
**Aciers et fontes — Dosage du soufre —
Méthode gravimétrique**

Steel and iron — Determination of sulfur content — Gravimetric method

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4934:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-
eb8857549a44/iso-4934-2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003)



PDF — Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4934:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-
eb8857549a44/iso-4934-2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003)

© ISO 2003

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

1	Domaine d'application	1
2	Références normatives	1
3	Principe	1
4	Réactifs	2
5	Appareillage	3
6	Échantillonnage	4
7	Mode opératoire	4
8	Expression des résultats	6
9	Rapport d'essai	7
Annexe A (informative) Informations complémentaires sur les essais coopératifs internationaux		9
Annexe B (informative) Représentation graphique des données de fidélité		10

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 4934:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003>

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 4934 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*, sous-comité SC 1, *Méthodes de détermination de la composition chimique*. (standards.iteh.ai)

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 4934:1980), dont elle constitue une révision technique.

[ISO 4934:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003>

Aciers et fontes — Dosage du soufre — Méthode gravimétrique

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode gravimétrique pour le dosage du soufre dans les aciers et les fontes, à l'exclusion des aciers contenant du sélénium. Cette méthode est particulièrement utilisable comme méthode de référence pour la normalisation des échantillons pour lesquels des valeurs normales certifiées doivent être établies.

La méthode est applicable à une teneur en soufre comprise entre 0,003 % (fraction massique) et 0,35 % (fraction massique).

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 565, *Tamis de contrôle — Tissus métalliques, tôles métalliques perforées et feuilles électroformées — Dimensions nominales des ouvertures*

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

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40->

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

ISO 5725-2, *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, *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, *Fontes et aciers — Prélèvement et préparation des échantillons pour la détermination de la composition chimique*

3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai dans l'acide nitrique dilué en présence de brome, ou dans un mélange nitrochlorhydrique en présence de brome (en utilisant un dispositif approprié pour empêcher des pertes de soufre).

Ajout d'acide perchlorique et évaporation de la solution jusqu'à dégagement de fumées blanches d'acide perchlorique.

Filtration de la solution et élimination des oxydes insolubles de silicium, tungstène, niobium, etc.

Ajout d'une quantité déterminée d'ions sulfates pour faciliter la précipitation.

Séparation chromatographique des ions sulfates à travers une colonne d'oxyde d'aluminium et élution par une solution d'hydroxyde d'ammonium.

Précipitation des ions sulfate sous forme de sulfate de baryum dans des conditions contrôlées, et filtration, lavage, chauffage et pesée.

4 Réactifs

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

4.1 Oxyde d'aluminium (alumine, Al_2O_3), pour chromatographie, de granulométrie correspondant à une ouverture de maille de tamis de 75 μm à 150 μm (série supplémentaire R 40/3 de l'ISO 565)

On peut utiliser de l'oxyde d'aluminium défini comme alcalin, neutre ou acide.

Introduire 200 g environ d'oxyde d'aluminium sec dans un bécher de 400 ml contenant 300 ml d'eau et placer le bécher dans un évier. Introduire un tube en verre de 5 mm de diamètre intérieur jusqu'au fond du bécher, et relier ce tube à une alimentation en eau. Régler le débit d'eau de manière que le matériau fin en suspension déborde du bécher. Continuer ce traitement jusqu'à ce que tout le matériau fin, qui ne se dépose pas en l'espace de 1 min après l'interruption de l'écoulement d'eau, soit éliminé.

Décantier le liquide surnageant pour le séparer du matériau le plus gros, ajouter de l'acide chlorhydrique (4.5) en quantité suffisante pour couvrir l'oxyde d'aluminium, agiter et laisser reposer pendant une durée d'au moins 12 h. Décantier l'acide chlorhydrique et laver l'oxyde d'aluminium avec de l'eau, comme indiqué au deuxième alinéa.

Pour la préparation de la colonne, préparer un mélange pâteux avec l'oxyde d'aluminium lavé et la solution d'acide chlorhydrique (4.8).

