

NORME
INTERNATIONALE

ISO
10702

Première édition
1993-07-01

**Acier et fonte — Dosage de l'azote —
Méthode titrimétrique après distillation**

iTeh **STANDARD PREVIEW**
*Steel and iron — Determination of nitrogen content — Titrimetric method
after distillation*
(standards.iteh.ai)

ISO 10702:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c9ce59e3-9c6a-4395-b437-94e5842e344b/iso-10702-1993>

INCUBIME

ISO



Numéro de référence
ISO 10702:1993(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 10702 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*, sous-comité SC 1, *Méthodes de détermination de la composition chimique*.

L'annexe A fait partie intégrante de la présente Norme internationale. Les annexes B et C sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1993

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

Acier et fonte — Dosage de l'azote — Méthode titrimétrique après distillation

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode de dosage de l'azote dans les aciers et les fontes, se terminant par une titration.

La méthode est applicable aux teneurs en azote comprises entre 0,002 % (m/m) et 0,5 % (m/m). Cependant, la méthode n'est pas applicable aux échantillons contenant des nitrures de silicium.

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 par l'acide chlorhydrique suivie d'une oxydation par le peroxyde d'hydrogène.

Traitement du résidu insoluble dans l'acide en milieu sulfurique et en présence de sulfate de potassium et de sulfate de cuivre(II) par maintien à fumées sulfuriques.

Distillation de la solution rendue alcaline avec de l'hydroxyde de sodium et récupération de l'ammoniac dans un récipient contenant une solution d'acide orthoborique.

Titration des ions ammonium avec de l'acide amidosulfurique.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau fraîchement préparée de qualité 2 comme spécifié dans l'ISO 3696.

4.1 Sulfate de potassium.

4.2 Sulfate de cuivre(II) pentahydraté, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

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

4.4 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml environ.

4.5 Acide orthoborique, solution à 1 g/l.

Dissoudre 1 g d'acide orthoborique (H_3BO_3) dans de l'eau et diluer à 1 litre.

4.6 Acide orthoborique, solution à 5 g/l.

Dissoudre 5 g d'acide orthoborique (H_3BO_3) dans de l'eau et diluer à 1 litre.

4.7 Hydroxyde de sodium, solution à 500 g/l.

Dissoudre 500 g de pastilles d'hydroxyde de sodium dans de l'eau. Refroidir et diluer à 1 litre.

4.8 Peroxyde d'hydrogène, solution à 300 g/l.

4.9 Acide amidosulfurique, solution étalon de titration A.

Garder l'acide amidosulfurique ($HOSO_2NH_2$), de qualité substance étalon pour analyse volumétrique, dans un dessiccateur où l'on a fait le vide, contenant de l'acide sulfurique pendant 48 h.

Dissoudre 3,466 g d'acide amidosulfurique préalablement séché dans de l'eau, transférer la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon correspond à 0,500 mg d'azote.

4.10 Acide amidosulfurique, solution étalon de titration B.

Transférer 200,0 ml de la solution étalon de titration A d'acide amidosulfurique (4.9) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon correspond à 0,100 mg d'azote.

4.11 Indicateur mixte.

Dissoudre 0,125 g de diméthylaminoazobenzène-4' acide carboxylique-2 (rouge de méthyle, $C_{15}H_{15}N_3O_2$) et 0,083 g de bleu de méthylène *n* hydraté ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot nH_2O$, *n* = 2, 3 ou 4) dans 100 ml d'éthanol [99,5 % (V/V)].

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Verrerie jaugée, de qualité A, conformément à l'ISO 385-1, l'ISO 648 ou l'ISO 1042, selon le cas.

Garder la verrerie uniquement pour ces travaux. La laver avec une solution d'acide chromique/acide sulfurique et la rincer soigneusement avec de l'eau avant utilisation.

5.2 Appareillage de distillation par entraînement de vapeur (voir annexe A). Des exemples adaptés d'appareillage de forme appropriée sont illustrés en figures A.1 et A.2.

