
Norme internationale



7523

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

Nickel — Dosage de l'argent, de l'arsenic, du bismuth, du cadmium, du plomb, de l'antimoine, du sélénium, de l'étain, du tellure et du thallium — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Nickel — Determination of silver, arsenic, bismuth, cadmium, lead, antimony, selenium, tin, tellurium and thallium contents — Electrothermal atomic absorption spectrometric method

Première édition — 1985-12-15

[ISO 7523:1985](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0fc70311-c3d3-4b16-b0e8-174e89b08a66/iso-7523-1985>



CDU 669.24 : 543.7 : 546

Réf. n° : ISO 7523-1985 (F)

Descripteurs : nickel, analyse chimique, dosage, argent, arsenic, bismuth, cadmium, plomb, antimoine, sélénium, étain, tellure, thallium, méthode d'absorption atomique électrothermique.

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 7523 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 155, *Nickel et alliages de nickel*.

[ISO 7523:1985](#)

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.

Nickel — Dosage de l'argent, de l'arsenic, du bismuth, du cadmium, du plomb, de l'antimoine, du sélénium, de l'étain, du tellure et du thallium — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de dosage par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique de l'argent, de l'arsenic, du bismuth, du cadmium, du plomb, de l'antimoine, du sélénium, de l'étain, du tellure et du thallium contenus aux teneurs indiquées dans le tableau 1, dans le nickel très pur, raffiné, de corroyage ou de fonderie. Cette méthode est applicable au dosage séparé d'un ou plusieurs des éléments indiqués, sans qu'il soit besoin que les solutions étalons les contiennent tous.

Tableau 1 — Gammes de concentration des éléments à doser

Élément	Gamme de concentration* (µg/g)**
Ag	0,1 à 10
As	1 à 20
Bi	0,5 à 15
Cd	0,1 à 2
Pb	0,1 à 10
Sb	1 à 10
Se	1 à 10
Sn	1 à 5
Te	0,2 à 10
Tl	0,5 à 10

* Pour les compositions spécifiques, voir ISO 6283.

** 1 µg/g = 1 g/t

Pour les interférences potentielles, voir chapitre 9.

2 Références

ISO 385/1, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales.*

ISO 648, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

ISO 5725, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité par essais interlaboratoires.*

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans de l'acide nitrique et dilution de la solution à un volume connu.

Introduction d'un volume connu de la solution dans un atomiseur électrothermique d'un spectromètre d'absorption atomique.

Mesure de l'absorption de l'énergie de la raie de résonance sur le spectre de chaque élément et comparaison de celle-ci avec l'absorption des solutions d'étalonnage du même élément dans une matrice de nickel appariée avec correction de fond.

4 Réactifs

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

4.1 Acide nitrique, $\rho_{20} = 1,41$ g/ml.

Le même échantillon d'acide nitrique doit servir pour toute l'analyse.

NOTE — Il peut s'avérer nécessaire de redistiller l'acide nitrique si l'on obtient des valeurs élevées d'essai à blanc.

4.2 Acide nitrique, $\rho_{20} = 1,41$ g/ml, dilué 1 + 19.

Le même échantillon d'acide nitrique doit servir pour toute l'analyse.

4.3 Solutions étalons mixtes des éléments à doser.

4.3.1 Solutions mères étalons des éléments à doser, correspondant à 1,000 g de Ag, As, Bi, Cd, Pb, Sb, Se, Sn, Te et Tl par litre.

À préparer séparément pour chaque métal considéré.

4.3.1.1 Argent, arsenic, bismuth, cadmium, plomb, sélénium et tellure

Peser, à 0,000 1 g près, 0,100 g d'élément de haute pureté [99,9 % (*m/m*) minimum], transvaser dans un bécher de 100 ml et mettre en solution dans 10 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1. Chauffer jusqu'à dissolution complète, faire bouillir doucement pour chasser les oxydes d'azote, refroidir et transvaser dans une fiole jaugée à 100 ml contenant 10 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1. Diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

Conserver dans un flacon en verre.

4.3.1.2 Antimoine

Peser exactement 0,274 g de tartrate de potassium antimoine hémihydraté [$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2 H_2O$], transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml, mettre en solution dans l'eau et diluer au trait de jauge.

