
Norme internationale



4947

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

Aciers et fontes — Dosage du vanadium — Méthode par titrage potentiométrique

Steel and cast iron — Determination of vanadium content — Potentiometric titration method

Première édition — 1986-06-01

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4947:1986](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8d4dc5cd-80f2-4310-9b39-ae28825e0395/iso-4947-1986>

CDU 669.13/.14 : 543.257.1 : 546.881

Réf. n° : ISO 4947-1986 (F)

Descripteurs : acier, fonte, analyse chimique, dosage, vanadium, méthode potentiométrique.

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 créé à cet effet. 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. 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 4947 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*.

[ISO 4947:1986](#)

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

Aciers et fontes — Dosage du vanadium — Méthode par titrage potentiométrique

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de dosage du vanadium par titrage potentiométrique dans les aciers et les fontes.

La méthode est applicable aux teneurs en vanadium comprises entre 0,04 et 2 % (m/m).

2 Référence

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

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par des acides appropriés. Addition d'acide fluorhydrique pour maintenir le tungstène en solution.

Oxydation du chrome et du vanadium par le peroxydisulfate de potassium. Oxydation partielle du chrome.

Tout en contrôlant le potentiel de la solution, on procède successivement

— à la réduction du chrome (VI) et du vanadium (V) par la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium.

— à l'oxydation du vanadium par un léger excès de permanganate de potassium; l'excès de permanganate de potassium est réduit par le nitrite de sodium dont l'excès est détruit par l'acide sulfamique.

Titration potentiométrique du vanadium à l'aide d'une solution étalon de sulfate de fer (II) et d'ammonium.

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 exempte de matières réductrices ou oxydantes.

4.1 Peroxydisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$).

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

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

4.4 Acide fluorhydrique, ρ 1,15 g/ml environ.

4.5 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml environ, dilué 1 + 4.

4.6 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml environ, dilué 1 + 50.

4.7 Acide ortho-phosphorique, ρ 1,70 g/ml environ.

4.8 Sulfate de fer(II) et d'ammonium
[$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$], solution en milieu sulfurique.

Dissoudre 40 g de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté dans 500 ml d'eau environ, ajouter 20 ml d'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml environ), refroidir, compléter le volume à 1 000 ml et homogénéiser.

4.9 Permanganate de potassium, solution à 5 g/l.

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

4.11 Acide sulfamique (NH_2SO_3H), solution à 100 g/l.

La solution n'est stable que pendant une semaine.

4.12 Dichromate de potassium, solution étalon de référence.

Peser, à 0,001 g près, environ 1 g de dichromate de potassium (qualité de très haute pureté) préalablement séché à 150 °C jusqu'à masse constante et refroidi en dessiccateur. Introduire la masse pesée dans un bécher de 250 ml, la dissoudre dans 20 ml d'eau et ajouter 160 ml d'acide sulfurique (4.5). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, refroidir, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.13 sulfate de fer (II) et d'ammonium
[$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$], solution étalon.

1 ml de cette solution correspond à environ 1,275 mg de vanadium.

4.13.1 Préparation de la solution

Dissoudre 10 g de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté dans 500 ml environ d'eau, ajouter 25 ml d'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml environ), compléter le volume à 1 000 ml et homogénéiser.

4.13.2 Étalonnage de la solution (à préparer juste avant l'usage)

Prélever 25,0 ml de la solution étalon de référence du dichromate de potassium (4.12) et titrer par potentiométrie avec la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.13.1). Le titre (c) de la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.13), exprimé en milligrammes de vanadium par millilitre, est donné par la formule

$$c = \frac{0,025 \times m_0}{49,03 \times V} \times 50,94$$

$$= \frac{m_0}{V} \times 0,026$$

où

c est le titre de la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.13) exprimé en milligrammes de vanadium par millilitre;

m_0 est la masse pesée, en milligrammes, du dichromate de potassium;

V est le volume, en millilitres, de la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.13) utilisé pour le titrage;

0,025 est le rapport entre le volume du prélèvement et le volume total de la solution étalon de référence du dichromate de potassium;

49,03 est la masse molaire relative du dichromate de potassium divisée par 6;

50,94 est la masse atomique relative du vanadium.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et

5.1 Dispositif pour titrage potentiométrique, permettant de mesurer une différence de potentiel avec des électrodes de platine-calomel saturé.

6 Échantillonnage

Effectuer l'échantillonnage conformément aux spécifications de l'ISO 377 ou des normes nationales appropriées relatives aux fontes.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai

Les masses indiquées ci-dessous en fonction de la teneur présumée en vanadium sont pesées à 0,001 g près :

- teneur allant de 0,04 à 0,25 (m/m), environ 5 g;
- teneur allant de 0,25 à 1 % (m/m), environ 2 ;
- teneur allant de 1 à 2 % (m/m), environ 1 g.

