
Alliages de nickel — Détermination de la teneur en molybdène — Méthode par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par haute fréquence

Nickel alloys — Determination of molybdenum content — Inductively coupled plasma/atomic emission spectrometric method

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 11435:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3702ad14-5d10-459b-a558-546eca47f3b/iso-11435-2011)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3702ad14-5d10-459b-a558-546eca47f3b/iso-11435-2011>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11435:2011

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3702ad14-5d10-459b-a558-546eca47f3b/iso-11435-2011>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2011

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	1
4 Réactifs	2
5 Appareillage	3
6 Prélèvement et préparation des échantillons	4
7 Mode opératoire	4
7.1 Prise d'essai	4
7.2 Préparation de la solution d'essai, T_{Mo}	4
7.3 Optimisation du spectromètre	5
7.4 Analyse préliminaire de la solution d'essai	5
7.5 Préparation des solutions étalon d'encadrement, $K_{l,Mo}$ et $K_{h,Mo}$	5
7.6 Mesurage des solutions d'essai	6
8 Expression des résultats	6
8.1 Méthode de calcul	6
8.2 Fidélité	6
8.3 Justesse	7
9 Rapport d'essai	8
Annexe A (normative) Contrôle des performances d'un spectromètre d'émission atomique avec source de plasma induit par haute fréquence	9
Annexe B (informative) Longueurs d'onde suggérées et interférences spectrales possibles pour la détermination du molybdène par spectrométrie d'émission atomique avec source de plasma induit par haute fréquence	11
Annexe C (informative) Informations sur le programme d'essais	12

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 11435 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 155, *Nickel et alliages de nickel*, sous-comité SC 3, *Analyse du nickel, du ferro-nickel et des alliages de nickel*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 11435:2005), dont elle constitue une révision mineure.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3702ad14-5d10-459b-a558-546eca47f3b/iso-11435-2011>

Alliages de nickel — Détermination de la teneur en molybdène — Méthode par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par haute fréquence

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode, par spectrométrie d'émission atomique à plasma induit par haute fréquence, pour la détermination de la fraction massique de molybdène comprise entre 0,05 % et 20 % dans les alliages de nickel.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 648:2008, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un volume*

ISO 1042:1998, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait*

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 5725-1:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 1: Principes généraux et définitions*

ISO 5725-2:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée*

ISO 5725-3:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 3: Mesures intermédiaires de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée*

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide phosphorique, puis évaporation jusqu'à émission de fumées blanches avec un mélange d'acide phosphorique et d'acide perchlorique. Ajout d'acide fluorhydrique et, éventuellement, d'un élément «étalon de référence interne», puis dilution de la solution à un volume connu. Nébulisation de la solution dans un spectromètre d'émission atomique à plasma induit par haute fréquence et mesurage de l'intensité de la lumière émise par le molybdène et, le cas échéant, de la lumière émise simultanément par l'élément «étalon de référence interne».

Des exemples, pour le molybdène, de longueur d'onde de mesure sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1 — Exemples de longueur d'onde de mesure et d'éléments interférents

Élément	Longueur d'onde de mesure nm	Éléments interférents
Molybdène	202,03	Ta
	281,61	Al, Hf

La méthode fait appel à un étalonnage établi sur la base d'une quasi-identité de la composition des solutions d'étalonnage et de la solution échantillon et d'un encadrement entre 0,75 et 1,25 (fraction massique) de la teneur supposée en molybdène dans l'échantillon à analyser. La concentration de chacun des autres éléments présents dans l'échantillon doit donc être connue approximativement. Si ces concentrations ne sont pas connues, l'échantillon doit être analysé par le biais d'une méthode semi-quantitative. L'avantage du mode opératoire présenté ici est que toutes les interférences possibles de la matrice seront automatiquement compensées, ce qui confère une grande exactitude. Cela est particulièrement crucial lorsqu'il s'agit d'interférences spectrales, qui peuvent être très importantes dans le cas de compositions hautement alliées. Toutes les interférences possibles doivent être maintenues à un niveau minimal. De ce fait, il est fondamental que le spectromètre utilisé réponde aux critères de performance spécifiés dans la méthode, pour les longueurs d'onde de mesure retenues.