IT'S STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

4.2 Brome (Br_2), min 99 % (fraction massique)

4.3 Acide nitrique (HNO_3), $\rho = 1,40$ g/ml environ ISO 4934:2003
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003>

4.4 Acide nitrique (HNO_3), $\rho = 1,40$ g/ml environ, dilué 1 + 1

4.5 Acide chlorhydrique (HCl), $\rho = 1,19$ g/ml environ

4.6 Acide chlorhydrique (HCl), $\rho = 1,19$ g/ml environ, dilué 1 + 1

4.7 Acide chlorhydrique (HCl), $\rho = 1,19$ g/ml environ, dilué 1 + 9

4.8 Acide chlorhydrique (HCl), $\rho = 1,19$ g/ml environ, dilué 1 + 19

4.9 Acide perchlorique (HClO_4), $\rho = 1,54$ g/ml environ

NOTE Au cas où ce réactif présenterait une teneur élevée en sulfates, ceux-ci peuvent être éliminés par passage du réactif sur une colonne chromatographique (5.4).

4.10 Acide perchlorique (HClO_4), $\rho = 1,54$ g/ml environ, dilué 1 + 49

4.11 Mélange d'acides

Mélanger de l'acide chlorhydrique (4.5) et de l'acide nitrique (4.3) en proportions susceptibles d'assurer la solubilité totale des échantillons. Il convient de ne pas préparer le mélange à l'avance.

NOTE L'eau régale peut en général être utilisée. Pour certains échantillons, la proportion d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique peut être ajustée.

4.12 Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), $\rho = 0,90$ g/ml environ

4.13 Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), $\rho = 0,90$ g/ml environ, dilué 1 + 19

4.14 Hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), $\rho = 0,90$ g/ml environ, dilué 1 + 99

4.15 Acide sulfurique (H_2SO_4), solution correspondant à environ 48 mg/l de soufre

Ajouter 2,8 ml d'acide sulfurique, $\rho = 1,84$ g/ml environ, à environ 500 ml d'eau. Diluer à 1 000 ml et homogénéiser. Prélever 30 ml de cette solution, diluer à 1 000 ml et homogénéiser.

4.16 Chlorure de baryum dihydraté ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), solution à 1,22 g/l

Dissoudre 1,22 g de chlorure de baryum dihydraté ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau, diluer à 1 000 ml et homogénéiser. Filtrer cette solution, juste avant l'emploi, à travers un filtre en papier à texture serrée.

1 ml de cette solution correspond à 0,16 mg environ de soufre.

4.17 Méthylorange ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$), solution à 0,50 g

4.18 Acide acétique glacial (CH_3COOH), $\rho = 1,05$ g/ml environ

4.19 Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), $\rho = 1,10$ g/ml environ

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Balance analytique, étalonnée avec des masses traçables au niveau national ou international, pour obtenir la traçabilité du mesurage (standards.iteh.ai)

5.2 Fiole conique, de capacité 1 000 ml, à col bouché émeri

ISO 4934:2003

5.3 Réfrigérant d'Allihn (du type à quatre ou six boules)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/ist/1fc3b2b0-f233-46b8-af40-cb8857549a44/iso-4934-2003>

5.4 Colonne chromatographique (voir la Figure 1)

Préparer la colonne chromatographique comme suit.

Introduire le tube de la colonne dans un bouchon en caoutchouc muni d'un trou, juste au-dessous du robinet, de manière à constituer un joint de fixation du tube à une fiole à filtration sous vide. Ajuster le tube dans la fiole et placer, à l'extrémité étroite du tube, un tampon en laine de quartz bien tassée, de 20 mm d'épaisseur environ. Ouvrir le robinet. Introduire dans le tube le mélange pâteux d'alumine (4.1) en quantité suffisante pour obtenir une colonne de 100 mm à 120 mm de longueur. Rincer toutes les particules d'alumine adhérant aux parois du réservoir, de façon à les entraîner dans le tube, avec la solution d'acide chlorhydrique (4.8). Introduire un tampon en laine de quartz en le pressant avec une baguette en verre de façon à obtenir un contact entre la laine de quartz et l'alumine. Presser encore le tampon si celui-ci n'est pas en contact avec la colonne d'alumine. S'assurer que toutes les particules d'alumine sont éliminées des parois de la colonne au-dessus du tampon supérieur.

