
NORME INTERNATIONALE 4941

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

Aciers et fontes — Dosage du molybdène — Méthode photométrique

Steels and cast irons — Determination of molybdenum content — Photometric method

Première édition — 1978-03-01

ITh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4941:1978](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8edf52cd-5d00-44ad-b8b0-e6757440862e/iso-4941-1978)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8edf52cd-5d00-44ad-b8b0-e6757440862e/iso-4941-1978>

CDU 669.13/.14 : 546.77 : 543.42

Réf. n° : ISO 4941-1978 (F)

Descripteurs : acier, fonte, analyse chimique, dosage, molybdène, méthode spectrophotométrique.

Prix basé sur 4 pages

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 correspondant. 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.

La Norme internationale ISO 4941 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*, et a été soumise aux comités membres en août 1976.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Allemagne	France	Portugal
Autriche	Hongrie	Roumanie
Belgique	Inde	Royaume-Uni
Brésil	Iran	Suède
Bulgarie	Irlande	Suisse
Canada	Italie	Turquie
Corée, Rép. de	Japon	U.R.S.S.
Espagne	Mexique	U.S.A.
Finlande	Pays-Bas	Yougoslavie

Les comités membres des pays suivants l'ont désapprouvée pour des raisons techniques :

Australie
Tchécoslovaquie

Aciers et fontes — Dosage du molybdène — Méthode photométrique

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme internationale spécifie une méthode photométrique de dosage du molybdène dans les aciers et les fontes.

La méthode est applicable aux aciers et aux fontes ayant des teneurs en molybdène comprises entre 0,003 et 9 % (m/m).

Le vanadium et le tungstène perturbent le mesurage si, du fait de leurs teneurs, le rapport massique V/Mo est supérieur à 16 ou W/Mo est supérieur à 8.

NOTE — Toutefois, on peut admettre des rapports V/Mo ou W/Mo supérieurs (jusqu'à 300), mais alors il faut effectuer le mesurage très rapidement après l'extraction.

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 par un mélange approprié d'acides et décomposition des carbures par oxydation. Formation quantitative d'un composé coloré du molybdène, en présence de thiocyanate, d'ions fer(II) et/ou cuivre(II) et extraction de ce composé à l'aide d'acétate de *n*-butyle.

Mesurage photométrique du composé coloré à une longueur d'onde aux environs de 470 nm.

NOTE — Lorsque les conditions du mode opératoire sont respectées, le coefficient d'absorption molaire est de $18\,930 \pm 60$.

4 RÉACTIFS

Au cours de l'analyse, n'utiliser que des réactifs de pureté analytique reconnue et que de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

4.1 Fer, en paillettes ou en poudre, ayant une teneur en molybdène inférieure à 0,005 %, et exempt de tungstène et de vanadium.

4.2 Acétate de *n*-butyle.

4.3 Acide nitrique, ρ 1,40 g/ml environ, solution 14 M environ.

4.4 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ, solution 12 M environ.

4.5 Acide chlorhydrique, solution 9 M environ (3 + 1).

4.6 Acide chlorhydrique, solution 6 M environ (1 + 1).

4.7 Mélange acide I.

À une partie en volume de l'acide nitrique (4.3), ajouter 2 parties en volume de l'acide chlorhydrique (4.4) et homogénéiser.

Préparer la solution immédiatement avant l'emploi.

4.8 Mélange acide II.

Ajouter 150 ml d'acide orthophosphorique, ρ 1,70 g/ml environ, à 300 ml d'eau et ajouter cet acide dilué à 360 ml d'acide perchlorique, ρ 1,67 g/ml environ. Compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau et homogénéiser.

NOTE — Dans la préparation de ce mélange acide, on peut remplacer les 360 ml d'acide perchlorique, ρ 1,67 g/ml environ, par 150 ml d'acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml environ.

4.9 Acide ascorbique, solution à 100 g/l.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

4.10 Thiocyanate d'ammonium, solution à 320 g/l.

Conserver cette solution à l'abri de la lumière.

4.11 Cuivre(II), solution correspondant à 70 mg de Cu(II) par litre en milieu chlorhydrique 1,5 M environ.

Dissoudre 0,188 g de chlorure de cuivre(II) dihydraté ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou 0,275 g de sulfate de cuivre(II) pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans 125 ml de l'acide chlorhydrique (4.4). Compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau et homogénéiser.

4.12 Chlorure d'étain(II) et de cuivre(II), solution en milieu chlorhydrique 2 M environ.

Dissoudre 80 g de chlorure d'étain(II) dans 155 ml de l'acide chlorhydrique (4.4). Ajouter 100 ml de la solution de cuivre(II) (4.11). Compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer la solution immédiatement avant l'emploi.

4.13 Fer, solution acide correspondant à 10 g de Fe par litre.

Dissoudre 10 g du fer (4.1) dans 500 ml du mélange acide II (4.8) employé pour le dosage; après refroidissement, compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau et homogénéiser.