Deux longueurs d'onde de mesure ont fait l'objet d'une étude approfondie (voir Annexe B). Les interférences les plus importantes qui existent sont reportées dans le Tableau 1. Si l'utilisation d'autres longueurs d'onde de mesure est envisagée, un examen systématique doit être préalablement mené pour que les interférences éventuelles ne soient pas plus élevées que les valeurs répertoriées dans l'Annexe B. Il convient que la longueur d'onde de mesure correspondant à l'élément «étalon de référence interne» soit choisie avec précaution. Il est recommandé d'utiliser le scandium à 363,07 nm. Cette longueur d'onde d'émission ne présente aucune interférence due aux teneurs des différents éléments habituellement présents dans la composition des différentes nuances d'alliages de nickel.

NOTE L'utilisation d'un «étalon de référence interne» n'est pas indispensable, puisque aucune différence significative n'a été décelée entre les laboratoires ayant opéré avec ou sans un «étalon de référence interne».

4 Réactifs

iTeh STANDARD PREVIEW

Au cours de l'analyse, sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau de qualité 2 comme spécifiée dans l'ISO 3696:1987.

4.1 Acide fluorhydrique, HF, 40 % (fraction massique), $\rho = 1,14$ g/ml, ou 50 % (fraction massique), $\rho = 1,17$ g/ml.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3702ad14-5d10-459b-a558-546eca47f33b/iso-11435-2011>

AVERTISSEMENT — L'acide fluorhydrique est extrêmement irritant et corrosif pour la peau et pour les muqueuses et provoque de graves brûlures qui sont très lentes à guérir. En cas de contact avec la peau, rincer abondamment avec de l'eau, appliquer une pommade en gel contenant 2,5 % (fraction massique) de gluconate de calcium, et consulter un médecin sans tarder.

4.2 Acide chlorhydrique, HCl, $\rho = 1,19$ g/ml.

4.3 Acide nitrique, HNO₃, $\rho = 1,40$ g/ml.

4.4 Acide phosphorique, H₃PO₄, $\rho = 1,70$ g/ml.

4.5 Acide perchlorique, HClO₄, 60 % (fraction massique), $\rho = 1,54$ g/ml, ou 70 %, $\rho = 1,67$ g/ml.

4.6 Solution «étalon de référence interne», 100 mg/l.

Choisir un élément approprié, à ajouter comme «étalon de référence interne», et préparer une solution à 100 mg/l.

4.7 Solution étalon de molybdène, 10 g/l.

Peser, à 0,000 5 g près, 1 g de molybdène de haute pureté [99,95 % min. (fraction massique)], l'introduire dans un bécher de 250 ml, et le mettre en solution par un mélange de 10 ml d'acide chlorhydrique (4.2) et de 10 ml d'acide nitrique (4.3).

Refroidir et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 100 ml. Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

NOTE 1 ml de cette solution contient 10 mg de molybdène.

4.8 Solution étalon de molybdène, 1 g/l.

À l'aide d'une pipette jaugée (ou d'une burette), introduire 10 ml de la solution étalon de molybdène (4.7) dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.2). Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

NOTE 1 ml de cette solution contient 1 mg de molybdène.

4.9 Solution étalon de molybdène, 100 mg/l.

À l'aide d'une pipette jaugée (ou d'une burette), introduire 10 ml de la solution étalon de molybdène (4.8) dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.2). Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

NOTE 1 ml de cette solution contient 0,1 mg de molybdène.

4.10 Solutions étalons des éléments interférents.

Préparer des solutions étalons correspondant à chacun des éléments présents dans l'échantillon à analyser dont la teneur est supérieure à 1 % (fraction massique). Utiliser des métaux purs ou d'autres produits chimiques purs ayant une fraction massique de molybdène inférieure à 10 µg/g.

5 Appareillage

Toute la verrerie jaugée doit être de classe A et étalonnée, conformément à l'ISO 648:2008 ou à l'ISO 1042:1998, selon le cas.

(standards.iteh.ai)

Matériel courant de laboratoire, ainsi que ce qui suit.

