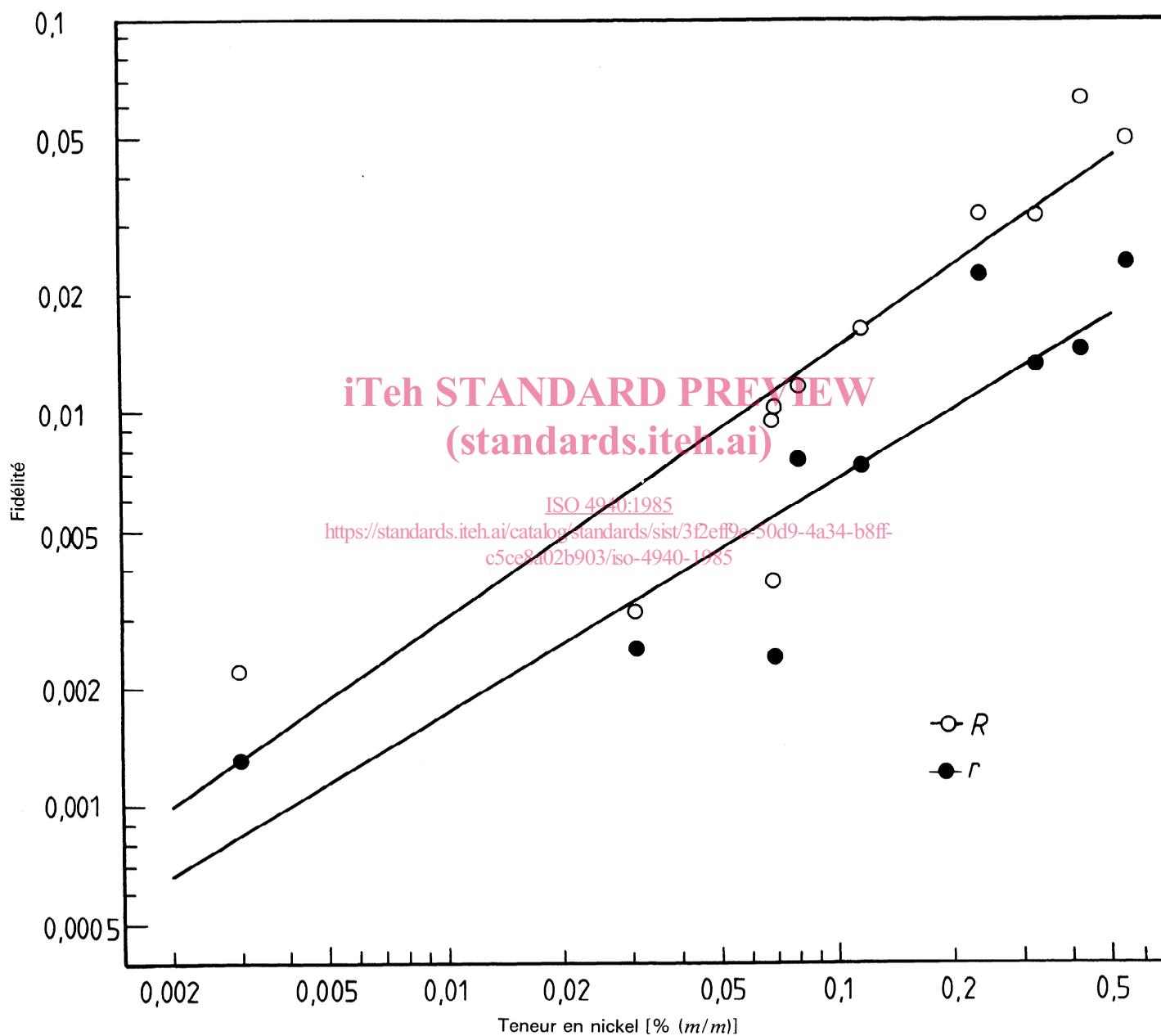
Échantillon		Teneur en nickel [% (m/m)]
BCS 260/4	(fer de haute pureté)	0,003
EURO 077-1	(acier ordinaire)	0,031
BCS 431	(acier ordinaire)	0,069
E 80	(fonte)	0,070
C 82	(fonte faiblement alliée)	0,080
C 79	(fonte faiblement alliée)	0,112
EURO 278/1	(acier au Cr-Mo)	0,236
A 80	(fonte faiblement alliée)	0,329
A 82	(fonte faiblement alliée)	0,423
BCS 341	(acier au Cr de 24 %)	0,56-

NOTE — Les analyses statistiques ont été effectuées conformément à l'ISO 5725.

Annexe B

Représentation graphique des données de fidélité

(Cette annexe ne fait pas partie intégrante de la norme.)

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