

NORME
INTERNATIONALE

ISO
11400

Première édition
1992-09-15

**Nickel, ferronickel et alliages de nickel —
Dosage du phosphore — Méthode par
spectrométrie d'absorption moléculaire au
phosphovanadomolybdate**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

*Nickel, ferronickel and nickel alloys — Determination of phosphorus
content — Phosphovanadomolybdate molecular absorption
spectrometric method*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/be9fe82d-55e0-4874-a36a-400b6ef0c369/iso-11400-1992>



Numéro de référence
ISO 11400:1992(F)

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 en général 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. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 11400 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 155, *Nickel et alliages de nickel*, sous-comité SC 4, *Analyse des alliages de nickel*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/be9fe82d-55e0-4874-a36a-400b6ef0c369/iso-11400-1992>

© ISO 1992

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Nickel, ferronickel et alliages de nickel — Dosage du phosphore — Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire au phosphovanadomolybdate

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode de dosage par spectrométrie d'absorption moléculaire du phosphore à des teneurs comprises entre 0,000 5 % (*m/m*) et 0,05 % (*m/m*) dans les nickel, ferronickel et alliages de nickel.

L'arsenic, le chrome, l'hafnium, le niobium, le silicium, le tantale, le titane et le tungstène peuvent interférer, mais les interférences peuvent être évitées par complexation ou volatilisation (Cr). La concentration la plus basse en phosphore [0,000 5 % (*m/m*)] peut être atteinte seulement sur des échantillons à faibles teneurs en éléments interférents.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 648:1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042:1983, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

ISO 5725:1986, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode d'essai normalisée par essais interlaboratoires.*

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique. Évaporation à fumées perchloriques dans un bécher en PFA ou PTFE et élimination du chrome sous forme de chlorure de chromyle volatil.

Complexation du silicium et des éléments réfractaires par les ions fluorures.

Transformation du phosphore en acide phosphovanadomolybdique en milieu acide perchlorique et nitrique.

Extraction de l'acide phosphovanadomolybdique dans le méthyl-4-pentanone-2 en présence d'acide citrique pour complexer l'arsenic.

4 Réactifs

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

Vérifier par l'essai à blanc (7.6) que les réactifs sont exempts de phosphore. Ceux donnant des valeurs à blanc élevées sont impropres et ne doivent pas être utilisés. La valeur à blanc doit être inférieure à 0,000 5 % (*m/m*) calculée pour 1 g d'échantillon.

4.1 Acide nitrique, $\rho_{20} = 1,41$ g/ml, dilué 1 + 4.

4.2 Acide fluorhydrique, [40 % (*m/m*)], $\rho_{20} = 1,14$ g/ml.

AVERTISSEMENT — L'acide fluorhydrique est très irritant et corrosif sur la peau et les muqueuses, provoquant des brûlures sévères qui guérissent lentement. En cas de contact avec la peau, laver abondamment à l'eau et demander un avis médical.

4.3 Acide citrique, solution.

Dissoudre 500 g d'acide citrique monohydraté ($H_8C_6O_7 \cdot H_2O$) dans de l'eau. Compléter à 1 000 ml et homogénéiser.

4.4 Méthyl-4-pentanone-2 (méthyl isobutyl cétone).

4.5 Heptamolybdate d'hexaammonium, solution.

Dissoudre 15 g d'heptamolybdate d'hexaammonium tétrahydraté $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ dans de l'eau et diluer à 100 ml.

Cette solution doit être fraîchement préparée tous les jours.

Si une valeur à blanc instable et forte apparaît, il peut y avoir un problème avec le sel utilisé. Si tel est le cas, changer de lot.

4.6 Métavanadate d'ammonium, solution.

Dissoudre 2,5 g de métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) dans de l'eau et diluer à 1 000 ml.

4.7 Nitrite de sodium, solution.

Dissoudre 50 g de nitrite de sodium ($NaNO_2$) dans de l'eau, diluer à 1 000 ml et homogénéiser.

4.8 Acide fluoroborique, solution.

Mettre en suspension 75 g d'acide borique (H_3BO_3) dans 600 ml d'eau chaude dans un bécher en plastique. Ajouter 50 ml d'acide fluorhydrique (4.2), diluer à 1 000 ml et mélanger jusqu'à ce que l'acide borique se dissolve. Conserver la solution dans une bouteille en plastique.

La solution peut être légèrement chauffée si l'acide borique tend à cristalliser.

