
Norme internationale



7525

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

Nickel — Dosage du soufre — Méthode spectrométrique par absorption moléculaire au bleu de méthylène après distillation d'acide sulfhydrique

Nickel — Determination of sulfur content — Methylene blue molecular absorption spectrometric method after generation of hydrogen sulfide

iTeh STANDARD PREVIEW

Première édition — 1985-12-01 (standards.iteh.ai)

[ISO 7525:1985](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b1e26264-cd02-4b9a-9dda-6d5e94a092dd/iso-7525-1985>

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 7525 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 155, *Nickel et alliages de nickel*.

[ISO 7525:1985](#)

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.

Nickel — Dosage du soufre — Méthode spectrométrique par absorption moléculaire au bleu de méthylène après distillation d'acide sulfhydrique

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de dosage du soufre contenu dans le nickel raffiné à des teneurs comprises entre 0,000 1 et 0,002 % (*m/m*), par spectrométrie par absorption moléculaire après distillation d'acide sulfhydrique.

2 Référence

ISO 5725, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité par essais interlaboratoires.*

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans un mélange d'acide nitrique-acide chlorique, et oxydation du soufre total en ion sulfate. Élimination des nitrates par évaporation avec les acides chlorhydrique et formique. Réduction du sulfate en acide sulfhydrique par les acides iodhydrique et hypophosphoreux sous atmosphère d'argon.

Absorption de l'acide sulfhydrique par une solution complexe d'ammine de zinc. Conversion du soufre du sulfure absorbé en bleu de méthylène et mesurage de l'absorbance de la solution à 665 nm. Détermination de la masse du soufre à partir d'une courbe d'étalonnage.

4 Réactifs et matériaux

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

Tous les acides utilisés pour la mise en solution de la prise d'essai et l'élimination des nitrates doivent être purifiés par distillation pour éliminer les espèces contenant du soufre du type anhydride sulfureux et acide sulfurique. Des niveaux d'impuretés de 1 mg de soufre par litre ne sont pas encore assez bas. Pour donner un essai à blanc convenable, l'acide chlorhydrique en particulier doit contenir moins de 0,05 mg de soufre par litre.

4.1 Acide chlorhydrique, $\rho_{20} = 1,18$ g/ml, dilué 1 + 4.

4.2 Acide chlorhydrique purifié, $\rho_{20} = 1,098$ g/ml.

Distiller de l'acide chlorhydrique ($\rho_{20} = 1,18$ g/ml) dilué 3 + 2 avec de l'eau dans l'appareillage représenté à la figure 1, et jeter les premiers 10 % (*V/V*) de distillat. Recueillir le reste (sauf les quelques derniers millilitres) dans un flacon en verre convenablement nettoyé.

4.3 Acide formique purifié, $\rho_{20} = 1,20$ g/ml.

Distiller l'acide formique dans l'appareillage représenté à la figure 1 et jeter les premiers 10 % (*V/V*) de distillat. Recueillir le reste (sauf les quelques derniers millilitres) dans un flacon en verre convenablement nettoyé.

4.4 Mélange acide nitrique-acide chlorique.

4.4.1 Distiller de l'acide nitrique ($\rho_{20} = 1,41$ g/ml) dans l'appareillage représenté à la figure 1, et jeter les premiers 10 % (*V/V*) de distillat. Recueillir le reste (sauf les quelques derniers millilitres) dans un flacon en verre convenablement nettoyé.

4.4.2 Mettre en solution 3 g de chlorate de potassium (KClO_3) dans 30 ml d'eau et 100 ml d'acide nitrique purifié (4.4.1). Préparer cette solution au moment de l'emploi.

4.5 Acétate de zinc, solution absorbante.

Mettre en solution 5 g d'acétate de zinc dihydraté [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] et 70 g de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) dans environ 350 ml d'eau. Ajouter 7,5 g d'hydroxyde de sodium (NaOH), agiter pour mettre en solution et diluer à 500 ml avec de l'eau.

