

Première édition
1997-08-15

**Aciers — Dosage du cobalt en fortes
teneurs — Méthode par titrage
potentiométrique après séparation par
échange d'ions**

*Steel — Determination of high cobalt content — Potentiometric titration
method after separation by ion exchange*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11653:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ebc06049-e022-452d-9cc8-95454e22cc5a/iso-11653-1997>



Numéro de référence
ISO 11653:1997(F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comité 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 11653 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.

ITEH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11653:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ebc06049-e022-452d-9cc8-95454e22cc5a/iso-11653-1997>

© ISO 1997

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

Internet central@iso.ch

X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

Aciers — Dosage du cobalt en fortes teneurs — Méthode par titrage potentiométrique après séparation par échange d'ions

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode de dosage du cobalt dans les aciers par titrage potentiométrique, après séparation par échange d'ions.

La méthode est applicable aux teneurs en cobalt comprises entre 5,0 % (m/m) et 17,0 % (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 385-1:1984, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales.*

ISO 648:1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042:—1), *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

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

ISO 5725-1:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 1: Principes généraux et définitions.*

ISO 5725-2:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée.*

ISO 5725-3:1994, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 3: Mesures intermédiaires de la fidélité d'une méthode de mesure normalisée.*

ISO 14284:1996, *Fontes et aciers — Prélèvement et préparation des échantillons pour la détermination de la composition chimique.*

1) À publier. (Révision de l'ISO 1042:1983)

3 Principe

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

Séparation du cobalt des éléments interférents par élution sélective dans une colonne échangeuse d'anions à l'aide d'acide chlorhydrique.

Oxydation avec de l'acide perchlorique. Élimination du chlore et de l'oxygène dissous par un courant d'azote.

Ajout de la solution d'essai à une solution contenant du citrate d'ammonium, de l'hydroxyde d'ammonium et un excès de solution étalon d'hexacyanoferrate(III) de potassium, puis titrage de l'excès par une solution étalon de cobalt par détection potentiométrique du point de virage.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse et sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau de qualité 2 conformément à l'ISO 3696.

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

4.2 Acide chlorhydrique, ρ environ 1,19 g/ml, dilué 7 + 5.

4.3 Acide chlorhydrique, ρ environ 1,19 g/ml, dilué 2 + 3.

4.4 Acide chlorhydrique, ρ environ 1,19 g/ml, dilué 1 + 2.

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

4.6 Acide nitrique, ρ environ 1,40 g/ml. <http://www.iso.org/iso/catalog/standards/sist/ebc06049-e022-452d-9cc8-95454e22cc5a/iso-11653-1997>

4.7 Acide perchlorique, ρ environ 1,67 g/ml (voir la note 1).

NOTE 1 L'acide perchlorique (ρ environ 1,54 g/ml) peut aussi être utilisé. 100 ml d'acide perchlorique (ρ environ 1,67 g/ml) sont équivalents à 127 ml d'acide perchlorique (ρ environ 1,54 g/ml).

4.8 Hydroxyde d'ammonium, ρ environ 0,89 g/ml.

4.9 Citrate d'ammonium, solution à 200 g/l.

Dissoudre environ 100 g d'acide citrique monohydraté ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) dans approximativement 250 ml d'eau. Ajouter avec précaution, en agitant sans arrêt, 170 ml d'hydroxyde d'ammonium (4.8). Laisser refroidir puis compléter à 500 ml avec de l'eau et homogénéiser.

4.10 Cobalt, solution étalon, correspondant à 2,00 g de cobalt par litre.

Peser, à 0,001 g près, 2,000 g de cobalt métal [de pureté minimale 99,95 % (m/m)] (voir la note 2). Transférer dans un bécher de 600 ml et dissoudre dans 40 ml d'acide nitrique (ρ environ 1,40 g/ml, dilué 1 + 1). Chauffer jusqu'à dissolution complète, faire bouillir doucement pour éliminer les oxydes d'azote, refroidir et transférer dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. Conserver dans un flacon en polyéthylène.

1 ml de cette solution contient 2,00 mg de cobalt.

NOTE 2 Il convient que le cobalt de haute pureté sous forme de poudre ne soit pas utilisé car l'oxygène de surface exerce une influence défavorable sur l'exactitude. Il convient, par exemple, d'utiliser des barres, de la grenaille ou du fil.