Préparer cette solution extemporanément, des moisissures se développant dans les solutions anciennes. Les solutions acidifiées les plus diluées sont stables.

4.3.1.3 Thallium

Peser exactement 0,112 g d'oxyde de thallium(III) (Tl_2O_3), transvaser dans un bécher de 100 ml et mettre en solution dans 10 ml d'acide nitrique chaud (4.1). Transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

Conserver dans un flacon en verre.

4.3.1.4 Étain

Peser, à 0,001 g près, 0,250 g d'étain métallique de haute pureté [99,9 % (*m/m*) minimum], transvaser dans un bécher en plastique de 100 ml et mettre en solution dans 7,5 ml d'un mélange à parties égales en volume, d'acide fluorhydrique à 48 % (*m/m*) ($\rho_{20} = 1,13$ g/ml), d'acide nitrique (4.1) et d'eau. Chauffer jusqu'à dissolution complète, faire bouillir doucement pour chasser les oxydes d'azote, refroidir et transvaser dans une fiole jaugée en plastique de 250 ml. Diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

Conserver dans un flacon en plastique.

4.3.2 Solution étalon mixte A des éléments à doser, correspondant à 1,0 mg de chacun des éléments: As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te et Tl par litre.

4.3.2.1 Verser, à l'aide d'une pipette, 10,0 ml de chacune des solutions mères étalons à 1,000 g/l de As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te et Tl (4.3.1) dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant 100 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1. Diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

Conserver dans un flacon en verre (5.6).

4.3.2.2 Verser, à l'aide d'une pipette, 10,0 ml de cette solution (4.3.2.1) dans une fiole jaugée de 100 ml contenant 10 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1. Diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

Conserver dans un flacon en verre (5.6).

4.3.3 Solution étalon mixte B des éléments à doser, correspondant à 0,1 mg de Ag et Cd par litre.

4.3.3.1 Verser, à l'aide d'une pipette, 10,0 ml de chacune des solutions mères étalons à 1 000 g/l d'argent et de cadmium (4.3.1.1) dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant 100 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1. Diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

Conserver dans un flacon en verre (5.6).

4.3.3.2 Verser, à l'aide d'une pipette, 10,0 ml de cette solution (4.3.3.1) dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant 100 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1. Diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

Cette solution n'est pas stable et doit être préparée immédiatement avant l'emploi.

4.4 Nitrate de nickel, solution mère, contenant 40 g de Ni par litre.

4.4.1 Peser, à 0 001 g près, 4,00 g de nickel très pur (contenant moins de 5 g de Fe par tonne, et moins de 1 g d'argent, d'arsenic, de bismuth, de cadmium, de plomb, d'antimoine, de sélénium, d'étain, de tellure et de thallium par tonne), et transvaser dans un bécher de 400 ml. Ajouter 50 ml d'eau et 28 ml d'acide nitrique (4.1). Laisser reposer et ne pas agiter avant la mise en solution de la quasi totalité du métal, car la réaction est violente. Chauffer jusqu'à dissolution complète, faire bouillir doucement pour chasser les oxydes d'azote et refroidir.

4.4.2 Filtrer sur un papier filtre dense lavé au préalable avec de l'acide nitrique dilué 1 + 1. Refaire passer ce filtrat sur le filtre pour recueillir les fines particules de carbone qui ont tendance à se trouver dans le premier filtrat. Recueillir le second filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml, laver le filtre à l'eau, diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser. La solution contient environ 0,8 mol de HNO_3 libre par litre [5 % (*V/V*)].

NOTE — Pour les détails concernant une méthode alternative de préparation et de purification de cette solution, voir annexe A.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectromètre d'absorption atomique et atomiseur électrothermique.

5.1.1 L'appareil doit être équipé d'un correcteur de fond et d'un enregistreur rapide ou à lecture informatisée.

5.1.2 L'appareil doit pouvoir utiliser des lampes à cathode creuse à un seul élément ou des lampes à décharge sans électrode fonctionnant aux intensités de courant recommandées par le fabricant de lampes et d'appareils.