5.3 Burette, de capacité 10 ml, avec graduations de 0,02 ml.

6 Échantillonnage

Effectuer l'échantillonnage conformément aux spécifications de l'ISO 377-2 ou des normes nationales appropriées pour l'acier et les fontes.

7 Mode opératoire

ATTENTION — Procéder aux opérations dans une pièce bien ventilée, loin de toute source de composés d'azote.

7.1 Prise d'essai

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

a) teneurs en azote comprises entre 0,002 % (*m/m*) et 0,015 % (*m/m*), masse de la prise d'essai 5,0 g environ;

b) teneurs en azote comprises entre 0,015 % (*m/m*) et 0,03 % (*m/m*), masse de la prise d'essai 2,5 g environ;

c) teneurs en azote comprises entre 0,03 % (*m/m*) et 0,05 % (*m/m*), masse de la prise d'essai 1,0 g environ.

7.2 Essai à blanc

Effectuer parallèlement au dosage et en suivant le même mode opératoire, un essai à blanc en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs que pour le dosage, comme spécifié en 7.4, mais en remplaçant la prise d'essai respectivement par 2,5 g et 5,0 g d'un acier contenant une teneur en azote faible, environ 0,002 % (*m/m*).

Si *x* ml et *y* ml sont les valeurs de titration des prises de 2,5 g et 5,0 g respectivement, alors la valeur à blanc V_2 est donnée par $(2x - y)$ ml.

Il est essentiel que les valeurs à blanc se situent à un niveau suffisamment bas et reproductible. Il est recommandé que plusieurs essais à blanc soient effectués en parallèle avec chaque série d'essai et que la valeur moyenne soit utilisée comme base dans les calculs. Des valeurs à blanc élevées ou divergentes sont inacceptables et des mesures doivent être prises pour déceler la source de contamination en vérifiant la propreté de l'atmosphère dans la pièce d'essai, de la verrerie, et de l'appareil de distillation par entraînement de vapeur, la qualité de l'eau et les réactifs individuellement avant de poursuivre la procédure. En particulier, le peroxyde d'hydrogène nécessite des précautions quant à sa sélection.

Il est recommandé que la valeur moyenne et la différence entre deux valeurs à blanc n'excèdent pas 1,3 ml et 0,2 ml, ce qui est équivalent à 0,13 mg et 0,02 mg d'azote respectivement.

7.3 Préparation de l'appareil de distillation par entraînement de vapeur (voir figure A.1 ou A.2)

Placer 2 litres d'eau dans le générateur de vapeur (a), ajouter 120 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.7) dans le flacon de distillation (b) à travers l'entonnoir (f) et rincer avec de l'eau. Avec les robinets 1 et 3 ouverts et le robinet 2 fermé, chauffer l'eau dans le générateur de vapeur (a) jusqu'à ébullition et laisser la vapeur s'échapper à travers l'entonnoir d'entrée (e). Fermer le robinet 1 et laisser la vapeur s'échapper par le tube ouvert d'écoulement du siphon (g) pendant environ 1 min.

Placer un bécher conique de 300 ml contenant 20 ml de solution d'acide orthoborique (4.6) sous le réfrigérant (c) et le remonter jusqu'à ce que l'extrémité du réfrigérant soit immergée dans la solution d'acide orthoborique. Fermer les robinets 1, 2 et 3, laisser la vapeur passer à travers le flacon de distillation (b) et le réfrigérant (c) jusqu'à ce que 100 ml environ du distillat soit récupéré.

Redescendre le bécher jusqu'à ce que l'extrémité du réfrigérant soit dégagée et récupérer encore 10 ml de distillat. Laver l'extrémité du réfrigérant avec de l'eau et titrer avec la solution B d'acide amidosulfurique (4.10) en présence de 3 gouttes d'indicateur mixte (4.11). Si la valeur de titration est supérieure à celle recommandée en 7.2, distiller et titrer un autre distillat de 110 ml. Si la valeur de titration est encore au-dessus de la valeur recommandée en 7.2, une source de contamination est probable et les dosages ne devraient pas être poursuivis jusqu'à ce que celle-ci soit décelée et éliminée.