La quantité du vanadium dans la prise d'essai peut varier entre 2 et 20 mg.

7.2 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc parallèlement au dosage, en suivant le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs.

7.3 Dosage

7.3.1 Préparation de la solution d'essai

7.3.1.1 Aciers et fontes solubles dans l'acide sulfurique

Placer la prise d'essai (7.1) dans un bécher de 400 ml (voir notes 1 et 2) et ajouter 40 ml d'acide sulfurique (4.5) pour les prises d'essai de 1 g ou de 2 g. Pour les prises d'essai de 5 g, ajouter 70 ml d'acide sulfurique (4.5). Couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer doucement jusqu'à cessation du dégagement gazeux.

Pour les aciers et les fontes à teneurs élevées en silicium, ajouter 5 à 10 gouttes d'acide fluorhydrique (4.4). Faire bouillir pour assurer une mise en solution complète.

Si la prise d'essai contient du tungstène, ajouter une quantité suffisante d'acide fluorhydrique (4.4) pour le maintenir en solution. En général, 5 ml d'acide fluorhydrique (4.4) pour les prises d'essai de 1 g, 7 ml pour les prises d'essai de 2 g et 13 ml pour les prises d'essai de 5 g conviennent.

Diluer ensuite à 90 à 100 ml avec de l'eau et poursuivre comme en 7.3.2.

NOTES

- Si on utilise de l'acide fluorhydrique (4.4), opérer dans un bécher en silice fondue et avec un verre de montre en silice fondue.
- La verrerie employée ne doit pas contenir une teneur en arsenic supérieure à 0,05 % (m/m).

Si le verre contient du baryum, un précipité de sulfate de baryum peut se former; toutefois, il ne perturbe pas le dosage.

7.3.1.2 Aciers et fontes difficilement solubles dans l'acide sulfurique.

Si la mise en solution de la prise d'essai en milieu sulfurique s'avère difficile, on peut utiliser au préalable un mélange d'acide nitrique (4.3) et d'acide chlorhydrique (4.2).

Après mise en solution, il faut ajouter la quantité d'acide sulfurique (4.5) indiquée en 7.3.1.1 et chauffer jusqu'à commencement de dégagement de fumées blanches.

Reprendre avec de l'eau, chauffer jusqu'à dissolution complète et répéter l'opération d'évaporation à fumées blanches pour assurer l'élimination complète de l'acide nitrique.

Si la prise d'essai contient du tungstène, ajouter une quantité suffisante d'acide fluorhydrique (4.4) pour le maintenir en solution (voir notes 1 et 2). En général 5 ml d'acide fluorhydrique (4.4) pour les prises d'essai de 1 g, 7 ml pour les prises d'essai de 2 g et 13 ml pour les prises d'essai de 5 g conviennent.

Diluer ensuite à 90 à 100 ml avec de l'eau et poursuivre comme en 7.3.2.

7.3.2 Oxydation du chrome et du vanadium

Refroidir la solution d'essai (7.3.1) à 50 °C environ. Ajouter 3 g de peroxydisulfate de potassium (4.1) pour chaque gramme de prise d'essai; chauffer lentement jusqu'à ébullition et faire bouillir pendant 10 min au moins.

7.3.3 Préparation de la solution pour la mesure

7.3.3.1 Contrôle de l'oxydation du chrome et du vanadium

Refroidir la solution d'essai (7.3.2) à la température ambiante. Filtrer si nécessaire le graphite à l'aide d'un papier filtre garni de pulpe de cellulose et laver avec l'acide sulfurique (4.6), en ajoutant quelques gouttes d'acide fluorhydrique (4.4) pour faciliter la filtration. Amener le volume final de la solution à environ 150 ml.

Plonger les électrodes du dispositif potentiométrique (5.1) dans le bécher et agiter la solution de préférence avec un agitateur électromagnétique. Le potentiel doit être supérieur à 770 mV.

Si le potentiel est plus bas ou s'il décroît régulièrement, enlever les électrodes de la solution et répéter l'opération décrite en 7.3.2.

Refroidir à la température ambiante et amener le volume à environ 150 ml.

Contrôler que le potentiel est supérieur à 770 mV.

7.3.3.2 Réduction du chrome et du vanadium

Introduire les électrodes dans le bécher et réduire le chrome(VI) et le vanadium(V) en ajoutant de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.8) (voir note) en léger excès (le potentiel descend à 500 et 570 mV), en agitant constamment à vitesse constante.

