
**Acier et fonte — Détermination des
teneurs en vanadium — Méthode par
titrage potentiométrique**

*Steel and cast iron — Determination of vanadium content —
Potentiometric titration method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 4947:2020](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/885cfa8f-f0e7-41ec-a646-1ab10c748609/iso-4947-2020)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/885cfa8f-f0e7-41ec-a646-1ab10c748609/iso-4947-2020>



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 4947:2020

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/885cfa8f-f0e7-41ec-a646-1ab10c748609/iso-4947-2020>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2020

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	1
5 Réactifs	2
6 Appareillage	3
7 Prélèvement	3
8 Mode opératoire	3
8.1 Prise d'essai.....	3
8.2 Essai à blanc.....	4
8.3 Détermination.....	4
8.3.1 Préparation de la solution pour essai.....	4
8.3.2 Oxydation du chrome et du vanadium.....	4
8.3.3 Préparation de la solution pour le titrage.....	5
8.3.4 Oxydation du vanadium.....	5
8.4 Titrage.....	5
9 Expression des résultats	6
9.1 Méthode de calcul.....	6
9.2 Fidélité.....	6
10 Rapport d'essai	6
Annexe A (informative) Informations supplémentaires sur l'essai interlaboratoires international	8
Annexe B (informative) Représentation graphique des données de fidélité	9
Bibliographie	10

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est attirée 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 17, *Acier*, sous-comité SC 1, *Méthodes de détermination de la composition chimique*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 4947:1986) qui a fait l'objet d'une révision technique. Les principales modifications par rapport à l'édition précédente sont les suivantes:

- ajout d'une option pour l'électrode;
- réévaluation des données de fidélité.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

Acier et fonte — Détermination des teneurs en vanadium — Méthode par titrage potentiométrique

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode de détermination du vanadium par titrage potentiométrique dans l'acier et la fonte.

La méthode est applicable aux teneurs en vanadium comprises entre 0,04 % (en masse) et 2 % (en masse).

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 385, *Verrerie de laboratoire — Burettes*

ISO 648, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un volume*

ISO 1042, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait*

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

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

3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

4 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par des acides appropriés. Ajout d'acide fluorhydrique pour maintenir le tungstène en solution.

Oxydation du chrome et du vanadium par du peroxydisulfate de potassium. Oxydation partielle du chrome.

Tout en contrôlant le potentiel de la solution:

- réduction du chrome(VI) et du vanadium(V) par du sulfate de fer(II) et d'ammonium;
- oxydation du vanadium par un léger excès de permanganate de potassium; réduction de l'excès de permanganate par du nitrite de sodium et réduction de l'excès de nitrite de sodium par l'acide sulfamique.

Titration potentiométrique du vanadium par une solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et seulement de l'eau de qualité 2 conformément à l'ISO 3696, exempte d'activité oxydante ou réductrice.

- 5.1 Peroxydisulfate de potassium ($K_2S_2O_8$).
- 5.2 Acide chlorhydrique, ρ environ 1,19 g/ml.
- 5.3 Acide nitrique, ρ environ 1,40 g/ml.
- 5.4 Acide fluorhydrique, ρ environ 1,15 g/ml.
- 5.5 Acide sulfurique, ρ environ 1,84 g/ml, dilué 1 + 4.
- 5.6 Acide sulfurique, ρ environ 1,84 g/ml, dilué 1 + 50.
- 5.7 Acide orthophosphorique, ρ environ 1,70 g/ml.

- 5.8 Sulfate de fer (II) et d'ammonium [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$], solution en milieu sulfurique.

Dissoudre 40 g de sulfate de fer (II) et d'ammonium hexahydraté dans environ 500 ml d'eau, ajouter 20 ml d'acide sulfurique, ρ environ 1,84 g/ml, laisser refroidir, compléter le volume à 1 000 ml avec de l'eau et homogénéiser.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/885cfa8f-f0e7-41ec-a646-1ab10c748609/iso-4947-2020>

- 5.9 Permanganate de potassium, 5 g/l.

- 5.10 Nitrite de sodium, 3 g/l.

- 5.11 Acide sulfamique (NH_2SO_3H), 100 g/l.

Cette solution n'est stable que pendant une semaine.

- 5.12 Dichromate de potassium, solution étalon.

Peser, à 0,001 g près, environ 1 g de dichromate de potassium (qualité de haute pureté) préalablement séché à 150 °C jusqu'à masse constante (la différence de masse ne dépasse pas 0,3 mg), après refroidissement dans un dessiccateur. Introduire la masse pesée dans un bécher de 250 ml, la dissoudre dans 20 ml d'eau et ajouter 160 ml d'acide sulfurique (5.5). Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, laisser refroidir, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

- 5.13 Sulfate de fer (II) et d'ammonium [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$], solution étalon.