4.9 Phosphore, solution étalon de référence (1,000 g/l).

Peser, à 0,000 1 g près, 4,394 2 g de dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) préalablement séché à 110 °C et refroidi dans un dessiccateur. Transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml et dissoudre dans l'eau. Diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

4.10 Phosphore, solution étalon (10 mg/l).

Transférer 10,0 ml de la solution étalon de référence de phosphore (4.9) dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Diluer au trait de jauge avec de l'eau et homogénéiser.

5 Appareillage

Toute la verrerie doit être nettoyée avec de l'acide chlorhydrique ($\rho_{20} = 1,18$ g/ml) chaud et rincée avec de l'eau.

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectromètre d'absorption moléculaire, permettant de mesurer l'absorbance à une longueur d'onde de 355 nm.

5.2 Bêchers en plastique, supportant la chaleur, en polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou, de préférence, en copolymère perfluoroalkoxy (PFA). Les bêchers en PFA ont une base graphite et sont spécialement construits pour supporter les fumées acides jusqu'à 280 °C. Remplir les bêchers avec de l'acide chlorhydrique ($\rho_{20} = 1,18$ g/ml) dilué 1 + 1 et faire bouillir pendant environ 2 min. Rincer avec de l'eau.

5.3 Source de chaleur, avec une température de surface contrôlable.

6 Prélèvement et préparation des échantillons

6.1 Le prélèvement et la préparation de l'échantillon pour laboratoire doivent s'effectuer suivant les méthodes habituellement acceptées ou, en cas de litige, par une méthode figurant dans la norme internationale correspondante.

6.2 L'échantillon pour laboratoire se présente généralement sous la forme de copeaux de fraisage ou de perçage, sans autre préparation subsidiaire.

6.3 Si l'on pense que l'échantillon pour laboratoire a pu être contaminé par de l'huile ou de la graisse pendant le fraisage ou le perçage, on doit le nettoyer par lavage à l'acétone très pur, puis le sécher à l'air.

6.4 Si l'échantillon pour laboratoire contient des particules ou des morceaux de tailles très différentes, l'échantillon pour essai devra être obtenu en utilisant un diviseur à lames.

7 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — L'acide perchlorique fumant est un oxydant très puissant et peut causer des explosions lorsqu'il vient en contact avec des matériaux organiques. Toutes les évaporations doivent être effectuées sous une hotte adaptée à l'utilisation d'acide perchlorique.

7.1 Prise d'essai et préparation de la solution d'essai

7.1.1 Peser, à 0,1 mg près, une prise d'essai de l'échantillon selon le tableau 1.

7.1.2 Transférer la prise d'essai (7.1.1) dans un bécher en plastique (5.2) et ajouter 5 ml d'acide nitrique ($\rho_{20} = 1,41$ g/ml) puis 5 ml d'acide chlorhydrique ($\rho_{20} = 1,18$ g/ml). Pour les échantillons à forte teneur en Nb, Si, Ta, ou Hf, ajouter aussi 7 ml d'acide fluorhydrique (4.2). Placer sur le bécher un couvercle en PTFE et chauffer doucement jusqu'à ce que la réaction cesse. Ajouter 10 ml d'acide perchlorique ($\rho_{20} = 1,66$ g/ml) et, laissant une petite ouverture pour échapper les vapeurs, évaporer jusqu'à fumées denses d'acide perchlorique.

NOTE 1 Le nickel et les alliages de nickel contenant du cuivre comme le monel sont dissous plus aisément dans l'acide nitrique ($\rho_{20} = 1,41$ g/ml) dilué 1 + 1.

7.1.3 Pour les échantillons contenant moins de 0,1 % (m/m) de chrome, omettre l'étape suivante (7.2) et procéder directement comme indiqué en 7.3.

7.2 Élimination du chrome

Poursuivre le dégagement des fumées jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de gouttelettes sur le couvercle et jusqu'à ce que tout le chrome soit oxydé à l'état hexavalent. Commencer à ajouter de l'acide chlorhydrique ($\rho_{20} = 1,18$ g/ml) goutte à goutte à la solution fumante contenue dans le bécher partiellement recouvert jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de fumées colorées. Poursuivre alors les fumées pour réoxyder le chrome restant. Répéter le traitement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fumées colorées quand on ajoute de l'acide chlorhydrique. Refroidir à température ambiante.

7.3 Complexation

7.3.1 Ajouter 25 ml d'acide nitrique dilué (4.1) et 4 ml d'acide fluorhydrique (4.2) à la solution obtenue en 7.2 et continuer de chauffer pendant 8 à 10 min jusqu'à ce que tout le précipité soit dissous.

NOTE 2 Il est important de dissoudre complètement les précipités d'oxydes réfractaires. Si cela ne se produit pas, 2 ml d'acide fluorhydrique (4.2) supplémentaires peuvent être ajoutés et l'ébullition répétée. Si le précipité ne se dissout toujours pas, un nouvel échantillon de laboratoire avec une masse plus faible sera utilisé.

