
Norme internationale



4934

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Aciers et fontes — Dosage du soufre — Méthode gravimétrique

Steel and cast iron — Determination of sulphur content — Gravimetric method

Première édition — 1980-10-01

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4934:1980](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7289477b-b3e7-4717-8e5d-282acf65f5ea/iso-4934-1980>

CDU 669.13/.14 : 543.21 : 546.22

Réf. n° : ISO 4934-1980 (F)

Descripteurs : acier, fonte, analyse chimique, dosage, soufre, méthode gravimétrique.

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 confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme internationale ISO 4934 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*, et a été soumise aux comités membres en octobre 1978.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée : <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7289477b-b3e7-4717-8e5d-282acfb55ea/iso-4934-1980>

Afrique du Sud, Rép. d'	Finlande	Roumanie
Allemagne, R. F.	Hongrie	Royaume-Uni
Autriche	Inde	Suède
Belgique	Iran	Suisse
Bulgarie	Italie	Tchécoslovaquie
Corée, Rép. dém. p. de	Japon	Turquie
Corée, Rép. de	Norvège	URSS
Danemark	Nouvelle-Zélande	USA
Égypte, Rép. arabe d'	Pologne	Yougoslavie

Les comités membres des pays suivants l'ont désapprouvée pour des raisons techniques :

Canada
France



NORME INTERNATIONALE ISO 4934-1980 (F)/ERRATUM

Publié 1981-12-15

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Aciers et fontes — Dosage du soufre — Méthode gravimétrique

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4934:1980

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7289477b-b3e7-4717-8e5d-282acfb5f5ea/iso-4934-1980>

ERRATUM

Page 1

Paragraphe 4.1, troisième alinéa, deuxième ligne : remplacer «acide chlorhydrique (4.4)» par «acide chlorhydrique (4.5)».

Paragraphe 4.10 : remplacer «dilué 1 + 98» par «dilué 1 + 49».

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4934:1980

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7289477b-b3e7-4717-8e5d-282acf65f5ea/iso-4934-1980>

Aciers et fontes — Dosage du soufre — Méthode gravimétrique

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode gravimétrique pour le dosage du soufre dans les aciers et les fontes, à l'exclusion des aciers contenant du sélénium. Cette méthode est particulièrement utilisable comme méthode de référence pour la normalisation des échantillons pour lesquels des valeurs normales certifiées doivent être établies.

La méthode est applicable aux produits dont la teneur en soufre est supérieure à 0,003 % (*m/m*).

2 Références

ISO/R 377, *Prélèvement et préparation des échantillons et des éprouvettes pour l'acier corroyé*.¹⁾

ISO 565, *Tamis de contrôle — Toiles métalliques et tôles perforées — Dimensions nominales des ouvertures*.

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans l'acide nitrique dilué en présence de brome, ou dans l'acide nitrique dilué et l'acide chlorhydrique concentré en présence de brome (en utilisant un dispositif approprié pour empêcher des pertes de soufre). Addition d'acide fluorhydrique et d'acide perchlorique et évaporation de la solution jusqu'à dégagement de fumées blanches d'acide perchlorique. Si nécessaire, volatilisation du chrome sous forme de chlorure de chromyle. Séparation chromatographique des ions sulfates à travers une colonne d'oxyde d'aluminium et élution par une solution d'hydroxyde d'ammonium. Précipitation des ions sulfate sous forme de sulfate de baryum dans des conditions soigneusement contrôlées, et filtration, lavage, chauffage et pesée.

4 Réactifs

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

4.1 Oxyde d'aluminium (alumine), pour chromatographie, de grandeur granulométrique correspondant à une ouverture de maille de tamis de 75 à 150 μm (série supplémentaire R 40/3 de l'ISO 565). On peut utiliser soit l'oxyde d'aluminium défini comme alcalin, soit celui défini comme acide ou neutre.

