
Norme internationale



5959

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

Cuivre et alliages de cuivre — Dosage du bismuth — Méthode spectrométrique au diéthylthiocarbamate

Copper and copper alloys — Determination of bismuth content — Diethyldithiocarbamate spectrometric method

Première édition — 1984-04-15

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 5959:1984](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da303d9f-7fc5-4bd3-a14f-2976f0a9979b/iso-5959-1984)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da303d9f-7fc5-4bd3-a14f-2976f0a9979b/iso-5959-1984>

CDU 669.3 : 546.87 : 543.42

Réf. n° : ISO 5959-1984 (F)

Descripteurs : cuivre, alliage de cuivre, analyse chimique, dosage, bismuth, méthode spectrométrique.

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 5959 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 26, *Cuivre et alliages de cuivre*, et a été soumise aux comités membres en février 1983.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Suède
Allemagne, R.F.	Hongrie	Suisse
Australie	Iran	Tchécoslovaquie
Belgique	Italie	Thaïlande
Canada	Japon	Turquie
Chine	Mexique	URSS
Corée, Rép. dém. p. de	Pays-Bas	USA
Espagne	Pologne	Venezuela
Finlande	Roumanie	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

Cuivre et alliages de cuivre — Dosage du bismuth — Méthode spectrométrique au diéthylthiocarbamate

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode spectrométrique au diéthylthiocarbamate pour le dosage du bismuth dans le cuivre et les alliages de cuivre.

La méthode est applicable aux teneurs en bismuth situées entre 0,000 05 et 0,02 % (m/m) dans tous les types de cuivre et d'alliages de cuivre énumérés dans les Normes internationales.

2 Principe

Séparation du bismuth par précipitation sous forme d'hydroxyde de bismuth sur du bioxyde de manganèse comme porteur. Dissolution du précipité et extraction du bismuth au chloroforme sous forme du complexe de diéthylthiocarbamate. Mesurage spectrométrique de l'absorbance du complexe à 405 nm.

3 Réactifs

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

3.1 Ammoniaque, solution, ρ 0,91 g/ml.

3.2 Chloroforme.

3.3 Peroxyde d'hydrogène, solution 30 % (m/m).

3.4 Acide nitrique, dilué 1 + 1.

Diluer 500 ml d'acide nitrique (ρ 1,40 g/ml) avec 500 ml d'eau.

3.5 Acide chlorhydrique, dilué 1 + 1.

Diluer 500 ml d'acide chlorhydrique (ρ 1,19 g/ml) avec 500 ml d'eau.

3.6 Brome-acide chlorhydrique, solution.

Dissoudre 100 ml de brome dans 1 000 ml d'acide chlorhydrique (ρ 1,19 g/ml).

3.7 Nitrate de manganèse, solution à 50 g/l.

Dissoudre 50 g de nitrate de manganèse tétrahydraté $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ avec de l'eau et diluer à 1 000 ml.

3.8 Permanganate de potassium, solution à 6 g/l.

Dissoudre 6 g de permanganate de potassium $[\text{KMnO}_4]$ dans 1 000 ml d'eau.

3.9 Acide tartrique, solution à 400 g/l.

Faire dissoudre 400 g d'acide tartrique $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6)$ dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.

3.10 Éthylènediamine-tétracétate disodique dihydraté (Na_2EDTA) , solution à 100 g/l.

Dissoudre 100 g de Na_2EDTA dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.

3.11 Chlorhydrate d'hydroxylammonium, solution à 200 g/l.

Dissoudre 20 g de chlorhydrate d'hydroxylammonium $(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})$ dans l'eau et diluer à 100 ml.

3.12 Cyanure de potassium, solution à 100 g/l.

Faire dissoudre 100 g de cyanure de potassium (KCN) dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.

3.13 Diéthylthiocarbamate de sodium, solution à 2 g/l.

Faire dissoudre 0,2 g de diéthylthiocarbamate de sodium $(\text{NaC}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ dans de l'eau et diluer à 100 ml.

3.14 Hydroxyde de sodium, solution à 20 g/l.

Faire dissoudre 20 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.

3.15 Bismuth, solution étalon correspondant à 0,400 g de Bi par litre.

Dissoudre 0,100 g de bismuth pur dans 50 ml d'acide nitrique (ρ 1,40 g/ml). Faire bouillir afin de chasser les oxydes nitreux. Laisser refroidir et diluer avec de l'eau dans une fiole jaugée de 250 ml.

1 ml de cette solution étalon contient 0,400 mg de Bi.

3.16 Bismuth, solution étalon correspondant à 0,040 g de Bi par litre.

Diluer 25,00 ml de la solution étalon de bismuth (3.15) ainsi que 50 ml d'acide nitrique (ρ 1,40 g/ml) dans une fiole jaugée de 250 ml, en complétant au volume avec de l'eau.

