
**Acier — Détermination de l'azote —
Méthode spectrophotométrique**

Steel — Determination of nitrogen — Spectrophotometric method

iTeh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

ISO 4945:2018

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/96da3ef3-1519-4cad-9727-ce933d6173a5/iso-4945-2018>



iTeh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

ISO 4945:2018

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/96da3ef3-1519-4cad-9727-ce933d6173a5/iso-4945-2018>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2018

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +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 Termes et définitions	1
4 Principe	1
5 Réactifs	2
6 Appareillage	3
7 Prélèvement	3
8 Mode opératoire	4
8.1 Prise d'essai	4
8.2 Essai à blanc	4
8.3 Détermination	4
8.3.1 Mise en solution	4
8.3.2 Traitement du résidu insoluble	4
8.3.3 Distillation sous courant de vapeur (voir Figure A.1 , A.2 ou A.3)	5
8.3.4 Développement du complexe coloré	5
8.3.5 Mesurages spectrophotométriques	5
8.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage	5
8.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage	5
8.4.2 Mesurages spectrophotométriques	6
8.4.3 Tracé de la courbe d'étalonnage	6
9 Expression des résultats	7
9.1 Méthode de calcul	7
9.2 Fidélité	7
10 Rapport d'essai	8
Annexe A (informative) Exemples d'appareils de distillation	9
Annexe B (informative) Informations complémentaires sur l'essai interlaboratoire international	12
Annexe C (informative) Représentation graphique des données de fidélité	15
Bibliographie	17

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 attirée 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 nature volontaire des normes, 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'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*, sous-comité SC 1, *Méthodes de détermination de la composition chimique*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 4945:1977), qui a fait l'objet d'une révision technique. Les modifications suivantes ont été apportées:

- le domaine d'application et la gamme applicable ont été élargis à la suite de l'essai interlaboratoires;
- du sulfate de cuivre(II) pentahydraté a été ajouté lors du traitement du résidu insoluble.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

Acier — Détermination de l'azote — Méthode spectrophotométrique

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode spectrophotométrique de détermination de l'azote dans l'acier.

La méthode s'applique à la détermination des teneurs en azote comprises entre 0,000 6 % et 0,050 % dans les aciers faiblement alliés et entre 0,010 % et 0,050 % dans les aciers fortement alliés.

La méthode ne s'applique pas aux échantillons contenant des nitrures de silicium ou ayant une teneur en silicium supérieure à 0,6 %.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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, *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*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/96da3ef3-1519-4cad-9727-ce933d6173a5/iso-4945-2018>

3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

4 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par de l'acide chlorhydrique.

Traitement à fumées du résidu insoluble par de l'acide sulfurique, en présence de sulfate de potassium et de sulfate de cuivre (II).

Distillation de la solution rendue alcaline par de l'hydroxyde de sodium et récupération d'ammoniac dans un récipient contenant de l'acide sulfurique dilué.

Formation d'un complexe de couleur bleue entre les ions ammonium et le phénol, en présence d'hypochlorite de sodium et de pentacyanonitrosylferrate(III) de sodium (nitroprussiate de sodium).

Mesurage spectrophotométrique du complexe à une longueur d'onde voisine de 640 nm.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau de grade 2 fraîchement préparée, conformément à l'ISO 3696.

5.1 Acide chlorhydrique, dilué 1+1.

Ajouter 500 ml d'acide chlorhydrique (ρ environ 1,19 g/ml) à 500 ml d'eau et homogénéiser.

5.2 Acide sulfurique, ρ environ 1,84 g/ml, exempt de composés d'azote.

Il est préférable de préparer l'acide par évaporation jusqu'à dégagement de fumées sulfuriques et maintien de ces fumées pendant 20 minutes à 30 minutes, au moment de l'utilisation.

5.3 Acide sulfurique, environ 0,02 mol/l.

Ajouter par petites fractions 30 ml d'acide sulfurique (5.2) à environ 700 ml d'eau. Après refroidissement, compléter le volume à 1 l avec de l'eau et homogénéiser. Diluer 40 ml de cette solution à 1 litre avec de l'eau et homogénéiser.

5.4 Hydroxyde de sodium, solution à 500g/l.

Ajouter avec précaution, tout en agitant et en refroidissant, environ 900 ml d'eau dans un flacon en polyéthylène contenant 500 g d'hydroxyde de sodium en pastilles. Refroidir, diluer à 1 l avec de l'eau et homogénéiser.