Faire passer à travers la colonne 20 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.8), puis 20 ml d'eau, et répéter l'opération avec 20 ml de la solution d'hydroxyde d'ammonium (4.13) et 20 ml d'eau. Rassembler les deux derniers éluats et contrôler l'absence de sels d'aluminium en ajustant le pH de la solution jusqu'à ce que celle-ci soit légèrement ammoniacale. Si l'on observe, au repos, la formation d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium, faire passer à travers la colonne 20 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.7), puis 20 ml d'eau. Répéter le traitement avec 20 ml de la solution d'hydroxyde d'ammonium (4.13) et 20 ml d'eau en contrôlant, dans les éluats ammoniacaux, l'absence de sels d'aluminium comme précédemment indiqué.

Si de l'hydroxyde d'aluminium précipite encore, faire passer, à travers la colonne, de la solution d'acide chlorhydrique (4.6) durant 1 h sans aspiration et laver ensuite avec 50 ml d'eau. Faire passer 20 ml de la solution d'hydroxyde d'ammonium (4.13) et 20 ml d'eau à travers la colonne et contrôler l'absence de sels d'aluminium dans les éluats.

Répéter cette série de lavages jusqu'au moment où l'on ne relève plus aucune élution de sels d'aluminium de la colonne. Laver enfin avec 30 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.8).

Dès lors que la colonne n'est pas en service, fermer le robinet, la remplir avec de l'acide chlorhydrique (4.8) et fermer le réservoir avec un bouchon en caoutchouc.

6 Échantillonnage

Effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 14284 ou aux normes nationales appropriées pour l'acier et/ou la fonte.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai

Prélever une prise d'essai, en fonction de la teneur prévue en soufre, comme indiqué ci-après:

- a) pour les teneurs en soufre allant jusqu'à 0,005 % (fraction massique), peser à 0,001 g près deux prises d'essai de 10 g environ chacune;
- b) pour les teneurs en soufre comprises entre 0,005 % et 0,05 % (fraction massique), peser à 0,001 g près une prise d'essai de 10 g environ;
- c) pour les teneurs en soufre supérieures à 0,05 % (fraction massique), prélever une masse de prise d'essai telle que la quantité de soufre à déterminer soit comprise entre 0,001 g et 0,005 g, et peser à 0,001 g près.

NOTE Les conditions idéales de mise en œuvre de cette méthode impliquent de connaître au préalable la teneur approximative en soufre de la prise d'essai. Lorsque celle-ci n'est pas connue, il y a lieu de procéder à une détermination par combustion, en vue de déterminer la masse optimale de la prise d'essai et la quantité appropriée de chlorure de baryum nécessaire pour la précipitation.

[ISO 4934:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-eb8857549a44/iso-4934-2003>

7.2 Essai à blanc

Pour chaque série de déterminations, effectuer un essai à blanc dans des conditions identiques, tout en employant les mêmes quantités de réactifs que celles utilisées pour la détermination, mais en omettant la prise d'essai.

Dans le cas des teneurs en soufre inférieures à 0,005 % (fraction massique), pour lesquelles deux prises d'essai de 10 g chacune sont employées, on doit procéder à deux essais à blanc dans des conditions identiques (voir 7.3.4).

7.3 Détermination

7.3.1 Mise en solution de la prise d'essai

7.3.1.1 Échantillons solubles dans l'acide nitrique dilué

Introduire la prise d'essai (7.1) dans une fiole conique sèche (5.2). Introduire 1 ml de brome (4.2) dans la fiole conique (5.2) et y adapter le réfrigérant (5.3). Ajouter lentement 50 ml de la solution d'acide nitrique (4.4) de façon à contrôler le plus possible la réaction.

Ajouter lentement encore 50 ml de la solution d'acide nitrique (4.4) et, lorsque l'émission de fumées a cessé, rincer les parois intérieures du réfrigérant avec une petite quantité d'eau, en recueillant les eaux de lavage dans la fiole conique.

Lorsque la mise en solution est achevée, porter la solution à l'ébullition jusqu'à ce que les vapeurs de condensation parviennent aux premières boules du réfrigérant. Laisser refroidir.

