

NORME
INTERNATIONALE

ISO
10280

Première édition
1991-05-01

**Aciers et fontes — Dosage du titane — Méthode
spectrophotométrique au diantipyrylméthane**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Steel and iron — Determination of titanium content —
Diantipyrylmethane spectrophotometric method*
(standards.iteh.ai)

ISO 10280:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31b52eef-c042-44c0-869a-96b13eacde6a/iso-10280-1991>



Numéro de référence
ISO 10280:1991(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 vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 10280 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.

© ISO 1991

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Aciers et fontes — Dosage du titane — Méthode spectrophotométrique au diantipyrylméthane

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode spectrophotométrique de dosage du titane au diantipyrylméthane dans les aciers et les fontes.

La méthode est applicable aux teneurs en titane comprises entre 0,002 % (m/m) et 0,80 % (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, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente 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 377-2:1989, *Prélèvement et préparation des échantillons et éprouvettes en aciers corroyés — Partie 2: Échantillons pour la détermination de la composition chimique.*

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 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai.*

ISO 5725:1986, *Fidélité des méthodes d'essai — Détermination de la répétabilité et de la reproductibilité*

d'une méthode d'essai normalisée par essais inter-laboratoires.

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique.

Fusion du résidu par l'hydrogénosulfate de potassium.

Formation d'un complexe jaune avec le 4,4'-diantipyrylméthane.

Mesurage spectrophotométrique du complexe coloré à une longueur d'onde de 385 nm environ.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf avis contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau de qualité 2 spécifiée dans l'ISO 3696.

4.1 Fer, de haute pureté, à teneur inférieure à 2 µg Ti/g.

4.2 Hydrogénosulfate de potassium (KHSO₄).

4.3 Carbonate de sodium (Na₂CO₃), anhydre.

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

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

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

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

4.8 Acide chlorhydrique, ρ 1,19 g/ml environ, dilué 1 + 3.

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

4.10 Acide tartrique, solution à 100 g/l.

4.11 Acide ascorbique, solution à 100 g/l.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

4.12 Oxalate d'ammonium, solution.

Mettre en solution 6 g d'oxalate d'ammonium monohydraté $[(\text{COONH}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ dans de l'eau, diluer à 200 ml avec de l'eau.

4.13 Fer, solution à 12,5 g/l.

Mettre en solution 1,25 g de fer (4.1) dans 10 ml d'acide chlorhydrique (4.7) par chauffage modéré. Ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.5) et faire bouillir jusqu'à ce que le volume de solution soit de 10 ml environ. Refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.14 Solution des réactifs.

Préparer une solution des réactifs parallèlement au dosage, en employant les mêmes quantités de réactifs que celles employées lors du dosage, à toute fois sans le fer. Suivre exactement le mode opératoire décrit en 7.3.1 et 7.3.2, en diluant à 100 ml avec de l'eau.

4.15 Diantipyrylméthane, solution.

Mettre en solution 4 g de 4,4' -méthylène bis-(2,3-diméthyl-1-phényl-5-pyrazolone) monohydraté, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (diantipyrylméthane) dans 20 ml d'acide chlorhydrique (4.7) et diluer à 100 ml avec de l'eau.

4.16 Titane, solution étalon.

4.16.1 Titane, solution mère correspondant à 1 g de Ti par litre.

Peser, à 0,000 1 g près, 0,500 g de titane métal haute pureté [pureté > 99,9 % (m/m)] et transvaser dans un bêcher de 300 ml. Ajouter 180 ml d'acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml environ, dilué 1 + 3, couvrir d'un verre de montre, mettre en solution par chauffage modéré et oxyder par ajouts, goutte à goutte, d'acide nitrique (4.5). Refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

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

4.16.2 Titane, solution étalon correspondant à 50 mg de Ti par litre.

Transvaser 10,0 ml de solution mère de titane (4.16.1) dans une fiole jaugée de 200 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

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

5 Appareillage

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

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Creuset, en platine métal ou en alliage platine-or, de capacité 30 ml.

5.2 Spectrophotomètre.

Le spectrophotomètre doit permettre de mesurer l'absorbance à une longueur d'onde de 385 nm.

La précision de mesure de la longueur d'onde doit être inférieure ou égale à ± 2 nm. Dans le domaine d'absorbance de 0,05 à 0,85, la répétabilité des mesurages d'absorbance doit être meilleure que $\pm 0,003$.

