
**Aciers et fontes — Détermination
du cuivre — Méthode
spectrophotométrique au
2,2'-biquinolyle**

*Steel and cast iron — Determination of copper — 2,2'-Biquinoline
spectrophotometric method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4946:2016

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b0d0548-782e-4cab-ade7-ddf8fe3e15a6/iso-4946-2016>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4946:2016

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b0d0548-782e-4cab-ade7-ddf8fe3e15a6/iso-4946-2016>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2016, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	1
4 Réactifs	1
5 Appareillage	2
6 Prélèvement	2
7 Mode opératoire	3
7.1 Prise d'essai	3
7.2 Essai à blanc	3
7.3 Détermination	3
7.3.1 Préparation de la solution pour essai	3
7.3.2 Développement de la coloration	3
7.3.3 Préparation de la solution de compensation	4
7.3.4 Mesurages spectrophotométriques	4
7.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage	4
7.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage	4
7.4.2 Mesurages spectrophotométriques	4
7.4.3 Courbe d'étalonnage	4
8 Expression des résultats	5
9 Fidélité	5
9.1 Général	5
9.2 Répétabilité	6
9.3 Reproductibilité	6
10 Rapport d'essai	6
Annexe A (informative) Informations supplémentaires sur l'essai interlaboratoires	7
Annexe B (informative) Représentation graphique des données de fidélité	8
Bibliographie	9

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos — Informations supplémentaires](http://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b0d0548-782e-4cab-ade7-ddf8fe3e15a6/iso-4946-2016).

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC17, *Aciers*, sous-comité SC 1, *Méthodes de détermination de la composition chimique*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 4946:1984) qui a été techniquement révisée pour inclure les changements suivants:

- correction de la spécification du traçage de la courbe d'étalonnage à l'article 7.4.3;
- révision éditoriale de quelques éléments pour se conformer aux directives ISO/IEC, partie 2.

Aciers et fontes — Détermination du cuivre — Méthode spectrophotométrique au 2,2'-biquinolyle

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination du cuivre, dans les aciers et les fontes, par spectrophotométrie au 2,2'-biquinolyle.

La méthode est applicable à la détermination des teneurs en cuivre entre 0,02 % et 5 % (fraction massique).

2 Références normatives

Les documents suivants, en tout ou partie, sont référencés de façon normative dans le présent document et sont indispensables à son application. 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, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un volume*

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

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

ISO 14284, *Fontes et aciers — Prélèvement et préparation des échantillons pour la détermination de la composition chimique*

ISO 4946:2016

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2b0d0548-782e-4cab-ade7-ddf8fe3e15a6/iso-4946-2016>

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par des acides appropriés.

Traitement par de l'acide perchlorique à fumées afin d'éliminer les acides chlorhydrique et nitrique et de déshydrater l'acide silicique.

Réduction du cuivre(II) en cuivre(I) par l'acide ascorbique, en présence d'acide chlorhydrique. Formation d'un composé coloré du cuivre(I) avec le 2,2'-biquinolyle.

Mesurage spectrophotométrique à une longueur d'onde d'environ 545 nm.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf avis contraire, utiliser uniquement des réactifs de grade analytique reconnu et uniquement de l'eau de grade 2 comme spécifié dans l'ISO 3696.

4.1 Fer pur, 0,001 % de teneur en cuivre, ou moins.

4.2 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ.

4.3 Acide nitrique, ρ 1,40 g/ml environ.

4.4 Acide perchlorique, ρ 1,54 g/ml environ.

AVERTISSEMENT — Les vapeurs d'acide perchlorique peuvent produire des explosions en présence d'ammoniac, de vapeurs nitreuses ou de matières organiques en général.

L'acide perchlorique, ρ 1,67 g/ml environ, peut être également utilisé. 100 ml d'acide perchlorique, ρ 1,54 g/ml environ, équivalent à 79 ml d'acide perchlorique, ρ 1,67 g/ml environ.

4.5 Acide perchlorique, ρ 1,54 g/ml environ, dilué 1 + 7.

4.6 Diméthylformamide (*N,N*-diméthylformamide), ρ 0,944 g/ml environ.

AVERTISSEMENT — Le diméthylformamide est une substance dangereuse qui peut entraîner des malformations à la naissance. Il est recommandé de le manipuler avec des gants de protection, sous une hotte.

4.7 Acide ascorbique, solution à 200 g/l.

Dissoudre 20 g d'acide ascorbique dans de l'eau, diluer à 100 ml avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

4.8 2,2'-biquinolyle, solution.