7.3.2 Ajouter 10 ml de solution de nitrite de sodium (4.7) et continuer à faire bouillir la solution pendant 10 min pour réduire tout le dichromate résiduel et pour éliminer toutes les vapeurs nitreuses. Laver les parois du bécher de temps en temps avec de l'eau pendant l'ébullition.

7.3.3 Ajouter 40 ml de solution d'acide fluoborique (4.8), refroidir rapidement le mélange à une température comprise entre 20 °C et 30 °C et procéder immédiatement au développement de la coloration.

NOTE 3 Les oxydes peuvent reprécipiter si la solution est refroidie en plus de 10 min.

7.4 Développement de la coloration et extraction

7.4.1 Ajouter à la solution refroidie et limpide, 10 ml de solution de métavanadate d'ammonium (4.6) et 15 ml de solution d'heptamolybdate d'hexaammonium (4.5). Laisser reposer à une température comprise entre 18 °C et 25 °C pendant un minimum de 7 min, mais pas plus de 15 min.

7.4.2 Transférer la solution dans une ampoule à décanter avec un trait de jauge à 100 ml et, si nécessaire, diluer au trait de jauge avec de l'eau. Ajouter 10 ml de solution d'acide citrique (4.3), mélanger et ajouter immédiatement 40 ml de méthyl-4-pentanone-2 (4.4). Agiter l'ampoule pendant 30 s. Laisser les deux phases se séparer et rejeter la phase aqueuse inférieure.

Sécher l'intérieur de la douille de l'ampoule à décanter avec un petit morceau de papier filtre. Filtrer la phase organique à travers un papier filtre sec dans un petit bécher sec. Procéder immédiatement aux mesurages spectrométriques.

Tableau 1 — Masse d'échantillon à prélever

Teneur prévue en phosphore % (m/m)	Masse d'échantillon g	Concentration maximum en élément interférants [% (m/m)]					
		As	Hf	Nb	Ta	Ti	W
0,000 5 à 0,10	1,0	0,05	0,1	1	0,1	2	2
0,002 0 à 0,040	0,25	0,2	0,5	5	0,5	10	8
0,005 0 à 0,050	0,10	0,5	1,5	10	1	25	25

7.5 Mesurages spectrométriques

S'assurer que la température des solutions est contrôlée à ± 1 °C. Mesurer l'absorbance de la solution avec le spectromètre d'absorption atomique moléculaire (5.1) à une longueur d'onde de 355 nm. Utiliser le méthyl-4 pentanone-2 (4.4) comme référence et des cuves de 1 cm de trajet optique.

7.6 Essai à blanc

Effectuer parallèlement au dosage, un essai à blanc en suivant le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs, mais en omettant la prise d'essai.

7.7 Étalonnage

7.7.1 Ajouter, dans quatre béchers en plastique (5.2) 0 ml, 2,5 ml, 5,0 ml et 10,0 ml respectivement de la solution étalon de phosphore (4.10). Les volumes de solution correspondent respectivement à 0 mg, 0,025 mg, 0,05 mg et 0,100 mg de phosphore. Procéder comme indiqué de 7.1.2 à 7.5.

7.7.2 Soustraire de l'absorbance de chaque solution contenant du phosphore l'absorbance de la première solution «zéro» et tracer la courbe de l'absorbance nette en fonction de la masse, en milligrammes, de phosphore ajouté.

7.8 Nombre de déterminations

Effectuer le dosage au moins en double.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul

8.1.1 Corriger l'absorbance lue de la solution d'essai (7.5) en soustrayant l'absorbance lue pendant l'essai à blanc (7.6). Convertir l'absorbance nette de la solution d'essai en milligrammes de phosphore en utilisant la courbe d'étalonnage (voir 7.7.2).

8.1.2 Calculer le pourcentage en masse de phosphore dans l'échantillon en utilisant l'équation

$$\frac{m_2}{10m_1}$$

où

m_1 est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

m_2 est la masse, en milligrammes, de phosphore trouvé dans la prise d'essai.

8.2 Fidélité

8.2.1 Essais en laboratoire

Jusqu'à huit laboratoires dans six pays ont participé à des essais suivant ce mode opératoire sur deux échantillons de nickel métal et quatre échantillons de ferronickel (7 laboratoires dans 4 pays) et sur six échantillons d'alliages à base nickel (8 laboratoires dans 6 pays). Les échantillons ont été analysés trois à quatre fois sur différents jours. La composition nominale des échantillons est donnée au tableau 2.

