

NORME INTERNATIONALE

ISO
4942

Première édition
1988-12-15



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

Aciers et fontes — Dosage du vanadium — Méthode spectrophotométrique au N-BPHA

Steel and iron — Determination of vanadium content — N-BPHA spectrophotometric method

(standards.iteh.ai)

ISO 4942:1988

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fb9dac3-fdc1-4348-a46b-7cdb33bf2189/iso-4942-1988>

Numéro de référence
ISO 4942:1988 (F)

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 approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 4942 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*.

Les annexes A et B de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

Aciers et fontes — Dosage du vanadium — Méthode spectrophotométrique au N-BPHA

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode spectrophotométrique au N-BPHA, de dosage du vanadium dans les aciers et les fontes.

La méthode est applicable aux teneurs en vanadium comprises entre 0,005 % (*m/m*) et 0,50 % (*m/m*).

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent 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 de cette norme, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur cette norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 377 : 1985, *Acier corroyé — Prélèvement et préparation des échantillons et des éprouvettes.*

ISO 385-1 : 1984, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1 : Spécifications générales.*

ISO 648 : 1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042 : 1983, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

ISO 5725 : 1986, *Fidélité des méthodes d'essais — 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 les acides appropriés.

Addition d'acide orthophosphorique à une partie aliquote de la solution ainsi obtenue, afin d'éliminer l'interférence du fer, et addition du permanganate de potassium, afin d'oxyder le vanadium à l'état pentavalent.

Réduction sélective du permanganate en excès par le nitrite de sodium en présence d'urée et traitement par le N-BPHA et l'acide chlorhydrique pour former un complexe, suivi de l'extraction du complexe par le trichlorométhane.

Mesurage spectrophotométrique de l'absorbance à une longueur d'onde de 535 nm environ.

4 Réactifs

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

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

4.2 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ, dilué 4 + 1.

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

4.4 Acide perchlorique, ρ 1,67 g/ml environ.

4.5 Acide orthophosphorique, ρ 1,71 g/ml environ.

4.6 Acide orthophosphorique, ρ 1,71 g/ml environ, dilué 1 + 1.

4.7 Mélange acide chlorhydrique — acide nitrique.

Mélanger trois volumes d'acide chlorhydrique (4.1) avec un volume d'acide nitrique (4.3). Ce mélange doit être préparé au moment de l'emploi.

4.8 Peroxyde d'hydrogène, solution à 300 g/l.

4.9 Nitrite de sodium, solution à 3 g/l.

4.10 Urée, solution à 250 g/l.

4.11 Tripolyphosphate de sodium ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), solution à 100 g/l.

4.12 Permanganate de potassium, solution à 3 g/l.

4.13 Trichlorométhane (chloroforme).

4.14 N-BPHA, solution à 2,5 g/l dans du trichlorométhane.

Mettre en solution 0,25 g de *N*-benzoylphénylhydroxylamine [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$] dans 100 ml de trichlorométhane (4.13), fraîchement préparé, ou conservé dans un flacon coloré en brun.

4.15 Fer, solution à 10 g/l.

Peser à 1 mg près, 5,0 g de fer pur exempt de vanadium ou à teneur en vanadium aussi faible que possible et exactement connue. Les transvaser dans un bécher de 500 ml, couvrir d'un verre de montre et ajouter 100 ml du mélange acide chlorhydrique-acide nitrique (4.7). Après cessation de l'effervescence, chauffer modérément pour parfaire la mise en solution.

Ajouter 100 ml d'acide perchlorique (4.4) et élever la température pour obtenir un reflux des fumées blanches d'acide perchlorique à l'intérieur du bécher. Continuer l'émission des fumées pendant 3 min environ.

Refroidir, ajouter 100 ml d'eau chaude et agiter pour redissoudre les sels. Ajouter quelques gouttes de peroxyde d'hydrogène (4.8), chauffer progressivement à l'ébullition et maintenir pendant 2 min environ. Refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.16 Vanadium, solution étalon.

