

NORME
INTERNATIONALE

ISO
10701

Première édition
1994-04-01

**Aciers et fontes — Dosage du soufre —
Méthode spectrophotométrique au bleu de
méthylène**

iTeh STANDARD PREVIEW

*(Steel and iron — Determination of sulfur content — Methylene blue
spectrophotometric method)*

ISO 10701:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8beed58c-f1cf-4806-b962-5a60478515ad/iso-10701-1994>



Numéro de référence
ISO 10701:1994(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 10701 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*, sous-comité SC 1, *Méthodes de détermination de la composition chimique*.

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

© ISO 1994

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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 soufre — Méthode spectrophotométrique au bleu de méthylène

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode par spectrophotométrie au bleu de méthylène pour le dosage du soufre dans les aciers et les fontes.

La méthode est applicable aux teneurs en soufre comprises entre 0,000 3 % (m/m) et 0,010 % (m/m). Néanmoins, le niobium, le silicium, le tantale et le titane interfèrent dans le dosage du soufre.

En fonction de la concentration des éléments interférants, les domaines d'application et les prises d'essais donnés au tableau 1 s'appliquent.

Tableau 1

Teneur maximale autorisée pour les éléments interférants % (m/m)				Prise d'essai g	Domaines d'application Δw_s % (m/m)
Nb	Si	Ta	Ti		
0,5	1,0	0,3	1,0	1,0	0,000 3 à 0,001 0
1,0	2,0	0,6	2,0	0,50	0,001 0 à 0,010

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 interlaboratoires.*

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique.

Évaporation à fumées blanches en milieu perchlorique pour éliminer les acides chlorhydrique et nitrique.

Dissolution des sels dans l'acide chlorhydrique. Formation du sulfure d'hydrogène par réduction avec un mélange d'acides iodhydrique et hypophosphoreux sous atmosphère d'azote, distillation et absorption dans une solution d'acétate de zinc.

Formation du bleu de méthylène par réaction avec la *N,N*-diméthyl-*p*-phénylènediamine et la solution de fer(III).

Mesurages spectrophotométriques à une longueur d'onde d'environ 665 nm.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf spécification contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue ayant des teneurs en soufre très faibles et de l'eau de qualité 2 comme spécifié dans l'ISO 3696, fraîchement préparée.

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

4.2 Acide chlorhydrique, ρ environ 1,19 g/ml, dilué 1 + 15.

4.3 Acide perchlorique, ρ environ 1,54 g/ml.

4.4 Acide bromhydrique, ρ environ 1,48 g/ml.

4.5 Mélange d'acides chlorhydrique et nitrique.

Mélanger un volume d'acide chlorhydrique (4.1) et un volume d'acide nitrique, ρ environ 1,40 g/ml.

Préparer immédiatement avant utilisation.

4.6 Solution réductrice.

Transférer 200 ml d'acide iodhydrique, environ 57 % (*m/m*) et 50 ml d'acide hypophosphoreux, environ 50 % (*m/m*) dans l'appareillage de purification (voir figure 1). Purger à l'azote (4.12) à un débit de 100 ml/min pendant 10 min pour mélanger les acides et éliminer l'air de l'appareil. Allumer le manchon électrique chauffant. Amener à ébullition et laisser bouillir doucement pendant 120 min à la température de 115 °C sous courant d'azote. Quand la purification est terminée (voir 10.3), éteindre le manchon électrique chauffant, puis laisser la solution refroidir et la conserver dans un flacon brun.

4.7 Solution absorbante.

Dissoudre 5 g d'acétate de zinc dihydraté $[(CH_3COO)_2Zn, 2H_2O]$ dans 400 ml d'eau. Ajouter 200 ml de solution d'hydroxyde de sodium à 30 g/l et 70 g de chlorure d'ammonium, puis diluer à 1 000 ml avec de l'eau.

4.8 Fer, solution à 10 g/l.

Peser, à 0,01 g près, 1,00 g de fer pur exempt de soufre sous forme de sulfate. Transférer dans un bécher de 300 ml, couvrir avec un verre de montre, dissoudre en chauffant par l'addition de 20 ml d'acide chlorhydrique (ρ environ 1,19 g/ml, dilué 1 + 1) et

laisser bouillir doucement environ 10 min. Puis ajouter 2 ml d'acide nitrique (ρ environ 1,40 g/ml) goutte à goutte pour oxyder le fer. Éliminer les oxydes d'azote en faisant bouillir puis refroidir à température ambiante. Transférer dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

4.9 Chlorure de fer(III), solution.

Dissoudre 1 g de chlorure de fer(III) hexahydraté ($FeCl_3, 6H_2O$) dans environ 40 ml d'eau. Ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.1) et diluer à 100 ml avec de l'eau.

