
**Nickel et alliages de nickel — Dosage du
bore total — Méthode par spectrométrie
d'absorption moléculaire à la curcumine**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Nickel and nickel alloys — Determination of total boron content —
Curcumin molecular absorption spectrometric method*

ISO 11436:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1c23fba7-4ed9-4b4a-a3f8-4ea46aaf5cfc/iso-11436-1993>



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 11436 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 155, *Nickel et alliages de nickel*, sous-comité SC 4, *Analyse des alliages de nickel*.

ISO 11436:1993

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

© ISO 1993

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 et alliages de nickel — Dosage du bore total — Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire à la curcumine

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire permettant de doser le bore total à des teneurs comprises entre 4 g/t et 240 g/t dans le nickel et les alliages de nickel.

NOTE 1 Une éventuelle interférence chimique du rhénium a été identifiée.

2 Référence normative

La norme suivante contient 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, l'édition indiquée était 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 l'édition la plus récente de la norme indiquée ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

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 de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique. Décomposition des composés au bore résistants (par exemple, nitrures de bore) par chauffage à fumées de la solution d'échantillon avec de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique pendant 30 min à au moins 290 °C.

Formation d'un complexe de curcumine et de bore dans une solution tampon d'acide acétique et sulfurique et mesurage de l'absorbance optique de la solution d'essai à une longueur d'onde de 543 nm.

4 Réactifs

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

4.1 **Acide chlorhydrique**, $\rho_{20} = 1,18$ g/ml.

4.2 **Acide sulfurique**, $\rho_{20} = 1,84$ g/ml.

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

4.4 **Acide phosphorique**, $\rho_{20} = 1,71$ g/ml.

4.5 **Hypophosphite de sodium**, monohydraté ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

4.6 **Acide acétique**, cristallisable, $\rho_{20} = 1,05$ g/ml.

Ce réactif doit être exempt d'aldéhydes.

Mode opératoire de contrôle des aldéhydes: Transvaser 20 ml d'acide acétique dans un bécher de 50 ml, ajouter 1 ml de solution de permanganate de potassium à 1 g/l. La couleur ne doit pas disparaître avant 10 min. Si des aldéhydes sont présents, une couleur brune bien visible apparaît au bout de 15 min.

4.7 **Mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique**, 1 + 1.

Ajouter par petites portions, en agitant et en refroidissant sous l'eau courante, un volume d'acide sulfurique (4.2) à un volume d'acide acétique (4.6).

4.8 **Solution tampon d'acétate**

Mettre en solution dans 400 ml d'eau, 225 g d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Ajouter 300 ml

d'acide acétique (4.6). Filtrer la solution sur un papier filtre moyen et diluer à 1 000 ml. Conserver dans un flacon en polyéthylène.

4.9 Fluorure de sodium, solution

Mettre en solution 4 g de fluorure de sodium (NaF) dans 100 ml d'eau et homogénéiser.

4.10 Bore, solution étalon de référence (100 mg/l).

Peser à 0,000 1 g près, 0,285 8 g d'acide borique (H_3BO_3) et transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml. Mettre l'acide en solution dans de l'eau, compléter au trait de jauge et homogénéiser. Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène.

4.11 Bore, solution étalon (2 mg/l).

Transvaser 20,0 ml de la solution mère de bore (4.10) dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser. Conserver la solution dans un flacon en polyéthylène. À préparer extemporanément.

4.12 Curcumine, solution.

Mettre en solution dans un récipient en polyéthylène ou en quartz, en chauffant au bain-marie et en remuant avec un agitateur magnétique, 0,125 g de curcumine ($C_{26}H_{20}O_6$) dans 60 ml d'acide acétique (4.6). Refroidir et transvaser dans une fiole jaugée en plastique de 100 ml (5.3). Diluer au volume avec de l'acide acétique (4.6) et homogénéiser.

Cette solution doit être préparée extemporanément.

5 Appareillage

Toute la verrerie et les flacons ou fioles en plastique utilisés doivent être rincés à l'acide acétique (4.6) puis à l'eau et enfin séchés.

