
NORME INTERNATIONALE 4945

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

Acier — Dosage de l'azote — Méthode spectrophotométrique

Steel — Determination of nitrogen content — Spectrophotometric method

Première édition — 1977-12-15

iteh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4945:1977

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8997b13d-b12e-4d3b-b50b-0c45ace901bb/iso-4945-1977>

CDU 669.14 : 669.786 : 543.42

Réf. n° : ISO 4945-1977 (F)

Descripteurs : acier, analyse chimique, dosage, azote, 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 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 4945 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*, et a été soumise aux comités membres en mars 1976.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

[ISO 4945:1977](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8997b13d-b12e-4d3b-b50b-0c45ace901bb/iso-4945-1977)

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Pologne
Allemagne	Hongrie	Portugal
Autriche	Inde	Suède
Belgique	Iran	Suisse
Canada	Irlande	Tchécoslovaquie
Chili	Italie	Turquie
Corée, Rép. de	Mexique	U.R.S.S.
Danemark	Norvège	U.S.A.
Espagne	Pays-Bas	Yougoslavie
Finlande	Philippines	

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

Australie
Japon

Acier — Dosage de l'azote — Méthode spectrophotométrique

1 OBJET

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrophotométrique de dosage de l'azote dans les aciers non alliés et les aciers faiblement alliés. Cette méthode ne permet que le dosage de l'azote transformable en sel d'ammonium.

2 DOMAINE D'APPLICATION

La méthode est applicable aux aciers non alliés et aux aciers faiblement alliés contenant entre 0,002 % et 0,050 % (m/m) d'azote et moins de 0,6 % (m/m) de silicium.

3 RÉFÉRENCE

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

4 PRINCIPE

Mise en solution de la prise d'essai par de l'acide sulfurique dilué.

Après concentration, augmentation progressive de la température jusqu'à une température supérieure à 300 °C.

Séparation de l'ammoniac du sel d'ammonium formé, par déplacement et distillation en milieu sodique bouillant, et récolte en milieu acide.

À la température ordinaire, formation d'un complexe de teinte bleue entre les ions ammonium et le phénol en présence d'hypochlorite de sodium et de pentacyano-nitrosylferrate(II) de sodium (nitroprusside de sodium). Mesurage spectrophotométrique du complexe à une longueur d'onde aux environs de 640 nm.

5 RÉACTIFS

Au cours de l'analyse, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue.

5.1 Eau distillée ou échangée, exempte de composés d'azote, purifiée par un second passage sur résines échangeuses d'ions.

5.2 Sulfate de potassium anhydre (K_2SO_4).

5.3 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml environ, solution à 96 % (m/m) environ, exempt de composés d'azote.

5.4 Acide sulfurique, ρ 1,21 g/ml environ, solution à 29 % (m/m) environ.

Ajouter par petites fractions, tout en refroidissant, 200 ml de la solution d'acide sulfurique (5.3) à 700 ml environ d'eau (5.1), compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau (5.1) et homogénéiser.

5.5 Hydroxyde de sodium, solution 12 N environ.

Dissoudre avec précaution 480 g d'hydroxyde de sodium en pastilles dans 700 ml d'eau (5.1) contenus dans un ballon en polytétrafluoro-éthylène. Chauffer la solution jusqu'à ébullition et la faire bouillir durant 10 min. Refroidir, compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau (5.1) et homogénéiser. Conserver dans un conteneur plastique convenable.

5.6 Acide sulfurique, solution 1 N environ.

Ajouter 30 ml de la solution d'acide sulfurique (5.3) à 700 ml environ d'eau (5.1); après refroidissement, compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau (5.1) et homogénéiser.

5.7 Acide sulfurique, solution 0,04 N environ.

Diluer 40 ml de la solution d'acide sulfurique (5.6) à 1 000 ml avec de l'eau (5.1) et homogénéiser.

5.8 Hydroxyde de sodium, solution 0,2 N environ.

Diluer 30 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 250 g/l avec de l'eau (5.1) et compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau (5.1) et homogénéiser.