4.10 Médium d'acide chlorhydrique de *N,N*-diméthyl-*p*-phénylènediamine.

Dissoudre 0,5 g de chlorure de *N,N*-diméthyl-*p*-phénylènediamine $[NH_2C_6H_4N(CH_3)_2, 2HCl]$ dans environ 100 ml d'eau. Ajouter 230 ml d'acide chlorhydrique (4.1) et diluer à 500 ml avec de l'eau.

4.11 Soufre, solutions étalons.

4.11.1 Solution mère, correspondant à 1 g de S par litre.

Peser, à 0,000 1 g près, 5,435 2 g de sulfate de potassium [pureté minimale 99,5 % (*m/m*)], préalablement séché à 110 °C pendant 2 h et refroidi à température ambiante dans un dessiccateur. Dissoudre dans de l'eau, transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution mère contient 1 mg de S.

4.11.2 Solution étalon A, correspondant à 10 mg de S par litre.

Transférer 10,0 ml de solution mère (4.11.1) dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution contient 10 µg de S.

4.11.3 Solution étalon B, correspondant à 1 mg de S par litre.

Transférer 10,0 ml de solution étalon (4.11.2) dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer cette solution juste avant utilisation.

1 ml de cette solution contient 1 µg de S.

4.12 Azote.

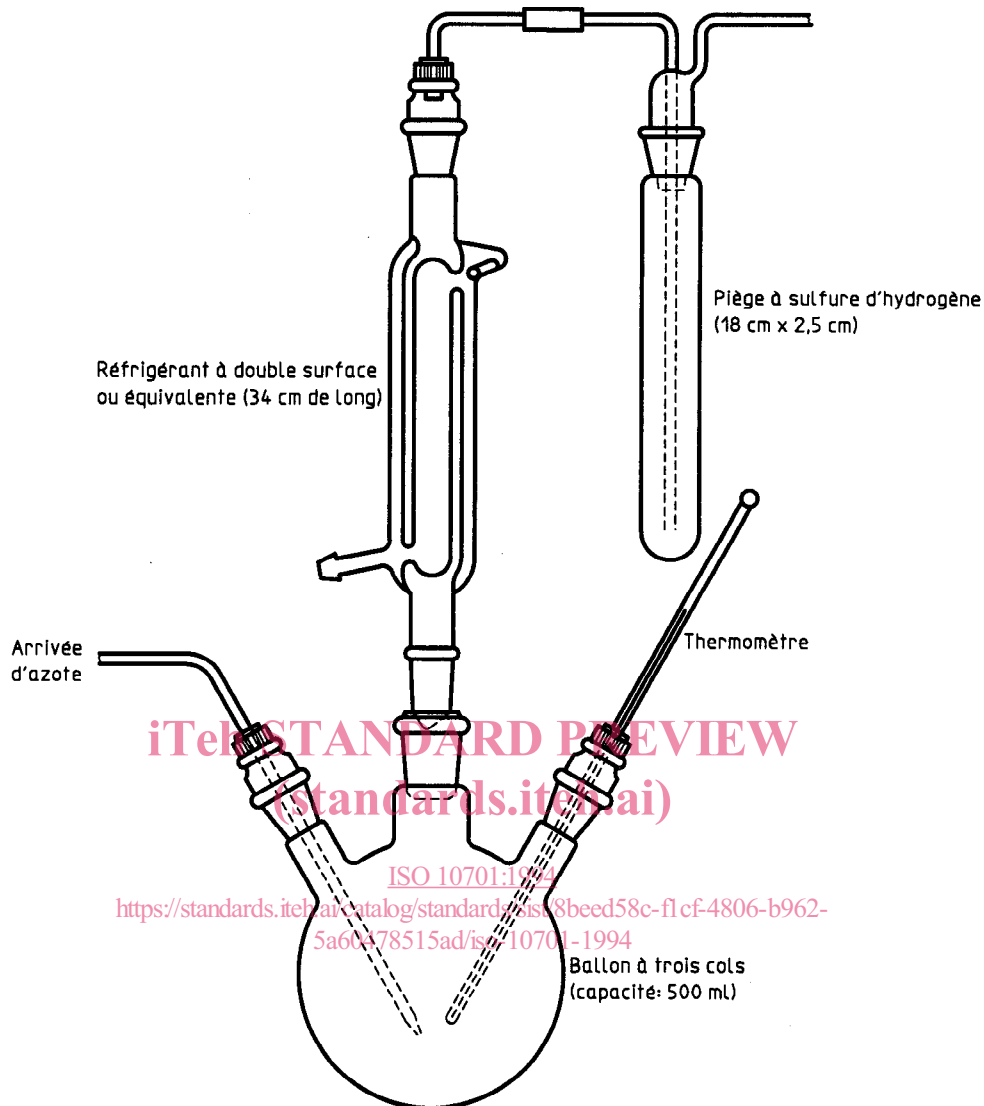


Figure 1 — Exemple d'appareillage pour purification du mélange réducteur

5 Appareillage

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

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Appareillage pour réduction et distillation

Assembler l'appareillage pour réduction et distillation selon la figure 2. Utiliser des raccords à rodages sphériques.

Quand l'appareillage est utilisé pour la première fois, ou après une longue période sans utilisation, des es-

sais à blanc doivent être effectués de manière répétitive jusqu'à ce que des valeurs à blanc faibles et stables soient obtenues.

