
Norme internationale



4946

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

Aciers et fontes — Dosage du cuivre — Méthode spectrophotométrique au 2,2'-biquinolyle

Steel and cast iron — Determination of copper content — 2,2'-Diquinolyl spectrophotometric method

Première édition — 1984-12-15

Corrigée et réimprimée 1986-12-15

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4946:1984](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ca14a607-4920-49af-b3be-e2d62931df0b/iso-4946-1984>

CDU 669.13/.14 : 543.42 : 546.56

Réf. n° : ISO 4946-1984 (F)

Descripteurs : acier, fonte, analyse chimique, dosage, cuivre, 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 4946 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*.

[ISO 4946:1984](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ca14a607-4920-49af-b3be-e2d62931df0b/iso-4946-1984)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ca14a607-4920-49af-b3be-e2d62931df0b/iso-4946-1984>

Aciers et fontes — Dosage du cuivre — Méthode spectrophotométrique au 2,2'-biquinolyle

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrophotométrique au 2,2'-biquinolyle, de dosage du cuivre dans les aciers et les fontes.

La méthode est applicable aux teneurs en cuivre comprises entre 0,02 et 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 les acides appropriés.

Traitement par de l'acide perchlorique afin d'éliminer les acides chlorhydrique et nitrique et de déshydrater l'acide silicique.

Réduction du cuivre(III) en cuivre(II) dans une solution d'acide chlorhydrique au moyen d'acide ascorbique. Formation d'un composé coloré du cuivre(II) avec le 2,2'-biquinolyl.

Mesurage spectrophotométrique à une longueur d'onde d'environ 545 nm.

4 Réactifs

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

4.1 Fer pur, de teneur en cuivre 0,001 % (*m/m*) ou moins.

4.2 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ.

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

4.4 Acide perchlorique, ρ 1,54 g/ml environ.

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.

4.5 Acide perchlorique, ρ 1,54 g/ml environ, dilué 1 + 7.

4.6 Diméthylformamide (N,N-diméthylformamide), ρ 0,944 g/ml environ.

4.7 Acide ascorbique, 200 g/l solution.

Dissoudre 20 g d'acide ascorbique dans de l'eau, diluer à 100 ml et homogénéiser.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

4.8 2,2'-biquinolyle, solution.

Dissoudre 0,60 g de 2,2'-biquinolyle (cuproïne) dans de la diméthylformamide (4.6), diluer à 1 litre avec la diméthylformamide (4.6) et homogénéiser.

Conserver cette solution en récipient de verre sombre et à l'abri de la lumière.

4.9 Cuivre, solutions étalons.

4.9.1 Cuivre, solution étalon correspondant à 1,0 g de Cu par litre.

Peser à 0,000 1 g près, 1,000 0 g de cuivre pur et dissoudre dans un minimum d'acide nitrique (4.3).

Porter à l'ébullition pour chasser des vapeurs nitreuses. Refroidir 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 1 mg de Cu.

4.9.2 Cuivre, solution étalon correspondant à 0,050 g de Cu par litre.

Transvaser 50,0 ml de la solution étalon (4.9.1) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,05 mg de Cu.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectrophotomètre.

6 Échantillonnage

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

7 Mode opératoire

AVERTISSEMENT

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

b) Le diméthylformamide est une substance dangereuse et ne doit pas être manipulé par des femmes enceintes. Il doit être manipulé sous une hotte, avec des gants de protection.

7.1 Prise d'essai

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

7.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement à l'analyse, un essai à blanc en suivant le même mode opératoire et en employant 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 d'acide chlorhydrique (4.2) et 5 ml d'acide nitrique (4.3), couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer jusqu'à cessation de réaction.

NOTE — Pour les échantillons à forte teneur en chrome, dissoudre d'abord dans l'acide chlorhydrique (4.2) et lorsque l'effervescence a complètement cessé, oxyder par ajout, goutte à goutte, d'acide nitrique (4.3).