4.14 Molybdène, solution étalon correspondant à 500 mg de Mo par litre.

Peser, à 0,001 g près, 1,261 g de molybdate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou 0,920 g d'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ et les dissoudre dans 500 ml de l'acide chlorhydrique (4.4). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.15 Molybdène, solution étalon correspondant à 5 mg de Mo par litre.

Introduire 10,0 ml de la solution étalon de molybdène (4.14) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, ajouter 500 ml de l'acide chlorhydrique (4.4), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution contient 5 μg de Mo.

5 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Entonnoir à séparation de Gilson (ampoule à décanter sphérique), capacité 125 ml.

5.2 Spectrophotomètre

ou

5.3 Photomètre, muni de filtres appropriés présentant un maximum de transmission à 470 nm.

5.4 Cuves de 0,5, 1,0 et 2,0 cm de parcours optique.

6 ÉCHANTILLONNAGE

Suivant l'ISO/R 377 ou les normes nationales appropriées relatives aux autres types d'acier et 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.

NOTE — Mesurer tous les réactifs sans exception à la pipette, de préférence à un trait; en particulier l'acétate de *n*-butyle (4.2) dont le volume sert au calcul de la concentration du molybdène.

7.1 Prise d'essai

En fonction de la teneur présumée en molybdène, peser,

à 0,001 g près, les masses (*m*) de l'échantillon indiquées ci-dessous, en restant dans la tolérance de $\pm 10\%$ de la masse spécifiée :

- a) teneur inférieure à 0,125 % : *m* environ 1 g;
- b) teneur allant de 0,125 à 2,5 % : *m* environ 0,25 g et ajout de 0,75 g du fer (4.1);
- c) teneur supérieure à 2,5 % : *m* environ 0,3 g et ajout de 1,7 g du fer (4.1).

7.2 Dosage

7.2.1 Préparation de la solution d'essai

Introduire la prise d'essai (7.1) dans une fiole conique de 250 ml et ajouter 30 ml du mélange acide I (4.7).

Chauffer doucement à fin d'effervescence. Le tungstène présent précipite partiellement. Ajouter 50 ml du mélange acide II (4.8) dans les cas 7.1 a) et 7.1 b), ou 100 ml du mélange acide II (4.8) dans le cas 7.1 c).

Porter à douce ébullition et poursuivre le chauffage jusqu'à dégagement de fumées blanches abondantes.

Lorsque le mélange acide II est composé d'acide perchlorique et phosphorique, le chauffage doit être maintenu jusqu'à décomposition complète des carbures : le chrome, s'il est présent, est alors oxydé.

Lorsque le mélange acide II est composé d'acide sulfurique et phosphorique, le chauffage doit être maintenu et la décomposition complète des carbures doit être achevée par addition d'acide nitrique.

NOTE — Le tungstène précipité se dissout du fait de la présence d'acide phosphorique.

Refroidir et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 100 ml dans les cas 7.1 a) et 7.1 b), ou 200 ml dans le cas 7.1 c).

Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. On obtient ainsi la solution A de volume V_2 .

Si un résidu ou un précipité existe dans la solution A, en filtrer une partie sur un filtre en papier sec en recueillant le filtrat dans un bécher sec après avoir rejeté les premières fractions.

Prélever 20,0 ml de la solution A et les introduire dans une fiole jaugée de 50 ml bouchée à l'émeri, ajouter 10 ml de l'acide chlorhydrique (4.4), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. On obtient ainsi la solution B.

7.2.2 Préparation de la solution de compensation

Mettre en solution, dans les volumes des mélanges acides appropriés, la même quantité du fer (4.1) ajoutée à la prise d'essai (0, 0,75 ou 1,7 g) et poursuivre comme indiqué en 7.2.1 jusqu'à l'obtention d'une solution D, semblable à la solution B d'essai.

NOTE — La solution de compensation ainsi établie permet de soustraire, lors du mesurage, l'absorbance du molybdène apportée par le fer (4.1) et l'ensemble des réactifs.

7.2.3 Formation et extraction du composé coloré

NOTE — Mesurer tous les réactifs, sans exception, à la pipette de préférence à un trait; en particulier l'acétate de *n*-butyle (4.2) dont le volume sert au calcul de la concentration du molybdène.

7.2.3.1 SOLUTION D'ESSAI

Prélever une partie aliquote V_0 de la solution B (7.2.1) égale à 25,0 ml si la teneur en molybdène est inférieure à 1 % ou 10,0 ml si la teneur en molybdène est supérieure ou égale à 1 %, et l'introduire dans un entonnoir à séparation (5.1).

Si l'on a prélevé 10,0 ml de la solution B, ajouter 15 ml de la solution de compensation D (7.2.2).

Dans tous les cas, ajouter dans l'ordre :

- 5 ml de la solution de cuivre (4.11),
- 10 ml de l'acide chlorhydrique (4.5), et
- 5 ml de la solution d'acide ascorbique (4.9).

Agiter et attendre 3 min que la coloration de la solution diminue d'intensité. Ajouter un volume V_1 de 25,0 ml d'acétate de *n*-butyle (4.2) si la teneur en molybdène est inférieure ou égale à 0,5 % ou de 50,0 ml si elle est supérieure, et mélanger par simple renversement.