Conserver dans un flacon en verre.

4.6 Mélange réducteur.

Transférer 420 ml d'acide iodhydrique [$\rho_{20} = 1,7$ g/ml, minimum 55 % (*m/m*) HI], 80 ml d'acide hypophosphoreux [$\rho_{20} = 1,21$ g/ml, minimum 50 % (*m/m*) H_3PO_2] et 70 g d'iodure de sodium dans l'appareil de purification (voir figure 2). Fixer le piège à acide sulfhydrique contenant 50 ml de solution absorbante (4.5). Purger à l'argon avec un débit de 200 à 300 ml/min pendant 10 min pour chasser l'air du système.

Brancher le manchon électrique chauffant et chauffer le mélange à 113 à 115 °C pendant 4 h sous débit continu d'argon. Laisser refroidir en maintenant le débit d'argon.

Transvaser le mélange réducteur refroidi sans délai dans un flacon en verre brun. Boucher et conserver dans un endroit frais et sombre. (Voir chapitre 9.)

4.7 Sel de diamine, solution.

Mettre en solution 0,1 g d'hydrochlorure ou de sulfate de *N, N*-diméthyl-*p*-phénylène diamine dans 26 ml d'acide chlorhydrique concentré ($\rho_{20} = 1,18$ g/ml) et diluer à 100 ml avec de l'eau.

Conserver dans un endroit frais et sombre.

À préparer fraîchement chaque semaine.

4.8 Chlorure de fer(III), solution.

Mettre en solution 1,0 g de chlorure de fer(III) hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans 10 ml d'acide chlorhydrique ($\rho_{20} = 1,18$ g/ml) et 40 ml d'eau. Diluer à 100 ml avec de l'eau.

Conserver dans un flacon en verre.

4.9 Soufre, solution étalon correspondant à 100 mg de S par litre.

Mettre en solution exactement 0,543 5 g de sulfate de potassium, préalablement séché à 105 °C pendant 1 h, dans de l'eau dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Diluer au trait de jauge et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,100 mg de S.

4.10 Argon, minimum 99,998 % (*m/m*) Ar.

5 Appareillage

Verrerie ordinaire de laboratoire, et

5.1 Appareil à distiller, pour la génération et la volatilisation de l'acide sulfhydrique à partir de la solution d'essai (voir figure 3). Un réfrigérant à surface double est préférable, en raison de son efficacité supérieure en réfrigération.

5.2 Manchon chauffant. La température optimale de réduction rapide du sulfate en acide sulfhydrique est d'environ 114 °C. La solution reflue alors très doucement. Le réglage nécessaire de la puissance du manchon doit être défini par des essais à blanc préliminaires avec un thermomètre plongé dans la solution chauffée.

5.3 Spectromètre d'absorption moléculaire, permettant de mesurer l'absorbance à 665 nm.

5.4 Micropipettes, de capacités 10; 20; 50 et 100 μl .

6 Échantillonnage et échantillons

6.1 L'échantillonnage et la préparation des échantillons pour laboratoire doivent se faire par des méthodes agréées par les deux parties ou, en cas de litige, suivant les règles de la Norme internationale appropriée.

6.2 L'échantillon pour laboratoire se présente généralement sous la forme de poudre, de granulés, de copeaux de fraisage ou de perçage, et aucune préparation ultérieure n'est nécessaire.

6.3 Si l'on pense que l'échantillon pour laboratoire a été pollué par de l'huile ou de la graisse au cours du fraisage ou du perçage, on doit le nettoyer par lavage dans de l'acétone à haute pureté suivi d'un séchage à l'air.

6.4 Si l'échantillon pour laboratoire contient des particules ou des morceaux de granulométrie de tailles différentes, la prise d'essai peut être obtenue par une méthode de division au diviseur à lames.