5.1.1 Fiole de décomposition, de volume environ 300 ml.

5.1.2 Réfrigérant à reflux, de longueur environ 150 mm.

5.1.3 Flacon de lavage de gaz, de volume environ 150 ml.

5.1.4 Fiole d'absorption, fiole jaugée de capacité 20 ml ou 100 ml.

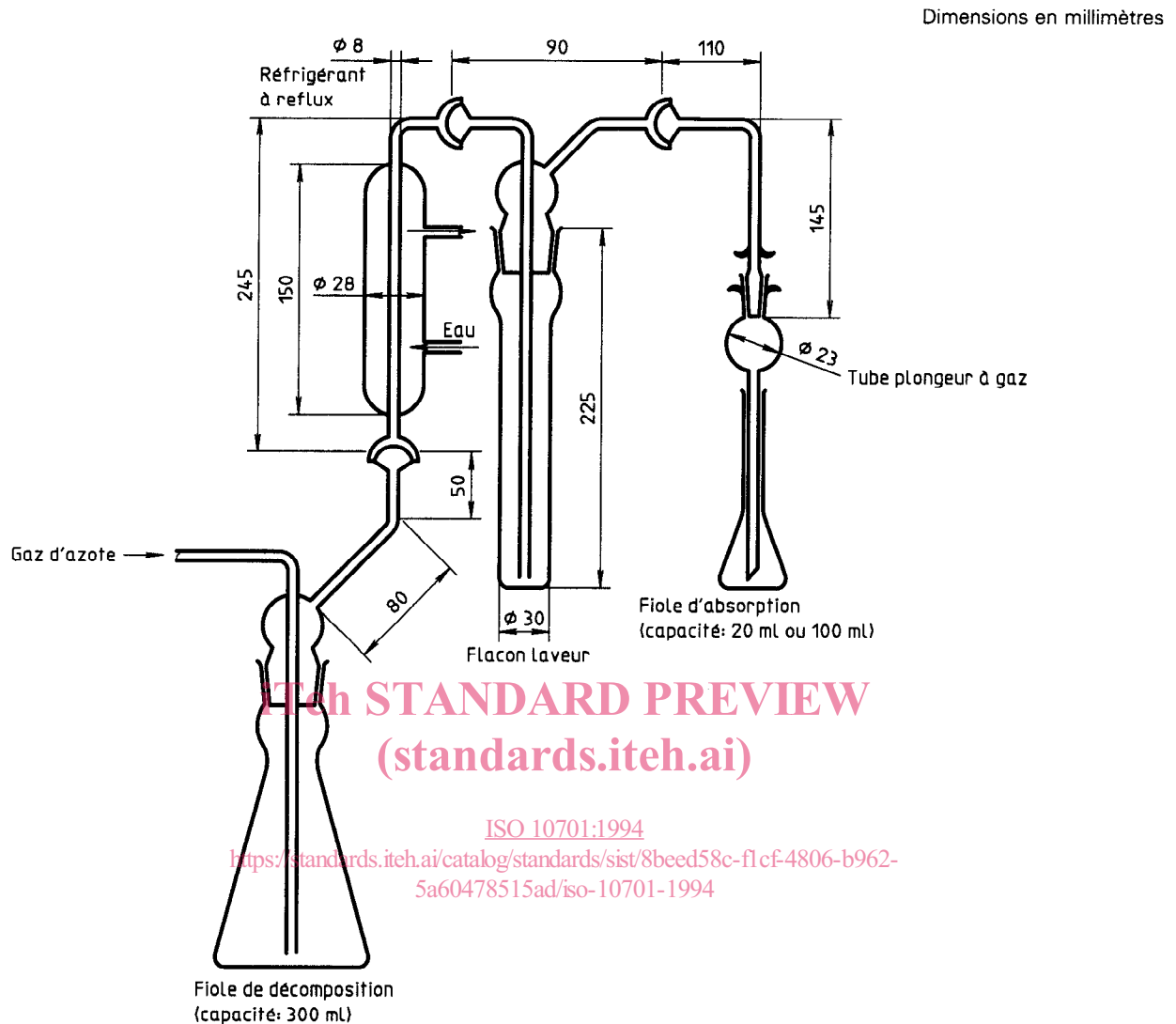


Figure 2 — Exemple d'appareillage pour réduction et distillation

5.2 Spectrophotomètre, permettant de mesurer des absorbances à une longueur d'onde d'environ 665 nm.

6 Échantillonnage

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

7 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — Les vapeurs d'acide perchlorique peuvent provoquer des explosions en présence d'ammoniac, de fumées nitreuses ou de tout corps organique en général.

7.1 Prise d'essai

Peser, à 1 mg près, la masse indiquée ci-dessous en fonction de la teneur en soufre attendue:

- a) teneur en soufre comprise entre 0,000 3 % (*m/m*) et 0,001 0 % (*m/m*); masse de la prise d'essai environ 1,00 g;
- b) teneur en soufre comprise entre 0,001 0 % (*m/m*) et 0,010 % (*m/m*); masse de la prise d'essai environ 0,50 g.

7.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage, un essai à blanc en suivant le même mode opératoire et avec les mê-

mes quantités de tous les réactifs utilisés pour la prise d'essai. Il est recommandé que la valeur à blanc n'excède pas 0,7 µg de soufre pour les teneurs en soufre inférieures à 0,001 % (m/m), ou 1,5 µg de soufre pour des teneurs en soufre comprises entre 0,001 % (m/m) et 0,010 % (m/m).

7.3 Dosage

7.3.1 Préparation de la solution d'essai