5.9 Phénate de sodium en solution.

Ajouter, en agitant et en refroidissant, 5 g de phénol à un mélange de 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 250 g/l et 80 ml d'eau (5.1).

Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau (5.1) et homogénéiser.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

5.10 Monohydrogénophosphate de sodium, solution 0,1 M.

Dissoudre 36 g de monohydrogénophosphate de sodium dodécahydraté ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) dans l'eau (5.1), compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau (5.1) et homogénéiser.

5.11 Pentacyanonitrosylferrate(II) de sodium, solution à 0,25 g/l.

Dissoudre 10 g de pentacyanonitrosylferrate(II) disodique dihydraté (nitroprusside de sodium) [$\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] dans de l'eau (5.1), compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau (5.1) et homogénéiser. Au moment de l'emploi, diluer 25 ml de cette solution à 1 000 ml avec de l'eau (5.1).

5.12 Hypochlorite de sodium, solution 0,1 N environ (soit environ 0,3 % (m/m) de chlore actif).

Conserver cette solution à une température inférieure à 10 °C.

5.13 Azote, solution étalon correspondant à 0,100 0 g/l d'azote (N).

Peser à 0,1 mg près 0,471 6 g de sulfate d'ammonium sec, les dissoudre dans de l'eau (5.1) et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 100 µg d'azote (N).

5.14 Azote, solution étalon correspondant à 0,002 0 g/l d'azote (N).

Prélever 20,0 ml de la solution étalon d'azote (5.13), les placer dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau (5.1) et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 2 µg d'azote (N).

Préparer cette solution étalon au moment de l'emploi.

5.15 Rouge de méthyle, solution à 0,1 g/l.

Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle dans de l'eau (5.1), compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau (5.1) et homogénéiser.

6 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

6.1 Appareil semi-micro pour distillation sans vapeur d'eau additionnelle (voir figure 1) ou

6.2 Appareil pour distillation sous un courant de vapeur d'eau (voir figure 2).

6.3 Spectrophotomètre

NOTE — Toute la verrerie doit être préalablement nettoyée au mélange sulfochromique chaud, préparé à partir de produits purs et d'eau (5.1).

7 ÉCHANTILLONNAGE

Effectuer l'échantillonnage conformément aux spécifications de l'ISO/R 377. Dans le cas des aciers forgés qui ne sont pas conformes aux spécifications de l'ISO/R 377, la norme nationale appropriée doit être utilisée.

8 MODE OPÉRATOIRE

NOTE — Opérer dans une salle bien aérée, isolée de toute manipulation de produits azotés.

8.1 Prises d'essai

$1 \pm 0,001$ g et $2 \pm 0,001$ g, à traiter simultanément.

8.2 Essai à blanc

Le mode opératoire décrit en 8.3 et 8.4 élimine l'incidence de la valeur de l'essai à blanc lorsque les mêmes quantités de réactifs sont utilisées avec les deux prises d'essai indiquées en 8.1.

8.3 Dosage

8.3.1 Préparation de la solution d'essai

Dans un ballon de Kjeldahl de 150 ml couvert d'un verre de montre, dissoudre la prise d'essai (8.1) par 30 ml de la solution d'acide sulfurique (5.4). Laisser digérer en ayant soin que la température du liquide ne dépasse pas 90 °C, jusqu'à la fin nette du dégagement d'hydrogène.

Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, retirer le verre de montre et chauffer jusqu'au début d'émission de fumées blanches sulfuriques.

Ajouter alors :

- 5 ml de la solution d'acide sulfurique (5.3),
- 1 g du sulfate de potassium (5.2).

Chauffer durant 2 h à une température supérieure à 300 °C, de telle manière que le mélange reste liquide. Refroidir, ajouter 10 ml d'eau (5.1) et chauffer pour dissoudre la majeure partie des sulfates.

8.3.2 Distillation

La distillation peut être conduite avec ou sans vapeur d'eau additionnelle.

NOTE — Les ballons à distiller sont attaqués par la solution sodique; les changer fréquemment.

