

---

# Norme internationale



# 7693

---

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

---

## Ferro-tungstène — Dosage du tungstène — Méthode gravimétrique à la cinchonine

*Ferrotungsten — Determination of tungsten content — Cinchonine gravimetric method*

Première édition — 1984-03-01

ITeH STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

[ISO 7693:1984](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6b982798-9fb6-488d-b02d-c5b3c2befaad/iso-7693-1984>



---

CDU 669.15'27-198 : 543.21 : 546.78

Réf. n° : ISO 7693-1984 (F)

Descripteurs : ferro-alliage, ferro-tungstène, analyse chimique, dosage, tungstène, 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 7693 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 132, *Ferro-alliages*, et a été soumise aux comités membres en avril 1982.

**ITeH STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

		<a href="https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6b982798-9fb6-488d-b02d-c5b3c2b61a4d/iso-7693-1984">ISO 7693:1984</a>
Afrique du Sud, Rép. d'	Espagne	Pologne
Autriche	Inde	Roumanie
Brésil	Iran	Royaume-Uni
Canada	Italie	Suède
Chine	Japon	Tchécoslovaquie
Corée, Rép. de	Mexique	URSS
Égypte, Rép. arabe d'	Norvège	USA

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

Australie  
France

# Ferro-tungstène — Dosage du tungstène — Méthode gravimétrique à la cinchonine

## 1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode gravimétrique à la cinchonine de dosage du tungstène dans le ferro-tungstène. Elle spécifie également, en annexe, une méthode spectrométrique de dosage du molybdène qui est un élément gênant.

La méthode est applicable aux ferro-tungstènes contenant de 70 à 90 % (*m/m*) de tungstène.

## 2 Référence

ISO 3713, *Ferro-alliages — Échantillonnage et préparation des échantillons — Directives générales.*<sup>1)</sup>

## 3 Principe

Dissolution d'une prise d'essai au moyen des acides fluorhydrique, nitrique et sulfurique. Évaporation de la solution jusqu'à dégagement des fumées blanches.

Séparation et fusion du résidu avec du carbonate de sodium et du dibore trioxyde. Solubilisation du culot de fusion dans l'eau chaude.

Précipitation du tungstène par la cinchonine et l' $\alpha$ -benzoïne oxime, calcination du précipité et pesée de l'oxyde tungstique impur. Purification de l'oxyde tungstique impur par désagrégation avec du carbonate de sodium, solubilisation du culot de fusion dans l'eau chaude, filtration et reprise des impuretés insolubles.

Dosage spectrométrique du molybdène retenu (voir l'annexe).

Dosage du tungstène par différence entre la masse de l'oxyde tungstique impur et la masse des impuretés.

## 4 Réactifs

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.

**4.1 Carbonate de sodium.**

**4.2 Acétone.**

**4.3 Hydrogénocitrate de diammonium** [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>].

**4.4 Trioxyde de dibore (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).**

**4.5 Acide nitrique,**  $\rho$  1,40 g/ml environ, solution à 14 mol/l environ.

**4.6 Acide fluorhydrique,**  $\rho$  1,16 g/ml environ, solution à 48 % (*m/m*) environ.

**4.7 Acide chlorhydrique,**  $\rho$  1,19 g/ml environ, solution à 12 mol/l environ.

**4.8 Éthanol,**  $\rho$  0,790 g/ml environ.

**4.9 Acide sulfurique,** dilué 1 + 1.

Ajouter, avec précaution, 1 volume d'acide sulfurique ( $\rho$  1,84 g/ml environ, solution à 18 mol/l environ) à 1 volume d'eau et homogénéiser en refroidissant.

**4.10 Acide chlorhydrique,** dilué 1 + 9.

Ajouter 1 volume d'acide chlorhydrique (4.7) à 9 volumes d'eau et homogénéiser.

**4.11 Acide chlorhydrique,** dilué 1 + 99.

Ajouter 1 volume d'acide chlorhydrique (4.7) à 99 volumes d'eau et homogénéiser.

**4.12 Hydroxyde d'ammonium,** dilué 1 + 1.

Ajouter 1 volume d'hydroxyde d'ammonium [ $\rho$  0,885 g/ml environ, solution à 32 % (*m/m*) environ] à 1 volume d'eau et homogénéiser.