Tableau 2 — Composition nominale des échantillons pour essai % (m/m)

Nickel et ferronickel									
Échantillon	P	As	Cr	Fe	Si	Ni			
Ni 1	0,000 05	—	—	< 0,01	—	Le reste			
Ni 2	0,000 8	—	—	0,2	—	Le reste			
Fe Ni 1	0,01	< 0,001	0,5	Le reste	0,5	25			
Fe Ni 2	0,01	0,1	4,5	Le reste	5	25			
Fe Ni 3	0,045	< 0,001	0,5	Le reste	0,6	25			
Fe Ni 4	0,045	0,1	4,5	Le reste	5	25			
Alliages de nickel									
Échantillon	P	Co	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Nb	W
4D-7	0,01	—	—	32	1	—	65	—	—
4D-8	0,01	—	21	—	4	9	62	3	—
4D-9	0,02	—	18	—	19	3	53	5	—
4D-10	0,02	—	20	—	46	—	31	—	—
4D-11	0,01	1	21	—	20	8	47	—	—
4D-12	0,005	42	21	—	2	4	20	4	4

8.2.2 Analyse statistique

8.2.2.1 Les résultats du programme d'essai inter-laboratoires ont été évalués suivant l'ISO 5725. Les données ont été testées par les tests de Cochran et Dixon de l'ISO 5725 pour détecter les valeurs statistiques aberrantes éventuelles.

8.2.2.2 Le principe du test de Cochran veut qu'une série de résultats soit aberrante si la variance d'un même laboratoire est trop grande par rapport à celle des autres laboratoires. Le test de Dixon est utilisé si la moyenne d'un laboratoire est trop éloignée de celle des autres laboratoires. Les deux tests sont effectués au niveau de confiance de 95 %.

8.2.2.3 La répétabilité et la reproductibilité ont été calculées suivant les indications de l'ISO 5725 au niveau de confiance de 95 %. Les résultats de l'analyse statistique sont donnés au tableau 3.

8.2.2.4 Pour les deux échantillons de métal nickel, un laboratoire a vu ses résultats rejetés comme aberrants au test de Cochran. La teneur en phosphore de l'échantillon 1 est inférieure au domaine d'application de la méthode et aucun résultat cohérent n'a été obtenu.

Pour les échantillons de ferronickel, un laboratoire a vu ses résultats rejetés comme aberrants au test de Cochran pour l'échantillon 4.

Pour les échantillons d'alliages à base de nickel, trois laboratoires ont vu leurs résultats rejetés comme aberrants, l'un au test de Cochran pour l'échantillon 4D-12 et deux au test de Dixon pour les échantillons 4D-9 et 4D-10.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- la référence de la méthode d'essai utilisée;
- les résultats de l'analyse;
- le nombre d'essais en double indépendants;
- les faits inhabituels notés durant l'analyse;
- toutes les opérations ne figurant pas dans la présente Norme internationale ou considérées comme facultatives.

Tableau 3 — Résultats de l'analyse statistique

Référence de l'échantillon	Moyenne % (m/m)	Écart-type intralaboratoire	Écart-type interlaboratoire	Répétabilité	Reproductibilité
Ni 2	0,000 91	0,000 07	0,000 12	0,000 2	0,000 4
FeNi 1	0,010 0	0,000 4	0,000 2	0,001 2	0,001 4
FeNi 2	0,010 0	0,000 4	—	0,001 2	0,001 2
FeNi 3	0,043 7	0,001 4	0,002 1	0,003 8	0,006 8
FeNi 4	0,042 5	0,001 0	0,001 0	0,002 7	0,003 8
4D-7	0,012 0	0,000 6	0,000 7	0,001 6	0,002 6
4D-8	0,008 9	0,000 9	0,001 5	0,002 4	0,005 0
4D-9	0,014 8	0,000 8	0,000 6	0,002 3	0,002 8
4D-10	0,018 5	0,000 3	0,000 7	0,001 0	0,002 2
4D-11	0,013 5	0,000 6	0,000 8	0,001 6	0,002 7
4D-12 ¹⁾	0,005 4	0,000 1	0,000 8	0,000 4	0,002 2

1) L'alliage de référence BAM 328-1, à teneur en phosphore certifiée 0,005 % (m/m) a été utilisé comme échantillon 4D-12.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11400:1992

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/be9fe82d-55e0-4874-a36a-400b6ef0c369/iso-11400-1992>

CDU 669.24:543.422:546.18

Descripteurs: nickel, ferro-nickel, alliage de nickel, analyse chimique, dosage, phosphore, spectrométrie d'absorption moléculaire.

Prix basé sur 5 pages