1 ml de cette solution étalon contient 40 μ g de Bi.

4 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

4.1 Spectromètre, avec cuves de 50 mm, afin d'obtenir une absorbance à 405 nm.

5 Mode opératoire

5.1 Prise d'essai

Peser une prise d'essai du produit finement divisé de sorte qu'elle contienne entre 5 et 200 g de bismuth, pour une masse maximale de 10 g.

5.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage et en suivant le même mode opératoire, un essai à blanc en l'absence du bismuth, en employant les mêmes quantités de tous les réactifs que celles utilisées pour le dosage.

5.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

5.3.1 Préparation des solutions témoins

Dans une série de six béchers de 150 ml, introduire, après prélèvement à la pipette, les quantités de la solution étalon de bismuth (3.16) énumérées dans le tableau suivant.

Solution étalon de bismuth (3.16)	Masse correspondante de Bi
ml	μ g
0 *	0
1	40
2	80
3	120
4	160
5	200

* Essai à blanc des réactifs pour étalonnage.

Dans chaque bécher, ajouter 10 ml de la solution d'acide tartrique (3.9), 5 ml de la solution de Na_2EDTA (3.10), une quantité suffisante de solution d'ammoniaque (3.1) pour neutraliser la solution et avoir un excès de 5 ml et, finalement, 5 ml de la solution de cyanure de potassium (3.12).

Extraire le bismuth tel que spécifié en 5.4.4.

5.3.2 Mesurages photométriques

Effectuer les mesurages photométriques, au plus tard 30 min après extraction, au moyen du spectromètre réglé à 405 nm après avoir, avant chaque mesurage, premièrement ajusté l'appareil à l'absorbance zéro à l'aide du chloroforme (3.2) et en utilisant des cuves de 50 mm d'épaisseur.

Soustraire l'absorbance de l'essai à blanc des réactifs utilisés pour l'étalonnage de celle des solutions témoins.

5.3.3 Tracé de la courbe

Tracer un graphique en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, les masses, exprimées en microgrammes, du bismuth contenues dans 25 ml de solutions témoins (5.3.1) et, sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes des absorbances.

5.4 Dosage

5.4.1 Dissolution et ajustement du pH

Dissoudre la prise d'essai (5.1) dans le moins de solution d'acide nitrique (3.4) possible dans une fiole conique de 750 ml. Chasser les oxydes nitreux par ébullition. Diluer avec de l'eau à environ 300 à 400 ml et ajouter de l'ammoniaque (3.1) jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un peu d'hydroxyde de cuivre non dissous. Dissoudre ce résidu avec un minimum de la solution d'acide nitrique (3.4). Le pH de la solution devrait maintenant se situer entre 3,0 et 3,5.

NOTE: Si la prise d'essai contient des quantités appréciables d'antimoine ou d'étain, leurs hydroxydes commenceront à précipiter avant l'apparition de l'hydroxyde de cuivre. Dans ce cas, ajuster la solution d'essai au pH voulu en utilisant du papier tournesol.

5.4.2 Précipitation de l'hydroxyde de bismuth

À la solution d'essai (5.4.1), ajouter 5 ml de la solution de manganèse (3.7) et 10 ml de la solution de permanganate de potassium (3.8). Amener à ébullition en faisant tourner. Faire bouillir jusqu'à disparition de la couleur de permanganate. Filtrer à chaud et laver le précipité avec de l'eau chaude. Jeter le filtrat.

5.4.3 Dissolution du précipité

Dans un bécher de 250 ml, dissoudre le précipité provenant du filtre, à l'aide de la solution d'acide chlorhydrique (3.5) en présence d'une petite quantité de solution de peroxyde d'hydrogène (3.3). Introduire dans le bécher 20 ml de la solution brome-acide chlorhydrique (3.6) et faire évaporer doucement. De temps en temps, ajouter plusieurs gouttes de solution de peroxyde d'hydrogène (3.3) afin de chasser complètement le brome. Poursuivre l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 5 ml, puis ajouter 10 ml de la solution d'acide tartrique (3.9) et 5 ml de la solution de Na_2EDTA (3.10). Ajouter de la solution d'ammoniaque (3.1) jusqu'à ce que la solution devienne neutre, ensuite, ajouter 5 ml en excès. Ajouter 2 ml de la solution de chlorhydrate d'hydroxylammonium (3.11) et 5 ml de la solution de cyanure de potassium (3.12). À ce point, le volume de la solution d'essai devrait atteindre entre 80 et 150 ml et indiquer un pH dans le voisinage de 12.