5.2 Burettes, de capacités 5 et 10 ml, graduées en 0,01 ml, conformes à l'ISO 385/1, classe A.

5.3 Pipettes, de capacités 10 et 25 ml, conformes à l'ISO 648, classe A.

5.4 Fioles jaugées, de capacités 10; 100; 200; 250 et 1 000 ml, conformes à l'ISO 1042, classe A.

5.5 Micropipettes, de capacités 5 à 25 µl.

5.6 Flacons de conservation en verre.

Les flacons en verre utilisés pour conserver les solutions étalons mixtes d'éléments à doser doivent être convenablement nettoyés par trempage pendant plusieurs jours dans de l'acide nitrique dilué (4.2) et rinçage soigneux à l'eau.

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 L'échantillonnage et la préparation des échantillons pour laboratoire doivent se faire par des méthodes agréées par les deux parties ou, en cas de litige, selon les règles de la Norme internationale appropriée.

6.2 L'échantillon pour laboratoire se présente généralement sous la forme de poudre, de granulés, de copeaux de fraisage ou de perçage, et aucune préparation ultérieure n'est nécessaire.

6.3 Si l'on pense que l'échantillon pour laboratoire a pu être pollué par de l'huile ou de la graisse au cours du fraisage ou du perçage, on doit le nettoyer par lavage dans de l'acétone à haute pureté suivi d'un séchage à l'air.

6.4 Si l'échantillon pour laboratoire contient des particules ou des morceaux de tailles différentes, la prise d'essai peut être obtenue par une méthode de division au diviseur à lames.

7 Mode opératoire

7.1 Préparation de la solution d'essai

Peser, à 0,01 g près, 0,9 à 1,1 g d'échantillon pour laboratoire et transvaser le tout dans un bécher de 100 ml, propre mais non lavé à l'acide. Ajouter 30 ml d'eau et 12 ml d'acide nitrique (4.1) et laisser dissoudre. Chauffer jusqu'à dissolution complète, faire bouillir doucement pour chasser les oxydes d'azote, refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml. Diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

NOTE — La durée de vie des tubes de four en graphite peut être prolongée si l'on utilise 5 ml d'acide nitrique concentré au lieu de 12 ml.

7.2 Essai à blanc

Les solutions de référence zéro des gammes d'étalonnage (7.3) servent de solutions d'essai à blanc, puisque le même échantillon d'acide nitrique sert à mettre en solution tant l'échantillon de nickel de référence que les prises d'essai.

S'il est impossible de se servir du même échantillon d'acide nitrique, une seconde solution d'essai à blanc doit être préparée à partir du même nickel très pur. Cette solution à blanc sera alors comparée à la solution de référence zéro, puis la correction appropriée sera faite si elle est significative.

7.3 Préparation des solutions d'étalonnage

7.3.1 Gamme A

7.3.1.1 Cette gamme correspond à 0; 0,005; 0,010; 0,02; 0,05; 0,07; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25 et 0,30 mg de chacun des éléments suivants: As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te et Tl par litre (voir tableau 2) et est utilisée pour les teneurs en éléments à doser comprises entre 0,5 et 30,0 g/t. Toutes les solutions contiennent une matrice de 10 g de Ni par litre.

Tableau 2 — Gamme A de solutions d'étalonnage

Volume de solution étalon mixte A des éléments à doser (4.3.2) (ml)	Concentration de l'élément à doser (As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl) (mg/l)
0	Référence zéro
0,05	0,005
0,1	0,010
0,2	0,02
0,5	0,05
0,7	0,07
1,0	0,1
1,5	0,15
2,0	0,20
2,5	0,25
3,0	0,30

7.3.1.2 Verser, à l'aide d'une burette dans chacune des 11 fioles jaugées de 10 ml, 2,50 ml de solution mère de nitrate de nickel (4.4). Ajouter, à l'aide d'une autre burette, respectivement 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 et 3,0 ml de solution étalon mixte A des éléments à doser (4.3.2). Diluer au trait de jauge avec de l'acide nitrique dilué 1 + 19 (4.2) et homogénéiser.