4.11 Hexacyanoferrate(III) de potassium, solution titrée.

4.11.1 Préparation de la solution titrée

Dissoudre 5,6 g d'hexacyanoferrate(III) de potassium $[K_3Fe(CN)_6]$ dans 250 ml d'eau. Filtrer la solution à travers un tampon de pulpe de papier et le rincer soigneusement à l'eau. Transférer dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. Filtrer de nouveau et étalonner cette solution comme spécifié en 4.11.2 immédiatement avant usage.

4.11.2 Étalonnage de la solution titrée

Transférer deux parties aliquotes de 20,0 ml de la solution étalon de cobalt (4.10) dans deux béchers. Traiter la solution conformément à 7.2.3 et 7.2.4.

Calculer le facteur d'étalonnage T pour chaque échantillon à l'aide de la formule

$$T = \frac{V_1 + V_2}{V_3}$$

où

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de cobalt (4.10) prélevée en 4.11.2 (= 20,0 ml);

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de cobalt (4.10) utilisée pour le titrage;

V_3 est le volume, en millilitres, de la solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium utilisée pour le titrage;

T est le facteur d'étalonnage requis, qui sera inférieur à 1 si la solution se situe au-dessous de la concentration théorique, etc. Calculer la moyenne des deux valeurs obtenues pour T .

4.12 Résine échangeuse d'ions

Utiliser une résine échangeuse d'anions de type alkyle d'ammonium quaternaire (sous forme de chlorure) composée de billes sphériques dont la réticulation nominale est de 8 % et la taille nominale de 200 mesh à 400 mesh. Pour éliminer les billes de diamètre supérieur à 180 μm ainsi que les billes excessivement fines, traiter la résine de la façon suivante.

Transférer une portion de résine dans un bécher, la recouvrir d'eau et attendre suffisamment longtemps (au moins 30 min) pour que les billes gonflent le plus possible. Placer un tamis de 180 μm d'ouverture de maille, de 150 mm de diamètre sur un bécher de 2 l. Préparer une mince couche de résine et la placer sur le tamis. Faire passer les billes fines au travers du tamis à l'aide d'un mince filet d'eau. Éliminer périodiquement, si nécessaire, les billes retenues sur le tamis pour éviter d'obstruer les ouvertures. Lorsque la masse de résine recueillie s'est déposée, décanter l'eau et transférer environ 100 ml de résine dans un bécher de 400 ml. Ajouter 200 ml d'acide chlorhydrique (4.5), agiter vigoureusement, laisser la résine se déposer 4 min à 6 min, décanter 150 ml à 175 ml de la suspension et l'éliminer. Répéter le traitement deux fois avec de l'acide chlorhydrique (4.5) et réserver la résine la plus grossière pour la préparation de la colonne.

Préparer la colonne de la façon suivante.

Placer une couche de 10 mm à 30 mm de laine de verre ou de fibre plastique de polychlorure de vinyle au fond de la colonne, et ajouter la résine préparée en quantité suffisante pour remplir la colonne sur une hauteur d'environ 140 mm. Placer une couche de 20 mm de laine de verre ou de fibre plastique de polychlorure de vinyle au sommet du lit de résine pour empêcher la résine d'être mélangée à la suspension lors de l'ajout des solutions. Tout en faisant passer au moins 35 ml d'acide chlorhydrique (4.2) à travers la colonne, la tête hydrostatique se trouvant 100 mm au-dessus du lit de résine, régler le débit d'écoulement à 3,0 ml/min au maximum. Purger jusqu'à atteindre un niveau de 10 mm à 20 mm au-dessus du lit de résine puis fermer le robinet inférieur.

5 Appareillage

Au cours de l'analyse et sauf indication contraire, utiliser uniquement du matériel courant de laboratoire.

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

5.1 Appareillage pour titrage potentiométrique

5.1.1 Électrode indicatrice, en platine brillant, qui doit être maintenue propre et parfaitement polie. Elle doit être nettoyée par trempage dans l'acide nitrique (4.6) et rincée à l'eau avant utilisation.

5.1.2 Électrode de référence, en argent/chlorure d'argent, au calomel ou sulfate de mercure(I). Les instructions du fabricant relatives aux précautions d'utilisation et à l'entretien de ces électrodes doivent être respectées.

5.1.3 Appareillage de titrage, comprenant un bécher de 400 ml, deux burettes de 50 ml conformes aux exigences de l'ISO 385-1, classe A, et un agitateur magnétique.