Placer la prise d'essai (7.1) dans la fiole de décomposition (5.1.1). Ajouter 15 ml du mélange d'acides chlorhydrique et nitrique (4.5). Après avoir laissé à température ambiante pendant environ 30 min, chauffer doucement jusqu'à ce que l'action du solvant cesse.

Puis, en utilisant une pipette, ajouter 5,0 ml d'acide perchlorique (4.3) et 1,0 ml de solution de fer (4.8), chauffer et évaporer à fumées blanches. Après refroidissement, ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique (4.1) (voir article 9 pour une modification éventuelle de ce mode opératoire). Chauffer à nouveau et évaporer à fumées sur une plaque chauffante à une température d'environ 300 °C. Puis continuer à évaporer jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fumées blanches d'acide perchlorique et aller à sec.

Après refroidissement, ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique (4.1), chauffer pour dissoudre et laisser refroidir à température ambiante.

7.3.2 Réduction et distillation

Ajouter 20 ml de la solution réductrice (4.6) dans la fiole de décomposition (5.1.1) et laisser reposer 10 min.

Mettre 30 ml d'eau dans la bouteille de lavage des gaz (5.1.3). Introduire le volume approprié de solution d'absorption (4.7) dans une fiole d'absorption (5.1.4), en fonction de la teneur en soufre attendue, c'est-à-dire:

- pour les teneurs en soufre inférieures à 0,001 0 % (m/m), introduire 10 ml de solution d'absorption (4.7) dans une fiole d'absorption de capacité de 20 ml;
- pour les teneurs en soufre comprises entre 0,001 0 % (m/m) et 0,010 % (m/m), introduire 50 ml de solution d'absorption (4.7) dans une fiole d'absorption de capacité de 100 ml.