Introduire 200 g environ d'oxyde d'aluminium sec dans un bécher de 400 ml contenant 300 ml d'eau et placer le bécher dans un évier. Introduire un tube en verre de 5 mm de diamètre intérieur jusqu'au fond du bécher, et relier ce tube à une alimentation en eau. Régler le débit d'eau de manière que le matériau fin en suspension déborde du bécher. Continuer ce traitement jusqu'à ce que tout matériau fin, qui ne se dépose pas en l'espace de 1 min après l'interruption de l'écoulement d'eau, soit éliminé.

Décanter le liquide surnageant pour le séparer du matériau le plus gros, ajouter l'acide chlorhydrique (4.4) en quantité suffisante pour couvrir l'oxyde d'aluminium, agiter et laisser reposer pendant une durée qui ne soit pas inférieure à 12 h.

Décanter l'acide chlorhydrique et laver l'oxyde d'aluminium avec de l'eau, comme indiqué au deuxième alinéa.

Pour la préparation de la colonne, préparer un mélange pâteux avec l'oxyde d'aluminium lavé et la solution d'acide chlorhydrique (4.8).

4.2 Brome.

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

4.4 Acide nitrique, dilué 1 + 1.

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

4.6 Acide chlorhydrique, dilué 1 + 1.

4.7 Acide chlorhydrique, dilué 1 + 9.

4.8 Acide chlorhydrique, dilué 1 + 19.

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

NOTE — Au cas où ce réactif présenterait une teneur élevée en sulfates, ceux-ci peuvent être éliminés par passage du réactif sur une colonne d'adsorption (5.3).

4.10 Acide perchlorique, dilué 1 + 98.

4.11 Acide fluorhydrique, ρ 1,14 g/ml environ.

1) En révision.

4.12 Hydroxyde d'ammonium, ρ 0,90 g/ml environ.

4.13 Hydroxyde d'ammonium, dilué 1 + 19.

4.14 Hydroxyde d'ammonium, dilué 1 + 99.

4.15 Perchlorate de fer(II), solution.

Transférer 5 g de fer très pur ayant une très faible teneur en soufre dans une fiole conique à col étroit de 500 ml de capacité et le dissoudre avec un mélange de 25 ml de la solution d'acide perchlorique (4.9) et 375 ml d'eau, en chauffant dans un bain d'eau à 50 °C.

Lorsque les deux tiers environ du fer sont dissous, enlever le flacon d'un bain d'eau et le laisser refroidir.

Fermer le flacon avec un bouchon en caoutchouc muni d'une soupape à sens unique pour permettre l'échappement des gaz sans entrée d'air.

4.16 Acide sulfurique, solution correspondant à 48 mg environ de soufre par litre.

Ajouter 2,8 ml d'acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml environ, à environ 500 ml d'eau. Diluer à 1 000 ml et homogénéiser. Prélever 30 ml de cette solution, et diluer à 1 000 ml et homogénéiser.

4.17 Chlorure de baryum dihydraté, solution à 1,22 g/l.

Dissoudre 1,22 g de chlorure de baryum dihydraté ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau, diluer à 1 000 ml et homogénéiser.

Filtrer cette solution, juste avant l'emploi, à travers un filtre en papier non rigide à texture serrée.

1 ml de cette solution équivaut à 0,16 mg environ de soufre.

4.18 Méthylorange, solution à 0,50 g/l.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Fiole conique, de capacité 1 000 ml, à col bouché émeri.

5.2 Réfrigérant d'Allihn (du type à quatre ou six boules)

5.3 Colonne d'adsorption (voir la figure).

Préparer la colonne d'adsorption comme suit :

Introduire le tube de la colonne dans un bouchon en caoutchouc muni d'un trou, au fond du réservoir, de manière à constituer un joint de fixation du tube dans une fiole à filtration sous vide. Ajuster le tube dans la fiole et placer, à l'extrémité étroite du tube, un tampon en laine de quartz bien tassée de 20 mm d'épaisseur environ. Introduire dans le tube une quantité du mélange pâteux d'alumine (4.1) suffisante pour obtenir une colonne de 100 à 120 mm de longueur. En utilisant la solution

d'acide chlorhydrique (4.8), rincer toutes les particules d'alumine adhérant aux parois du réservoir, de façon à les entraîner dans le tube. Introduire un tampon en laine de quartz en le pressant avec une baguette en verre de façon à obtenir un contact entre la laine de quartz et l'alumine. Presser encore le tampon si celui-ci n'est pas en contact avec la colonne d'alumine. S'assurer que toutes les particules d'alumine sont éliminées des parois de la colonne au-dessus du bouchon supérieur.