7 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — Les produits chimiques utilisés présentent des risques de toxicité; il faut donc prendre des précautions raisonnables pour les employer. La verrerie de l'appareillage à distiller doit faire l'objet d'examen sérieux et de vérifications de son fonctionnement et de l'étanchéité de ses joints.

7.1 Prise d'essai et préparation de la solution d'essai

7.1.1 Peser, à 0,01 g près, 1,0 g d'échantillon d'essai et le transférer dans un ballon à trois cols de 100 ou 250 ml. Ajouter 10 ml de mélange d'acide nitrique-acide chlorique (4.4) et laisser la réaction se calmer. Faire évaporer doucement la solution jusqu'à consistance sirupeuse.

7.1.2 Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique purifié (4.2) et chauffer pour mettre en solution le résidu. Ajouter 2 ml d'acide formique (4.3) et évaporer à sec. Mettre le résidu sec en solution dans 10 ml d'acide chlorhydrique purifié et 0,5 ml d'acide formique. Chauffer et laisser digérer pendant quelques minutes sur une plaque chauffante jusqu'à mise en solution complète, puis laisser refroidir.

NOTES

1 Il est primordial que la totalité du traitement de l'échantillon s'effectue dans une atmosphère de laboratoire scrupuleusement propre, c'est-à-dire exempte de fumées, d'acide sulfurique ou de vapeurs ou poussières contenant des espèces sulfuriques. La mise en solution de la prise d'essai dans un ballon à trois cols plutôt que dans un bécher réduit les risques de pollution.

2 Pour aller sur la plaque chauffante, le ballon à trois cols peut être maintenu dans un support métallique cylindrique. On peut aussi utiliser une plaque chauffante à bain de sable. Le ballon peut encore être suspendu au-dessus d'un bécher de forme basse de dimensions convenables.

3 Si des fumées brunes apparaissent pendant la mise en solution finale, évaporer à nouveau à sec et mettre en solution le résidu dans le mélange d'acides chlorhydrique et formique comme indiqué en 7.1.2.

7.2 Dégagement de l'acide sulfhydrique

7.2.1 Fixer le ballon à trois cols à l'appareil à distiller (5.1). Placer 3 ml d'acide chlorhydrique dilué 1 + 4 dans le piège à acide et 5,0 ml de solution absorbante (4.5) dans le piège à acide sulfhydrique. Ajouter, à la solution échantillon par le bras latéral, 30 ml de mélange réducteur (4.6) et replacer le bouchon.

7.2.2 Vérifier que tous les joints sont étanches et faire passer dans l'appareil un courant d'argon à un débit de 30 ml/min. Après 2 min environ, brancher le manchon chauffant et continuer à chauffer pendant 30 min. Enlever le piège à acide sulfhydrique et débrancher le manchon.

7.3 Développement du bleu de méthylène

7.3.1 Introduire 30 ml de solution de sel de diamine (4.7) dans le piège à acide sulfhydrique par le tube d'arrivée du gaz. Ajouter immédiatement après 0,5 ml de solution de chlorure de fer(III) (4.8) et homogénéiser doucement.

7.3.2 Rincer l'intérieur et l'extérieur du tube d'arrivée du gaz avec un peu d'eau. Homogénéiser la solution et la transvaser dans une fiole jaugée de 25 ml. Laver le tube à essai à l'eau. Diluer au trait de jauge avec de l'eau, homogénéiser et laisser la solution reposer pendant 30 min au moins avant de procéder à la mesure.

NOTE — Une fois totalement développée, la coloration du bleu de méthylène demeure stable au moins 24 h.

7.4 Mesurage spectrométrique

Mesurer l'absorbance de la solution par rapport à l'eau dans un spectromètre (5.3) à cuves optiques de 1 ou 2 cm, à la longueur d'onde de référence de 665 nm.

7.5 Essai à blanc

7.5.1 Effectuer dans le même appareil un essai à blanc, selon le même mode opératoire, en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs que pour le dosage, mais en omettant la prise d'essai.