4.16.1 Vanadium, solution mère correspondant à 1,0 g de V par litre.

Sécher plusieurs grammes de métavanadate d'ammonium (NH_4VO_3) dans une étuve entre 100 °C et 105 °C (voir la note) pendant au moins 1 h et refroidir à température ambiante dans un dessiccateur. Peser, 1 mg près, 2,296 g de produit sec et transvaser dans un bécher de 600 ml, ajouter 400 ml d'eau chaude et faire bouillir modérément pour mettre en solution. Refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution mère contient 1,0 mg de V.

NOTE — Une température de séchage supérieure à 110 °C produira une décomposition possible de métavanadate d'ammonium. Maintenir strictement la température de séchage comme spécifié.

4.16.2 Vanadium, solution étalon correspondant à 50 mg de V par litre.

Transvaser 5,0 ml de la solution mère (4.16.1) dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 50 µg de V.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

Spectrophotomètre.

Toute la verrerie jaugée doit être de qualité A, conformément à l'ISO 385-1, l'ISO 648 ou l'ISO 1042.

6 Échantillonnage

Effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 377, ou aux normes nationales appropriées pour les fontes.

7 Mode opératoire

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

7.1 Prise d'essai

Peser, à 1 mg près, les masses indiquées ci-dessous en fonction des teneurs en vanadium présumées :

- a) teneur en vanadium de 0,005 % (m/m) à 0,10 % (m/m), masse de la prise d'essai approximativement 1,0 g;
- b) teneur en vanadium de 0,10 % (m/m) à 0,20 % (m/m), masse de la prise d'essai approximativement 0,50 g;
- c) teneur en vanadium de 0,20 % (m/m) à 0,50 % (m/m), masse de la prise d'essai approximativement 0,20 g.

7.2 Essai à blanc

Effectuer parallèlement au dosage un essai à blanc en suivant le même mode opératoire que celui qui est spécifié en 7.3.2 et 7.3.3, et en utilisant la même quantité de tous les réactifs, mais en remplaçant la solution d'essai par la solution de fer (4.15).

7.3 Dosage

7.3.1 Préparation de la solution d'essai

Introduire la prise d'essai (7.1) (voir 9.1) dans un bécher de 250 ml, couvrir d'un verre de montre et ajouter 20 ml à 30 ml de mélange acide chlorhydrique-acide nitrique (4.7). Après cessation de l'effervescence, chauffer modérément pour parfaire la mise en solution.

Ajouter 15 ml à 20 ml d'acide perchlorique (4.4), élever la température pour obtenir un reflux des fumées blanches d'acide perchlorique à l'intérieur du bécher et maintenir pendant 3 min environ.

Refroidir, ajouter environ 30 ml d'eau chaude et agiter pour dissoudre les sels. Ajouter goutte à goutte le peroxyde d'hydrogène (4.8) pour réduire le chrome, chauffer progressivement à l'ébullition et maintenir pendant 1 min à 2 min jusqu'à décomposition du peroxyde d'hydrogène en excès.

Après refroidissement, filtrer sur papier filtre à texture moyenne et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml en lavant plusieurs fois le papier filtre avec de l'eau tiède. Diluer au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.3.2 Oxydation du vanadium

Transvaser 25,0 ml de la solution d'essai (voir 7.3.1) dans une ampoule à décanter sphérique de 125 ml. Ajouter 2 ml d'acide orthophosphorique (4.6) (voir 9.2 et 9.3) et 5 ml d'eau et faire tourbillonner.

Ajouter 0,8 ml de la solution de permanganate de potassium (4.12), faire tourbillonner et laisser reposer pendant 4 min. Ajouter 5 ml de la solution d'urée (4.10) et puis ajouter goutte à goutte 1,0 ml de la solution de nitrite de sodium (4.9) en faisant tourbillonner (voir 9.4). Laisser reposer pendant 1 min.

7.3.3 Développement de la coloration et extraction

Ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique (4.2) et 10,0 ml de la solution de trichlorométhane de N-BPHA (4.14) et agiter pendant 45 s.

Lorsque les phases sont séparées, soutirer la phase organique dans une fiole jaugée sèche de 50 ml en la filtrant soit sur un papier filtre sec placé dans un entonnoir, soit sur du coton hydrophile placé dans le tube de soutirage de l'ampoule à décanter; retenir la phase aqueuse dans l'ampoule.