1 ml de cette solution correspond à environ 1,299 mg de vanadium.

5.13.1 Préparation de la solution

Dissoudre 10 g de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté dans environ 500 ml d'eau, ajouter 25 ml d'acide sulfurique, ρ environ 1,84 g/ml, transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, laisser refroidir, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

5.13.2 Étalonage de la solution (à effectuer juste avant l'utilisation)

Introduire 25,0 ml de la solution étalon de dichromate de potassium (5.12) dans un bécher de taille appropriée et la titrer par potentiométrie avec la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.13.1). Le titre (ρ) de la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.13) est donné par la Formule (1):

$$\rho = \frac{0,025 \times m_0}{49,03 \times V} \times 50,94 \quad (1)$$

où

ρ est le titre de la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.13), exprimé en milligrammes de vanadium par millilitre;

m_0 est la masse pesée de dichromate de potassium, exprimée en milligrammes;

V est le volume de la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.13), utilisé pour le titrage, exprimé en millilitres;

0,025 est le rapport entre le volume prélevé et le volume total de la solution étalon de dichromate de potassium;

49,03 est la masse molaire du dichromate de potassium, divisée par 6;

50,94 est la masse molaire du vanadium.

ITeH STANDARD PREVIEW

6 Appareillage (standards.iteh.ai)

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

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/885cfa8f-f0e7-41ec-a646-1ab10c748609/iso-4947-2020>

Outre du matériel courant de laboratoire, on doit utiliser ce qui suit.

6.1 Dispositif pour titrage potentiométrique permettant de mesurer une différence de potentiel avec des électrodes de platine-calomel saturé ou des électrodes platine-Ag/AgCl.

7 Prélèvement

Effectuer le prélèvement conformément à l'ISO 14284 ou aux normes nationales appropriées à l'acier et la fonte.

8 Mode opératoire

8.1 Prise d'essai

En fonction de la teneur présumée en vanadium, peser, à 0,001 g près, les masses suivantes de prise d'essai:

- pour des teneurs en vanadium comprises entre 0,04 % (en masse) et 0,25 % (en masse): environ 5 g;
- pour des teneurs en vanadium comprises entre 0,25 % (en masse) et 1 % (en masse): environ 2 g;
- pour des teneurs en vanadium comprises entre 1 % (en masse) et 2 % (en masse): environ 1 g.

La quantité de vanadium dans la prise d'essai peut varier entre 2 mg et 20 mg.

8.2 Essai à blanc

Parallèlement à la détermination et en suivant le même mode opératoire, effectuer un essai à blanc en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs que celles utilisées pour la détermination, à l'exception de la prise d'essai.

8.3 Détermination

8.3.1 Préparation de la solution pour essai

8.3.1.1 Échantillons pouvant être mis en solution par l'acide sulfurique

Introduire la prise d'essai (8.1) dans un bécher de 400 ml.

Si on utilise de l'acide fluorhydrique (5.4), utiliser des béchers et des verres de montre en silice fondue. Il convient que la verrerie utilisée ne contienne pas plus de 0,05 % (en masse) d'arsenic.

NOTE Si le verre contient du baryum, un précipité de sulfate de baryum peut se former; toutefois, il ne perturbera pas la détermination.

Ajouter 40 ml d'acide sulfurique (5.5) pour les prises d'essai de 1 g ou de 2 g. Pour les prises d'essai de 5 g, ajouter 70 ml d'acide sulfurique (5.5). Couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer modérément jusqu'à cessation d'effervescence.

Pour les échantillons à forte teneur en silicium, ajouter 5 à 10 gouttes d'acide fluorhydrique (5.4). Porter à l'ébullition afin d'assurer une cessation complète de l'effervescence.

Si l'échantillon contient du tungstène, ajouter de l'acide fluorhydrique (5.4) en quantité suffisante pour le maintenir en solution. En général, 5 ml d'acide fluorhydrique (5.4) suffisent pour une prise d'essai de 1 g, 7 ml pour une prise d'essai de 2 g et 13 ml pour une prise d'essai de 5 g.

Diluer la solution avec de l'eau à un volume compris entre 90 ml et 100 ml et poursuivre comme décrit en 8.3.2.

8.3.1.2 Échantillons difficilement mis en solution par l'acide sulfurique

Pour les prises d'essai difficilement mises en solution par l'acide sulfurique, la mise en solution initiale peut être effectuée par un mélange d'acide nitrique (5.3) et d'acide chlorhydrique (5.2).