7.5.2 Une fois terminée la volatilisation de l'acide sulfhydrique de l'essai à blanc selon 7.2.2, laisser la solution réductrice maintenant exempte de soufre refroidir dans un courant d'argon et l'utiliser pour l'étalonnage (7.6).

7.6 Étalonnage

7.6.1 Ajouter, au mélange réducteur exempt de soufre refroidi (< 50 °C) (7.5.2) se trouvant dans le ballon à trois cols, 10 µl (1 µg S) de solution étalon de soufre (4.9) à l'aide d'une micropipette. Poursuivre de la manière indiquée en 7.2 à 7.4.

7.6.2 Continuer en ajoutant au même mélange réducteur exempt de soufre refroidi qu'en 7.6.1, et dans l'ordre, 20; 50 et 100 µl (2; 5 et 10 µg S) de solution étalon de soufre (4.9).

7.6.3 Reporter les relevés d'absorbance des solutions obtenues en 7.6.1 et 7.6.2 sur une courbe en fonction de la masse, en microgrammes, de soufre présent dans les solutions. La

courbe ne passe pas nécessairement par l'origine, car la solution absorbante (4.5) présente généralement une légère absorption de fond quand on y ajoute le sel de diamine et le chlorure de fer(III).

8 Expression des résultats

8.1 Calcul

La teneur en soufre, exprimée en pourcentage en masse, dans la prise d'essai est donnée par la formule

$$\frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 10^{-4}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.1);

m_1 est la masse, en microgrammes, de soufre dans la prise d'essai, relevée sur la courbe d'étalonnage (7.6.3);

m_2 est la masse, en microgrammes, de soufre dans l'essai à blanc, relevée sur la courbe d'étalonnage (7.6.3).

Pour que le résultat soit significatif, la condition suivante doit être remplie: $m_1 \geq 2m_2$. Si $m_1 < 2m_2$, l'essai à blanc doit être amélioré par purification supplémentaire des réactifs utilisés. Une autre source possible de blancs élevés peut être le milieu ambiant du laboratoire.

NOTE — On considère comme réalisable et acceptable une valeur de blanc de 0,5 µg de soufre.

8.2 Fidélité

La présente Norme internationale a été soumise à un programme limité d'essais interlaboratoires mettant en jeu seulement trois laboratoires de trois pays différents. Les analyses ont porté sur trois échantillons.

Les données analysées selon l'ISO 5725 ont fourni les résultats indiqués dans le tableau.

Tableau

Références de l'échantillon	C21	C22	C23
Moyenne, teneur en soufre (g/t)	0,77	3,3	13,1
Écart-type			
— intralaboratoire, s_w	0,07	0,12	0,24
— interlaboratoire, s_b	0,07	0,21	1,35
Répétabilité, r	0,19	0,33	0,68
Reproductibilité, R	0,26	0,67	3,9

9 Remarques concernant le mode opératoire

9.1 En raison de l'extraordinaire sensibilité de la méthode, les pires ennemis de l'opérateur sont la routine et le milieu ambiant du laboratoire. En pratique, il peut être utile de prévoir une salle pour ce type de dosage. Si l'opérateur choisit d'effectuer deux essais à blanc, le bon sera celui qui donne la valeur la plus

faible. Une pollution en traces par le soufre s'observe lorsqu'on utilise des ballons à trois cols neufs, scrupuleusement lavés à l'eau régale.

9.2 Du point de vue chimique, la réduction du soufre sous forme de sulfate en acide sulfhydrique est une réaction difficile. Pour garantir une complète récupération du soufre, il faut que les conditions de la réaction soient extrêmement bien maîtrisées. La température optimale de réduction est de 114 à 116 °C. Si la solution réductrice est excessivement diluée par la solution échantillon, le point d'ébullition baisse et la cinétique de la réaction se ralentit de façon notable. À des températures supérieures à 120 °C, le mélange acide présente des signes de décomposition de l'acide hypophosphoreux et une augmentation de la formation de phosphine.