5.1 Bêchers en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

ISO 11435:2011

5.2 Fioles jaugées en polypropylène, d'une capacité de 100 ml, étalonnées conformément à l'ISO 1042.

5.3 Spectromètre d'émission atomique (AES).

Le spectromètre doit être équipé d'une source de plasma induit par haute fréquence (ICP) et d'un système de nébulisation résistant à l'acide fluorhydrique. L'équipement ICP/AES utilisé s'avérera satisfaisant si, après optimisation conformément à 7.3, il remplit les critères de performance suivants.

Le spectromètre peut être de type simultané ou de type séquentiel. Si un spectromètre séquentiel peut être équipé d'un dispositif supplémentaire pour mesurer simultanément l'intensité correspondant à l'«étalon de référence interne», il peut être utilisé avec l'étalon en question. S'il n'est pas équipé de ce dispositif, aucun «étalon de référence interne» ne peut être utilisé et il convient alors de mettre en œuvre une technique de mesure sans «étalon de référence interne».

5.3.1 Résolution pratique du spectromètre séquentiel

Calculer la largeur de bande (largeur à mi-hauteur), conformément à A.2, pour la longueur d'onde de mesure utilisée et pour la longueur de mesure de l'«étalon de référence interne». La largeur de bande doit être inférieure à 0,030 nm.

5.3.2 Stabilité à court terme

Calculer l'écart-type de dix mesurages de l'intensité absolue ou du rapport d'intensités de la lumière émise par la solution d'étalonnage la plus concentrée en molybdène, conformément à A.3. L'écart-type relatif ne doit pas dépasser 0,4 %.

5.3.3 Concentration équivalente au bruit de fond

Calculer la concentration équivalente au bruit de fond (BEC), conformément à A.4, caractérisant la longueur d'onde de mesure, en utilisant une solution ne contenant que l'élément à analyser. La valeur maximale pour le BEC doit être de 0,4 mg/l.

6 Prélèvement et préparation des échantillons

6.1 Le prélèvement et la préparation de l'échantillon pour laboratoire doivent être effectués selon des modes opératoires reconnus ou, en cas de litige, conformément à la Norme internationale appropriée.

6.2 En principe, l'échantillon pour laboratoire se présente sous la forme de tournures ou de fraises, et aucune autre préparation mécanique n'est nécessaire.

6.3 L'échantillon pour laboratoire doit être nettoyé par lavage avec de l'acétone pure, puis séché à l'air.

6.4 Si des outils à base d'alliages brasés sont utilisés lors de la préparation de l'échantillon pour laboratoire, l'échantillon doit tout d'abord être nettoyé par un décapage de quelques minutes dans de l'acide nitrique dilué à 15 % (fraction massique) et il doit ensuite être lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, puis rincé à l'acétone et séché à l'air.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai

Peser, à 0,000 5 g près, 0,25 g d'échantillon pour essai.

7.2 Préparation de la solution d'essai, T_{Mo}

7.2.1 Introduire la prise d'essai dans une fiole conique de 200 ml en Pyrex.

NOTE Il est également possible d'utiliser un bécher en PTFE ou en PFA ayant une base en graphite et muni d'un couvercle. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de transvaser la solution dans un autre bécher en PTFE après évaporation jusqu'à émission de fumées blanches (7.2.2).

7.2.2 Ajouter 30 ml de HCl (4.2), 3 ml de HNO₃ (4.3) et 2,5 ml de H₃PO₄ (4.4). Laisser la mise en solution s'amorcer à température ambiante. Si nécessaire, chauffer pour parfaire la mise en solution. Ajouter 7,5 ml de HClO₄ (4.5) et chauffer jusqu'à émission de fumées blanches perchloriques. Maintenir à ce stade pendant 2 min à 3 min (les fumées blanches doivent se rassembler dans le haut de la fiole conique).

Dans le cas où la mise en solution complète est difficile à obtenir, il est possible d'ajouter 5 ml de HF (4.1), en même temps que le HCl (4.2), le HNO₃ (4.3) et le H₃PO₄ (4.4). Dans ce cas, il convient d'utiliser des béchers en PTFE ou en PFA.

7.2.3 Refroidir la solution et ajouter 10 ml d'eau pour dissoudre les sels. Des résidus peuvent ne pas se dissoudre. Transvaser quantitativement la solution et les éventuels résidus, dans un bécher de 100 ml en PTFE. Ajouter 2 ml de HF (4.1). Chauffer modérément pendant 20 min jusqu'à dissolution complète de tous les résidus.