Éteindre la source de chaleur du générateur de vapeur (a). Quand la solution dans le flacon de distillation (b) a été éliminée dans le siphon (g), ouvrir le robinet 3 et laisser écouler dans le récepteur.

7.4 Dosage

7.4.1 Dissolution de la prise d'essai

Introduire la prise d'essai (7.1) dans une fiole conique de 500 ml. Ajouter 70 ml d'acide chlorhydrique (4.3), couvrir avec un entonnoir et chauffer jusqu'à ce que l'action du solvant ait apparemment cessé. Ajouter précautionneusement 5 ml de solution de peroxyde d'hydrogène (4.8) et continuer à chauffer jusqu'à ce que l'action du solvant ait cessé.

Filtrer la solution à travers un papier filtre (voir note 1) et récupérer le filtrat dans un bécher de 300 ml. Rincer la fiole avec de l'eau, détacher les particules adhérentes avec une baguette à extrémité

en caoutchouc et filtrer les eaux de rinçage à travers le même papier filtre. Laver le papier filtre avec le moins d'eau possible, garder les filtrats et les eaux de rinçage dans le bécher. (Ceci constitue la solution d'essai S_1 .)

NOTE 1 Un papier filtre de texture moyenne est utilisable pour les échantillons qui ne contiennent pas de nitrures fins. Cependant, un papier filtre de texture fine est recommandé si la taille des nitrures est inconnue. Une filtration à vide utilisant un filtre de faible porosité, d'une taille de pore inférieure à 0,2 μm est nécessaire pour les échantillons qui sont connus pour contenir des nitrures fins comme les nitrures de bore.

7.4.2 Traitement du résidu insoluble

Transférer le papier filtre et le résidu insoluble dans la fiole conique de 500 ml d'origine et ajouter 10 g de sulfate de potassium (4.1), 1 g de sulfate de cuivre(II) pentahydraté (4.2) et 20 ml d'acide sulfurique (4.4).

Chauffer doucement jusqu'à ce que l'eau dans la fiole soit évaporée, couvrir la fiole avec un entonnoir et continuer à chauffer (335 °C à 350 °C) pendant 60 min pour décomposer le résidu. Refroidir à température ambiante, ajouter 50 ml d'eau et porter à frange ébullition pendant 5 min pour éliminer le dioxyde de soufre de la solution. (Ceci constitue la solution d'essai S_2 .)

7.4.3 Distillation sous courant de vapeur (voir figure A.1 ou A.2)

Le robinet 2 étant ouvert, ajouter 120 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.7) dans le flacon de distillation (b) par l'entonnoir (f) et laver avec le moins d'eau possible. Transférer 20 ml de solution d'acide orthoborique (4.5 ou 4.6) selon la teneur en azote attendue dans l'échantillon, comme indiqué au tableau 1, dans un bécher conique de 300 ml.

Tableau 1

Teneur en azote attendue % (m/m)	Solution d'acide orthoborique utilisée	Solution étalon de titration d'acide amidosulfurique utilisée
0,002 à 0,1	1 g/l solution (4.5)	Solution B (4.10)
0,1 à 0,5	5 g/l solution (4.6)	Solution A (4.9)

Placer le bécher sous le réfrigérant (c) et le monter jusqu'à ce que l'extrémité de celui-ci soit immergée dans la solution d'acide orthoborique. Ajouter les solutions d'essai S_1 et S_2 (voir 7.4.1 et 7.4.2) dans le flacon de distillation (b) par l'entonnoir (f) et laver avec le moins d'eau possible.

Les robinets 1, 2 et 3 étant fermés, laisser la vapeur passer à travers le flacon de distillation (b) et le réfri-

gérant (c) jusqu'à récupérer environ 120 ml de distillat.

Redescendre le bécher jusqu'à ce que l'extrémité du réfrigérant soit dégagée, puis récupérer encore 10 ml de distillat. Laver l'extrémité du réfrigérant avec de l'eau.