Ajouter de la solution d'acide chlorhydrique (4.8) dans le réservoir, et régler le débit entre 10 et 15 ml par minute. Si le débit ne peut pas être réglé à cette valeur, vider la colonne et répéter la préparation.

Faire passer par aspiration 20 ml d'eau à travers la colonne, puis 20 ml de la solution d'hydroxyde d'ammonium (4.13), et enfin 20 ml d'eau. Rassembler les deux derniers éluats et contrôler l'absence de sels d'aluminium en ajustant le pH de la solution jusqu'à ce que celle-ci soit légèrement ammoniacale. Si l'on observe, au repos, la formation d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium, faire passer à travers la colonne 20 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.7), puis 20 ml d'eau. Répéter le traitement avec 20 ml de la solution d'hydroxyde d'ammonium (4.13) et 20 ml d'eau en contrôlant dans les éluats, l'absence de sels d'aluminium comme précédemment indiqué.

Si de l'hydroxyde d'aluminium précipite encore, faire passer, à travers la colonne, de la solution d'acide chlorhydrique (4.6) durant 1 h sans aspiration et laver ensuite avec 50 ml d'eau. Faire passer 20 ml de la solution d'hydroxyde d'ammonium (4.13) et 20 ml d'eau à travers la colonne et contrôler l'absence de sels d'aluminium dans les éluats.

Répéter cette série de lavages jusqu'au moment où l'on ne relève plus aucune élution de sels d'aluminium de la colonne. Laver enfin avec 30 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.8).

Lorsque le tube n'est pas utilisé, immerger sa partie inférieure dans l'eau et appliquer un bouchon en caoutchouc au réservoir.

6 Échantillonnage

Prélever et préparer les échantillons comme spécifié dans l'ISO/R 377.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai

Prélever une prise d'essai, en fonction de la teneur prévue en soufre, comme ci-après :

a) pour des teneurs en soufre allant jusqu'à 0,005 % (m/m) : peser à 0,001 g près, deux prises d'essai de 10 g environ chacune;

b) pour des teneurs en soufre comprises entre 0,005 et 0,05 % (m/m) : peser à 0,001 g près, 1 g de prise d'essai de 10 g environ.

c) pour des teneurs en soufre supérieures à 0,05 % (*m/m*) : prélever une masse de prise d'essai, telle que le soufre à doser ne dépasse pas 0,005 g, et peser à 0,001 g près.

NOTE — Les conditions idéales pour l'application de cette méthode nécessitent une connaissance de la teneur approximative en soufre de la prise d'essai. Lorsque celle-ci n'est pas connue, il y a lieu de procéder à un dosage par combustion, en vue de déterminer la masse optimale de la prise d'essai et la quantité appropriée de chlorure de baryum nécessaire pour la précipitation.

7.2 Essai à blanc

Pour chaque lot de prises d'essai, effectuer un essai à blanc dans des conditions identiques, tout en employant les mêmes quantités de réactifs que celles utilisées pour le dosage, mais en omettant la prise d'essai.

Dans le cas de teneurs en soufre inférieures à 0,005 % (*m/m*), pour lesquelles deux prises d'essai de 10 g chacune sont employées, il y a lieu de procéder à deux essais à blanc dans des conditions identiques (voir 7.3.5).

7.3 Dosage

7.3.1 Mise en solution de la prise d'essai

Introduire la prise d'essai (7.1) dans une fiole conique sèche (5.1), pour l'attaque oxydante.

7.3.1.1 Échantillons solubles dans l'acide nitrique dilué

Introduire 1 ml de brome (4.2) dans la fiole conique (5.1) et y adapter le réfrigérant (5.2). Ajouter lentement 50 ml de la solution d'acide nitrique (4.4) de façon à contrôler le plus possible la réaction.