Ajouter 10,0 ml de trichlorométhane (4.13) à la phase aqueuse restant dans l'ampoule à décanter et agiter pendant 30 s. Laisser décanter, combiner la phase organique avec l'extrait principal, diluer au volume à l'aide de trichlorométhane (4.13) et homogénéiser (voir la note).

NOTE — Pour assurer les mêmes conditions de développement de coloration aux solutions d'essais et aux solutions d'étalonnage, prendre une à une chaque solution depuis l'oxydation du vanadium (7.3.2) jusqu'à l'extraction (7.3.3), en évitant le développement de coloration par groupes de solutions et en effectuant chaque opération sans délai sauf spécification contraire.

7.3.4 Mesurage spectrophotométrique

Effectuer le mesurage spectrophotométrique de la solution d'essai à une longueur d'onde de 535 nm environ, en cuve de 1 cm de parcours optique, après avoir ajusté le spectrophotomètre (voir chapitre 5) au zéro d'absorbance par rapport au trichlorométhane (4.13).

7.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Dans une série d'ampoules à décanter sphériques de 125 ml, introduire 25,0 ml de la solution de fer (4.15). Ajouter la solution étalon de vanadium (4.16.2) et de l'eau comme décrit dans le tableau 1, faire tourbillonner et suivre les modalités spécifiées en 7.3.2 et 7.3.3, mais en supprimant l'addition de 5 ml d'eau spécifiée en 7.3.2.

7.4.2 Mesurage spectrophotométrique

Effectuer le mesurage spectrophotométrique de chaque solution à une longueur d'onde de 535 nm environ après avoir ajusté le spectrophotomètre au zéro d'absorbance par rapport au terme zéro de la solution d'étalonnage.

7.4.3 Tracé de la courbe d'étalonnage

Préparer une courbe d'étalonnage par le tracé des valeurs d'absorbance par rapport aux concentrations exprimées en microgrammes de vanadium par millilitre, dans les solutions mesurées.

8 Expression des résultats

8.1 Méthode de calcul

Convertir l'absorbance mesurée en 7.3.4 en concentration correspondante, exprimée en microgrammes par millilitre, dans la solution d'essai développée de la coloration à l'aide de la courbe d'étalonnage tracée en 7.4.3.

La teneur en vanadium (V), exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\begin{aligned} & (e_{V1} - e_{V0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_t}{m} \times 100 + \frac{C}{m} \\ &= (e_{V1} - e_{V0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{100}{25} \times \frac{50}{m} \times 100 + \frac{C}{m} \\ &= (e_{V1} - e_{V0}) \times \frac{1}{50m} + \frac{C}{m} \end{aligned}$$

où

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution d'essai (voir 7.3.1);

V_1 est le volume, en millilitres, de la partie aliquote (voir 7.3.2);

V_t est le volume, en millilitres, de la solution d'essai développée de la coloration (voir 7.3.3);

e_{V0} est la concentration, exprimée en microgrammes de vanadium par millilitre dans la solution d'essai à blanc;

e_{V1} est la concentration, exprimée en microgrammes de vanadium par millilitre dans la solution d'essai;

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

C est la teneur en vanadium, exprimée en pourcentage en masse, dans le fer employé à l'essai à blanc et à l'étalonnage.

Tableau 1

Solution étalon de vanadium (4.16.2) ml	Eau ml	Concentration de vanadium correspondante µg/ml
0	5,0	0
0,50	4,5	0,5
1,0	4,0	1,0
2,0	3,0	2,0
4,0	1,0	4,0
5,0	0	5,0

8.2 Fidélité

L'essai planifié de cette méthode a été effectué par onze laboratoires, à sept niveaux de vanadium, chaque laboratoire ayant fait trois dosages (voir notes 1 et 2) de vanadium à chaque niveau.

Les échantillons d'essai utilisés sont indiqués dans l'annexe A.

Les résultats obtenus ont été traités statistiquement d'après l'ISO 5725 (voir note 3).

Les données obtenues ont indiqué la relation logarithmique entre la teneur en vanadium, la répétabilité (r) et la reproductibilité (R_w et R) des résultats d'essai résumés dans le tableau 2. La représentation graphique est donnée à l'annexe B.