L'eau circulant déjà dans le réfrigérant à reflux (5.1.2), connecter la fiole de décomposition (5.1.1) contenant la solution d'essai. Faire balayer l'azote (4.12) au travers de l'appareillage avec un débit de 100 ml/min, comme indiqué à la figure 2. Chauffer la solution d'essai à une température de 114 °C à 118 °C pendant 30 min. Ceci doit normalement être réalisé en portant la température de la plaque chauffante à 250 °C (voir 10.2). Les gaz qui se dégagent sont entraînés par le gaz porteur azote jusque dans le flacon d'absorption (5.1.4) après avoir traversé le flacon de lavage des gaz (5.1.3).

7.3.3 Développement de la coloration

7.3.3.1 Teneurs en soufre jusqu'à 0,001 0 % (m/m)

Débrancher la fiole d'absorption de 20 ml (5.1.4) et le tube plongeur à gaz de l'appareillage. Garder l'extrémité du tube plongeur dans la solution absorbante, ajouter 1,0 ml d'acide chlorhydrique (4.2) par la partie supérieure du tube en utilisant une micro-pipette pour laver l'intérieur du tube, et faire suivre d'un rinçage avec 1 ml d'eau.

Retirer le tube plongeur à gaz, agiter doucement la fiole d'absorption de 20 ml et laisser pendant 20 min à 25 °C dans une enceinte thermostatée. Puis, ajouter 2,0 ml de solution de *N,N*-diméthyl-*p*-phénylènediamine (4.10) dans la fiole d'absorption (5.1.4) et agiter doucement. Ajouter immédiatement 0,4 ml de solution de chlorure de fer(III) (4.9), et agiter vigoureusement pendant 1 min. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. Attendre 15 min.

7.3.3.2 Teneurs en soufre comprises entre 0,001 0 % (m/m) et 0,010 % (m/m)

Débrancher la fiole d'absorption de 100 ml (5.1.4) et le tube plongeur à gaz de l'appareillage. Garder l'extrémité du tube plongeur dans la solution absorbante, ajouter 1,0 ml d'acide chlorhydrique (4.2) par la partie supérieure du tube en utilisant une micro-pipette pour laver l'intérieur du tube, et faire suivre d'un rinçage avec 1 ml ou 2 ml d'eau.

Retirer le tube plongeur à gaz, agiter doucement la fiole d'absorption de 100 ml et laisser pendant 20 min à 25 °C dans une enceinte thermostatée. Puis, ajouter 10,0 ml de solution de *N,N*-diméthyl-*p*-phénylènediamine (4.10) dans la fiole d'absorption (5.1.4) et agiter doucement. Ajouter immédiatement 2,0 ml de solution de chlorure de fer(III) (4.9), et agiter vigoureusement pendant 1 min. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. Attendre 15 min.

7.3.4 Mesurages spectrophotométriques

7.3.4.1 Teneurs en soufre jusqu'à 0,001 0 % (m/m)

Effectuer les mesurages spectrophotométriques dans une cuve de 1 cm de trajet optique à une longueur d'onde d'environ 665 nm, après avoir réglé le zéro du spectrophotomètre (5.2) par rapport à l'eau.

7.3.4.2 Teneurs en soufre comprises entre 0,001 0 % (m/m) et 0,010 % (m/m)

Effectuer les mesurages spectrophotométriques dans une cuve de 1 cm de trajet optique à une longueur d'onde d'environ 665 nm, après avoir réglé le zéro du spectrophotomètre (5.2) par rapport à l'eau.

Tableau 2

Teneur en soufre	Volume de solution étalon de soufre A (4.11.2)	Volume de solution étalon de soufre B (4.11.3)	Masse de soufre correspondante
% (m/m)	ml	ml	µg
jusqu'à 0,001 0	—	0 ¹⁾	0
	—	1,0	1,0
	—	3,0	3,0
	—	5,0	5,0
	—	7,5	7,5
	—	10,0	10,0
de 0,001 0 à 0,010	0 ¹⁾	—	0
	0,5	—	5
	1,0	—	10
	2,0	—	20
	3,0	—	30
	5,0	—	50

1) Terme zéro.

ISO 10701:1994

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/158-81ef/1896-1863/5a60478515ad/iso-10701-1994>

7.4.2 Mesurages spectrophotométriques

7.4.2.1 Teneurs en soufre jusqu'à 0,001 0 % (m/m)

Effectuer les mesurages spectrophotométriques dans une cuve de 1 cm de trajet optique à une longueur d'onde d'environ 665 nm, après avoir réglé le zéro du spectrophotomètre (5.2) par rapport au terme zéro (voir tableau 2).