Dissoudre 0,60 g de 2,2'-biquinolyle (cuproïne, 2,2'-diquinolyle) dans du diméthylformamide (4.6), diluer à 1 l avec le même diméthylformamide (4.6) et homogénéiser.

Conserver cette solution en récipient de verre sombre et à l'abri de la lumière.

4.9 Cuivre, solution étalon, 1 g/l.

Peser à 0,001 g près, 1,000 g de cuivre pur et le mettre en solution par le minimum d'acide nitrique (4.3).

Porter à l'ébullition pour éliminer les vapeurs nitreuses. Refroidir et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 1 mg de cuivre.

4.10 Cuivre, solution étalon, 0,05 g/l.

Introduire 25,0 ml de la solution étalon de cuivre (4.9) dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,05 mg de cuivre.

5 Appareillage

Toute la verrerie jaugée doit être de classe A, conformément à l'ISO 648 et l'ISO 1042.

Outre du matériel courant de laboratoire, utiliser ce qui suit.

Spectrophotomètre, permettant de mesurer l'absorbance de la solution à une longueur d'onde de 545 nm, dans des cuves de 2 cm ou 4 cm de parcours optique.

6 Prélèvement

Effectuer le prélèvement conformément à l'ISO 14284 ou à des normes nationales appropriées relatives aux aciers et fontes.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai

Peser à 0,001 g près, environ 0,5 g d'échantillon pour essai.

7.2 Essai à blanc

Parallèlement à la détermination et en suivant le même mode opératoire, effectuer deux essais à blanc en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs, mais en remplaçant la prise d'essai par 0,5 g de fer pur (4.1), pesés à 0,001 g près.

7.3 Détermination

7.3.1 Préparation de la solution pour essai

Introduire la prise d'essai (7.1) dans un bécher de 250 ml. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.2) et 5 ml d'acide nitrique (4.3), couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer jusqu'à cessation de réaction.

NOTE Pour les échantillons à forte teneur en chrome, mettre en solution par de l'acide chlorhydrique (4.2) d'abord et lorsque l'effervescence a complètement cessé, oxyder en ajoutant de l'acide nitrique (4.3), goutte à goutte.

Ajouter 10 ml d'acide perchlorique (4.4) et évaporer jusqu'à émission de fumées. Continuer d'évaporer pendant 3 min.

Refroidir, dissoudre les sels avec 20 ml d'eau, transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de capacité convenable (voir Tableau 1), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Filtrer par décantation sur filtre sec pour éliminer tous les résidus ou précipités, par exemple, graphite, silice, acide tungstique. Recueillir le filtrat dans un bécher sec en rejetant les premières fractions du filtrat.

7.3.2 Développement de la coloration

Selon la teneur présumée en cuivre, prélever une partie aliquote, comme indiqué dans le Tableau 1.

Tableau 1 — Volume de la solution pour essai et de la partie aliquote

Teneur en cuivre % (fraction massique)	Volume de la solution pour essai ml	Volume de la partie aliquote ml
0,02 à 0,3	100	10
0,3 à 0,6	100	5
0,6 à 1,5	250	5
1,5 à 5,0	500	5

Introduire la partie aliquote choisie dans une fiole jaugée de 50 ml. Si la partie aliquote est de 5 ml, ajouter 5 ml d'acide perchlorique (4.5).

Ajouter, dans l'ordre suivant, tout en agitant après chaque ajout:

- 5 ml solution d'acide ascorbique (4.7);
- 25 ml solution de 2,2'-biquinolyle (4.8).

Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. Refroidir pendant 5 min dans un bain d'eau à environ 20 °C.

A la fin, réajuster au volume et homogénéiser à nouveau.

7.3.3 Préparation de la solution de compensation

Introduire une partie aliquote de la solution pour essai (7.3.1) identique à la partie aliquote pour le développement de la coloration (7.3.2) dans une fiole jaugée de 50 ml. Si la partie aliquote est de 5 ml, ajouter 5 ml d'acide perchlorique (4.5).

Ajouter, dans l'ordre suivant, tout en agitant après chaque ajout:

- 5 ml solution d'acide ascorbique (4.7);
- 25 ml solution de diméthylformamide (4.6).

Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. Refroidir pendant 5 min dans un bain d'eau à environ 20 °C.

A la fin, réajuster au volume et homogénéiser à nouveau.