5.1 Fioles coniques en quartz, de 100 ml de capacité, couvercle en quartz ou en polypropylène.

5.2 Bloc en alliage d'aluminium, recommandé mais pas essentiel, permettant d'atteindre et de maintenir une température de 290 °C pendant toute la période de chauffage à fumées. Ce bloc (voir figures A.1, A.2 et A.3) est percé de trous exactement adaptés aux fioles en quartz de 100 ml et est chauffé par contact superficiel avec une plaque chauffante permettant de réguler la température de l'aluminium jusqu'à 320 °C environ.

5.3 Fioles jaugées en plastique, de 50 ml et 100 ml de capacité.

5.4 Flacons en plastique, de 100 ml, 500 ml et 1 000 ml de capacité.

5.5 Spectrométrie d'absorption moléculaire, capable de mesurer l'absorbance à une longueur d'onde de 543 nm avec une largeur de bande spectrale inférieure ou égale à 10 nm. Le réglage de longueur d'onde doit être précis à ± 2 nm près, la mesure étant faite sur le maximum d'absorption d'un filtre en oxyde d'holmium à 536 nm ou par toute autre méthode d'étalonnage appropriée. La fidélité de la mesure d'absorption sur la solution d'absorbance maximale doit correspondre à une répétabilité, exprimée sous forme d'écart-type relatif, de $\pm 0,3$ % ou mieux.

6 Échantillonnage et préparation des échantillons

6.1 L'échantillonnage et la préparation de l'échantillon de laboratoire doivent se faire suivant les méthodes normales établies ou, en cas de litige, conformément à la Norme internationale correspondante.

6.2 L'échantillon de laboratoire se présente normalement sous la forme de copeaux de fraisage ou de perçage, ne nécessitant aucune autre préparation.

6.3 Si l'on soupçonne l'échantillon d'être contaminé par de l'huile ou de la graisse résultant du fraisage ou du perçage, il convient de le nettoyer par lavage à l'acétone extra-pure puis de le sécher à l'air.

6.4 Si l'échantillon de laboratoire renferme des particules ou des morceaux de tailles très différentes, on utilisera un diviseur à lames pour obtenir l'échantillon pour essai.

7 Mode opératoire

7.1 Préparation du bloc en aluminium

Placer le bloc sur une source de chaleur. Régler la température superficielle de la source de manière à obtenir une température constante de l'ordre de 280 °C à 320 °C dans une fiole conique contenant 10 ml d'acide sulfurique (4.2). (La température peut être mesurée avec un thermomètre gradué de 0 °C à 350 °C.)

NOTE 2 Des résultats équivalents peuvent être obtenus sans le bloc si l'on mesure la température de chaque récipient à l'aide d'un thermomètre placé dans une gaine et qu'on la maintienne à un minimum de 290 °C.

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

7.2.1 Peser à 0,001 g près environ

- 0,5 g d'échantillon pour essai, si la teneur est inférieure à 120 g/t;
- 0,25 g d'échantillon pour essai, si la teneur est comprise entre 120 g/t et 240 g/t.

7.2.2 Placer la prise d'essai dans la fiole conique de 100 ml (5.1). Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.1) et 5 ml d'acide nitrique (4.3). Placer sur la fiole un couvercle en quartz ou en polypropylène et laisser à température ambiante pour éviter les pertes de bore à température plus élevée. Attendre la mise en solution complète ou la fin de l'effervescence. Agiter de temps en temps si l'échantillon est difficile à mettre en solution.

7.2.3 Ajouter avec précaution 10 ml d'acide phosphorique (4.4) et 5 ml d'acide sulfurique (4.2). Placer la fiole en quartz sans couvercle dans l'un des trous percés dans le bloc en aluminium chauffé. Chauffer jusqu'à dégagement de fumées d'acide sulfurique, replacer le couvercle et maintenir le chauffage pendant 30 min. Enlever la fiole du bloc et laisser refroidir. Diluer la solution sirupeuse avec 30 ml d'eau. Chauffer et agiter.