7.4.2.2 Teneurs en soufre comprises entre 0,001 0 % (m/m) et 0,010 % (m/m)

Effectuer les mesurages spectrophotométriques dans une cuve de 1 cm de trajet optique à une longueur d'onde d'environ 665 nm, après avoir réglé le zéro du spectrophotomètre (5.2) par rapport au terme zéro (voir tableau 2).

7.4.3 Tracé des courbes d'étalonnage

Tracer les courbes d'étalonnage en portant les valeurs d'absorbance en fonction des concentrations en soufre, exprimées en microgrammes dans 20 ml (voir 7.3.3.1) ou dans 100 ml (voir 7.3.3.2) de la solution colorée.

7.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Introduire 1,0 ml de solution de fer (4.8) dans une série de six fioles de décomposition (5.1.1) et ajouter les volumes respectifs de solution étalon de soufre (4.11) comme indiqué au tableau 2. Puis, ajouter 15 ml du mélange d'acides chlorhydrique et nitrique (4.5) et 5,0 ml d'acide perchlorique (4.3), chauffer et évaporer à fumées. Poursuivre comme décrit au second paragraphe de 7.3.1 à partir de «Après refroidissement, ajouter ...» à la fin de 7.3.3.

8 Expression des résultats

8.1 Méthode de calcul

Convertir l'absorbance mesurée en 7.3.4 en masse correspondante, exprimée en microgrammes de soufre, dans la solution d'essai colorée (voir 7.3.3.1 ou 7.3.3.2) en utilisant la courbe d'étalonnage (voir 7.4.3).

La teneur en soufre, w_S , exprimée en pourcentage en masse est donnée par l'équation suivante:

$$w_S = (m_{S,1} - m_{S,0}) \times \frac{1}{10^6} \times \frac{100}{m}$$

$$= (m_{S,1} - m_{S,0}) \times \frac{1}{10^4 m}$$

où

- $m_{S,0}$ est la masse, exprimée en microgrammes, de soufre dans la solution d'essai à blanc;
- $m_{S,1}$ est la masse, exprimée en microgrammes, de soufre dans la solution d'essai;
- m est la masse, exprimée en grammes, de la prise d'essai (7.1).

8.2 Fidélité

L'essai planifié de cette méthode a été effectué par 11 ou 13 laboratoires, à 16 niveaux de soufre, chaque laboratoire ayant effectué trois dosages pour la teneur en soufre à chaque niveau (voir notes 1 et 2).

Les échantillons utilisés sont indiqués au tableau A.1.

Les résultats obtenus ont été traités statistiquement conformément à l'ISO 5725.

Les données obtenues montrent une relation logarithmique entre la teneur en soufre et la répétabilité (r) et les reproductibilités (R et R_w) des résultats d'essai (voir note 3) comme résumé au tableau 3. La représentation graphique des données est indiquée à la figure B.1.

Tableau 3

Teneur en soufre % (m/m)	Répétabilité r	Reproductibilité	
		R	R_w
0,000 3	0,000 08	0,000 17	0,000 11
0,000 5	0,000 11	0,000 23	0,000 14
0,001 0	0,000 17	0,000 37	0,000 21
0,002 0	0,000 27	0,000 60	0,000 31
0,005 0	0,000 47	0,001 11	0,000 51
0,010 0	0,000 72	0,001 71	0,000 74

NOTES

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

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

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

9 Cas particuliers

Pour une prise d'essai contenant du sélénium, les lignes 3 à 5 du second paragraphe de 7.3.1 doivent être modifiées comme suit: «Après refroidissement, ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique (4.1) et 5 ml d'acide bromhydrique (4.4). Chauffer à nouveau et évaporer à fumées blanches, en allant jusqu'à sec sur une plaque chauffante portée à une température d'environ 300 °C.»

10 Notes concernant le mode opératoire

10.1 Compte tenu de la grande sensibilité de la méthode, il est important d'éliminer toute source de contamination en soufre. En pratique, il est recommandé de réserver une salle à ce type d'analyse. Si l'analyste décide d'effectuer deux essais à blanc, celui de valeur inférieure est habituellement le plus correct. Des contaminations anormales ont été observées quand des flacons neufs, même soigneusement nettoyés à l'eau régale, sont utilisés.