Ajouter 10 ml d'acide perchlorique (4.4) et évaporer jusqu'à émission de fumées. Maintenir à ce stade pendant 3 min.

Refroidir, dissoudre les sels avec 20 ml d'eau, transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de capacité convenable (voir tableau 1), compléter au volume et homogénéiser.

Filtrer par décantation sur filtre sec pour enlever tous les résidus ou tous les précipités, par exemple, graphite, silice, acide tungstique. Recueillir le filtrat dans un bécher sec en rejetant les premières fractions du filtrat.

7.3.2 Développement de la coloration

Prélever la partie aliquote, conformément à la teneur présumée en cuivre comme indiqué dans le tableau 1.

Tableau 1

Teneur en cuivre	Volume de la solution d'essai (7.3.1)	Volume de la partie aliquote
% (<i>m/m</i>)	ml	ml
0,02 à 0,3	100	10
0,3 à 0,6	100	5
0,6 à 1,5	250	5
1,5 à 5,0	500	5

Transvaser la partie aliquote choisie dans une fiole jaugée de 50 ml. Si la partie aliquote est de 5 ml, ajouter 5 ml d'acide perchlorique (4.5).

Ajouter, dans l'ordre suivant, et en agitant après chaque ajout :

- 5 ml de la solution d'acide ascorbique (4.7) ;
- 25 ml de la solution de 2,2'-biquinolyle (4.8).

Compléter au volume et homogénéiser. Refroidir 5 min dans un bain d'eau à environ 20 °C.

Réajuster finalement au volume et homogénéiser à nouveau.

7.3.3 Préparation de la solution de compensation

Transvaser une partie aliquote de la solution d'essai (7.3.1) similaire à la partie aliquote pour le développement de la coloration (7.3.2) dans une fiole jaugée de 50 ml. Ajouter, dans l'ordre suivant, et en agitant après chaque ajout :

- 5 ml de la solution d'acide ascorbique (4.7) ;
- 25 ml de diméthylformamide (4.6).

Compléter au volume et homogénéiser. Refroidir pendant 5 min dans un bain d'eau à environ 20 °C.

Réajuster finalement au volume et homogénéiser à nouveau.

7.3.4 Mesurages spectrophotométriques

Effectuer les mesurages spectrophotométriques de la solution d'essai à une longueur d'onde d'environ 545 nm, en cuve de parcours optique de 2 cm, après avoir ajusté le spectrophotomètre (5.1) au zéro d'absorbance par rapport à la solution de compensation (7.3.3).

NOTE — Pour les teneurs inférieures à 0,06 % (*m/m*) en cuivre, des cuves de 4 cm peuvent être utilisées, lorsque la sensibilité du spectrophotomètre n'est pas suffisante pour les cuves de 2 cm.

7.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Dans une série de sept béchers de 100 ml, ajouter $0,5 \pm 0,01$ g de fer pur (4.1) et ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.2). Couvrir d'un verre de montre et chauffer doucement jusqu'à dissolution, ensuite oxyder par ajout, goutte à goutte, d'acide nitrique. Au moyen de pipettes, ajouter respectivement dans les béchers les quantités suivantes de la solution étalon de cuivre (4.9.2) : 0 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40 et 50 ml.

Ajouter 10 ml d'acide perchlorique (4.4) et évaporer jusqu'à émission de fumées. Maintenir à ce stade pendant 3 min.

Refroidir, dissoudre les sels avec 20 ml d'eau, transvaser quantitativement les solutions dans les fioles jaugées de 100 ml, compléter au volume et homogénéiser.

Prélever de chaque fiole jaugée 10,0 ml de la solution et les introduire respectivement dans les fioles jaugées de 50 ml. (Le terme zéro représente la solution de compensation.)

Pour le développement de la coloration, procéder comme spécifié en 7.3.2 à partir de «Ajouter, dans l'ordre suivant...».

Les concentrations en cuivre de 50 ml de solutions d'étalonnage sont respectivement 0,5; 1; 2; 3; 4 et 5 µg de Cu par millilitre.