Ajouter lentement encore 50 ml de la solution d'acide nitrique (4.3) et, lorsque l'émission de fumées a cessé, rincer les parois intérieures du réfrigérant avec une petite quantité d'eau, en recueillant les eaux de lavage dans la fiole conique.

Lorsque la mise en solution est achevée, porter la solution à l'ébullition jusqu'à ce que les vapeurs de condensation parviennent aux premières boules du réfrigérant. Laisser refroidir.

Après 5 ou 6 min, verser 50 ml d'eau, à travers le réfrigérant, dans la fiole conique (5.1). Débrancher la fiole conique (5.1) du réfrigérant, transférer quantitativement le contenu dans un bécher de 500 ml et laver les parois de la fiole avec de l'eau.

7.3.1.2 Échantillons insolubles dans l'acide nitrique dilué

Introduire 1 ml de brome (4.2) dans la fiole conique (5.1), y adapter le réfrigérant (5.2). Ajouter lentement 100 ml de la solution d'acide nitrique (4.4).

Ajouter 50 ml de l'acide chlorhydrique (4.5), par petites quantités, en suivant les indications applicables aux échantillons solubles dans l'acide nitrique dilué.

Lorsque l'émission de fumées a cessé, rincer les parois intérieures du réfrigérant avec une petite quantité d'eau, en recueillant les eaux de lavage dans la fiole conique.

Lorsque la mise en solution est achevée, chauffer la solution jusqu'à ce que les vapeurs de condensation parviennent aux premières boules du réfrigérant. Laisser refroidir.

Après 5 à 6 min, verser 50 ml d'eau, à travers le réfrigérant, dans la fiole conique (5.1). Débrancher la fiole conique du réfrigérant, transférer quantitativement le contenu dans un bécher de 500 ml et laver les parois de la fiole avec de l'eau.

7.3.2 Addition de sulfate

Ajouter, à l'aide d'une burette, 10,0 ml de la solution d'acide sulfurique (4.16) à chaque prise d'essai (7.1) et également à la solution de l'essai à blanc (7.2).

Ajouter 120 ml de l'acide perchlorique (4.9) puis, quelques gouttes de l'acide fluorhydrique (4.11).

NOTE — Dans le cas des aciers ayant une teneur élevée en silicium, des additions supplémentaires d'acide chlorhydrique, goutte à goutte, peuvent être nécessaires pour faciliter la filtration ultérieure. La mise en solution des aciers alliés contenant du tungstène, du niobium, du tantale, du titane et du molybdène, peut aussi être facilitée par des additions similaires d'acide fluorhydrique.

Pour les échantillons à teneurs élevées en chrome (par exemple, des aciers inoxydables), ajouter encore 50 ml de l'acide perchlorique (4.9).

Chauffer jusqu'à émission de fumées blanches abondantes. Couvrir d'un verre de montre sec et continuer l'ébullition jusqu'à décomposition complète des produits carbonés.

7.3.3 Élimination du chrome (si nécessaire)

Si la teneur en chrome de la solution est supérieure à 0,005 g, éliminer le chrome de la façon suivante.

Continuer l'émission de fumées jusqu'à oxydation du chrome. Ajouter lentement 5 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.5) et continuer le chauffage jusqu'à ce que le chrome résiduel soit ré-oxydé. Répéter le traitement avec de l'acide chlorhydrique, suivi d'émissions intermédiaires de fumées, jusqu'à ce que des fumées de chlorure de chromyle ne se dégagent plus.

7.3.4 Réduction du chrome et filtration

Ajouter 200 ml d'eau chaude. Réduire tout le chrome hexavalent restant après la volatilisation, ou présent dans la prise d'essai, par addition de la solution de perchlorate de fer(II) (4.15), goutte à goutte, et filtrer à travers un papier à texture serrée de 12,5 cm dans un bécher de 800 ml. Laver soigneusement le bécher et le filtre avec la solution chaude d'acide perchlorique (4.10). Jeter le filtre.