Éteindre la source de chaleur au générateur de vapeur (a) quand la solution du flacon de distillation (b) a été éliminée dans le siphon (g), ouvrir le robinet 3 et laisser écouler dans le récepteur. L'appareil est alors prêt pour un autre dosage.

7.4.4 Titration

Ajouter 3 gouttes d'indicateur mixte (4.11) dans le bécher contenant le distillat. Titrer avec la solution A ou B d'acide amidosulfurique (4.9 ou 4.10) selon la teneur en azote attendue dans l'échantillon comme indiqué au tableau 1, jusqu'à virage au rouge pourpre de l'indicateur mixte.

8 Expression des résultats

8.1 Méthode de calcul

La teneur en azote, w_N , exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'équation

$$w_N = \frac{(e_{N,1} \times V_1) - (e_{N,2} \times V_2)}{m \times 10^3} \times 100$$

$$= \frac{(e_{N,1} \times V_1) - (e_{N,2} \times V_2)}{10m}$$

où

- $e_{N,1}$ est l'équivalent en azote, en milligrammes par millilitre, de la solution étalon de titration d'acide amidosulfurique utilisée pour le dosage;
- $e_{N,2}$ est l'équivalent en azote, en milligrammes par millilitre, de la solution étalon de titration d'acide amidosulfurique utilisée dans l'essai à blanc (7.2);

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de titration d'acide amidosulfurique consommée pour le dosage;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution étalon volumétrique d'acide amidosulfurique consommée pendant l'essai à blanc (7.2);

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

8.2 Fidélité

L'essai planifié de cette méthode a été effectué par dix laboratoires dans cinq pays avec huit niveaux d'azote. Tous les laboratoires ont effectué trois dosages pour l'azote à chaque niveau (voir notes 2 et 3).

Les échantillons pour essai utilisés sont indiqués au tableau B.1 et les résultats obtenus sont indiqués au tableau B.2.

Les résultats obtenus ont été traités statistiquement suivant l'ISO 5725, en utilisant les données obtenues à partir des échantillons contenant huit niveaux d'azote.

Les données obtenues ont défini la relation logarithmique entre la teneur en azote et la répétabilité (r) et les reproductibilités (R et R_w) des résultats d'essai (voir note 4), comme indiqué dans le tableau 2. La représentation graphique des données est indiquée à la figure C.1.

NOTES

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

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

4 À partir des valeurs obtenues le 1^{er} jour, la répétabilité (r) et la reproductibilité (R) ont été calculées selon la modalité spécifiée dans l'ISO 5725. À partir de la première valeur obtenue le 1^{er} jour et de la valeur obtenue le 2^e jour, la reproductibilité intralaboratoire (R_w) a été calculée.

Tableau 2

Teneur en azote % (m/m)	Répétabilité <i>r</i>	Reproductibilité	
		<i>R</i>	<i>R_w</i>
0,002 0	0,000 2	0,000 7	0,000 5
0,005 0	0,000 4	0,001 2	0,000 8
0,010 0	0,000 6	0,001 9	0,001 2
0,020 0	0,000 9	0,002 9	0,001 7
0,050 0	0,001 6	0,005 1	0,002 9
0,100	0,002 4	0,007 8	0,004 2
0,200	0,003 5	0,012 0	0,006 0
0,500	0,006 0	0,021 2	0,009 9

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- a) tous les renseignements nécessaires à l'identification de l'échantillon, le laboratoire et la date de l'analyse;
- b) la méthode employée, par référence à la présente Norme internationale;
- c) les résultats obtenus, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- d) le compte rendu de tout détail particulier éventuellement relevé au cours du dosage;
- e) le compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou de toutes opérations facultatives ayant pu avoir une influence sur le résultat.