7.2.4 Refroidir la solution à température ambiante et la transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml (5.2), en polypropylène. Si un «étalon de référence interne» est utilisé, ajouter un volume adapté de cette solution, à l'aide d'une pipette jaugée (ou d'une burette), par exemple 10 ml de la solution d'«étalon de référence interne» (4.6).

7.2.5 Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.3 Optimisation du spectromètre

7.3.1 Mettre l'ICP/AES en fonctionnement et le laisser se stabiliser pendant au moins 30 min avant d'entreprendre les mesurages.

7.3.2 Optimiser l'instrument en suivant les instructions du fabricant.

7.3.3 Préparer les logiciels associés de manière à pouvoir mesurer l'intensité, la valeur moyenne et l'écart-type relatif aux longueurs d'onde sélectionnées.

7.3.4 Si un «étalon de référence interne» est utilisé, préparer les logiciels associés pour calculer le rapport entre l'intensité de l'élément à analyser et l'intensité de l'«étalon de référence interne». L'intensité de celui-ci doit être mesurée en même temps que l'intensité correspondant à l'analyte.

7.3.5 Contrôler les exigences de performance de l'appareillage données de 5.3.1 à 5.3.3.

7.4 Analyse préliminaire de la solution d'essai

Préparer une solution d'étalonnage, K_{20} , correspondant à une fraction massique de molybdène de 20 % et ayant une composition de matrice identique à celle de la solution d'essai, comme décrit ci-après.

7.4.1 À l'aide d'une pipette jaugée (ou d'une burette), introduire 5 ml de la solution étalon de molybdène (4.7) dans une fiole jaugée de 100 ml en polypropylène (5.2) repérée K_{20} .

7.4.2 Ajouter dans cette fiole K_{20} les volumes des solutions étalons (4.10) nécessaires à la reconstitution de la matrice de l'échantillon à soumettre à essai pour chacun des éléments dont la fraction massique est supérieure à 1 %.

Il convient que la reconstitution de la matrice soit faite à 1 % près.

7.4.3 Ajouter 2,5 ml de H_3PO_4 (4.4) et 7,5 ml de $HClO_4$ (4.5), ainsi que 10 ml de la solution d'«étalon de référence interne» (4.6). Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.4.4 Préparer également une solution de blanc d'étalonnage, K_0 , de la même manière que la solution d'étalonnage K_{20} , mais en omettant l'ajout de molybdène.

7.4.5 Mesurer les intensités absolues, I_0 et I_{20} , correspondant aux solutions K_0 et K_{20} .

7.4.6 Mesurer l'intensité absolue, I_{TMo} , correspondant à la solution d'essai, T_{Mo} .

7.4.7 Calculer la fraction massique de molybdène, w_{TMo} , en pourcentage, dans la solution d'essai à l'aide de l'équation suivante:

$$w_{TMo} = \frac{I_{TMo} (K_{20} - K_0)}{I_{20} - I_0}$$

7.5 Préparation des solutions étalon d'encadrement, $K_{l,Mo}$ et $K_{h,Mo}$

Pour chacune des solutions d'essai, T_{Mo} , préparer deux solutions d'étalonnage, $K_{l,Mo}$ et $K_{h,Mo}$, de matrice identique à celle de la solution d'essai et contenant, pour $K_{l,Mo}$, une fraction massique de molybdène légèrement plus faible, et, pour $K_{h,Mo}$, une fraction massique de molybdène légèrement plus élevée, par rapport à la teneur encore inconnue de la solution d'essai, selon le mode opératoire suivant.

7.5.1 À l'aide de pipettes jaugées (ou de burettes), introduire la solution étalon de molybdène (4.8 ou 4.9) dans une fiole conique de 200 ml en Pyrex, repérée $K_{l,Mo}$, de sorte que la fraction massique de molybdène, $w_{l,Mo}$, en pourcentage, soit approximativement telle que $w_{TMo} \times 0,75 < w_{l,Mo} < w_{TMo} \times 0,95$. Dans le cas où l'on utilise une pipette jaugée, $w_{l,Mo}$ doit être fixé de manière à correspondre à un volume facile à prélever.