6 Echantillonnage

Effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 377-2 ou aux normes nationales appropriées aux aciers et aux fontes.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai

Peser, à 0,000 5 g près, une prise d'essai conformément à la teneur présumée en titane comme suit:

- a) pour les teneurs en titane comprises entre 0,002 % (m/m) et 0,125 % (m/m), une prise d'essai de 1,00 g;
- b) pour les teneurs en titane comprises entre 0,125 % (m/m) et 0,80 % (m/m), une prise d'essai de 0,50 g.

7.2 Essai à blanc

Effectuer parallèlement au dosage et en suivant le même mode opératoire, un essai à blanc, en employant les mêmes quantités de tous les réactifs et la même cuve de dosage, mais en remplaçant la

prise d'essai par la quantité équivalente de fer (4.1).

7.3 Dosage

7.3.1 Dissolution de la prise d'essai

Introduire la prise d'essai (7.1) dans un bécher de 250 ml. Ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.4), couvrir d'un verre de montre et laisser digérer entre 70 °C et 90 °C jusqu'à cessation de réaction. Ajouter 5 ml d'acide nitrique (4.5) et faire bouillir jusqu'à ce que le volume de la solution soit de 10 ml environ.

Refroidir, ajouter 20 ml d'acide sulfurique (4.9) et évaporer jusqu'à apparition des fumées sulfuriques. Juste avant l'émission de fumées, un précipité commence à se former et un chauffage modéré est recommandé pour éviter les projections. Une fois atteintes les fumées abondantes, le mélange devient stable et il est possible de porter rapidement la solution à une température plus élevée. Éviter les fumées excessives, notamment pour les alliages contenant du chrome parce qu'il est difficile de redissoudre les sels de chrome déposés.

Refroidir, ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.8) et chauffer doucement pour redissoudre les sels.

Filtrer sur un papier filtre sans cendre à texture moyenne et laver avec de l'eau chaude. Laver avec 10 ml d'acide chlorhydrique (4.7) et à nouveau avec de l'eau chaude. Conserver le filtrat.

7.3.2 Traitement du résidu insoluble

Transvaser le papier filtre et le résidu dans le creuset (5.1), sécher et calciner à température aussi basse que possible jusqu'à ce que toutes les matières carbonées soient éliminées, puis à 700 °C environ pendant au moins 15 min. Refroidir, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique (4.9) et 2 ml

d'acide fluorhydrique (4.6), évaporer à siccité et calciner à 700 °C.

NOTE 1 Pour des prises d'essai contenant du tungstène, suivre le mode opératoire décrit à l'article 9.

Fondre le résidu avec 1,0 g d'hydrogénosulfate de potassium (4.2) sur un bec Bunsen et refroidir. Dissoudre par chauffage avec 10 ml de la solution d'acide tartrique (4.10) et ajouter au filtrat d'origine. Transvaser dans une fiole jaugée de 100 ml ou 200 ml conformément au tableau 1, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

7.3.3 Développement de la coloration

Transvaser deux parties aliquotes conformément au tableau 1 dans deux fioles jaugées de 50 ml pour préparer la solution d'essai et la solution de compensation. Effectuer les ajouts suivants à l'aide de burettes ou pipettes, en agitant après chaque addition.

a) Solution d'essai:

— solution de fer (4.13) si besoin est (voir tableau 1);

— solution des réactifs (4.14) si besoin est (voir tableau 1);

— 2,0 ml de la solution d'oxalate d'ammonium (4.12);

— 6,0 ml d'acide chlorhydrique (4.7);

— 8,0 ml de la solution d'acide ascorbique (4.11), laisser reposer pendant 5 min;

— 10,0 ml de la solution de diantipyrylméthane (4.15).

Tableau 1

Teneur en titane % (m/m)	Masse de la prise d'essai (m) g	Volume de dilution de la solution d'essai (7.3.2) (V_0) ml	Volume de la partie aliquote (V_1) ml	Volume de la solution de fer (4.13) ajouté ml	Volume de la solution des réactifs (4.14) ajoutés ml	Parcours optique de cuve cm
0,002 à 0,050	1,0	100	10,0	—	—	2
0,050 à 0,125	1,0	100	10,0	—	—	1
0,125 à 0,50	0,5	200	10,0	6,0	5,0	1
0,50 à 0,80	0,5	200	5,0	7,0	7,5	1

b) Solution de compensation:

- solution de fer (4.13) si besoin est (voir tableau 1);
- solution des réactifs (4.14) si est besoin est (voir tableau 1);
- 2,0 ml de la solution d'oxalate d'ammonium (4.12);
- 8,0 ml d'acide chlorhydrique (4.7);
- 8,0 ml de la solution d'acide ascorbique (4.11), laisser reposer pendant 5 min.