8.3.2.1 DISTILLATION SANS VAPEUR D'EAU ADDITIONNELLE

Utiliser l'appareil de la figure 1 (6.1).

Pour recueillir le distillat, introduire 5 ml de la solution d'acide sulfurique (5.6) dans une fiole jaugée à col rodé de 100 ml portant un repère à 85 ml. Engager le tube effilé prolongeant le réfrigérant dans la fiole jaugée de telle façon qu'il plonge dans la solution d'acide sulfurique (5.6).

Faire passer quantitativement la solution d'essai (8.3.1) dans le ballon à distiller en rinçant à l'aide de 60 ml d'eau (5.1), ajouter 50 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (5.5) et rincer le col du ballon à l'aide de 30 ml d'eau (5.1). Le volume final de la solution doit être de 160 à 165 ml environ. Humecter le rodage, fixer le ballon au réfrigérant, immédiatement après l'addition de la solution d'hydroxyde de sodium (5.5).

À ce moment, commencer la distillation. Distiller environ 80 ml en 25 min. La distillation terminée, rincer le tube plongeant avec de l'eau (5.1) en recueillant les eaux de lavage dans la fiole jaugée et compléter au volume avec de l'eau (5.1) et homogénéiser. On obtient les solutions S_1 pour la prise d'essai de 1 g et S_2 pour celle de 2 g. Répéter la même opération (8.3.2.1) pour chaque échantillon à analyser, en ayant soin, après chaque distillation, de rincer le ballon à grande eau, puis à l'eau distillée et enfin à l'eau (5.1).

NOTE — Pour régulariser l'ébullition lors de la distillation dans l'appareil de la figure 1, il est bon d'ajouter quelques morceaux de céramique poreuse. Ces morceaux sont préalablement traités comme une prise d'essai et recueillis après distillation. Ils sont alors lavés avec la solution d'acide sulfurique (5.6) jusqu'à neutralité, puis avec de l'eau (5.1) et séchés.

8.3.2.2 DISTILLATION SOUS UN COURANT DE VAPEUR D'EAU

Utiliser l'appareil de la figure 2 (6.2).

Pour recueillir le distillat, introduire 5 ml de la solution d'acide sulfurique (5.7) dans un béccher de capacité convenable, engager le tube effilé prolongeant le réfrigérant dans ce béccher, portant un repère à 85 ml, de telle façon qu'il soit immergé dans les 5 ml de la solution d'acide sulfurique (5.7). Faire passer quantitativement la solution d'essai (8.3.1) dans le ballon de distillation à l'aide de l'entonnoir.

Rincer le ballon de Kjeldahl avec 60 ml d'eau (5.1), ajouter à travers l'entonnoir 50 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (5.5) et rincer l'entonnoir à l'aide de 30 ml d'eau (5.1). Le volume de la solution doit être alors d'environ 160 à 165 ml. Le générateur de vapeur devrait être préalablement chauffé pour permettre l'amorçage immédiat de l'entraînement après l'introduction de l'hydroxyde de sodium.

Distiller environ 80 ml en 25 min. La distillation terminée, rincer le tube plongeant avec de l'eau (5.1), en recueillant les eaux de lavage dans le béccher. Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau (5.1) et homogénéiser. On obtient les solutions S_1 pour la prise d'essai de 1 g et S_2 pour celle de 2 g. Interrompre le chauffage du générateur de vapeur et laisser refroidir; le liquide du ballon siphonne dans le ballon de vidange. Répéter la même opération pour chaque échantillon à analyser.

8.3.3 Développement de la coloration

Suivant la teneur présumée en azote, prélever les parties aliquotes suivantes de solution S_1 et S_2 :

- 10,0 ml pour les teneurs de N comprises entre 0,020 et 0,050 % (m/m)
- 25,0 ml pour les teneurs de N comprises entre 0,010 et 0,020 % (m/m)
- 50,0 ml pour les teneurs de N comprises entre 0,002 et 0,010 % (m/m)

et les introduire respectivement dans deux fioles jaugées de 100 ml.