5.1.4 Voltmètre électronique à forte impédance.

Un pH-mètre peut normalement être utilisé comme voltmètre. Les dispositifs de titrage ou les potentiographes automatiques du commerce présentent un avantage sur les systèmes manuels en ce que la courbe de titrage est tracée et le point de virage peut être évalué par interpolation à partir de la courbe plutôt que par calcul à partir de la dérivée première ou seconde (voir l'article 9).

5.2 Colonne échangeuse d'ions

D'environ 25 mm de diamètre et 300 mm de longueur, conique à une extrémité, munie d'un robinet pour contrôler le débit et d'un second robinet, à sa partie inférieure, pour interrompre le débit. Un réservoir pour les éluants peut être ajouté au sommet de la colonne.

iTech STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 11653:1997
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ebc06049-e022-452d-9cc8-95454e22cc5a/iso-11653-1997>

6 Échantillonnage

Effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 14284.

7 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — L'acide perchlorique fumant est un oxydant puissant et peut donner un mélange explosif lorsqu'il est en contact avec des vapeurs d'ammoniac, d'azote ou avec des matières organiques. Toutes les évaporations doivent être réalisées sous hottes adaptées à l'utilisation de l'acide perchlorique.

7.1 Prise d'essai

Peser, à 0,000 1 g près, 0,5 g de l'échantillon pour essai.

7.2 Dosage

7.2.1 Préparation de la solution d'essai

Placer la prise d'essai (7.1) dans un bécher de 150 ml. Ajouter 20 ml d'un mélange composé de cinq parties d'acide chlorhydrique (4.1) et d'une partie d'acide nitrique (4.6) (voir la note 3). Couvrir le bécher et digérer à 60 °C à 70 °C jusqu'à ce que la prise d'essai soit décomposée. Rincer et retirer le couvercle. Placer un couvercle en verre ondulé sur le bécher et faire évaporer presque à siccité la solution, mais ne pas cuire. Refroidir, ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (4.2) et digérer à 60 °C à 70 °C jusqu'à ce que les sels soient dissous (approximativement 10 min) (voir la note 4).

NOTE 3 D'autres rapports et concentrations d'acides, avec ou sans adjonction d'acide chlorhydrique, sont utilisés pour décomposer des qualités particulières d'alliages.

NOTE 4 Certains oxydes de tungstène et/ou de molybdène peuvent ne pas se dissoudre. Ils sont éliminés ultérieurement par filtration.

7.2.2 Séparation par résine échangeuse d'ions

Refroidir jusqu'à température ambiante et filtrer la solution sur un filtre en papier à texture fine. Rincer soigneusement avec de l'eau. Transférer la solution dans la colonne échangeuse d'ions. Placer un bécher sous la colonne et ouvrir le robinet inférieur. Lorsque la solution atteint un niveau de 10 mm à 20 mm au-dessus du lit de résine, rincer le bécher original avec 5 ml à 6 ml d'acide chlorhydrique (4.2) et verser les rinçages dans la colonne. Répéter cette opération à intervalles de 2 min jusqu'à ce que le bécher ait été rincé quatre fois. Laver deux ou trois fois la partie supérieure de la colonne avec de l'acide chlorhydrique (4.2) et laisser chaque fois le niveau retomber à 10 mm à 20 mm au-dessus du lit de résine. Maintenir le débit à 3,0 ml/min au maximum et ajouter de l'acide chlorhydrique (4.2) dans la colonne jusqu'à recueillir en tout 175 ml à 185 ml de solution (solution d'essai et rinçages) contenant principalement du chrome, du manganèse et du nickel (voir la note 4). Lorsque la solution dans la colonne atteint un niveau de 10 mm à 20 mm au-dessus du lit de résine, éliminer l'éluat puis utiliser un bécher de 400 ml pour recueillir l'éluat de cobalt.

Pour éviter toute perte de cobalt, il est important de ne pas laisser le bord de la bande de cobalt s'écarter de plus de 25 mm de la partie inférieure de la résine. Normalement, lorsque le cobalt atteint ce niveau dans la colonne, le chrome, le manganèse et le nickel ont été retirés. L'éluat peut être interrompue à ce stade, bien que le volume total recueilli puisse être inférieur à 175 ml.