5.5 Hydroxyde de sodium, solution à 7,5 g/l.

Diluer 15 ml d'hydroxyde de sodium (5.4) avec de l'eau jusqu'à 1 litre et homogénéiser.

5.6 Sulfate de potassium, K_2SO_4 .

5.7 Sulfate de cuivre(II) pentahydraté, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

5.8 Hydrogénophosphate disodique, solution à 0,1 mol/l.

Dissoudre 36 g d'hydrogénophosphate disodique dodécahydraté ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) dans de l'eau, compléter le volume à 1 litre avec de l'eau et homogénéiser.

5.9 Hypochlorite de sodium, $NaClO$, solution à 0,1 mol/l, contenant environ 0,3 % (fraction massique) de chlore actif.

Conserver cette solution à une température inférieure à 10 °C pendant trois jours ou plus, avant utilisation.

5.10 Phénate de sodium, solution.

Ajouter, tout en agitant et en refroidissant, 5 g de phénol (C_6H_6O) à un mélange de 10 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 250 g/l et de 80 ml d'eau. Compléter le volume à 100 ml avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

5.11 Pentacyanonitrosylferrate de sodium(III), solution à 0,25 g/l.

Dissoudre 10 g de pentacyanonitrosylferrate(III) disodique dihydraté (nitroprussiate de sodium dihydraté) $[\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ dans de l'eau, compléter le volume à 1 litre avec de l'eau et homogénéiser.

Au moment de l'emploi, diluer 25 ml de cette solution jusqu'à 1 litre avec de l'eau.

5.12 Azote, solution étalon, correspondant à 0,1 mg/ml d'azote.

Peser, à 0,1 mg près, 0,382 0 g de chlorure d'ammonium, préalablement séché dans un dessiccateur d'acide sulfurique sous pression réduite, les dissoudre dans l'eau et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,1 mg d'azote.

5.13 Azote, solution étalon, correspondant à 2 µg/ml d'azote.

Introduire 20,0 ml de la solution étalon d'azote (5.12) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer cette solution étalon au moment de l'emploi.

1 ml de cette solution étalon contient 2 µg d'azote.

5.14 Rouge de méthyle, solution à 0,1 g/l.

Dissoudre 0,005 g de rouge de méthyle dans de l'éthanol, compléter le volume à 50 ml avec de l'éthanol et homogénéiser.

6 Appareillage

Toute la verrerie jaugée doit être de classe A, conformément aux normes ISO 648 et ISO 1042.

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

6.1 Spectrophotomètre, approprié pour mesurer les absorbances à une longueur d'onde de 640 nm, avec des cuves de 10 mm de parcours optique.

6.2 Appareils de distillation sous courant de vapeur (voir [Annexe A](#)).

L'appareil se compose d'un générateur de vapeur, d'une fiole de distillation, d'un entonnoir, d'un condenseur et d'un collecteur. Une purge peut être utilisée entre le générateur de vapeur et le ballon de distillation.

Les [Figures A.1](#), [A.2](#) et [A.3](#) illustrent des exemples d'appareils recommandés.

Le générateur de vapeur doit être préchauffé pour permettre le démarrage de la distillation immédiatement après l'introduction des solutions pour essai.

6.3 Bain-marie, approprié pour de l'eau bouillante.

7 Prélèvement

Effectuer le prélèvement conformément à la norme ISO 14284 ou aux normes nationales appropriées pour l'acier.

8 Mode opératoire

MISE EN GARDE - Effectuer les opérations dans un local bien ventilé, à l'abri de toute source de composés azotés.

8.1 Prise d'essai

Peser, à 0,1 mg près, une prise d'essai conformément au [Tableau 1](#).

Tableau 1 — Masse des prises d'essai

Teneur prévue en azote % (fraction massique)	Prise d'essai g
0,000 6 à 0,005 0	2,0
0,005 0 à 0,050	1,0

8.2 Essai à blanc

Parallèlement à la détermination et en suivant le même mode opératoire, effectuer un essai à blanc en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs que celles utilisées pour la détermination mais en omettant la prise d'essai.

8.3 Détermination

8.3.1 Mise en solution

8.3.1.1 Introduire la prise d'essai ([8.1](#)) dans un bécher ou une fiole conique de 300 ml. Ajouter 30 ml d'acide chlorhydrique ([5.1](#)), couvrir d'un verre de montre ou d'un entonnoir et chauffer jusqu'à ce que l'action de l'acide ait apparemment cessé.