NOTE — Les échantillons fournissant des résidus abondants d'hydrolyse (par exemple niobium, tungstène, etc.) peuvent être d'une filtration difficile. Dans ce cas, la filtration peut être facilitée en utilisant une prise d'essai de 12,5 g, au lieu de celle de 10 g requise pour le

dosage, et en obtenant ensuite une partie aliquote équivalant à 10 g en portant le volume de la solution à 500 ml, et en recueillant 400 ml par filtration.

Le volume de la solution doit être compris entre 500 et 600 ml; si le volume est supérieur, concentrer la solution.

7.3.5 Séparation chromatographique du sulfate

Placer la colonne d'adsorption (5.3) dans la fiole à filtration sous vide. Laver la colonne avec 30 ml d'eau de façon à éliminer la solution d'hydroxyde d'ammonium résiduelle provenant de l'éluat précédente. Acidifier la colonne avec 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.8). Rejeter les éluats.

Transférer quantitativement la solution d'essai dans la colonne en l'aspirant à travers la colonne avec un débit n'excédant pas 10 ml par minute et en maintenant constamment un peu de solution au-dessus de l'alumine.

NOTE — Lors du dosage de teneurs en soufre inférieures à 0,005 %, pour lesquelles deux prises de 10 g chacune sont utilisées, faire passer les deux solutions à travers la même colonne, selon le même procédé utilisé pour une seule prise. (Ceci combine le soufre des deux portions séparées, dans le but d'obtenir une prise d'essai équivalant à une prise de 20 g).

Laver chaque bécber avec deux portions de 25 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.8) en transférant les liquides de lavage dans la colonne et en maintenant le même débit. Répéter le lavage deux fois en utilisant 20 ml d'eau à chaque fois et transférer les eaux de lavage dans la colonne.

Effectuer les deux essais à blanc (7.2) dans des conditions identiques, mais en omettant la prise d'essai, et faire passer les deux solutions à travers la même colonne.

Laver le bécber avec deux portions de 25 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.8) en transférant les liquides de lavage dans la colonne et en maintenant le même débit. Répéter le lavage deux fois, avec 20 ml d'eau chaque fois et transférer les eaux de lavage dans la colonne.

Enlever la colonne d'adsorption de la fiole d'aspiration, et rincer à l'eau les parois extérieures de la partie inférieure de la colonne.

7.3.6 Éluat à l'hydroxyde d'ammonium

Placer un bécber de 250 ml au-dessous de la colonne, de façon que la paroi intérieure de ce bécber soit en contact avec l'extrémité inférieure de la colonne. Ajouter dans la colonne 15 ml de la solution d'hydroxyde d'ammonium (4.13) en la laissant s'écouler par gravité. Ajouter ensuite 40 ml de la solution d'hydroxyde d'ammonium (4.14) en la laissant s'écouler complètement dans le bécber.

Faire passer enfin 30 à 40 ml d'eau à travers la colonne et les recueillir dans le même bécber.

7.3.7 Précipitation des sulfates et pesée

Neutraliser les éluats rassemblés avec la solution d'acide chlorhydrique (4.7) en présence de quelques gouttes de la solution de méthylorange (4.18), ajouter 2 ml en excès de cet acide

et évaporer la solution jusqu'à 50 ml environ. Filtrer à travers un papier filtre à texture serrée de 9 cm de diamètre, en recueillant le filtrat dans un bécber de 250 ml et laver le bécber d'origine et le filtre quatre fois avec de petites quantités d'eau.

En agitant sans interruption le filtrat, ajouter à l'aide d'une burette, goutte à goutte, la quantité de la solution de chlorure de baryum (4.17) qui est en relation stoechiométrique avec la teneur présumée en soufre de la prise d'essai et avec celle de la solution de sulfate ajoutée. Laisser reposer durant 1 h, et ajouter ensuite, avec la même burette, 20,0 ml en excès de la solution de chlorure de baryum (4.17). Agiter la solution, couvrir d'un verre de montre et laisser reposer durant 12 h environ.