Ajouter de l'acide chlorhydrique (4.4) dans la colonne et recueillir 165 ml à 175 ml de solution, tout en maintenant le débit à 3,0 ml/min. Garder cette solution. Si la solution d'essai ne contient pas plus de 0,200 g de fer, préconditionner comme suit la colonne pour les échantillons suivants. Vidanger la solution restant dans la colonne jusqu'à un niveau de 10 mm à 20 mm au-dessus du lit de résine, faire passer au travers de la colonne de 35 ml à 50 ml d'acide chlorhydrique (4.2) jusqu'à ce qu'il reste 10 mm à 20 mm de solution au-dessus du lit de résine, puis fermer le robinet inférieur. Si la solution d'essai contient plus de 0,200 g de fer, les colonnes échangeuse d'ions doivent être régénérer, après chaque élution, avec environ 500 ml d'acide chlorhydrique (4.3) afin d'extraire le fer(II) et ensuite avec environ 200 ml d'acide chlorhydrique (4.5) pour éliminer le fer(III).

7.2.3 Traitement de la solution éluée

Ajouter 30 ml d'acide nitrique (4.6) et 15 ml d'acide perchlorique (4.7) à la solution de 7.2.2 et évaporer, en produisant des fumées, l'acide perchlorique presque à siccité (il en reste de 1 ml à 2 ml) (voir la note 5). Refroidir, ajouter 25 ml à 35 ml d'eau, faire bouillir de 1 min à 2 min, refroidir et ajouter 10 ml de solution de citrate d'ammonium (4.9).

NOTE 5 Une évaporation insuffisante entraîne une précipitation après l'ajout de la solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium (4.11).

Refroidir la solution et la faire traverser par un courant rapide d'azote pendant 10 min à 15 min pour éliminer le chlore et l'oxygène dissous. Refroidir jusqu'à température ambiante.

7.2.4 Titrage

À l'aide d'une burette de 50 ml, transférer dans un bécher de 400 ml un volume suffisant de solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium (4.11) pour oxyder le cobalt, plus un excès d'environ 5 ml. Noter le volume total de solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium (4.11) ajoutée (V_4). Le volume V_4 de solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium peut être estimé par l'équation empirique suivante:

$$V_4 = \frac{x \cdot w \times 0,0558}{11,2} \times 1\,000 + \text{excès}$$

où

- x est la teneur en cobalt prévue, exprimée en pourcentage en masse, dans l'échantillon;
- w est la masse, en grammes, de la prise d'essai;
- 0,005 8 est un coefficient de conversion en $K_3Fe(CN)_6$;
- 11,2 est la concentration, en grammes par litre, d'hexacyanoferrate(III) de potassium (voir 4.11.1);
- 1 000 est un coefficient de conversion en millilitres.

Ajouter 50 ml de solution d'hydroxyde d'ammonium (4.8) et refroidir. Placer le bécher sur l'agitateur magnétique de l'appareillage de titrage (5.1.3) et démarrer l'agitateur.

Transférer quantitativement la solution d'alliage dans le bécher de 400 ml tout en agitant continuellement. Immerger les électrodes indicatrice et de référence (5.1.1 et 5.1.2) dans la solution. Procéder lentement au titrage par la solution étalon de cobalt (4.10) jusqu'à approcher le point de virage. Poursuivre le titrage par ajout de 0,1 ml ou goutte à goutte et noter les indications de la burette et du voltmètre lorsque l'équilibre est atteint après chaque ajout. Continuer le titrage au-delà du point de virage. Déterminer le point d'équivalence par interpolation à partir de la courbe de titrage. Déterminer le volume (V_5) correspondant au point d'équivalence (voir l'article 9).

8 Expression des résultats

8.1 Méthode de calcul

La teneur en cobalt, w_{Co} , exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'équation suivante:

$$w_{Co} = \frac{(V_4 \times T - V_5) \times \rho_{Co}}{m \times 10^3} \times 100$$

$$= \frac{(V_4 \times T - V_5) \times \rho_{Co}}{m} \times 0,1$$

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 11653:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ebc06049-e022-452d-9cc8-95454e22cc5a/iso-11653-1997>

où

- V_4 est le volume, en millilitres, de la solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium (4.11) utilisée pour le dosage;
- V_5 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de cobalt (4.10) indiqué par le point de d'équivalence calculé (voir 7.2.4);
- T est le facteur d'étalonnage de la solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium tel que calculé en 4.11.2;
- ρ_{Co} est la concentration, en milligrammes par millilitre, de la solution étalon de cobalt (4.10);
- m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

8.2 Fidélité

Un essai planifié de cette méthode a été effectué par huit laboratoires dans quatre pays, avec huit niveaux de teneur en cobalt, chaque laboratoire effectuant trois déterminations (voir les notes 6 et 7) des teneurs en cobalt à chaque niveau.