7.4.2 Mesurages spectrophotométriques

Effectuer les mesurages spectrophotométriques de l'absorbance de chaque solution d'étalonnage (7.4.1) en employant la solution d'étalonnage avec 0 ml de la solution étalon de cuivre comme solution de compensation, d'après les modalités indiquées en 7.3.4.

7.4.3 Tracé de la courbe d'étalonnage et calcul du coefficient angulaire α

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

8 Expression des résultats

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

Convertir l'absorbance (7.3.4) à la concentration correspondante de cuivre, exprimée en microgrammes de Cu 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 cuivre (Cu), exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\begin{aligned} & (\rho_{\text{Cu}1} - \rho_{\text{Cu}0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_t}{m} \times 100 \\ &= (\rho_{\text{Cu}1} - \rho_{\text{Cu}0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{50}{m} \times 100 \\ &= (\rho_{\text{Cu}1} - \rho_{\text{Cu}0}) \frac{5V_0}{10^3 b V_1 m} \end{aligned}$$

où

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

m est la masse, en 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);

$\rho_{\text{Cu}0}$ est la concentration en cuivre, en microgrammes par millilitre, dans la solution d'essai à blanc (corrigée pour la solution de compensation);

$\rho_{\text{Cu}1}$ est la concentration en cuivre, 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 cuivre (Cu), exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\begin{aligned} & \frac{A_1 - A_0}{a} \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_t}{m} \times 100 \\ &= \frac{A_1 - A_0}{a} \times \frac{1}{10^6} \times \frac{1}{b} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{50}{m} \times 100 \\ & \left(\frac{A_1 - A_0}{a} \right) \frac{5V_0}{10^3 b V_1 m} \end{aligned}$$

où
 a est le coefficient angulaire ou l'absorbance par microgramme de Cu par millilitre d'une solution mesurée avec un 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 six laboratoires à cinq niveaux de cuivre, chaque laboratoire faisant trois à cinq dosages.

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 inter-laboratoires*.

Les données obtenues ont indiqué la relation logarithmique entre la teneur en cuivre et la répétabilité ou la reproductibilité des résultats d'essai, laquelle est résumée dans le tableau 2. La présentation graphique de la figure est indiquée dans l'annexe B.

Tableau 2

Niveau de cuivre % (m/m)	<i>r</i>	<i>R</i>
0,02	0,000 5	0,003 2
0,05	0,001 3	0,006 0
0,10	0,002 4	0,009 6
0,20	0,004 6	0,015
0,50	0,011	0,029
1,00	0,021	0,046
2,00	0,040	0,073
5,00	0,093	0,137

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 *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.

10 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 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.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4946:1984](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ca14a607-4920-49af-b3be-e2d62931df0b/iso-4946-1984)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ca14a607-4920-49af-b3be-e2d62931df0b/iso-4946-1984>

Annexe A

Renseignements supplémentaires sur les essais coopératifs internationaux

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

Le tableau 2 du chapitre 9 a été établi à partir des résultats des essais analytiques internationaux exécutés en 1978 sur trois échantillons d'acier et deux échantillons de fonte dans les trois pays comprenant les six laboratoires.

Les résultats des essais ont été rapportés dans le document 17/1 N 432 en septembre 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 cuivre % (m/m)	
	Certifiée	Dosée
BCS 434 (acier au carbone courant)	0,017	0,016 9
BCS 407 (acier faiblement allié)	0,43	0,434
BCS 172/3 (fonte alliée)	1,50	1,521
BCS 365 (Alcomax III)	2,70	2,719
BCS 173/1 (fonte austénitique)	5,05	5,105

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

ITIH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4946:1984](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ca14a607-4920-49af-b3be-e2d62931df0b/iso-4946-1984)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ca14a607-4920-49af-b3be-e2d62931df0b/iso-4946-1984>