1) Actuellement au stade de projet.

**4.13 Chlorure d'ammonium**, solution à 20 g/l.

Dissoudre 2 g de chlorure d'ammonium dans de l'eau, compléter à 100 ml et homogénéiser.

**4.14 Cinchonine**, solution à 125 g/l.

Dissoudre 125 g de cinchonine dans de l'acide chlorhydrique (4.7) dilué 1 + 1 et compléter à 1 000 ml avec cet acide.

**4.15  $\alpha$ -benzoïne oxime**, solution à 30 g/l.

Dissoudre 3 g de  $\alpha$ -benzoïne oxime dans 95 ml d'acétone (4.2). Transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

**4.16 Cinchonine/ $\alpha$ -benzoïne oxime**, solution de lavage.

Tranvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml, 10 ml de solution de cinchonine (4.14), 5 ml de solution de  $\alpha$ -benzoïne oxime (4.15) et 2,5 ml d'acide chlorhydrique (4.7), compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

**4.17 Thiocyanate d'ammonium**, solution à 100 g/l.

Dissoudre 100 g de thiocyanate d'ammonium dans de l'eau, compléter à 1 000 ml et homogénéiser.

**4.18 Chlorure d'étain(II)**, solution à 200 g/l dans de l'acide chlorhydrique (4.7) dilué 1 + 1.

Dissoudre 40 g de chlorure d'étain(II) dihydraté ( $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dans 150 ml d'acide chlorhydrique (4.7) dilué 1 + 1. Chauffer doucement, refroidir, compléter à 200 ml avec cet acide et homogénéiser.

Préparer cette solution extemporanément.

**4.19 Phénolphtaléine**, solution à 1 g/l dans de l'éthanol (4.8).

**5 Appareillage**

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Spectromètre**<sup>1)</sup>, à sélecteur de radiations à variation continue, ou

**5.2 Spectromètre**<sup>1)</sup>, à sélecteur de radiations à variation discontinue, muni de filtres appropriés, présentant un maximum de transmission à une longueur d'onde de 460 nm.

**5.3 Cuves**<sup>1)</sup>, de 1 ou 2 cm d'épaisseur.

**6 Échantillon**

Utiliser l'échantillon sous forme de poudre passant à travers un tamis de 160  $\mu\text{m}$  d'ouverture de maille, préparé conformément à l'ISO 3713.

**7 Mode opératoire**

**7.1 Prise d'essai**

Prélever une prise d'essai de  $1 \pm 0,001$  g.

**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, mais en omettant la prise d'essai.

**7.3 Essai de contrôle**

Contrôler la validité du mode opératoire en effectuant, parallèlement au dosage et en suivant le même mode opératoire, le(s) dosage(s) du tungstène dans un ou plusieurs échantillons de même nature à teneur(s) connue(s) en tungstène.

**7.4 Dosage**

**7.4.1 Mise en solution**

Dans une capsule en platine de 60 ml munie d'un couvercle en platine, placer la prise d'essai et ajouter 5 ml d'acide fluorhydrique (4.6). Ajouter goutte à goutte avec précaution de l'acide nitrique (4.5) et chauffer à légère ébullition jusqu'à décomposition complète de la prise d'essai.

Retirer de la plaque chauffante, laver les parois de la capsule et le couvercle avec de l'eau. Ajouter 15 ml de la solution d'acide sulfurique (4.9) et chauffer avec précaution sur bain de sable jusqu'à émission de fumées blanches abondantes.

Laisser refroidir et dissoudre ensuite les sels solubles dans 10 ml d'acide chlorhydrique (4.7) et 30 ml d'eau chaude.

**7.4.2 Filtration de l'oxyde tungstique impur**

Filtrer le contenu de la capsule en platine de 60 ml sur un filtre sans cendres de texture serrée en recueillant le filtrat dans un bécher de 600 ml. Laver le filtre et le précipité avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.10).

Dissoudre le précipité (essentiellement de l'acide tungstique) avec la plus petite quantité possible de solution d'hydroxyde d'ammonium (4.12), rincer à l'acide chlorhydrique puis laver le filtre avec de la solution de chlorure d'ammonium (4.13). Recueillir les solutions de lavage et de dissolution avec le filtrat dans le bécher de 600 ml.