7.2.4 Ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique (4.1) et amener à ébullition. Ajouter 3 g d'hypophosphite de sodium (4.5) et laisser à douce ébullition pendant 15 min. Enlever de la source de chaleur et laisser refroidir. Transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée en plastique de 50 ml (5.3). Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

NOTE 3 Dans les solutions d'essai à base d'échantillon contenant du cuivre, il apparaît un précipité. Ce précipité n'est pas gênant si on le laisse déposer avant de prélever une partie aliquote.

7.3 Solution de compensation

Transvaser 1,0 ml de solution d'essai (7.2.4) dans une fiole en plastique de 100 ml (5.4). Ajouter 0,2 ml de solution de fluorure de sodium (4.9). Éviter le contact avec les parois de la fiole. Mélanger avec soin le petit volume de solution et laisser reposer 1 h. Laisser se développer la couleur de la manière indiquée en 7.4.2.

NOTE 4 Cette solution doit être prête avant que l'étape de développement de la coloration commence car la solution complexe à la curcumine et la solution de compensation doivent être prêtes à mesurer en même temps.

7.4 Développement de la couleur

7.4.1 Transvaser 1,0 ml de solution d'essai (7.2.4) dans une fiole jaugée de 100 ml (5.3).

7.4.2 Ajouter dans les deux fioles (7.3 et 7.4.1) les quantités suivantes de réactifs et mélanger en agitant après chaque ajout pour éviter tout contact avec les bouchons.

- 6,0 ml du mélange d'acide acétique et d'acide sulfurique (4.7). Éviter le contact de la pipette avec le col et les parois de la fiole.
- 6,0 ml de solution de curcumine (4.12). Boucher la fiole et **laisser reposer pendant 2 h 30 min** pour que la couleur se développe complètement.
- 1,0 ml d'acide phosphorique (4.4) pour stabiliser la couleur. **Agiter et laisser reposer 30 min.**
- 30,0 ml de solution tampon à l'acétate (4.8). La solution vire à l'orange. Boucher et agiter. **Laisser reposer exactement 15 min.**

NOTE 5 Pour pouvoir effectuer les mesures spectrométriques sur toutes les solutions en respectant exactement le temps d'attente final de 15 min après l'ajout de la solution tampon d'acétate, il est conseillé de regrouper les solutions en séries de six mesurages. Si le temps d'attente n'est pas strictement respecté, on peut observer un trouble dans la solution et, en conséquence, les résultats obtenus peuvent être erronés.

7.5 Mesurage spectrométrique

7.5.1 Mesurer l'absorbance de la solution d'essai avec le complexe bore-curcumine (7.4.1) et de la solution correspondante de compensation (7.3) par rapport à l'eau à une longueur d'onde de 543 nm dans des cuves de 2 cm avec le spectromètre d'absorption moléculaire (5.5).

7.5.2 Soustraire l'absorbance de la solution de compensation de l'absorbance de la solution d'essai renfermant le complexe bore-curcumine.

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. Soustraire l'absorbance mesurée de la solution de compensation à blanc de l'absorbance de la solution à blanc.

7.7 Étalonnage

7.7.1 Ajouter, à l'aide d'une burette, dans une série de six fioles coniques en quartz de 100 ml (5.1), les quantités de solution d'étalonnage de bore (4.11) indiquées au tableau 1.

Continuer de la manière indiquée en 7.2.2 à 7.5, sauf 7.3, pour l'échantillon d'essai.

7.7.2 Soustraire de chaque solution contenant du bore l'absorbance du premier élément «zéro» et tracer la courbe de l'absorbance nette en fonction de la masse, en microgrammes, de bore dans la solution mesurée.

NOTE 6 Aucune solution de compensation (7.3) n'a à être préparée, puisque toutes les solutions ont la même matrice.

7.8 Nombre de dosages

Effectuer les dosages au moins en double.

8 Expression des résultats

8.1 Calcul

8.1.1 Convertir les absorbances nettes de la solution d'essai (7.5.2) et de la solution d'essai à blanc (7.6) en microgrammes de bore à l'aide de la courbe d'étalonnage (voir 7.7.2).