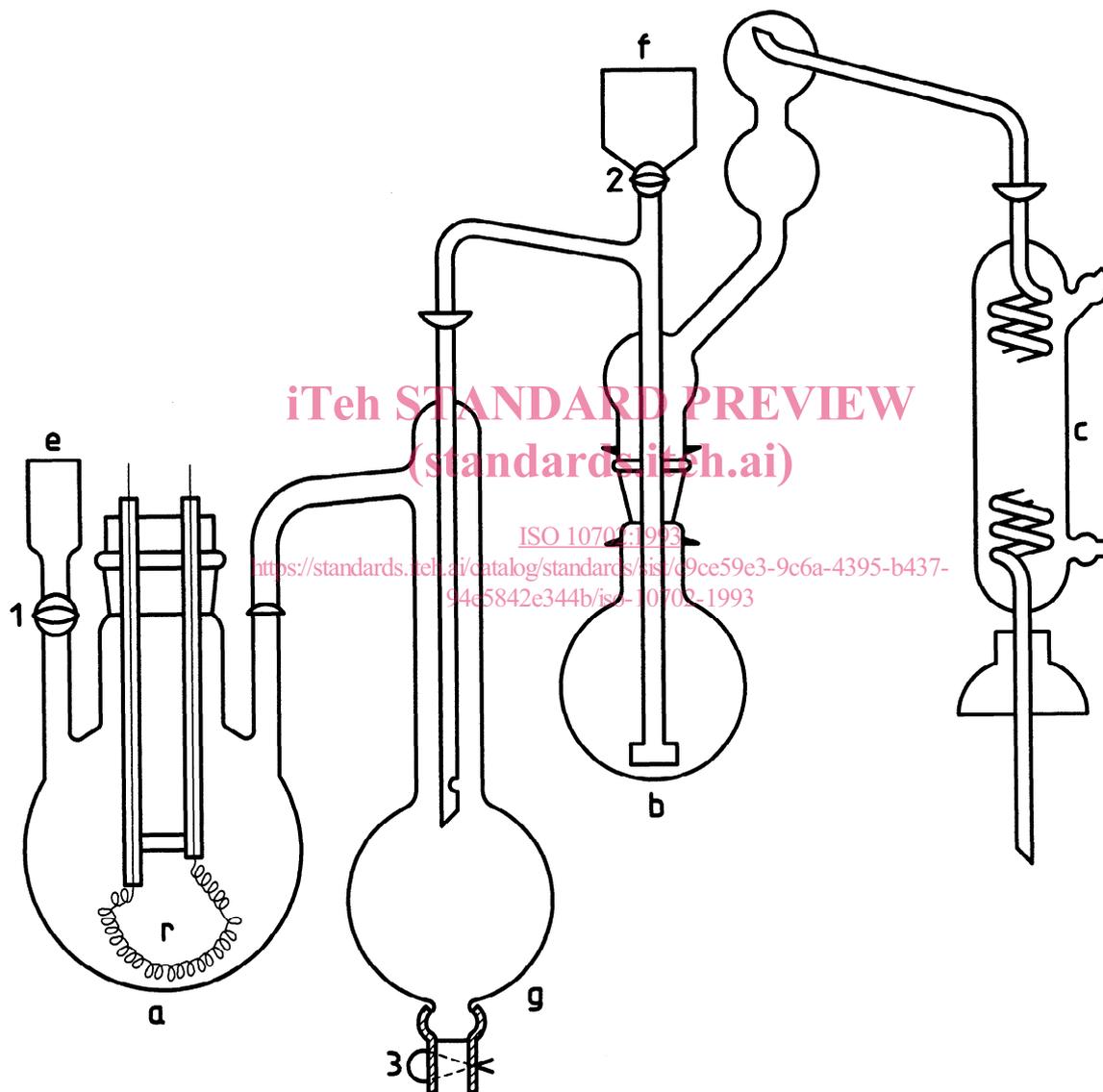
iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10702:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c9ce59e3-9c6a-4395-b437-94e5842e344b/iso-10702-1993>

Annexe A
(normative)