**7.4.3 Traitement de l'insoluble restant sur le filtre**

Introduire le filtre contenant l'insoluble dans un creuset en platine de 60 ml. Sécher et incinérer le filtre en calcinant l'insoluble à une température inférieure à 750 °C. Refroidir, ajouter 0,5 g de carbonate de sodium (4.1) et 0,5 g de trioxyde de dibore (4.4). Chauffer sur un brûleur, doucement d'abord, puis plus fort jusqu'à fusion du mélange. Refroidir et puis dissoudre la masse fondue dans de l'eau chaude. Filtrer la solution obtenue

1) Nécessaires pour le dosage du molybdène (voir l'annexe) lorsque la teneur en molybdène dans l'échantillon n'est pas connue.

sur un filtre sans cendres à texture serrée et recueillir le filtrat dans le même bécher de 600 ml (voir 7.4.2). Rincer le filtre à l'eau chaude.

#### 7.4.4 Précipitation du tungstène

**7.4.4.1** Acidifier la solution du bécher de 600 ml en ajoutant un excès de 10 ml d'acide chlorhydrique (4.7) et faire bouillir durant 5 min. Retirer le bécher de la plaque chauffante et diluer le contenu du bécher avec de l'eau chaude jusqu'à 450 ml environ. Ajouter 30 ml de la solution de cinchonine (4.14) et un peu de pâte à papier filtre sans cendres, agiter de temps en temps et laisser la solution à 90 °C durant 30 min. Laisser la solution à température ambiante durant au moins 4 h ou, mieux encore, pendant une nuit.

**7.4.4.2** Ajouter 5 ml de la solution de  $\alpha$ -benzoïne oxime (4.15) et agiter vigoureusement durant quelques minutes. Laisser reposer encore 1 h à température ambiante. Filtrer en utilisant un entonnoir conique muni d'un filtre de 11 cm de diamètre contenant un peu de pâte à papier filtre sans cendres.

Laver trois fois par décantation, puis complètement avec de la solution de cinchonine/ $\alpha$ -benzoïne oxime (4.16) chaude et enfin plusieurs fois avec de la solution d'acide chlorhydrique froide (4.11). Terminer par un lavage à l'eau froide.

Introduire le filtre contenant le précipité dans un creuset en platine taré et chauffer avec précaution jusqu'à incinération complète des substances organiques. Ajouter quelques gouttes d'acide nitrique (4.5) et évaporer à sec sur bain de sable. Calciner l'oxyde tungstique jusqu'à masse constante (durant 30 min environ) à une température qui ne soit pas supérieure à 750 °C<sup>1)</sup> dans un four à moufle électrique.

Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser la capsule renfermant le précipité d'oxyde tungstique impur.

**7.4.4.3** Ajouter 5 g de carbonate de sodium (4.1) et les mélanger complètement avec l'oxyde tungstique impur. Couvrir le mélange avec 1 à 2 g de carbonate de sodium (4.1) et porter le mélange à fusion.

Remuer le creuset de façon à détacher l'oxyde tungstique adhérent aux parois et l'incorporer à la masse fondue. Refroidir et dissoudre ensuite la masse fondue dans de l'eau chaude. Ajouter quelques gouttes d'éthanol (4.8), réchauffer durant quelques minutes, filtrer, laver ensuite parfaitement le creuset et le résidu avec de l'eau chaude et recueillir le filtrat (filtrat A). Introduire le filtre contenant le résidu dans le creuset et calciner; ajouter 1 à 2 g de carbonate de sodium (4.1) et fondre de nouveau.

Dissoudre la masse fondue dans de l'eau, ajouter quelques gouttes d'éthanol (4.8), filtrer et laver ensuite parfaitement le résidu avec de l'eau chaude de façon à éliminer complètement le carbonate de sodium (filtrat B). Recueillir le filtrat B en l'ajoutant au filtrat A afin de déterminer la teneur en molybdène (voir l'annexe).