8.1.2 Calculer la teneur en bore, w_B , exprimée en grammes par tonne, de la prise d'essai, à l'aide de la formule

$$w_B = \frac{m_1 - m_2}{m_0}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (voir 7.2.1);

m_1 est la masse, en microgrammes, de bore trouvé dans la prise d'essai;

m_2 est la masse, en microgrammes, de bore trouvé dans l'essai à blanc.

8.2 Fidélité

8.2.1 Essais interlaboratoires

Neuf laboratoires de quatre pays différents ont participé aux essais selon cette procédure sur quatre échantillons d'alliages de nickel et deux matériaux de référence certifiés. Les échantillons ont été analysés en double à deux jours différents. Leur composition nominale figure au tableau 2.

iTeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Tableau 1 — Solutions d'étalonnage de bore

Solution d'étalonnage de bore (4.11)	Masse correspondante de bore	Domaine de teneur en bore dans l'échantillon (g/t)	
		Prise d'essai = 0,5 g	Prise d'essai = 0,25 g
ml	µg		
0	0	4 à 120	10 à 240
1,0	2		
5,0	10		
10,0	20		
20,0	40		
30,0	60		

Tableau 2 — Composition nominale des échantillons d'essai [% (m/m)]

Échantillon	B	Co	Cr	Fe	Mo	Nb	Ta	Ti	V	W	Ni
Composition nominale											
1	0,000 5	—	20	48	—	—	—	—	—	—	Le reste
2	0,002	—	19	20	3	5	—	1	—	—	Le reste
3	0,003	—	16	8	—	—	—	—	—	—	Le reste
4	0,008	8	16	—	2	1	2	4	—	2	Le reste
Matériaux certifiés de référence											
BAM 285-1	0,000 6	9,22	0,034	—	5,07	—	—	0,74	—	—	18,46
BCS 345	0,019	14,70	9,93	—	3,01	—	—	4,74	1,00	—	Le reste

8.2.2 Analyse statistique

8.2.2.1 Les résultats du programme d'essais interlaboratoires ont été évalués suivant l'ISO 5725 à partir des moyennes des résultats en double. Les valeurs aberrantes ont été testées par la méthode Cochran-Dixon indiquée dans l'ISO 5725.

8.2.2.2 Le principe du test de Cochran est qu'une série de résultats est aberrante si sa variance intralaboratoire est trop grande par rapport à celles des autres. Le test de Dixon détermine, lui, si la moyenne d'un laboratoire, est trop éloignée de celle des autres laboratoires. Les deux tests sont utilisés à un niveau de confiance de 95 %.

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

8.2.2.4 Trois laboratoires ont eu leurs résultats rejetés comme aberrants selon Cochran: deux pour l'échantillon 1, un pour l'échantillon 4.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- la référence à la méthode utilisée;
- les résultats de l'analyse;
- le nombre de dosages multiples indépendants;
- tout détail inhabituel noté pendant l'analyse;
- toute opération non prévue dans la présente Norme internationale ou considérée comme facultative.

Tableau 3 — Résultats de l'analyse statistique

Référence de l'échantillon	Moyenne g/t	Écart-type intralaboratoire	Écart-type interlaboratoire	Répétabilité	Reproductibilité
1	4,5	0,0	1,17	0,0	3,32
2	21,3	1,08	1,45	3,06	5,12
3	31,3	0,67	1,98	1,89	5,90
4	80,6	1,12	1,91	3,16	6,26
BAM 285-1	5,8	0,66	0,97	1,87	3,31
BCS 345	195,4	2,07	3,89	5,85	12,5

Annexe A (informative)

Exemples de blocs en alliage d'aluminium

Trois exemples de blocs en alliage d'aluminium sont représentés aux figures A.1, A.2 et A.3 .
Les dimensions des trous devront être adaptées aux dimensions des fioles.