Compléter à 50 ml avec de l'eau (5.1) les volumes inférieurs à 50 ml. Ajouter 1 goutte de la solution de rouge de méthyle (5.15) et neutraliser exactement avec la solution d'hydroxyde de sodium (5.8).

Ajouter à la pipette et dans l'ordre :

- 5,0 ml de la solution de phénate de sodium (5.9)
- 5,0 ml de la solution d'hydrogénophosphate de sodium (5.10)
- 10,0 ml de la solution de pentacyanonitrosylferrate(II) de sodium (5.11)
- 5,0 ml de la solution d'hypochlorite de sodium (5.12)

Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau (5.1) et agiter les fioles de façon identique par renversements alternés (10 fois au moins).

Laisser la teinte se développer à l'abri de la lumière durant 1 h à température ambiante.

NOTE — Les parties aliquotes indiquées sont telles qu'en fonction des teneurs en azote, la quantité d'azote, dans la fiole de 100 ml utilisée pour le mesurage spectrophotométrique, est toujours comprise entre 10 et 50 μg pour S_1 et 20 et 100 μg pour S_2 : la différence est donc comprise entre 10 et 50 μg .

8.3.4 Mesure spectrophotométrique

Homogénéiser les solutions colorées S_1 et S_2 et mesurer l'absorbance de la solution S_2 en cuve de 1 cm, en utilisant le spectrophotomètre (6.3) à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption — maximum qui se situe aux environs de 640 nm — après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à la solution S_1 .

8.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

8.4.1 Préparation des solutions témoins, rapportées à des mesures spectrophotométriques effectuées en cuve de 1 cm

Dans une série de six fioles jaugées de 100 ml, introduire

les quantités de la solution étalon d'azote (5.14) indiquées dans le tableau suivant :

Solution étalon d'azote (5.14)	Correspondant à azote
ml	µg
0 *	0
5,0	10
10,0	20
15,0	30
20,0	40
25,0	50

* Solution de compensation.

Ajouter dans chaque fiole 5 ml de la solution d'acide sulfurique (5.7) et ajouter ensuite la quantité d'eau (5.1) nécessaire pour amener le volume à 50 ml environ.

Ajouter ensuite 1 goutte de la solution de rouge de méthyle (5.15), neutraliser exactement avec la solution d'hydroxyde de sodium (5.8), et continuer d'après les modalités décrites au troisième alinéa de 8.3.3.

8.4.2 Mesures spectrophotométriques

Homogénéiser les solutions colorées et procéder aux mesures spectrophotométriques d'après les modalités données en 8.3.4, après avoir ajusté l'appareil (6.3) au zéro d'absorbance par rapport au terme zéro (solution de compensation).

8.4.3 Tracé du graphique d'étalonnage ou calcul du coefficient angulaire de la droite

Les valeurs d'absorbance mesurées et les masses en µg de l'azote indiquées permettent de tracer le graphique d'étalonnage ou de calculer le coefficient angulaire, a , de la droite.

Le coefficient angulaire, a , de cette droite représente l'absorbance fournie par 1 µg d'azote dans 100 ml.

9 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le pourcentage en masse d'azote (N) est donné par l'expression

$$\frac{D}{a} \times \frac{100}{V} \times \frac{1}{10^6} \times \frac{100}{m} = \frac{D}{100 \times a \times V \times m}$$

où

D est l'absorbance de la solution colorée correspondant à la prise d'essai de 2 g mesurée ajustée pour le zéro de l'appareil par rapport à la solution colorée correspondant à la prise d'essai de 1 g;

a est le coefficient angulaire en µg⁻¹ de la droite établie en 8.4.3, se rapportant à un parcours optique de 1 cm;

V est le volume, en millilitres, des parties aliquotes des solutions S_1 et S_2 , prélevées pour les réactions colorées;

m est la différence de masse, en grammes, entre les prises d'essai de 1 g et celle de 2 g.