Placer le filtre contenant le résidu dans le creuset et calciner à une température qui ne soit pas supérieure à 750 °C dans le four à moufle électrique. Laisser refroidir et peser.

## 8 Expression des résultats

La teneur en tungstène, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{0,793\ 0 [(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)]}{m_0} \times 100$$

où

$m_0$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

$m_1$  est la masse, en grammes, d'oxyde tungstique impur (voir 7.4.4.2);

$m_2$  est la masse, en grammes, du résidu obtenu après la fusion avec le carbonate de sodium (voir 7.4.4.3);

$m_3$  est la masse, en grammes, d'oxyde tungstique impur obtenu dans l'essai à blanc (voir 7.2);

$m_4$  est la masse, en grammes, du résidu obtenu après la fusion avec le carbonate de sodium de l'essai à blanc (voir 7.2);

0,793 0 est le facteur de transformation pour exprimer la teneur en oxyde tungstique comme teneur en tungstène.

## 9 Procès-verbal d'essai

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

- référence de la présente Norme internationale;
- résultat, ainsi que la forme sous laquelle il est exprimé;
- tous détails particuliers relevés au cours du dosage;
- détails de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou facultatives.

1) Il ne faut pas dépasser la température de 750 °C puisque, à une température même légèrement supérieure, l'oxyde tungstique se volatilise lentement et sans cesse, ce qui peut donner lieu à des erreurs importantes.

## Annexe

### Dosage du molybdène

#### A.1 Généralités

L'oxyde tungstique obtenu peut contenir des traces (quelques centièmes de %) de molybdène sous forme d'oxyde de molybdène. Si la teneur en molybdène n'est pas connue, il faut le doser par spectrométrie et corriger la masse de l'oxyde tungstique.

#### A.2 Mode opératoire

Faire bouillir le filtrat combiné (A + B) afin de concentrer la solution jusqu'à un volume de 80 ml environ. Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Transvaser une partie aliquote de 10 ml de cette solution, contenant au plus 0,30 mg de molybdène dans une fiole jaugée de 50 ml. Ajouter 2 g d'hydrogénocitrate de diammonium (4.3) et agiter jusqu'à complète dissolution. Ajouter ensuite 3 gouttes de la solution de phénolphaléine (4.19), de l'acide chlorhydrique (4.7) jusqu'à élimination de la coloration rouge et 5 ml d'acide chlorhydrique en excès. Ajouter alors, en agitant après chaque addition, 5 ml de la solution de thiocyanate d'ammonium (4.17), 20 ml d'acétone (4.2) et 7 ml de la solution de chlorure d'étain(II) (4.18). Compléter au volume avec de l'acétone et homogénéiser.

Effectuer les mesurages spectrométriques de la solution, en employant le spectromètre (5.1) réglé à une longueur d'onde de 460 nm environ ou le spectromètre (5.2) muni de filtres appropriés. (En général, on utilise des cuves ayant une épaisseur de 1 cm.)

Effectuer les mesurages dans un temps ne dépassant pas 15 min après la coloration. Déterminer la teneur en molybdène en utilisant la courbe d'étalonnage (voir chapitre A.3) et soustraire la masse d'oxyde de molybdène ainsi obtenue de la masse d'oxyde tungstique impur.

#### A.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

Préparer des solutions témoins en introduisant successivement, dans une série de six fioles jaugées de 50 ml, des volumes différents de solutions étalons de molybdène correspondant à 0,050 mg et 0,010 mg de Mo par litre. Ajouter dans chaque fiole 2 g d'hydrogénocitrate de diammonium (4.3) et agiter jusqu'à dissolution complète. Procéder comme décrit dans le chapitre A.2, deuxième alinéa, à partir de «Ajouter ensuite 3 gouttes de la solution de phénolphaléine (4.19)...»

Tracer une courbe en portant, par exemple en ordonnée les absorbances mesurées et, en abscisse, les teneurs correspondantes en molybdène.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso-7693-1984-488d-b02d-c5b3c2befaad/iso-7693-1984>

Page blanche

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 7693:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6b982798-9fb6-488d-b02d-c5b3c2befaad/iso-7693-1984>

Page blanche

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 7693:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6b982798-9fb6-488d-b02d-c5b3c2befaad/iso-7693-1984>