9.3 Pendant la purification du mélange réducteur, on veillera à éviter une surchauffe. Il est recommandé de surveiller la température avec un thermomètre. La dilution de 30 ml de mélange réducteur avec moins de 10 ml de solution échantillon permet au mélange de refluer doucement vers 114 à 115 °C.

9.4 Les volumes de solutions utilisés dans le piège à acide et le piège à acide sulfhydrique ne doivent pas varier par rapport aux chiffres spécifiés dans le mode opératoire, sous peine de rencontrer soit une perte d'acide sulfhydrique, soit des

problèmes d'acidité fonction du développement de la couleur du bleu de méthylène. À l'étape de l'étalonnage, il n'est pas besoin de remplacer la solution dans le piège à acide par une solution nouvelle quand le mélange réducteur est additionné de solution étalon de soufre.

9.5 La méthode s'est avérée donner des courbes d'étalonnage identiques, en termes absolus, à des jours différents.

9.6 La méthode décrite dans la présente Norme internationale est plus complexe que celle de l'ISO 7526 et n'est conseillée que pour l'analyse du nickel métallique non englobée par l'ISO 7526 ou qu'en l'absence de l'appareillage requis, pour l'ISO 7526.

10 Procès-verbal d'essai

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

- la référence de la méthode utilisée ;
- les résultats de l'analyse ;
- le nombre d'essais répétés indépendants ;
- les phénomènes inhabituels notés pendant l'analyse ;
- toute opération non comprise dans la présente Norme internationale ou considérée comme facultative.