Ajouter, sans attendre, 5 ml de la solution de thiocyanate d'ammonium (4.10) et agiter modérément durant 1 min pour extraire le composé du molybdène dans la phase organique. Laisser décanter.

Lorsque les phases sont bien séparées, soutirer la phase aqueuse et la rejeter. Ajouter dans l'entonnoir à séparation (5.1) 10 ml de la solution de chlorure d'étain(II) et de cuivre(II) (4.12), agiter durant 1 min environ, laisser décanter, soutirer la phase aqueuse et la rejeter. Recueillir la phase organique dans une fiole bouchée à l'émeri.

Les gouttelettes d'eau en suspension dans la phase organique se rassemblent au fond de la fiole et ne gênent pas le mesurage.

7.2.3.2 SOLUTION DE COMPENSATION

Prélever 25,0 ml de la solution de compensation D (7.2.2) et poursuivre selon 7.2.3.1 à partir de « Dans tous les cas, ajouter dans l'ordre . . . ».

7.2.4 Mesures photométriques

Effectuer les mesurages photométriques de la solution d'essai (7.2.3.1), en employant le spectrophotomètre (5.2) à une longueur d'onde aux environs de 470 nm, ou le photomètre muni de filtres appropriés (5.3), après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à la solution de compensation (7.2.3.2).

En général, on utilise des cuves ayant les parcours optiques suivants :

- pour les teneurs en molybdène inférieures à 0,025 % : 2 cm;

- pour les teneurs en molybdène allant de 0,025 à 4 % : 1 cm;

- pour les teneurs supérieures à 4 % : 0,5 cm.

NOTE — Lorsque le rapport V/Mo est supérieur à 16 et/ou W/Mo supérieur à 8, on doit effectuer les mesurages dans un temps n'excédant pas 30 min après l'extraction.

7.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.3.1 Préparation des solutions témoins, rapportées à des mesurages photométriques effectués avec un parcours optique de 1 cm

Introduire successivement, dans six entonnoirs à séparation (5.1) repérés de 0 à 5, les volumes des réactifs indiqués dans le tableau suivant :

Réactif	Volumes, en millilitres, pour numéro de repère :					
	0	1	2	3	4	5
Solution de fer (4.13)	10	10	10	10	10	10
Solution de cuivre (4.11)	5	5	5	5	5	5
Solution étalon de molybdène (4.15)	0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Acide chlorhydrique (4.6)	25	20	15	10	5	0
Solution d'acide ascorbique (4.9)	5	5	5	5	5	5

Agiter chaque entonnoir et attendre 3 min que la coloration des solutions diminue d'intensité.

Ajouter dans chaque entonnoir 25,0 ml d'acétate de *n*-butyle (4.2) et mélanger par simple renversement. Continuer selon 7.2.3.1, à partir de « Ajouter, sans attendre, 5 ml de la solution de thiocyanate . . . ».

Répéter cinq fois cette opération.

7.3.2 Mesures photométriques

Effectuer les mesurages photométriques des solutions témoins (7.3.1) d'après les indications données en 7.2.4, après avoir ajusté l'appareil (5.2 ou 5.3) au zéro d'absorbance par rapport à la solution témoin repérée «0».

7.3.3 Tracé de la courbe d'étalonnage ou calcul du coefficient angulaire de la droite

Les moyennes des valeurs des absorbances mesurées et les masses de Mo, exprimées en microgrammes, contenues dans les solutions témoins permettent de tracer la courbe d'étalonnage ou de calculer son coefficient angulaire (a).

8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le pourcentage en masse de molybdène (Mo) est donné par la formule

$$\frac{D}{a \times d} \times V_1 \times \frac{50}{V_1} \times \frac{V_2}{20} \times \frac{1}{m} \times \frac{1}{10^4}$$

$$= \frac{D \times V_1 \times V_2}{a \times d \times V_0 \times m \times 4\,000}$$

où

D est l'absorbance de la solution d'essai par rapport à la solution de compensation;

a est l'absorbance d'une solution d'acétate de n -butyle contenant $1 \mu\text{g}$ de molybdène complexé au thiocyanate par millilitre, mesurée avec un parcours optique de 1 cm (7.3.3);

d est la longueur du parcours optique, en centimètres, employée pour le mesurage (7.2.4);

V_1 est le volume, en millilitres, de l'acétate de n -butyle (4.2) utilisé pour la détermination (7.2.3.1);

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution B (7.2.3.1) utilisé pour la détermination;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution A (7.2.1) utilisé pour la détermination;

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

9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

- a) la méthode d'analyse employée, par référence à la présente Norme internationale;
- b) le résultat obtenu, ainsi que la forme sous laquelle il est exprimé;
- c) le compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours du 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.

(standards.iteh.ai)

ISO 4941:1978

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8edf52cd-5d00-44ad-b8b0-e6757440862e/iso-4941-1978>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4941:1978

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8edf52cd-5d00-44ad-b8b0-e6757440862e/iso-4941-1978>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4941:1978

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8edf52cd-5d00-44ad-b8b0-e6757440862e/iso-4941-1978>