Annexe B

Représentation graphique des données de fidélité

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

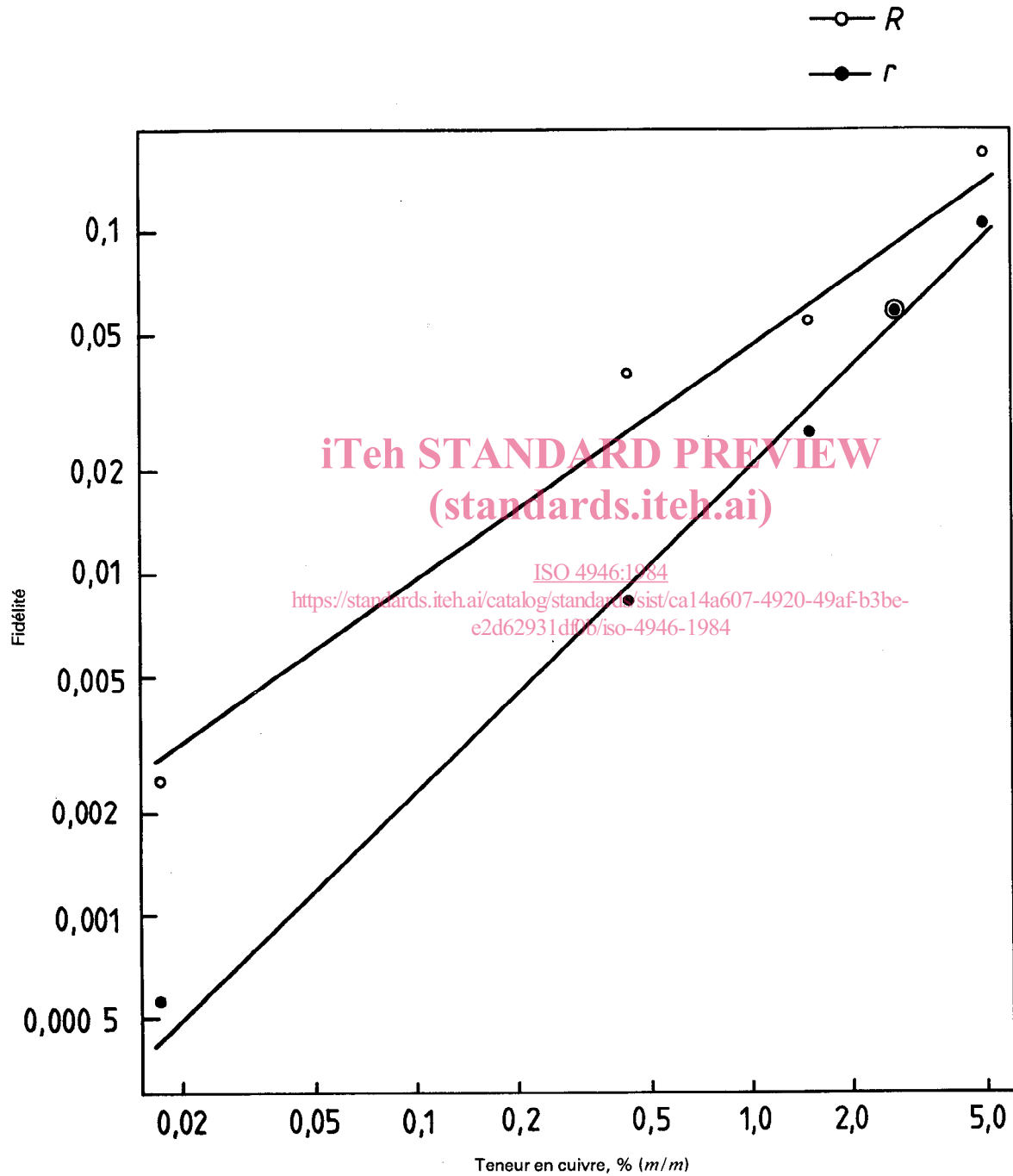


Figure — Relation entre la teneur en cuivre et la répétabilité r ou la reproductibilité R