7.3.2 Gamme B

7.3.2.1 Cette gamme correspond à 0; 0,000 5; 0,001; 0,002; 0,005; 0,010; 0,02 et 0,05 mg de Ag et Cd par litre (voir tableau 3) et est utilisée pour les teneurs en éléments à doser comprises entre 0,01 et 5,0 g/t. Toutes les solutions contiennent une matrice de 10 g de Ni par litre.

Tableau 3 — Gamme B de solutions d'étalonnage

Volume de solution étalon mixte B des éléments à doser (4.3.3) (ml)	Concentration de l'élément à doser (Ag et Cd) (mg/l)
0	Référence zéro
0,05	0,000 5
0,1	0,001
0,2	0,002
0,5	0,005
1,0	0,010
2,0	0,02
5,0	0,05

7.3.2.2 Verser, à l'aide d'une burette dans chacune des huit fioles jaugées de 10 ml, 2,50 ml de solution mère de nitrate de nickel (4.4). Ajouter, à l'aide d'une autre burette, respectivement 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0 et 5,0 ml de solution étalon mixte B des éléments à doser (4.3.3). Diluer au trait de jauge avec de l'acide nitrique dilué 1 + 19 (4.2) et homogénéiser.

7.4 Étalonnage et dosage

7.4.1 Mesurages spectrométriques

7.4.1.1 Les raies spectrales spécifiées dans le tableau 4 doivent être utilisées pour l'analyse.

Tableau 4 — Raies spectrales

Élément	Ag	As	Bi ¹⁾	Cd	Pb
Longueur d'onde (nm)	328,1	193,7	223,1	228,8	283,3
Élément	Sb	Se	Sn	Te	Tl
Longueur d'onde (nm)	217,6	196,0	286,3	214,3	276,8

1) Pour le bismuth, on peut utiliser en variante la raie 306,8 nm.

7.4.1.2 Régler les paramètres requis de l'appareil et aligner l'atomiseur électrothermique suivant les instructions du fabricant. La compensation de fond est indispensable.

NOTE — Les réglages optimaux des paramètres varient d'un instrument à l'autre. Une extension d'échelle peut s'avérer nécessaire pour obtenir la lisibilité requise. Des températures d'atomisation de 2 600 à 2 700 °C sont préférables pour une matrice de nickel.

7.4.1.3 Déterminer les paramètres optimaux recommandés par le fabricant d'appareil ou en pratique normale de laboratoire pour le type d'atomiseur électrothermique et la granulométrie d'échantillon considérée (5 à 25 µl).

7.4.1.4 Vérifier que la solution d'essai (7.1) et les solutions d'étalonnage (7.3) se trouvent à la même température à 1 °C près.

7.4.1.5 Mettre l'appareil au zéro et régler la ligne de base de l'enregistreur.

7.4.1.6 Vérifier la stabilité du zéro et l'absence de perturbation spectrale dans le dispositif d'atomisation en mettant en marche le programme de chauffage pré-réglé pour chauffer à blanc l'atomiseur à graphite. Répéter l'opération pour vérifier la stabilité de la ligne de base.

7.4.1.7 Injecter dans l'atomiseur le volume déterminé à l'avance (5 à 25 µl) de chacune des solutions d'essai (7.1) de l'élément à doser. Atomiser et noter la réponse de l'appareil. Répartir les solutions d'essai en groupes de trois ou quatre, de niveaux de concentration similaire en élément à doser, en commençant par la concentration la plus basse.

7.4.1.8 Choisir les solutions d'étalonnage (7.3) les plus aptes à couvrir la gamme et encadrer les niveaux de concentration des solutions d'essai.

7.4.1.9 Injecter et atomiser les solutions d'étalonnage et d'essai dans l'ordre de réponse croissante de l'appareil. Atomiser chaque solution trois fois et, si la répétabilité est bonne, faire la moyenne des indications de l'appareil. Vérifier l'absence d'effets de mémoire en mettant en route le programme de chauffage à blanc, notamment aux fortes teneurs en éléments à doser. Régler à nouveau, si nécessaire, la ligne de base de l'enregistreur au zéro.

7.4.1.10 Évaluer la teneur en élément à doser de chaque groupe de solutions d'essai suivant les normes applicables indiquées en 7.4.2.