NOTES

1 Deux de ces trois dosages ont été effectués dans les conditions de répétabilité comme définies dans l'ISO 5725, c'est-à-dire un opérateur, le même appareillage, des conditions opératoires identiques (même étalonnage) et une période de temps minimale.

2 Le troisième dosage a été effectué à un moment différent (jour différent) par le même opérateur décrit en note 1, en utilisant le même appareillage avec un nouvel étalonnage.

3 À partir des valeurs obtenues au 1^{er} jour, la répétabilité (r) et la reproductibilité (R) ont été calculées selon la procédure prescrite dans l'ISO 5725. À partir de la première valeur obtenue le 1^{er} jour et le résultat obtenu le 2^e jour, la reproductibilité intra-laboratoire (R_w) a été calculée.

9 Cas particuliers

9.1 Pour les prises d'essai contenant du tungstène, transvaser la prise d'essai (7.1) dans un bécher de 250 ml, couvrir d'un verre de montre et ajouter 15 ml à 20 ml d'acide perchlorique (4.4), 5 ml d'acide orthophosphorique (4.5) et 3 ml à 5 ml

d'acide nitrique (4.3). Chauffer modérément pour parfaire la mise en solution, élever la température pour obtenir un reflux des fumées blanches d'acide perchlorique à l'intérieur du bécher et continuer pendant 3 min environ.

9.2 Pour les prises d'essai contenant du tungstène, supprimer l'addition de 2 ml d'acide orthophosphorique (4.6).

9.3 Pour les prises d'essai contenant plus de 1 mg de titane dans la partie aliquote, ajouter 3 ml de la solution de tripolyphosphate de sodium (4.11) afin d'éliminer l'interférence du titane.

9.4 Même si, après l'addition de 1,0 ml de la solution de nitrite de sodium (4.9), la solution est encore légèrement rose, poursuivre comme en 7.3.3, mais sans ajout supplémentaire de nitrite de sodium.

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes :

- tous les renseignements nécessaires à l'identification de l'échantillon, le laboratoire et la date de l'analyse;
- la méthode employée, par référence à la présente Norme internationale;
- les résultats obtenus, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- le compte rendu de tous détails particuliers éventuellement relevés au cours du dosage;
- le compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou de toutes opérations facultatives qui ont pu avoir une influence sur le résultat.

Tableau 2

Niveau de vanadium % (m/m)	Répétabilité	Reproductibilité	
	r	R_w	R
0,005	0,001 0	0,001 1	0,002 1
0,010	0,001 6	0,001 8	0,003 2
0,020	0,002 4	0,002 8	0,004 9
0,050	0,004 2	0,005 4	0,008 7
0,100	0,006 6	0,008 7	0,013 4
0,200	0,010 2	0,014 1	0,020 7
0,500	0,018 1	0,026 7	0,036 7

Annexe A (informative)

Renseignements supplémentaires sur les essais coopératifs internationaux

Le tableau 2 a été établi à partir des résultats des essais analytiques internationaux effectués en 1985 sur six échantillons d'acier et un échantillon de fonte brute dans onze laboratoires de six pays.

Les résultats des essais ont été rapportés dans le document 17/1 N 647, de mars 1986. La représentation graphique des données sur la fidélité est donnée dans l'annexe B.

Les échantillons d'essai utilisés sont indiqués dans le tableau A.1.

Tableau A.1

Échantillon	Teneur en vanadium % (m/m)		
	Certifiée	Dosée	
		m_1	m_2
JSS 513-4 (acier faiblement allié)	0,005	0,004 9	0,004 9
JSS 113-2 (fonte brute)	0,007	0,007 0	0,007 0
JSS 516-4 (acier faiblement allié)	0,010	0,010 2	0,010 6
JSS 652-7 (acier inoxydable)	0,038 [*]	0,038 2	0,038 0
JSS 152-8 (acier faiblement allié)	0,10	0,103	0,103
JSS 153-7 (acier faiblement allié)	0,21	0,213	0,212
JSS 603-7 (acier à outils)	0,46	0,456	0,459
<p>[*]) valeur non certifiée</p> <p>m_1 valeur moyenne générale dans un jour</p> <p>m_2 valeur moyenne générale obtenue à des jours différents.</p>			

Annexe B
(informative)