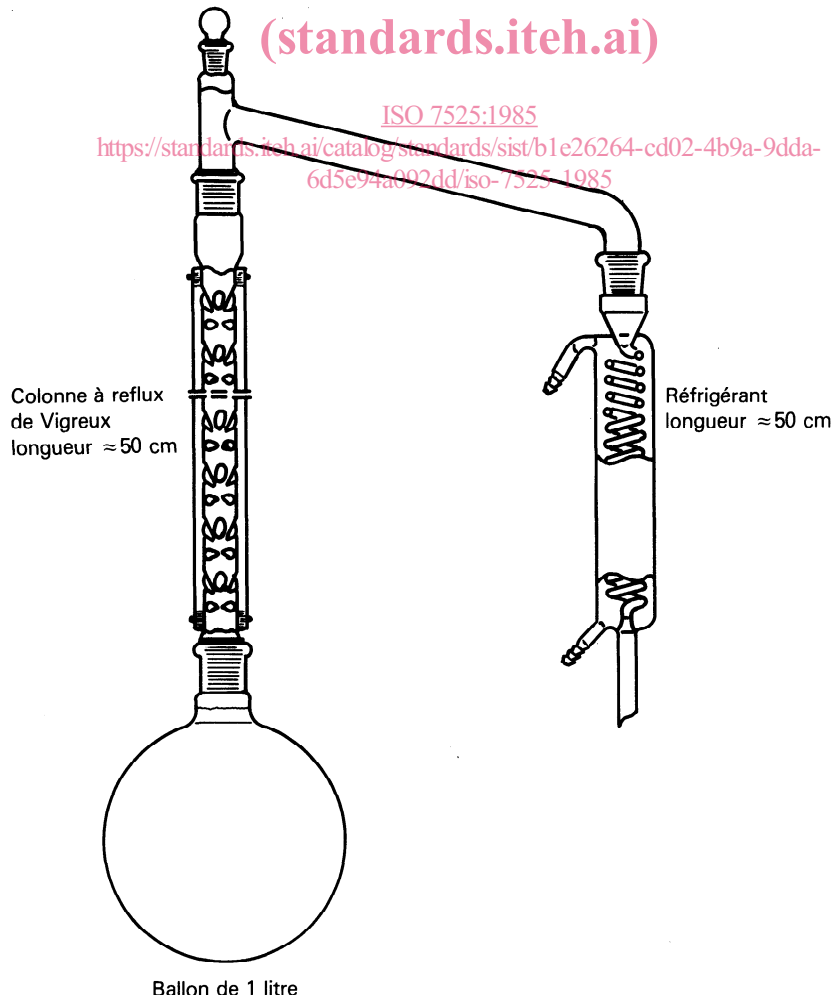


Figure 1 — Appareillage de purification des acides

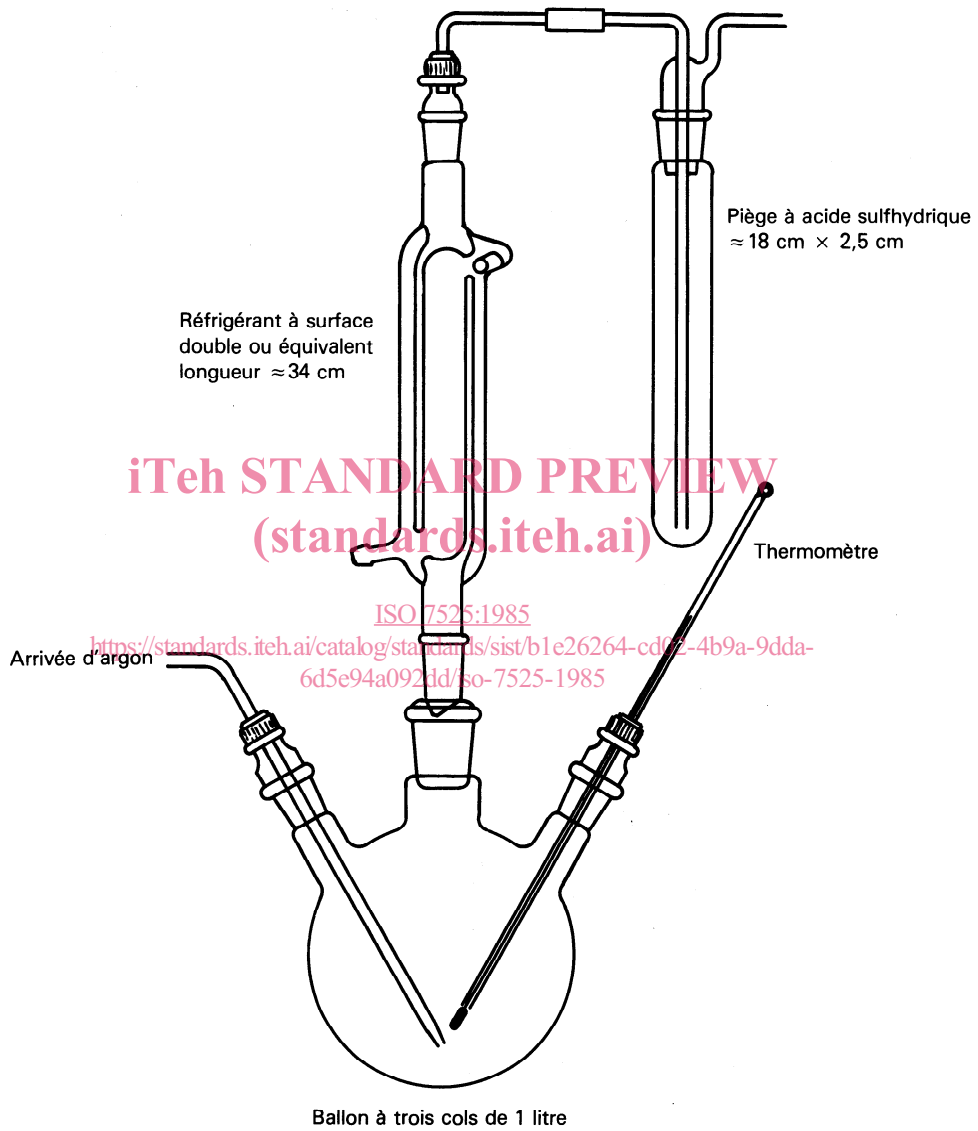