NOTE — Lorsque la quantité de chrome est très importante (prise d'essai de 5 g ou teneur en chrome élevée) il est nécessaire d'utiliser au début une solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium plus concentrée (par exemple 400 g/l) puis de terminer avec la solution 4.8.

7.3.4 Oxydation du vanadium

Refroidir la solution (7.3.3) à une température inférieure à 15 °C afin d'éviter l'oxydation partielle du chrome.

Attendre 2 min. Ajouter ensuite, goutte à goutte, la solution de permanganate de potassium (4.9) jusqu'à ce que le potentiel se stabilise entre 1 100 et 1 160 mV (voir note). Le potentiel ne doit pas dépasser cette zone afin d'éviter une oxydation partielle du chrome.

NOTE — Lorsque la solution n'est pas trop colorée, il est possible d'observer visuellement l'oxydation par le permanganate (coloration rose faible, stable pendant 2 min).

Attendre 2 à 3 min pendant lesquelles le potentiel ne doit ni augmenter de plus de 30 mV, ni descendre au-dessous de 1 100 mV.

Détruire l'excès de permanganate de potassium par addition goutte à goutte de la solution de nitrite de sodium (4.10): le potentiel décroît et lorsqu'il atteint 850 mV, il faut ajouter encore 15 gouttes de cette solution.

Lorsque le potentiel est stabilisé aux environs de 770 mV, attendre 30 s environ et ajouter 5 ml de la solution d'acide sulfamique (4.11): le potentiel descend à 740 mV environ, puis remonte à 800 mV environ. Ajouter alors 20 ml d'acide orthophosphorique (4.7) si le volume est d'environ 200 ml. Si le volume est supérieur à 200 ml, ajouter 30 à 40 ml d'acide orthophosphorique (4.7). Attendre que le potentiel se stabilise (2 à 5 min environ).

7.4 Titrage

Lorsque le potentiel est stable, titrer le vanadium avec la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.13) jusqu'au point équivalent dont le potentiel est compris entre 570 et 670 mV.

8 Expression des résultats

8.1 Méthode de calcul

La teneur en vanadium (V), exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'expression

$$\frac{(V_1 - V_0) \times c}{1\ 000} \times \frac{100}{m} = \frac{(V_1 - V_0) \times c}{10 \times m}$$

où

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.13) utilisé pour le titrage de la solution de l'essai à blanc;

V_1 est le volume, en millilitres de la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.13) utilisé pour le titrage de la solution d'essai;

c est le titre de la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (4.13) exprimé en milligrammes de vanadium par millilitre;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

8.2 Fidélité

L'essai planifié de cette méthode a été effectué par 12 laboratoires, à 7 niveaux de vanadium, chaque laboratoire faisant 3 dosages de vanadium à chaque niveau.

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

Les résultats obtenus ont été traités statistiquement, conformément à l'ISO 5725, *Fidélité des méthodes d'essai - Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité par essais interlaboratoires*.

Tableau 1

Niveau de vanadium % (m/m)	Répétabilité <i>r</i>	Reproductibilité <i>R</i>
0,04	0,003 6	0,005 2
0,10	0,006 1	0,009 0
0,20	0,009 2	0,013 7
0,50	0,015 6	0,023 7
1,00	0,023 4	0,036 0
2,00	0,035 1	0,054 6

Les données obtenues ont indiqué la relation logarithmique entre la teneur en vanadium et la répétabilité (*r*) et la reproductibilité (*R*) des résultats d'essai, laquelle est résumée dans le tableau 1. La présentation graphique de la figure est indiquée dans l'annex B.

9 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) la méthode employée par référence de la présente Norme internationale;
- b) les résultats, ainsi que leur mode d'expression;
- c) tous les incidents éventuels relevés en cours de dosage;
- d) toutes les opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou dans la Norme internationale à laquelle il est fait référence, ou toutes opérations facultatives qui ont pu avoir une influence sur les résultats.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 4947:1986

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8d4dc5cd-80f2-4310-9b39-ae28825e0395/iso-4947-1986>

Annexe A

Renseignements supplémentaires sur les essais coopératifs internationaux

(Ne fait pas partie intégrante de la présente Norme internationale.)

Le tableau 1 a été établi à partir des résultats des essais analytiques internationaux exécutés en 1983 par le groupe de travail 8 (animateur : JAPON) sur six échantillons d'acier et un échantillon de fonte en gueuses dans les trois pays comprenant les douze laboratoires.

Les résultats des essais ont été rapportés dans le document 17/1 N 579, en décembre 1983. Le traitement graphique des données sur la fidélité est donné dans l'annexe B.