7.3.4 Mesurages spectrophotométriques

Effectuer les mesurages spectrophotométriques de la solution pour essai (7.3.2) à une longueur d'onde d'environ 545 nm, dans des cuves de parcours optique de 2 cm, après avoir ajusté le spectrophotomètre (Article 5) au zéro d'absorbance par rapport à la solution de compensation (7.3.3).

Pour les teneurs en cuivre inférieures à 0,06 % (fraction massique), des cuves de 4 cm peuvent être utilisées, lorsque la sensibilité du spectrophotomètre n'est pas suffisante avec des cuves de 2 cm.

7.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

7.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Dans une série de béchers de 100 ml, ajouter $0,5 \pm 0,01$ g de fer pur (4.1) et 10 ml d'acide chlorhydrique (4.2). Couvrir d'un verre de montre et chauffer modérément jusqu'à mise en solution, puis oxyder par ajout d'acide nitrique (4.3), goutte à goutte. Ajouter respectivement dans les béchers les volumes suivants de la solution étalon de cuivre (4.10): 0 ml; 2 ml; 5 ml; 10 ml; 20 ml; 30 ml; 40 ml et 50 ml.

Ajouter 10 ml d'acide perchlorique (4.4) et évaporer jusqu'à émission de fumées. Continuer d'évaporer pendant 3 min.

Refroidir, dissoudre les sels avec 20 ml d'eau, transvaser quantitativement les solutions dans des fioles jaugées de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Prélever, dans chaque fiole jaugée, 10,0 ml de la solution et les introduire respectivement dans des fioles jaugées de 50 ml. Le terme zéro représente la solution de compensation.

Pour le développement de la coloration, procéder comme spécifié en 7.3.2 à partir de «Ajouter, dans l'ordre suivant...».

Les concentrations en cuivre dans les 50 ml de solutions d'étalonnage sont respectivement 0 µg; 0,2 µg; 0,5 µg; 1 µg; 2 µg; 3 µg; 4 µg et 5 µg de cuivre par millilitre.

7.4.2 Mesurages spectrophotométriques

Effectuer les mesurages spectrophotométriques de l'absorbance de chaque solution d'étalonnage (7.4.1) à une longueur d'onde d'environ 545 nm dans une cuve de 2 cm de parcours optique en utilisant la solution d'étalonnage de terme zéro comme solution de compensation, comme décrit en 7.3.4.

7.4.3 Courbe d'étalonnage

Préparer la courbe d'étalonnage en représentant les valeurs nettes d'absorbance, en fonction des concentrations en cuivre dans les solutions d'étalonnage, exprimées en microgrammes par millilitre.

8 Expression des résultats

Convertir l'absorbance (7.3.4) de la solution pour essai colorée en concentration correspondante de cuivre, exprimée en microgrammes de cuivre par millilitre, au moyen de la courbe d'étalonnage (7.4.3).

La teneur en cuivre (C_{Cu}), exprimée en pourcentage en masse (%), est donnée par la Formule (1), la Formule (2) et la Formule (3):

$$CCu = (\rho_{Cu1} - \rho_{Cu0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_t}{m} \times 100 \quad (1)$$

$$CCu = (\rho_{Cu1} - \rho_{Cu0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{50}{m} \times 100 \quad (2)$$

$$CCu = (\rho_{Cu1} - \rho_{Cu0}) \times \frac{5V_0}{10^3 V_1 m} \quad (3)$$

où

m est la masse de la prise d'essai (7.1), en grammes;

V_0 est le volume de la solution pour essai (Tableau 1), en millilitres;

V_1 est le volume de la partie aliquote (Tableau 1), en millilitres;

V_t est le volume de la solution pour essai colorée (7.3.2), en millilitres;

ρ_{Cu0} est la concentration en cuivre dans la solution d'essai à blanc (corrigée par la solution de compensation respective), en microgrammes par millilitre;

ρ_{Cu1} est la concentration en cuivre dans la solution pour essai (corrigée par la solution de compensation respective), en microgrammes par millilitre.

9 Fidélité

9.1 Général

Un essai planifié de cette méthode a été effectué par six laboratoires à cinq niveaux de cuivre, chaque laboratoire faisant trois à cinq déterminations à chaque niveau.

Les résultats obtenus ont été traités statistiquement, conformément à l'ISO 5725:1986[4].

Les données obtenues ont montré une relation logarithmique entre la teneur en cuivre et la répétabilité ou la reproductibilité des résultats d'essai, telle que résumée dans le Tableau 2. La représentation graphique des données est indiquée dans l'Annexe B.