Figure 2 — Appareillage de purification du mélange réducteur

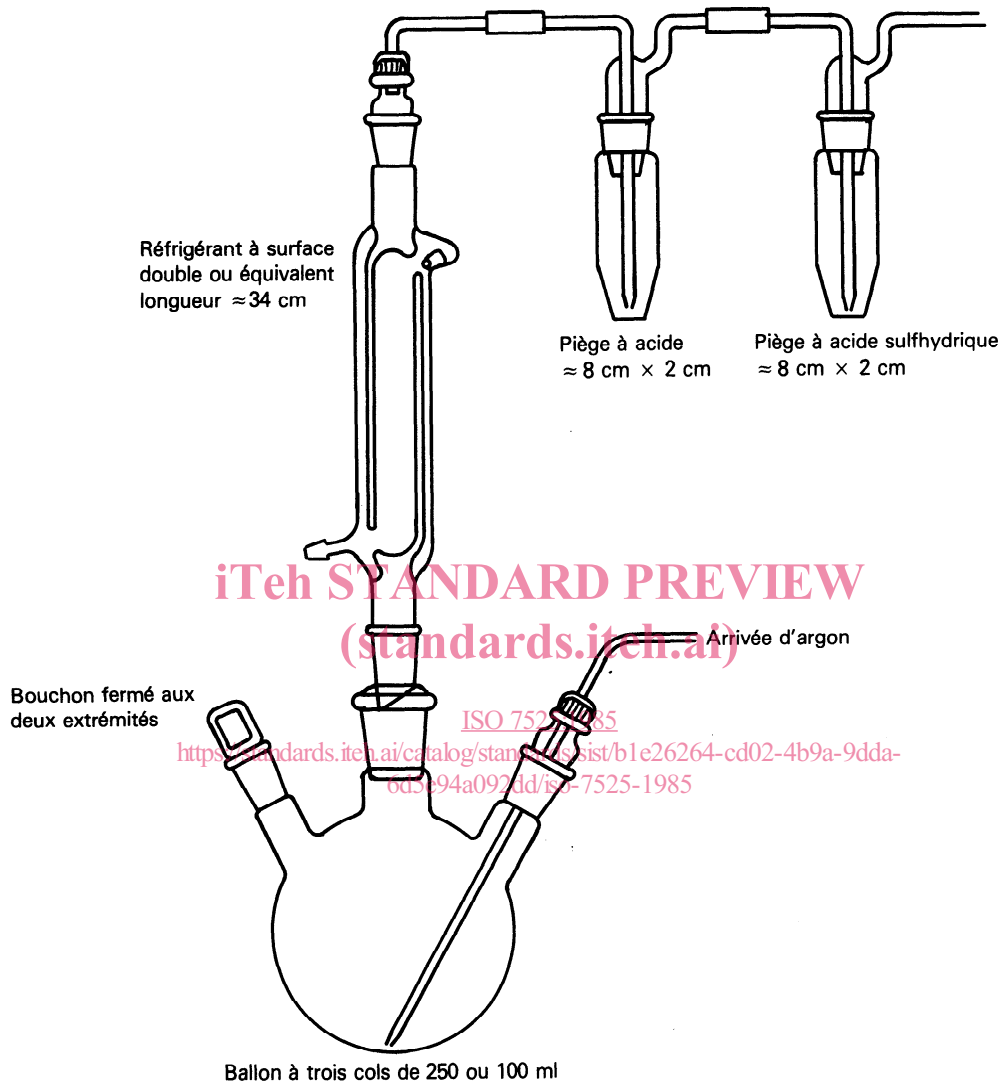


Figure 3 — Appareil à distiller l'acide sulfhydrique