5.4.4 Formation du complexe et extraction

Effectuer la formation du complexe et l'extraction en utilisant de la verrerie ambrée ou faiblement actinique. Éviter aussi la lumière directe du soleil ainsi que la lumière artificielle.

Transvaser la solution d'essai (5.4.3) dans une ampoule à décanter de 250 ml. Ajouter 3 ml de la solution de diéthylthio-carbamate (3.13) et 10 ml de chloroforme (3.2). Agiter vigoureusement pendant 10 min de préférence sur un agitateur mécanique (4.2).

Après séparation des phases, drainer la couche de chloroforme dans une autre ampoule de 250 ml contenant 20 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.14).

Procéder encore deux fois à l'extraction de la phase aqueuse avec, chaque fois, 10 ml de chloroforme (3.2) et agiter vigoureusement pendant 2 min. Combiner les deux phases de chloroforme ainsi obtenues avec la phase originale qui est déjà dans la deuxième ampoule à décanter de 250 ml.

Agiter les trois phases organiques combinées avec la solution d'hydroxyde de sodium, ceci pendant 5 min. Ajouter 5 ml de la solution de Na₂EDTA (3.10) et 5 ml de la solution de cyanure de potassium (3.12) et agiter pendant 10 sec. Diluer avec environ 40 à 50 ml d'eau, ajouter 3 ml de la solution de diéthylthio-carbamate et agiter vigoureusement pendant 10 min.

Drainer la phase au chloroforme dans une fiole jaugée de 25 ml. Laver la phase aqueuse avec 1 ou 2 ml de chloroforme en agitant vigoureusement pendant 10 s. Transvaser cette solution de lavage-chloroforme dans la fiole jaugée et diluer au trait de jauge avec du chloroforme.

NOTE — Compte tenu de la solubilité du chloroforme dans l'eau, le volume total de la phase au chloroforme après extraction sera inférieur à 25 ml.

5.4.5 Mesurages spectrométriques

Les mesurages spectrométriques doivent être effectués immédiatement si possible ou, au plus tard, 15 min après l'extraction.

Déterminer l'absorbance du complexe bismuth-diéthylthio-carbamate provenant de la solution d'essai (5.4.4) et de l'essai à blanc des réactifs (5.2) en utilisant des cuves de 50 mm d'épaisseur. Régler le spectromètre à 405 nm après avoir, avant chaque mesure, d'abord ajusté l'appareil à l'absorbance zéro à l'aide du chloroforme (3.2).

5.5 Essai de contrôle

Procéder à un essai préliminaire de l'appareillage en préparant une solution d'un produit étalon ou d'un échantillon synthétique contenant une quantité connue du bismuth et de composition similaire au produit à analyser. Suivre le mode opératoire spécifié de 5.1 à 5.4.

6 Expression des résultats

6.1 Calculs

Au moyen de la courbe d'étalonnage (5.3.3), déterminer la masse de bismuth correspondant à l'absorbance de l'extrait de chloroforme obtenu par l'analyse de la solution d'essai (5.4.4) et celle de l'essai à blanc des réactifs (5.2).

La teneur en bismuth, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{m_1 - m_2}{m_0 \times 10^6} \times 100$$

$$= \frac{m_1 - m_2}{m_0 \times 10^4}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la solution d'essai (5.1);

m_1 est la masse, en microgrammes, du bismuth trouvé dans l'extrait de chloroforme de 25 ml de la solution d'essai (5.4.4);

m_2 est la masse, en microgrammes, du bismuth trouvé dans l'extrait de chloroforme de 25 ml de l'essai à blanc des réactifs (5.2).

Exprimer les résultats à cinq décimales près.

6.2 Répétabilité et reproductibilité

Des essais comparatifs effectués sur trois échantillons par six laboratoires ont produit les données statistiques suivantes :

Caractéristiques	Échantillons		
	1	2	3
Moyenne, % (m/m)	0,000 2 ²	0,000 1 ⁰	0,009 9 ⁹
Écart-type			
de répétabilité,	σ_r : 0,000 0 ¹	0,000 0 ¹	0,000 1 ¹
de reproductibilité,	σ_R : 0,000 0 ²	0,000 0 ¹	0,000 4 ⁸

7 Procès-verbal d'essai

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

- identification de l'échantillon;
- référence de la méthode utilisée;
- les résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- compte rendu de tous les détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- toutes les opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou considérées comme facultatives et qui pourraient influencer les résultats.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5959:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da303d9f-7fc5-4bd3-a14f-2976f0a9979b/iso-5959-1984>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5959:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da303d9f-7fc5-4bd3-a14f-2976f0a9979b/iso-5959-1984>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5959:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da303d9f-7fc5-4bd3-a14f-2976f0a9979b/iso-5959-1984>