7.4.2 Tracé des courbes d'étalonnage

7.4.2.1 Calculer, pour chaque solution d'étalonnage, la moyenne de trois indications de l'appareil.

7.4.2.2 Porter sur un graphique la moyenne des relevés de l'appareil en fonction de la concentration de l'élément à doser dans la solution d'étalonnage.

Si le nickel très pur utilisé pour préparer la solution d'étalonnage est contaminé par le métal dosé, les méthodes graphiques ou de calcul doivent en tenir compte. On peut toutefois purifier la solution mère de nitrate de nickel par extraction au solvant (voir annexe A).

NOTE — Dans cette méthode, tout effet d'absorption non spécifique ou de diffusion lumineuse est compensé par l'appariement des matrices des solutions d'étalonnage et des solutions d'essai et par la correction de fond. De même, un seul lot d'acide nitrique étant utilisé pour les solutions d'étalonnage et d'essai, on incorpore dans la courbe d'étalonnage la solution d'essai à blanc. Cette courbe peut en conséquence ne pas passer par l'origine.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul

8.1.1 Déterminer la concentration de l'élément à doser dans la solution d'essai à partir de la courbe d'étalonnage correspondante (7.4.2) pour les trois séries de relevés instrumentaux.

8.1.2 La concentration de l'élément à doser, exprimée en grammes par tonne, dans la prise d'essai est donnée par la formule

$$\frac{\rho V}{m}$$

où

ρ est la concentration de l'élément à doser, exprimée en milligrammes par litre, trouvée dans la solution d'essai;

V est le volume, en millilitres, de la solution d'essai;

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

8.2 Fidélité

La présente Norme internationale a été soumise à un programme d'essais interlaboratoires mettant en jeu 11 laboratoires de six pays différents. L'analyse a porté sur six échantillons, dont quatre ont été préparés spécialement par fusion et granulation, et deux étaient des produits du commerce.

La répétabilité et la reproductibilité ont été calculées selon les principes de l'ISO 5725.

Un rapport statistique des essais interlaboratoires figure dans l'annexe B.

À noter que les données de reproductibilité incluent des erreurs dues à l'hétérogénéité éventuelle des échantillons pour essai.

9 Interférences et précautions

9.1 En dosant l'argent et l'étain, on veillera à éviter toute pollution des solutions de dosage et d'étalonnage par un ion chlorure.

9.2 Les éléments ordinairement présents dans le nickel n'interfèrent pas lors de l'analyse d'absorption atomique électrothermique.

9.3 La perturbation potentielle engendrée par une absorption de fond est éliminée par une correction de fond de l'appareil et l'utilisation d'étalons à matrices appariées préparées à partir de nickel très pur.

9.4 La limite inférieure de dosage des éléments est fonction du niveau résiduel de chacun de ces éléments dans le nickel très pur utilisé pour préparer les étalons à matrices appariées.

9.5 La grande sensibilité de l'absorption atomique électrothermique oblige à prendre des précautions très rigoureuses pour le nettoyage de la verrerie et l'élimination de toute pollution des solutions de dosage, étalons et d'étalonnage, par des matières étrangères ou la poussière de l'atmosphère du laboratoire.

10 Hétérogénéité de l'échantillon

Si l'on soupçonne l'échantillon pour laboratoire d'une certaine hétérogénéité, ou si les pièces sont d'assez grandes dimensions, il est souhaitable d'utiliser une masse plus forte d'échantillon pour préparer la solution d'essai. Dans ce cas, il est recommandé de prendre 10 g pour un volume final de 1 000 ml. La quantité d'acide nitrique doit être augmentée en proportion. Des masses d'échantillon encore supérieures peuvent être utilisées pour préparer une solution d'essai de nickel plus concentrée. Il faut néanmoins diluer cette solution ensuite pour obtenir une prise d'essai contenant 10 g de nickel par litre, comme pour les solutions d'étalonnage.

11 Procès-verbal d'essai

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

- a) la référence de la méthode utilisée;
- b) les résultats de l'analyse;
- c) le nombre d'essais répétés différents;
- d) les phénomènes inhabituels notés pendant l'analyse;
- e) toute opération non comprise dans la présente Norme internationale ou considérée comme facultative.