10 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

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

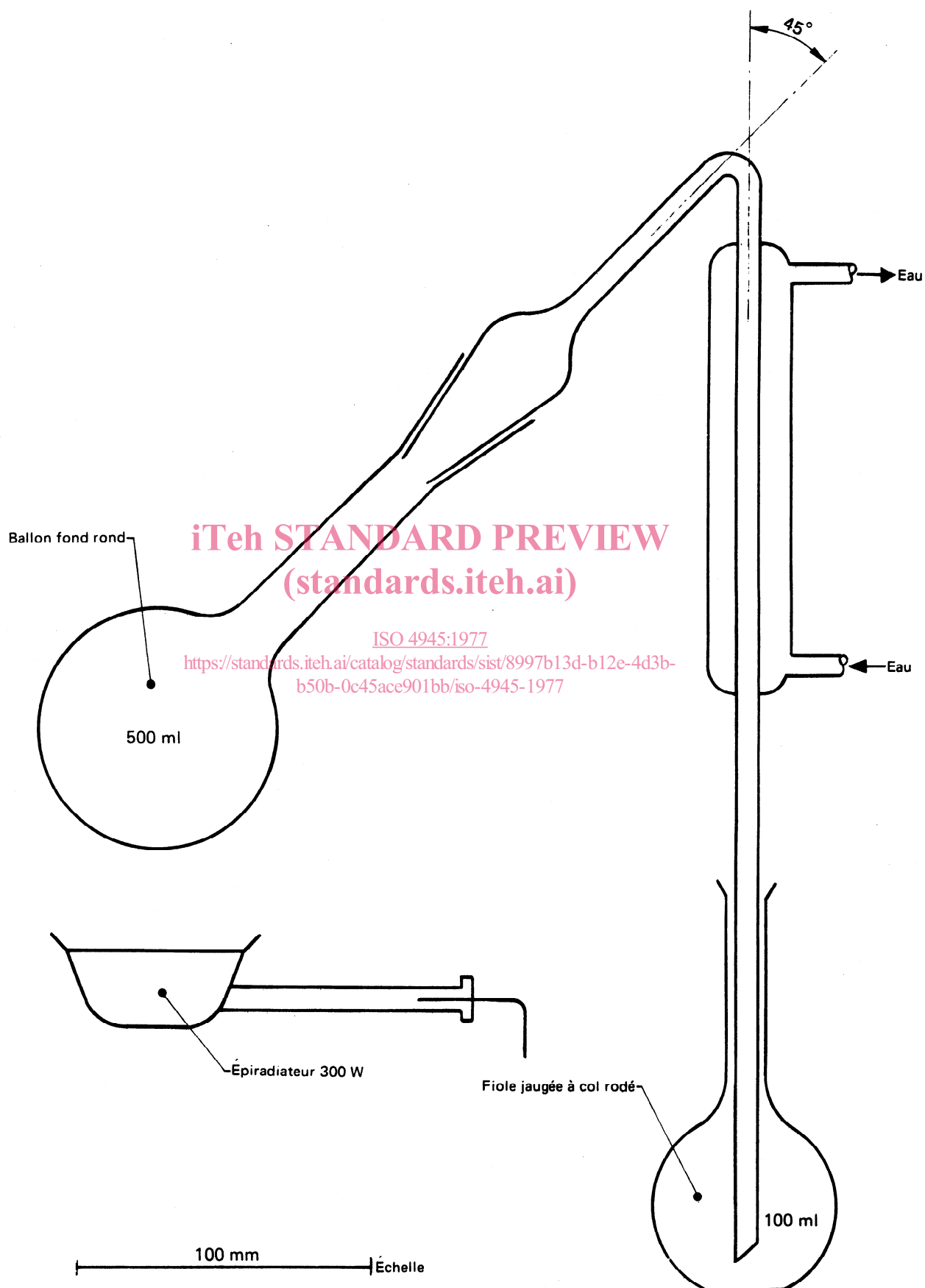


FIGURE 1 — Appareil semi-micro pour distillation
(Moyen de chauffage donné à titre d'exemple)