Représentation graphique des données de fidélité

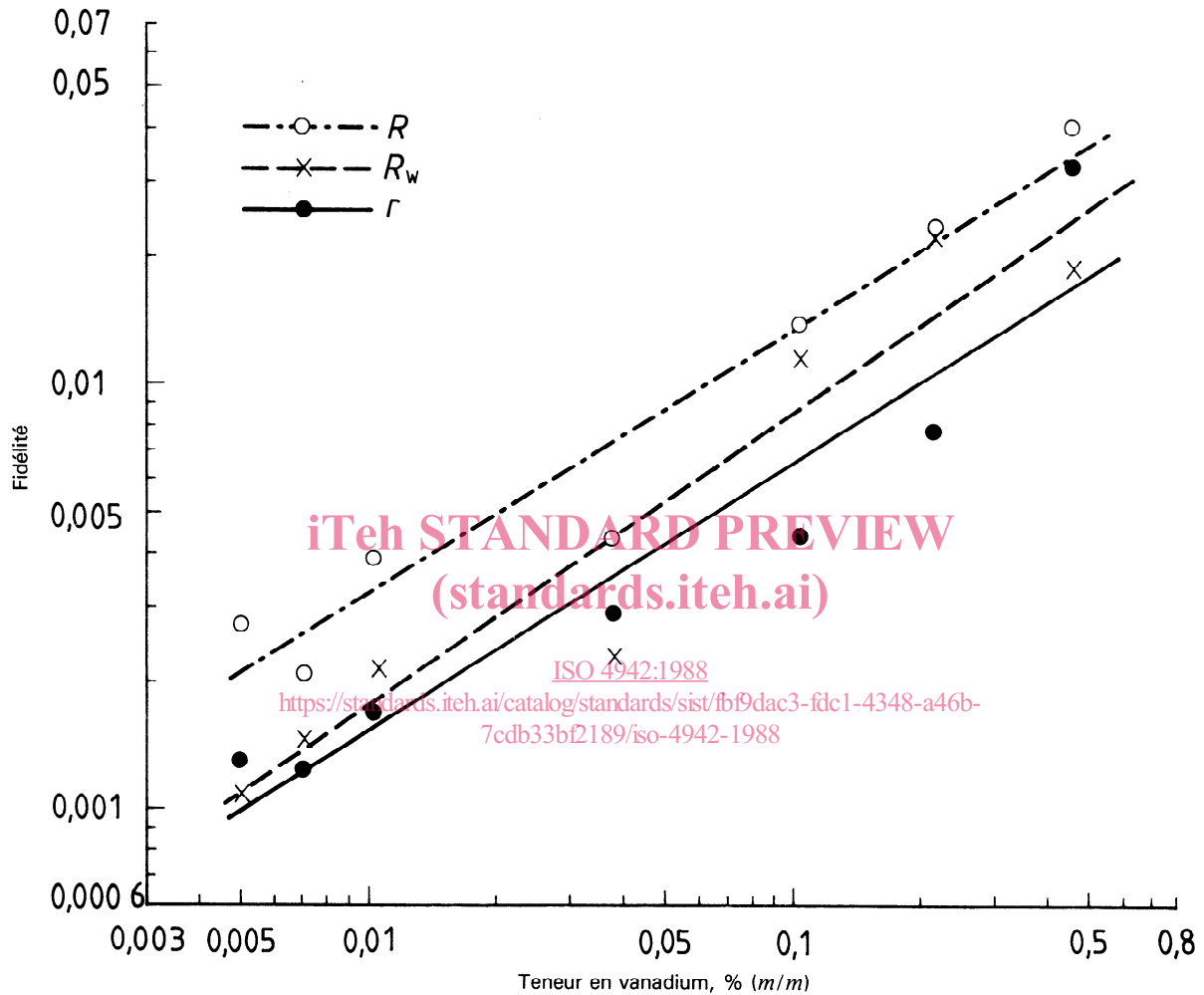


Figure B.1 — Relation entre la teneur en vanadium et la répétabilité (r) et entre la teneur en vanadium et la reproductibilité (R_w et R)

CDU 669.1 : 543.42 : 546.881

Descripteurs : acier, fer, analyse chimique, dosage, vanadium, méthode spectrophotométrique.

Prix basé sur 6 pages