Compléter les solutions a) et b) au volume avec de l'eau et homogénéiser. Laisser reposer pendant 30 min à température ambiante (de 20 °C à 30 °C). Si la température ambiante est de 15 °C à 20 °C, porter le temps de repos à 60 min.

7.3.4 Mesurage spectrophotométrique

Régler la longueur d'onde du spectrophotomètre (5.2) à 385 nm environ.

Placer la cuve optique contenant de l'eau dans le spectrophotomètre et régler l'instrument au zéro d'absorbance. Employer une cuve de taille appropriée pour couvrir le domaine requis (voir tableau 1). En cas de changement de taille de cuve, il est nécessaire de régler de nouveau le point zéro du spectrophotomètre en employant la nouvelle cuve.

Mesurer les absorbances des solutions d'essai colorées et des solutions de compensation de l'échantillon d'essai et de l'essai à blanc.

Pour chaque paire de lectures d'absorbance, déterminer l'absorbance nette en soustrayant l'absorbance de la solution de compensation de celle de la solution d'essai.

7.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Peser, à 0,001 g près, des prises d'essai de 1,000 g de fer (4.1) dans une série de béchers de 250 ml, ajouter de la solution étalon de titane (4.16.2) dans

chaque bécher conformément au tableau 2, et traiter comme décrit en 7.3.1.

Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.7) 1,0 g d'hydrogénosulfate de potassium (4.2) et 10 ml d'acide tartrique (4.10) à chaque solution. Mélanger suffisamment pour mettre en solution. Refroidir et transvaser dans une série de fioles jaugées de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Transvaser une partie aliquote de 10,0 ml de chaque solution d'étalonnage dans une série de fioles jaugées de 50 ml et laisser la coloration se développer comme décrit en 7.3.3. Aucune addition des solutions de fer (4.13) et des réactifs (4.14) n'est nécessaire.

NOTE 2 Il n'est pas nécessaire de préparer les solutions de compensation pour chaque solution d'étalonnage. Préparer seulement les solutions de compensation pour le terme zéro et les utiliser comme compensation de chaque solution d'étalonnage.

7.4.2 Mesurage spectrophotométrique

Effectuer le mesurage spectrophotométrique de chaque solution comme décrit en 7.3.4. Pour le domaine de teneur en titane jusqu'à 0,050 % (m/m), effectuer les mesurages dans une cuve de parcours optique de 2 cm. Pour les autres teneurs, mesurer dans une cuve de parcours optique de 1 cm.

7.4.3 Tracé des courbes d'étalonnage

Préparer les courbes d'étalonnage en traçant les valeurs nettes d'absorbance par rapport aux concentrations de titane, exprimées en microgrammes par millilitre, dans les solutions mesurées.

8 Expression des résultats

8.1 Méthode de calcul

Convertir l'absorbance nette (voir 7.3.4) en concentration correspondante, exprimée en microgrammes de Ti par millilitre, dans la solution d'essai colorée à l'aide de la courbe d'étalonnage (7.4.3).

Tableau 2

Teneur en titane % (m/m)	Solution étalon de titane (4.16.2) ml	Concentration de titane dans les solutions d'étalonnage colorées µg/ml	Teneur en titane correspondant à la prise d'essai % (m/m)
0,002 à 0,050	0 ¹⁾	0	0
	1	0,1	0,005
	3	0,3	0,015
	5	0,5	0,025
	7	0,7	0,035
	10	1,0	0,050
0,050 à 0,125	0 ¹⁾	0	0
	5	0,5	0,025
	10	1,0	0,050
	15	1,5	0,075
	20	2,0	0,100
	25	2,5	0,125
0,125 à 0,50	0 ¹⁾	0	0
	5	0,5	0,100
	10	1,0	0,200
	15	1,5	0,300
	20	2,0	0,400
	25	2,5	0,500
0,50 à 0,80	0 ¹⁾	0	0
	5	0,5	0,20
	10	1,0	0,40
	15	1,5	0,60
	20	2,0	0,80

1) Terme zéro.