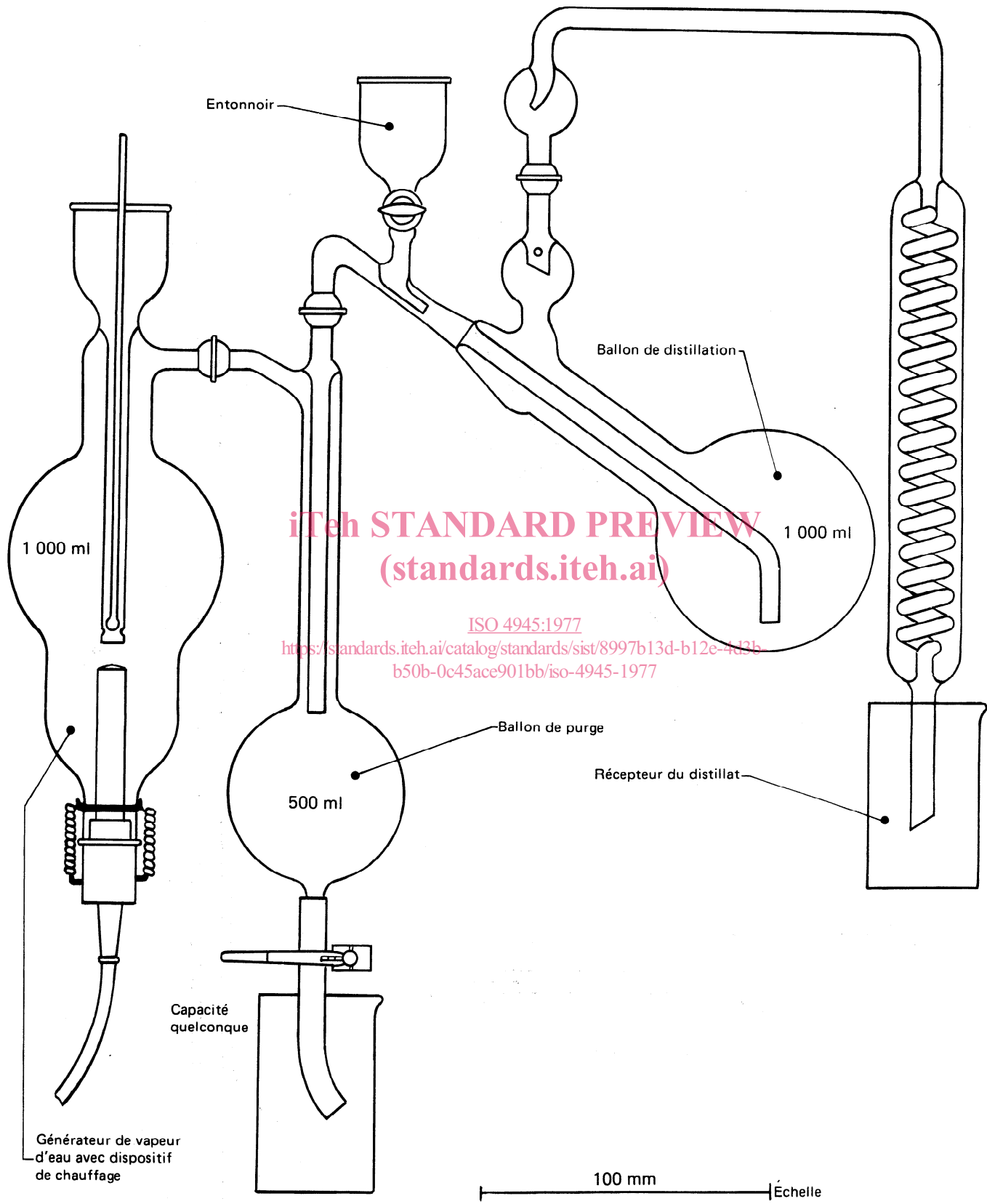


FIGURE 2 – Appareil pour distillation sous un courant de vapeur d'eau