Après 5 min à 6 min, verser 50 ml d'eau, à travers le réfrigérant (5.3), dans la fiole conique (5.2). Retirer le réfrigérant, transférer quantitativement le contenu de la fiole conique dans un bécher de 500 ml et laver les parois de la fiole avec de l'eau.

7.3.1.2 Échantillons insolubles dans l'acide nitrique dilué

Introduire la prise d'essai (7.1) dans une fiole conique sèche (5.2). Introduire 1 ml de brome (4.2) dans la fiole conique (5.2), y adapter le réfrigérant (5.3). Afin de contrôler la vitesse de réaction, ajouter lentement le mélange d'acides (4.11). Pour les échantillons difficiles à mettre en solution, chauffer légèrement jusqu'à ce que les vapeurs de condensation parviennent aux premières boules du réfrigérant. Laisser refroidir, puis chauffer à nouveau légèrement jusqu'à la mise en solution complète. Pendant l'opération de mise en solution, rajouter du brome s'il est consommé trop vite.

Lorsque la mise en solution est achevée, porter la solution à l'ébullition et maintenir celle-ci jusqu'à ce que les vapeurs de condensation parviennent aux premières boules du réfrigérant. Laisser refroidir.

Après 5 min à 6 min, verser 50 ml d'eau, à travers le réfrigérant, dans la fiole conique (5.2). Retirer le réfrigérant (5.3), transférer quantitativement le contenu de la fiole conique dans un bécher de 500 ml et laver les parois de la fiole avec de l'eau.

7.3.2 Ajout de sulfate

Ajouter, à l'aide d'une burette, 10,0 ml de la solution d'acide sulfurique (4.15) à chaque solution d'échantillon (7.3.1.1 et 7.3.1.2) et également à la solution de l'essai à blanc (7.2).

7.3.3 Traitement à l'acide perchlorique et filtration

Ajouter 120 ml d'acide perchlorique (4.9). [ISO 4934:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/dfc3b2b0-f233-46b8-af40-d69873944480/iso-4934-2003)

Chauffer jusqu'à émission de fumées blanches abondantes. Couvrir d'un verre de montre sec et continuer le chauffage jusqu'à décomposition complète des produits carbonés et oxydation totale du chrome. Laisser refroidir. Après 5 min à 6 min, ajouter 200 ml d'eau chaude pour dissoudre les sels. Filtrer à travers un filtre en papier à texture serrée de 12,5 cm dans un bécher de 800 ml. Laver soigneusement le bécher et le filtre avec la solution d'acide perchlorique chaude (4.10). Rejeter le filtre.

Il est recommandé que le volume de la solution soit compris entre 500 ml et 600 ml; si le volume est supérieur, concentrer la solution.

7.3.4 Séparation chromatographique du sulfate

Insérer la colonne chromatographique (5.4) dans le col de la fiole à filtration sous vide. Laver la colonne avec 30 ml d'eau de façon à éliminer la solution d'hydroxyde d'ammonium résiduelle provenant de l'éluion précédente. Acidifier la colonne avec 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.8). Rejeter les éluats.

Transférer quantitativement la solution d'essai dans la colonne en aspirant à travers celle-ci avec un débit ne devant pas excéder 10 ml/min (régler le robinet en conséquence). Maintenir constamment un peu de solution au-dessus de l'alumine.

NOTE Lors de la détermination de teneurs en soufre inférieures à 0,005 % (fraction massique), pour lesquelles deux prises de 10 g chacune sont utilisées, faire passer les deux solutions à travers la même colonne, selon le même procédé utilisé pour une seule prise d'essai. Ceci combine le soufre des deux prises d'essai distinctes, dans le but d'obtenir une prise d'essai équivalant à une prise de 20 g.

Laver chaque bécher avec 25 ml d'acide chlorhydrique (4.8). Répéter cette opération. Transférer les fractions de lavage dans la colonne et maintenir le même débit. Répéter le lavage deux fois en utilisant 20 ml d'eau à chaque fois et transférer les eaux de lavage dans la colonne.

Effectuer l'essai à blanc (7.2) et faire passer, si nécessaire, les deux solutions à travers la même colonne.