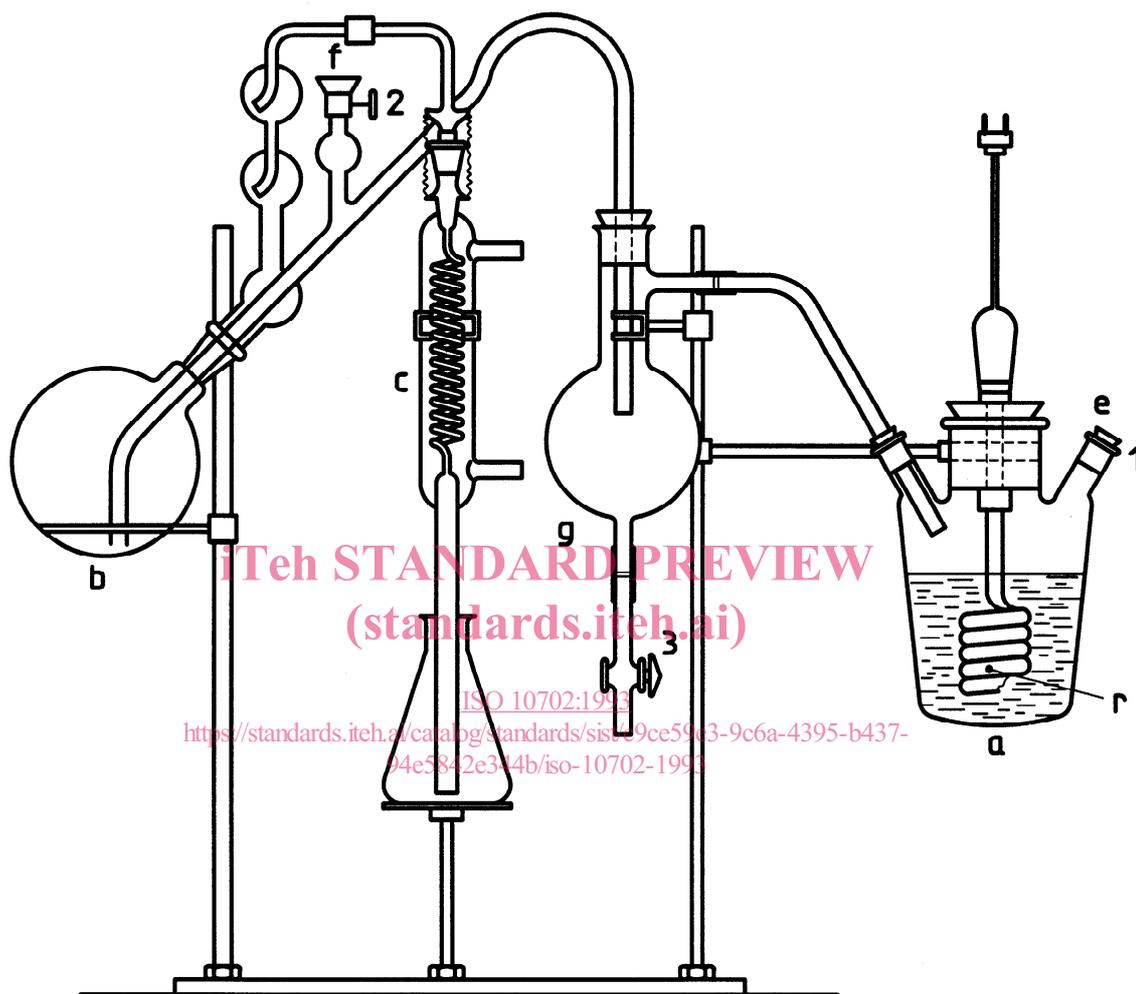
Exemples d'appareil de distillation



Légende

- a Générateur de vapeur, de capacité 2 litres
- b Flaçon de distillation
- c Réfrigérant
- e Entrée du générateur de vapeur
- f Entonnoir
- g Siphons
- r Résistance chauffante
- 1, 2, 3 Robinets

Figure A.1 — Premier exemple d'appareil de distillation

**Légende**

- a Générateur de vapeur, de capacité 2 litres
- b Flacon de distillation
- c Réfrigérant
- e Entrée du générateur de vapeur
- f Entonnoir
- g Siphons
- r Résistance chauffante, 220 V 600 W
- 1, 2, 3 Robinets

Figure A.2 — Deuxième exemple d'appareil de distillation