ISO 7523:1985

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0fc70311-c3d3-4b16-b0e8-174e89b08a66/iso-7523-1985>

Annexe A

Méthode alternative de préparation et de purification de la solution de nitrate de nickel pour analyse d'absorption atomique électrothermique

(La présente annexe fait partie intégrante de la Norme.)

A.0 Introduction

L'extraordinaire sensibilité de la méthode d'absorption atomique électrothermique impose une très haute pureté de tous les réactifs utilisés. Le nombre d'opérations de préparation d'une solution échantillon doit être réduit au minimum pour éviter toute pollution par des sources extérieures. La mise en solution de l'échantillon dans l'acide et l'analyse directe de cette solution par rapport à des étalons contenant une matrice appariée sont simples et fiables. La pureté de la matrice et de l'acide détermine les limites de détection des divers éléments à doser dans l'échantillon. Il est donc souhaitable de mettre au point des procédures de purification simples pour les réactifs qui ne se trouvent pas tout prêts du degré de pureté satisfaisant.

L'acide nitrique peut être purifié par distillation dans un appareillage complètement en verre.

Le bismuth, le cuivre et le plomb se trouvent dans le nitrate de nickel peuvent être quasiment éliminés par extraction aux solvants.

A.1 Principe

Brève extraction d'une solution de nitrate de nickel (100 g de Ni par litre) dans de l'acide nitrique à 5 % (V/V) par une solution de dibenzylthiocarbamate de zinc dans du tétrachlorure de carbone. Répétition de l'extraction si nécessaire.

L'extraction du dithiocarbamate sert à éliminer le bismuth, le cuivre et le plomb de la solution de nitrate de nickel. Le plomb est l'impureté la plus souvent rencontrée; il provient souvent du papier filtre utilisé pour filtrer les solutions mères. Pour réduire au minimum l'extraction simultanée du nickel, on réduit l'activité du dithiocarbamate en employant le sel de zinc et en même temps en laissant un très court temps de contact avec le système biphasé. La solution mère de nickel purifiée ne convient pas aux travaux d'analyse du zinc.

A.2 Réactifs

A.2.1 Dibenzylthiocarbamate de zinc ($C_{30}H_{28}N_2S_4Zn$), solution à 0,50 g/l.

Mettre en solution 100 mg de sel dans 200 ml de tétrachlorure de carbone. À préparer extemporanément.

AVERTISSEMENT — Des précautions adéquates doivent être prises pour la manipulation du tétrachlorure de carbone. Les extractions doivent s'effectuer sous une hotte à fumées ventilée.

A.2.2 Acide nitrique, $\rho_{20} = 1,41$, g/ml, dilué 1 + 19.

A.2.3 Nitrate de nickel, solution à 100 g de Ni par litre.

Mettre en solution 495 g de nitrate de nickel hexahydraté $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ dans de l'acide nitrique (A.2.2) et diluer à 100 ml avec l'acide.

A.3 Mode opératoire

A.3.1 Extraire 100 ml de solution de nitrate de nickel (A.2.3) avec le même volume de solution de dibenzylthiocarbamate de zinc (A.2.1). Agiter 10 s seulement et laisser les phases se séparer. Jeter la phase organique inférieure et répéter l'extraction avec une nouvelle portion de 100 ml de solution de dithiocarbamate. Agiter 10 s et jeter l'extrait organique puis, à vitesse moyenne, filtrer la phase aqueuse sur un papier filtre préalablement lavé à l'acide nitrique dilué (A.2.2).

A.3.2 Vérifier le signal d'absorption atomique électrothermique produit par 5 à 25 μ l de solution purifiée à la raie 283,3 nm du plomb. Répéter la purification par extraction si l'absorbance obtenue est supérieure à 0,010.

NOTE — Le plomb est le dernier des trois éléments en traces extrait de la matrice de nickel. Généralement, deux extractions suffisent pour éliminer complètement les trois impuretés.

A.3.3 Diluer la solution purifiée à 250 ml dans une fiole jaugée pour obtenir une solution mère de nitrate de nickel à 40 g/l (4.4).