Les échantillons d'essai utilisés sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2

Échantillon	Teneur en vanadium % (m/m)
JSS 102-3 (fonte en gueuses)	0,035
JSS 600-7 (acier à outil)	0,041
EURO 278-1 (acier à haut chrome)	0,077
JSS 152-7 (acier faiblement allié)	0,10
JSS 602-7 (acier à outil)	0,31
JSS 606-7 (acier à outil)	0,88
JSS 609-7 (acier à outil)	1,84

[ISO 4947:1986](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8d4dc5cd-80f2-4310-9b39-ae28825e0395/iso-4947-1986)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8d4dc5cd-80f2-4310-9b39-ae28825e0395/iso-4947-1986>

Annexe B

Représentation graphique des données de fidélité

(Ne fait pas partie intégrante de la présente Norme internationale.)

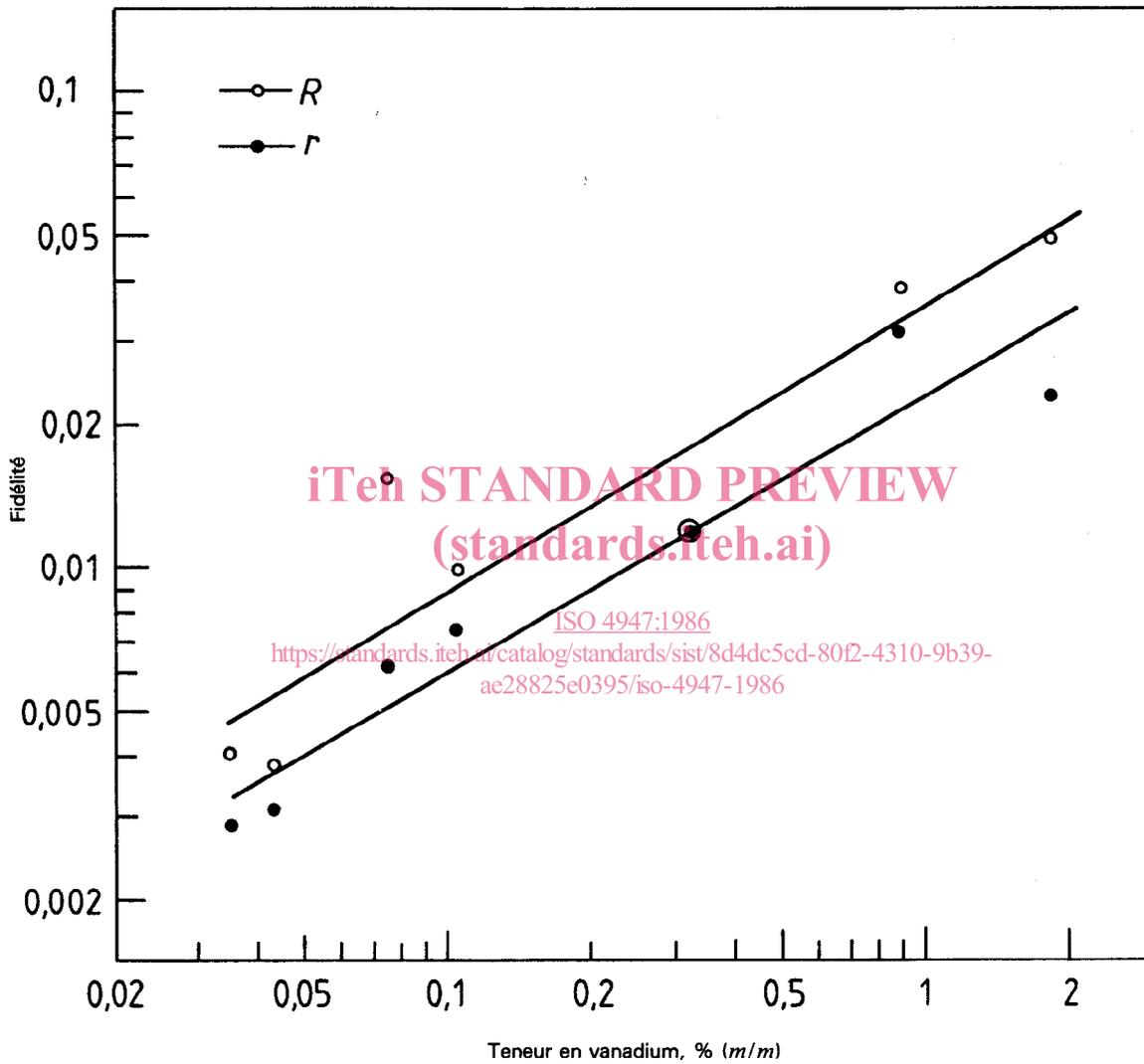


Figure — Relation entre la teneur en vanadium et la répétabilité r ou la reproductibilité R