Dimensions en millimètres

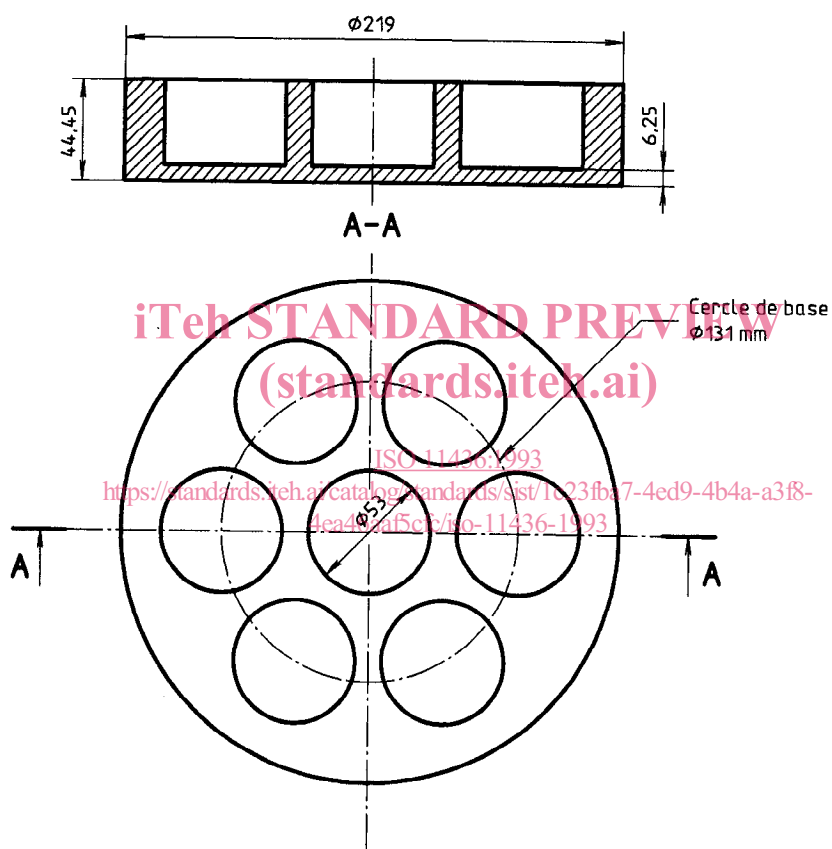


Figure A.1 — Exemple de bloc en alliage d'aluminium 1

Dimensions en millimètres

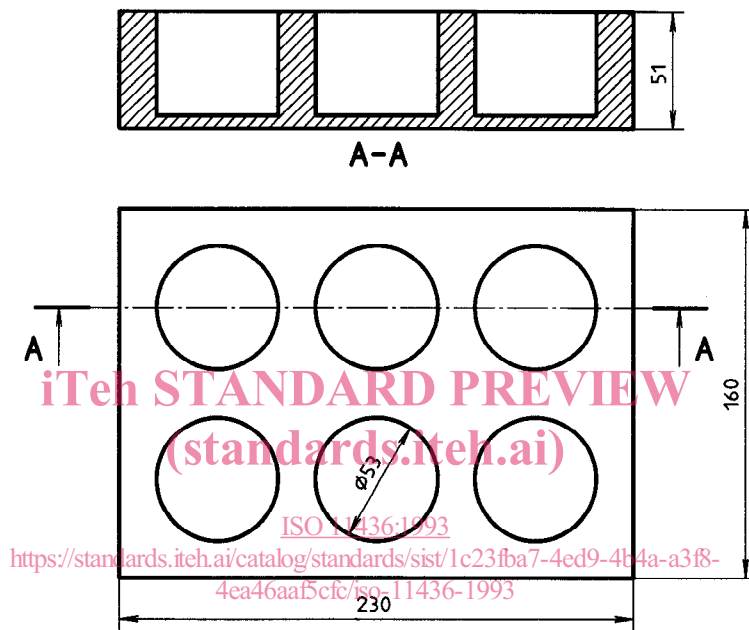


Figure A.2 — Exemple de bloc en alliage d'aluminium 2