Annexe B

Rapport statistique des essais interlaboratoires

(La présente annexe est donnée uniquement à titre d'information.)

B.0 Introduction

La présente Norme internationale a été soumise à un programme d'essais interlaboratoires mettant en jeu 11 laboratoires de six pays différents. L'analyse a porté sur six échantillons de nickel, dont quatre ont été préparés spécialement pour contenir des niveaux d'impuretés qu'on ne rencontre pas normalement dans le commerce. Le programme d'essai était conçu pour déterminer la répétabilité et la reproductibilité de la méthode conformément aux indications de l'ISO 5725.

B.1 Références

ISO 3534, *Statistique — Vocabulaire et symboles*.

ISO 5725, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité par essais interlaboratoires*.

B.2 Définitions

Dans le cadre de cette annexe, les définitions de l'ISO 3534 sont applicables.

B.3 Conception du programme d'essai

B.3.1 Chaque laboratoire participant était prié d'analyser trois prises d'essai distinctes de chaque échantillon et d'indiquer trois résultats indépendants obtenus selon le mode opératoire convenu.

B.3.2 Chaque résultat correspondait à trois atomisations (7.4.1.9).

B.4 Échantillons pour essai

B.4.1 Quatre échantillons pour essai ont été spécialement préparés par fusion de nickel très pur, addition de traces et granulation du produit par atomisation dans l'eau. Les conditions ont été choisies pour obtenir un produit à grains assez grossiers simulant des copeaux métalliques de perçage ou de fraisage. Une fraction correspondant au tamis de Tyler moins 28 plus 65 (moins 0,60 mm, plus 0,21 mm) a été prélevée sur chacun pour obtenir des échantillons pour essai plus uniformes.

B.4.2 Les deux échantillons pour essai restants correspondaient à une poudre de nickel du commerce et à des copeaux de fraisage d'une barre de nickel corroyé. Une poudre de nickel commercial très pur a été fournie à chaque laboratoire pour préparer les étalons.

B.5 Analyse statistique

B.5.1 Programme d'ordinateur

Un programme d'ordinateur a été utilisé pour effectuer l'analyse statistique conformément à l'ISO 5725. Ce programme calcule la moyenne, l'écart-type intra- et interlaboratoire et la répétabilité et la reproductibilité correspondantes. Divers tests statistiques ont été effectués pour repérer les observations aberrantes rejetées.

B.5.2 Tests statistiques pour observations aberrantes

Les tests de Cochran et de Dixon ont été appliqués séparément aux données au niveau de confiance de 95 % spécifié dans l'ISO 5725. Le principe du test de Cochran est qu'une série de résultats est aberrante si la variance intralaboratoire ou entre différents analystes est beaucoup plus grande que celle des autres laboratoires. Le test de Dixon sert à déterminer si la moyenne d'un analyste ou d'un laboratoire est trop éloignée des autres moyennes.

B.5.3 Calcul de la répétabilité et de la reproductibilité

Les résultats obtenus par chaque laboratoire participant aux essais ont été traités de la manière indiquée dans l'ISO 5725 pour obtenir la variance intralaboratoire. La répétabilité et la reproductibilité correspondantes ont ensuite été calculées, ce qui a permis d'obtenir les informations suivantes:

s_w^2 variance intralaboratoire;

s_b^2 variance interlaboratoire;

r répétabilité

$$r = 2,83 \sqrt{s_w^2}$$

R reproductibilité

$$R = 2,83 \sqrt{s_w^2 + s_b^2}$$

B.6 Résultats de l'analyse statistique

B.6.1 Les résultats de l'analyse statistique correspondant à chaque élément considéré dans la présente Norme internationale figurent dans le tableau 5.

B.6.2 Pour évaluer ces résultats, il faut se souvenir que les échantillons pour essai ont été préparés en laboratoire et peuvent ne pas être aussi homogènes que des produits du commerce.

B.6.3 Certains laboratoires n'ont pas mis en œuvre la totalité du programme d'essai sur tous les échantillons, ce qui limite la quantité de données utilisables dans le présent rapport statistique.