Après mise en solution, ajouter la quantité d'acide sulfurique (5.5) spécifiée en 8.3.1.1 puis chauffer jusqu'à dégagement de fumées blanches.

Ajouter de l'eau et chauffer pour dissoudre les sels. Répéter l'évaporation jusqu'à dégagement de fumées blanches pour assurer l'élimination complète de l'acide nitrique.

Si la prise d'essai contient du tungstène, ajouter de l'acide fluorhydrique (5.4) en quantité suffisante pour le maintenir en solution. En général, 5 ml d'acide fluorhydrique (5.4) suffisent pour une prise d'essai de 1 g, 7 ml pour une prise d'essai de 2 g et 13 ml pour une prise d'essai de 5 g.

Diluer la solution avec de l'eau à un volume compris entre 90 ml et 100 ml et poursuivre comme décrit en 8.3.2.

8.3.2 Oxydation du chrome et du vanadium

Refroidir la solution (8.3.1) à 50 °C environ. Ajouter 3 g de peroxydisulfate de potassium (5.1) pour chaque gramme de prise d'essai, porter lentement à l'ébullition et faire bouillir pendant au moins 10 min.

8.3.3 Préparation de la solution pour le titrage

8.3.3.1 Contrôle de l'oxydation du chrome et du vanadium

Refroidir la solution (8.3.2) à la température ambiante. Si la solution contient du graphite, la filtrer au travers d'un papier filtre à filtration rapide garni de pulpe de cellulose et rincer avec de l'acide sulfurique (5.6), tout en ajoutant plusieurs gouttes d'acide fluorhydrique (5.4) pour faciliter la filtration. Amener le volume final de la solution à environ 150 ml.

Plonger les électrodes du dispositif potentiométrique (6.1) dans le bécher et remuer la solution, de préférence avec un agitateur magnétique. Le potentiel doit être au-dessus de 770 mV.

Si le potentiel est inférieur ou s'il décroît régulièrement, enlever les électrodes de la solution et répéter les opérations décrites en 8.3.2.

Refroidir à la température ambiante et amener le volume à environ 150 ml.

Contrôler que le potentiel est au-dessus de 770 mV.

8.3.3.2 Réduction du chrome et du vanadium

Plonger les électrodes dans le bécher et réduire le chrome(VI) et le vanadium(V) en ajoutant la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.8) en léger excès (le potentiel descend entre 500 mV et 570 mV), tout en agitant la solution à vitesse constante.

Lorsque la quantité de chrome est très importante (prise d'essai de 5 g ou forte teneur en chrome) il est nécessaire d'utiliser au début une solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium plus concentrée (par exemple 400 g/l), puis de terminer avec la solution (5.8).

8.3.4 Oxydation du vanadium

ISO 4947:2020

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/885cfa8f-f0e7-41ec-a646-1a010c748669/iso-4947-2020>

Refroidir la solution (8.3.3) à une température inférieure à 15 °C afin d'éviter l'oxydation partielle du chrome.

Attendre 2 min. Ajouter ensuite, goutte à goutte, la solution de permanganate de potassium (5.9) jusqu'à ce que le potentiel se stabilise entre 1 100 mV et 1 160 mV (voir la note). Le potentiel ne doit pas dépasser ce domaine, afin d'éviter l'oxydation partielle du chrome.

NOTE Lorsque la solution n'est pas trop colorée, il est possible d'observer l'oxydation par le permanganate (coloration rose pâle stable pendant 2 min).

Attendre 2 min à 3 min pendant lesquelles le potentiel ne doit ni augmenter de plus de 30 mV, ni descendre en dessous de 1 100 mV.

Détruire l'excès de permanganate de potassium par addition, goutte à goutte, de la solution de nitrite de sodium (5.10). Le potentiel décroît; lorsqu'il atteint 850 mV, ajouter 15 gouttes de cette solution.

Lorsque le potentiel se stabilise aux environs de 770 mV, attendre environ 30 s puis ajouter 5 ml d'acide sulfamique (5.11). Le potentiel descend à environ 740 mV, puis remonte à nouveau à 800 mV environ. Ajouter alors 20 ml d'acide orthophosphorique (5.7) si le volume est inférieur ou égal à 200 ml. Si le volume est supérieur à 200 ml, ajouter 30 ml à 40 ml d'acide orthophosphorique (5.7). Attendre que le potentiel se stabilise (2 min à 5 min environ).

8.4 Titrage

Lorsque le potentiel se stabilise, titrer le vanadium avec la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.13), jusqu'au point d'équivalence. Le potentiel de ce point est compris entre 570 mV et 670 mV.