Filtrer à travers un filtre en papier non rigide à texture serrée de 9 cm de diamètre ou, en variante, à travers un petit tampon bien compact en pâte à papier sans cendres. Laver six fois avec des portions de 5 à 10 ml d'eau froide.

Placer le filtre et le précipité dans un creuset en platine après l'avoir chauffé auparavant à 800 °C, refroidi en dessiccateur et pesé à 0,1 mg près. Sécher et calciner à la température la plus basse possible (ne dépassant pas 550 °C) jusqu'à élimination de la matière carbonée, et chauffer finalement à 800 °C. Refroidir dans un dessiccateur et peser à 0,1 mg près.

8 Expression des résultats

La teneur en soufre, *S*, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$0,1373 \times \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100$$

où

*m*₁ est la masse, en grammes, de sulfate de baryum obtenu dans la prise d'essai;

*m*₂ est la masse, en grammes, de sulfate de baryum obtenu dans l'essai à blanc;

*m*₀ est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

0,1373 est le facteur de conversion du sulfate de baryum (BaSO₄) en soufre (S).

9 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal doit contenir les indications suivantes :

- référence de la méthode utilisée;
- résultats et mode d'expression employé;
- compte-rendu de tous détails particuliers éventuels, relevés au cours de l'essai;
- compte-rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale qui sont considérées comme facultatives.

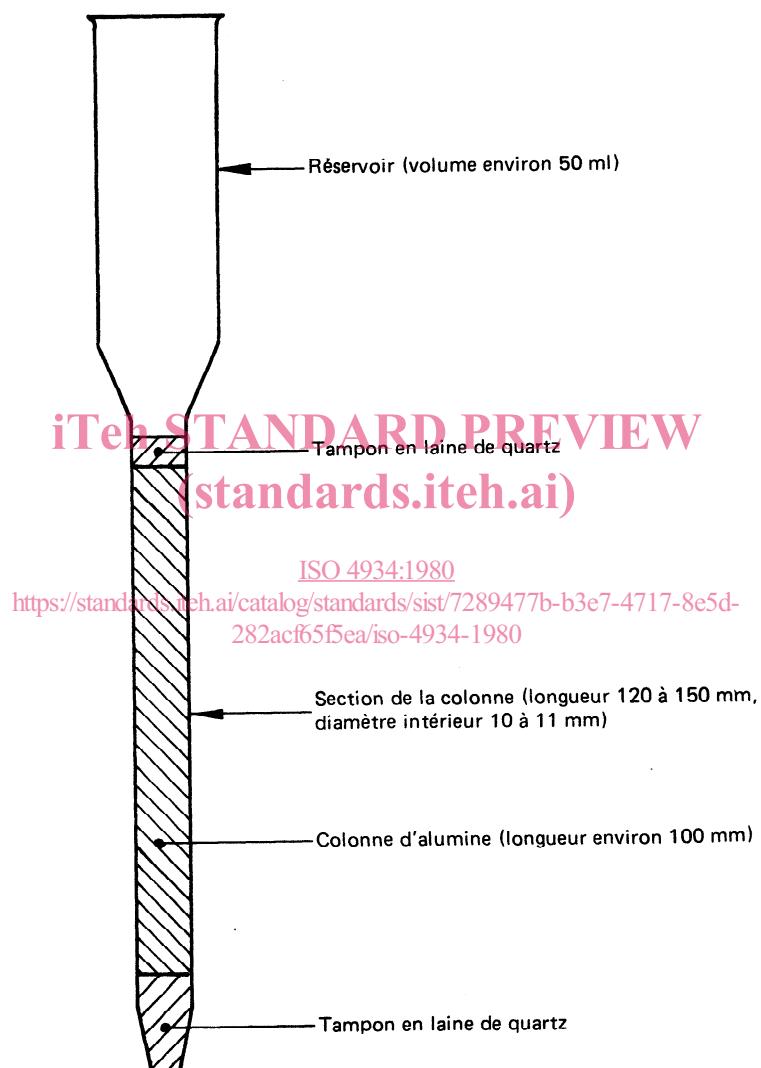


Figure — Colonne d'adsorption