8.3.1.2 Filtrer la solution à travers d'un papier-filtre (voir [8.3.1.3](#)) et recueillir le filtrat dans un bécher de 300 ml. Rincer le bécher ou la fiole conique avec de l'eau, enlever les particules adhérentes avec une baguette en caoutchouc et filtrer les fractions de rinçage à travers le même papier-filtre. Rincer le papier-filtre avec un minimum d'eau. Garder le filtrat et les fractions de rinçage dans le bécher (il s'agit de la solution d'essai S1).

8.3.1.3 Un papier-filtre de texture moyenne convient pour les échantillons ne contenant pas de nitrures fins. Cependant, il est recommandé d'utiliser un papier-filtre à texture serrée si la taille des nitrures n'est pas connue. Une filtration sous vide, à l'aide d'un filtre à membrane de porosité inférieure à 0,2 µm, est nécessaire pour les échantillons contenant des nitrures fins tels que le nitrure de bore.

8.3.2 Traitement du résidu insoluble

Introduire le papier-filtre et le résidu insoluble dans une fiole conique de 500 ml et ajouter 10 g de sulfate de potassium ([5.6](#)), 1 g de sulfate de cuivre(II) pentahydraté ([5.7](#)) et 20 ml d'acide sulfurique ([5.2](#)).

Chauffer modérément jusqu'à ce que l'eau dans la fiole se soit évaporée et que les premières fumées blanches sulfuriques apparaissent, couvrir la fiole d'un entonnoir et maintenir les fumées (entre 335 °C et 350 °C) pendant environ 60 minutes pour décomposer le résidu.

Refroidir à température ambiante, ajouter 50 ml d'eau et faire bouillir fortement pendant 5 min pour éliminer le dioxyde de soufre de la solution (il s'agit de la solution d'essai S2).

8.3.3 Distillation sous courant de vapeur (voir [Figure A.1](#), [A.2](#) ou [A.3](#))

Pour recueillir le distillat, introduire 5 ml d'acide sulfurique ([5.3](#)) dans une fiole jaugée à col rodé de 100 ml, portant une marque à 90 ml. Introduire le tube effilé prolongeant le condenseur dans la fiole de manière qu'il soit immergé dans les 5 ml d'acide sulfurique ([5.3](#)).

Ajouter 110 ml de la solution d'hydroxyde de sodium ([5.4](#)) dans le ballon de distillation (b) à travers l'entonnoir (f) et rincer l'entonnoir avec une quantité minimale d'eau.

Ajouter les solutions d'essai S1 et S2 (voir [8.3.1](#) et [8.3.2](#)) dans le ballon de distillation (b) à travers l'entonnoir (f) et rincer les récipients des solutions d'essai et l'entonnoir avec une quantité minimale d'eau.

Ajouter de l'eau dans le ballon de distillation à travers l'entonnoir pour compléter le volume de la solution à environ 250 ml.

Commencer la distillation et la poursuivre jusqu'à ce que le distillat ait atteint la marque de 90 ml. Rincer le tube immergé avec de l'eau et recueillir les fractions de rinçage dans la fiole jaugée de 100 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

La distillation devrait durer environ 25 min.

8.3.4 Développement du complexe coloré

Introduire dans une fiole jaugée de 100 ml une partie aliquote de la solution obtenue en [8.3.3](#), choisie conformément au [Tableau 2](#). Ajouter 100 µl de solution de rouge de méthyle ([5.14](#)) et neutraliser exactement avec la solution d'hydroxyde de sodium ([5.5](#)). Compléter le volume de la solution à environ 50 ml avec de l'eau, si nécessaire.

Tableau 2 — Parties aliquotes

Teneur prévue en azote % (fraction massique)	Parties aliquotes ml
0,000 6 à 0,010	50
0,010 à 0,020	25
0,020 à 0,050	10

Ajouter 5,0 ml de solution de phénate de sodium ([5.10](#)) et 5,0 ml de solution d'hydrogénophosphate disodique ([5.8](#)) et agiter la fiole de façon identique par renversements alternés (au moins dix fois). Ajouter 10,0 ml de solution de pentacyanonitrosylferrate(III) disodique ([5.11](#)) et 5,0 ml de solution d'hypochlorite de sodium ([5.9](#)) et agiter la fiole de façon identique par renversements alternés (au moins dix fois). Placer la fiole dans l'eau bouillante du bain-marie ([6.3](#)) pendant 5 min. Après refroidissement à température ambiante, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser (il s'agit de la solution d'essai).