La teneur en titane, exprimée en pourcentage en masse, w_{Ti} , est donnée par l'équation

$$\begin{aligned}
 w_{Ti} &= (\rho_{Ti,1} - \rho_{Ti,0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{V_t}{m} \times 100 \\
 &= (\rho_{Ti,1} - \rho_{Ti,0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{V_0}{V_1} \times \frac{50}{m} \times 100 \\
 &= \frac{V_0(\rho_{Ti,1} - \rho_{Ti,0})}{200mV_1}
 \end{aligned}$$

où

$\rho_{Ti,0}$ est la concentration, exprimée en microgrammes de titane par millilitre, dans la solution d'essai à blanc (corrigée de sa solution de compensation);

$\rho_{Ti,1}$ est la concentration, exprimée en microgrammes de titane par millilitre, dans la solution d'essai (corrigée de sa solution de compensation);

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution d'essai (voir 7.3.2 et tableau 1);

V_1 est le volume, en millilitres, de la partie aliquote (voir tableau 1);

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

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

8.2 Fidélité

L'essai planifié de cette méthode a été affectué par 17 laboratoires, à neuf niveaux de titane, chaque laboratoire ayant fait trois dosages (voir notes 3 et 4) de titane à chaque niveau.

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

Les résultats obtenus ont été traités statistiquement d'après l'ISO 5725.

Les données obtenues ont défini la relation logarithmique entre la teneur en titane, la répétabilité (r) et la reproductibilité (R et R_w) des résultats d'essai (voir note 5) comme indiqué dans le tableau 3. La représentation graphique des données de fidélité est indiquée à l'annexe B.

Tableau 3

Teneur en titane % (m/m)	Répétabilité r	Reproductibilité	
		R	R_w
0,002	0,000 35	0,000 80	0,000 68
0,005	0,000 54	0,001 3	0,000 99
0,010	0,000 75	0,002 0	0,001 3
0,025	0,001 2	0,003 3	0,001 9
0,050	0,001 6	0,004 8	0,002 5
0,10	0,002 2	0,007 1	0,003 4
0,25	0,003 4	0,011 9	0,004 9
0,50	0,004 7	0,017 5	0,006 5
0,80	0,005 8	0,022 7	0,007 8

NOTES

3 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, le même étalonnage et une période de temps minimale.

4 Le troisième dosage a été effectué un jour différent (à un moment différent) par le même opérateur décrit en note 3, en utilisant le même appareillage avec un nouvel étalonnage.

5 À partir des résultats obtenus le 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 la valeur obtenue le 2^{ème} jour, la reproductibilité intralaboratoire (R_w) a été calculée.

9 Cas particuliers

Pour les prises d'essai contenant du tungstène, fondre le résidu du traitement d'acides sulfurique-fluorhydrique par 5 g de carbonate de sodium (4.3) à 950 °C. Refroidir, dissoudre le culot de fusion dans 200 ml d'eau. Chauffer jusqu'à ébullition et filtrer sur un papier filtre à texture moyenne en lavant avec de l'eau chaude. Rejeter le filtrat. Transvaser le papier filtre et le résidu dans un creuset (5.1), sécher et calciner à 700 °C.

Procéder comme spécifié dans le deuxième alinéa de 7.3.2, à partir de «Fondre le résidu avec 1,0 g d'hydrogènesulfate de potassium (4.2)...» jusqu'à la fin.

Effectuer un essai à blanc correspondant (7.2) et préparer une solution des réactifs particulière (4.14) pour suivre ce mode opératoire.

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations 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 toute opération non prévue dans la présente Norme internationale, ou de toutes opérations facultatives, qui ont pu avoir une influence sur le résultat.

Annexe A (informative)

Renseignements supplémentaires sur les essais coopératifs internationaux

Le tableau 3 a été établi à partir des résultats des essais analytiques internationaux effectués en 1987 et 1988 sur huit échantillons d'acier et un échantillon de fonte brute dans 17 laboratoires de huit pays.

Les résultats des essais ont été rapportés dans le document 17/1 N 807, de mai 1989. La représen-

tation 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 titane		
	% (m/m)		
	Certifiée	Dosée	
$\bar{w}_{Ti,1}$		$\bar{w}_{Ti,2}$	
BHP-D3 (Acier doux)	0,002 ¹⁾	0,001 9	0,001 9
NBS 11h (Acier doux)	0,004	0,003 7	0,003 6
JSS 500-5 (Acier légèrement allié)	0,008	0,006 1	0,006 0
JSS 169-5 (Acier doux)	0,012	0,010 7	0,010 8
BCS 453 (Acier doux)	0,016	0,014 1	0,014 4
JSS 171-3 (Acier doux)	0,036	0,035 0	0,034 9
JSS 102-4 (Fonte brute)	0,083	0,080 9	0,080 9
NBS 121d (Acier inoxydable)	0,342	0,339	0,340
BCS 398 (Alliage d'aimant permanent)	0,79	0,764	0,764

$\bar{w}_{Ti,1}$: valeur moyenne générale dans un jour.
 $\bar{w}_{Ti,2}$: valeur moyenne générale obtenue à des jours différents.

1) Valeur non certifiée.