NOTE 6 Deux de ces trois dosages ont été réalisés dans les conditions de répétabilité définies dans l'ISO 5725-1, c'est-à-dire un même opérateur, le même appareillage, des conditions opératoires identiques, le même étalonnage et dans une période de temps minimale.

NOTE 7 Le troisième dosage a été réalisé à un moment différent (un jour différent) par le même opérateur que dans la note 6 avec le même appareillage mais avec un nouvel étalonnage.

Les échantillons pour essai utilisés ainsi que les moyennes obtenues et les résultats de fidélité sont indiqués dans le tableau A.1.

Les résultats obtenus ont été traités statistiquement conformément à l'ISO 5725, parties 1, 2 et 3.

Les données obtenues montrent une relation logarithmique entre la teneur en cobalt et la limite de répétabilité (r) et les limites de reproductibilité (R et R_w) des résultats d'essai (voir la note 8) comme le résume le tableau 1. La représentation graphique des données est indiquée en annexe B.

NOTE 8 La limite de répétabilité (r) et la limite de reproductibilité (R) ont été calculées à l'aide de la procédure indiquée dans l'ISO 5725-2 d'après les résultats obtenus le jour 1. La limite de reproductibilité intralaboratoire (R_w) a été calculée en fonction du premier résultat obtenu le jour 1 et du résultat obtenu le jour 2 par la procédure donnée dans l'ISO 5725-3.

Tableau 1 — Résultats pour la limite de répétabilité et les limites de reproductibilité

Teneur en cobalt % (m/m)	Limite de répétabilité r	Limite de reproductibilité	
		R	R_w
5,0	0,051	0,202	0,061
10,0	0,067	0,285	0,079
15,0	0,079	0,348	0,093
17,0	0,084	0,365	0,098

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

9 Note sur la détermination du point de virage

ISO 11653:1997

L'évaluation précise et reproductible du point de virage potentiométrique diffère de la détection visuelle normale du point de virage en ce que le titrage est normalement effectué bien au-delà du point d'équivalence. La courbe de titrage classique en S montre une forte augmentation du potentiel à proximité du point d'équivalence. Le point central de la partie verticale de la courbe est habituellement le point d'inflexion et, en tant que tel, coïncide avec le point d'équivalence d'une courbe de titrage symétrique. Pour une courbe de titrage asymétrique où le point d'équivalence réel ne coïncide pas avec le point central, la variation de potentiel est habituellement assez importante pour rendre l'erreur de titrage négligeable.

Les titrages potentiométriques manuels sont lents étant donné que le potentiel d'équilibre doit être établi et noté après chaque ajout de réactif titrant. À proximité du point d'équivalence, le réactif titrant doit être ajouté par petites quantités et au moins trois mesurages doivent être effectués après observation d'une variation importante du potentiel. Environ six gouttes d'éthylène diamine peuvent être ajoutées à la solution pour améliorer la précision du point de virage et accélérer le titrage manuel. Le point de virage peut être déterminé à partir des données notées en traçant la courbe de titrage et en interpolant le point de virage à partir de la partie verticale de la courbe. Il est toutefois préférable de calculer la dérivée première (dE/dV), qui est maximale au point d'équivalence. La valeur exacte du volume au point d'équivalence peut être déterminée par calcul de la dérivée seconde du potentiel par rapport au volume, qui doit être numériquement égale à zéro au point d'équivalence. Si des quantités égales de réactif titrant sont ajoutées juste avant et après la variation importante du potentiel, il est aisé de se rendre compte que la fonction dérivée seconde change de signe entre les deux ajouts. Elle est donc passée par le zéro en un point à déterminer par interpolation.

Il est très avantageux d'utiliser des dispositifs automatiques de titrage qui enregistrent directement la courbe de titrage ou traitent les données sous forme numérique. L'utilisation d'instruments de ce type est recommandée par la présente Norme internationale.