8.3.5 Mesurages spectrophotométriques

Effectuer le mesurage spectrophotométrique de chaque solution d'essai à une longueur d'onde d'environ 640 nm, après avoir réglé le spectrophotomètre au zéro d'absorbance par rapport à l'eau, en utilisant des cuves de 10 mm.

8.4 Etablissement de la courbe d'étalonnage

8.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage

La préparation de solution d'étalonnage doit être effectuée en parallèle à celle de solutions d'essai.

Dans une série de sept béchers de 200 ml, introduire 30 ml d'acide chlorhydrique ([5.1](#)) et les volumes de la solution étalon d'azote ([5.13](#)) figurant dans le [Tableau 3](#).

Pour recueillir le distillat, introduire 5 ml d'acide sulfurique (5.3) dans une fiole jaugée de 100 ml à col rodé, portant une marque à 90 ml. Introduire le tube effilé prolongeant le condenseur dans la fiole de manière qu'il soit immergé dans les 5 ml d'acide sulfurique (5.3).

Ajouter 55 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (5.4) dans le ballon de distillation (b) à travers l'entonnoir (f) et rincer l'entonnoir avec une quantité minimale d'eau.

Ajouter le contenu du bécher de 200 ml dans le ballon de distillation (b) à travers l'entonnoir (f) et rincer le bécher et l'entonnoir avec une quantité minimale d'eau.

Ajouter de l'eau dans le ballon de distillation à travers l'entonnoir pour compléter le volume de la solution à environ 250 ml.

Commencer la distillation et la poursuivre jusqu'à ce que le distillat ait atteint la marque de 90 ml. Rincer le tube immergé avec de l'eau, en recueillant les fractions de rinçage dans la fiole jaugée de 100 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Introduire 50 ml de la solution dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter 1 goutte de solution de rouge de méthyle (5.14) et neutraliser exactement avec la solution d'hydroxyde de sodium (5.5).

Ajouter 5,0 ml de solution de phénate de sodium (5.10) et 5,0 ml de solution d'hydrogénophosphate disodique (5.8) et agiter la fiole de façon identique par renversements alternés (au moins dix fois). Ajouter 10,0 ml de solution de pentacyanonitrosylferrate(III) disodique (5.11) et 5,0 ml de solution d'hypochlorite de sodium (5.9) et agiter la fiole de façon identique par renversements alternés (au moins dix fois). Placer la fiole dans l'eau bouillante du bain-marie (6.3) pendant 5 min. Après refroidissement à température ambiante, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Tableau 3 — Solutions d'étalonnage

Volume de la solution étalon d'azote (5.13) ml	Masse d'azote correspondante dans la solution d'essai µg	Teneur en azote de l'échantillon pour essai % (fraction massique)			
		Prise d'essai			
		2 g	1 g	1 g	1 g
		Parties aliquotées			
		50 ml	50 ml	25 ml	10 ml
0 ^{a)}	0	0	0	0	0
5	5	0,000 5	0,001 0	0,002 0	0,005 0
10	10	0,001 0	0,002 0	0,004 0	0,010 0
20	20	0,002 0	0,004 0	0,008 0	0,020 0
30	30	0,003 0	0,006 0	0,012 0	0,030 0
40	40	0,004 0	0,008 0	0,016 0	0,040 0
50	50	0,005 0	0,010 0	0,020 0	0,050 0

a) Terme zéro

8.4.2 Mesurages spectrophotométriques

Effectuer le mesurage spectrophotométrique de chaque solution d'étalonnage (8.4.1) à une longueur d'onde d'environ 640 nm (voir 8.3.5), dans une cuve de 10 mm de parcours optique, en utilisant l'eau comme référence.

Soustraire l'absorbance du terme zéro de l'absorbance de chaque solution d'étalonnage.

8.4.3 Tracé de la courbe d'étalonnage

Établir la courbe d'étalonnage, qui passe par l'origine, en représentant les valeurs d'absorbance nette par rapport à la masse d'azote, exprimée en microgrammes par millilitre, dans les solutions d'étalonnage.