



**Norme
internationale**

ISO 4937

**Aciers et fontes — Détermination
du chrome — Méthode par titrage
potentiométrique ou visuel**

*Steel and iron — Determination of chromium content —
Potentiometric or visual titration method*

**Deuxième édition
2024-12**

**ISO Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview**

[ISO 4937:2024](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/6866ead7-3be4-4af4-909f-b21003bedf8f/iso-4937-2024)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/6866ead7-3be4-4af4-909f-b21003bedf8f/iso-4937-2024>

iTeh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

[ISO 4937:2024](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/6866ead7-3be4-4af4-909f-b21003bedf8f/iso-4937-2024)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/6866ead7-3be4-4af4-909f-b21003bedf8f/iso-4937-2024>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2024

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	5
7 Prélèvement et préparation des échantillons	5
8 Mode opératoire	5
8.1 Prise d'essai	5
8.2 Essai à blanc	5
8.3 Détermination	5
8.3.1 Préparation de la solution pour essai	5
8.3.2 Oxydation du chrome et préparation du titrage	6
8.3.3 Titration	7
9 Expression des résultats	8
9.1 Méthode de calcul	8
9.1.1 Titration potentiométrique	8
9.1.2 Titration visuelle	8
9.2 Fidélité	9
10 Rapport d'essai	10
Annexe A (informative) Informations supplémentaires sur les essais de fidélité interlaboratoire internationaux	11
Annexe B (informative) Représentation graphique des données de fidélité	13
Bibliographie	15

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/6866ead7-3be4-4af4-909f-b21003bedf8f/iso-4937-2024>

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'ISO attire l'attention sur le fait que la mise en application du présent document peut entraîner l'utilisation d'un ou de plusieurs brevets. L'ISO ne prend pas position quant à la preuve, à la validité et à l'applicabilité de tout droit de propriété revendiqué à cet égard. À la date de publication du présent document, l'ISO n'avait pas reçu notification qu'un ou plusieurs brevets pouvaient être nécessaires à sa mise en application. Toutefois, il y a lieu d'avertir les responsables de la mise en application du présent document que des informations plus récentes sont susceptibles de figurer dans la base de données de brevets, disponible à l'adresse www.iso.org/brevets). L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié tout ou partie de tels droits de propriété.

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*, en collaboration avec le Comité technique CEN/TC 459/SC 2, *Méthodes d'analyses chimiques pour le fer et l'acier*, du Comité européen de normalisation (CEN) conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 4937:1986), qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications par rapport à l'édition précédente sont les suivantes :

- introduction d'une électrode en option ;
- réévaluation des données de fidélité ;
- re-confirimation de la limite supérieure des teneurs en vanadium dans les prises d'essai pour le titrage visuel.

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/members.html.

Aciers et fontes — Détermination du chrome — Méthode par titrage potentiométrique ou visuel

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode de détermination par titrage potentiométrique ou visuel du chrome dans les aciers et les fontes.

La méthode est applicable aux teneurs en chrome comprises entre 0,25 % (en masse) et 35 % (en masse). En présence de vanadium, le titrage visuel ne s'applique qu'aux prises d'essai contenant moins de 3 mg de vanadium.

NOTE Le titrage visuel peut être applicable aux prises d'essai contenant entre 3 mg et 6 mg de vanadium.

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, *Aciers et fontes — 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 <https://www.electropedia.org/>

4 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par des acides appropriés.

Oxydation du chrome en milieu acide en chrome(VI) par le peroxydisulfate d'ammonium en présence de sulfate d'argent. Réduction du manganèse(VII) par l'acide chlorhydrique.

Réduction du chrome(VI) par une solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium.

Dans le cas de la détection potentiométrique, détermination du point équivalent par mesurage de la variation de potentiel pendant l'ajout de la solution étalon de sulfate de fer(II) et d'ammonium.

Dans le cas de la détection visuelle, titrage de l'excès de sulfate de fer(II) et d'ammonium par une solution étalon de permanganate de potassium qui sert aussi d'indicateur.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de pureté analytique reconnue et de l'eau de qualité 2 tel que spécifiée dans l'ISO 3696.

5.1 **Urée.**

5.2 **Acide perchlorique**, ρ 1,67 g/ml environ.

5.3 **Acide fluorhydrique**, ρ 1,15 g/ml environ.

5.4 **Acide phosphorique**, ρ 1,70 g/ml environ.

5.5 **Acide nitrique**, ρ 1,40 g/ml environ.

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

5.7 **Acide chlorhydrique**, ρ 1,19 g/ml environ, dilué 1 + 10.

5.8 **Acide sulfurique**, ρ 1,84 g/ml environ, dilué 1 + 1.

5.9 **Acide sulfurique**, ρ 1,84 g/ml environ, dilué 1 + 5.

5.10 **Acide sulfurique**, ρ 1,84 g/ml environ, dilué 1 + 19.

5.11 **Sulfate d'argent**, 5 g/l.

5.12 **Peroxydisulfate d'ammonium** [(NH₄)₂S₂O₈], 500 g/l.

Préparer cette solution immédiatement avant l'emploi.

5.13 **Sulfate de manganèse** [MnSO₄·H₂O], 4 g/l.

5.14 **Sulfate de manganèse**, 100 g/l.

5.15 **Permanganate de potassium**, 5 g/l.

5.16 **Nitrite de sodium**, 3 g/l.

Préparer cette solution immédiatement avant l'emploi.

5.17 **Acide sulfamique** (NH₂SO₃H), 100 g/l.

Cette solution n'est stable que pendant une semaine.

5.18 **Permanganate de potassium**, solution étalon.

5.18.1 Préparation de la solution

Dissoudre 3,2 g de permanganate de potassium dans 1 000 ml d'eau. Après stockage dans l'obscurité pendant 2 semaines, filtrer sur un filtre épais sans rincer. Conserver la solution dans un flacon en verre teinté et éviter le contact avec les matières organiques.

5.18.2 Étalonnage de la solution

Dans un bécher de 600 ml, faire bouillir 250 ml d'acide sulfurique (5.10) pendant 10 min puis laisser refroidir. Peser à 0,000 1 g près, 0,300 0 g d'oxalate de sodium $[\text{Na}_2(\text{COO})_2]$ préalablement séché à 105 °C et refroidi dans un dessiccateur.

Dissoudre le sel dans l'acide sulfurique (5.10) bouilli. Ajouter 39 ml à 40 ml de la solution de permanganate de potassium (5.18.1) à une vitesse de 25 ml/min à 35 ml/min, en agitant modérément. La teinte violette du permanganate disparaîtra en 45 s environ. Chauffer ensuite à 70 °C à 75 °C et terminer le titrage.

Vers la fin, titrer très lentement et laisser décolorer chaque goutte avant l'addition de la suivante.

Pour déterminer l'essai à blanc, titrer en parallèle 250 ml d'acide sulfurique (5.10), comme décrit ci-dessus.

La concentration (ρ_2) de la solution étalon de permanganate de potassium, exprimée en milligrammes de chrome par millilitre, est donnée par la Formule (1).

$$\rho_2 = \frac{300,0 \times 1,733}{6,700 \times (V_1 - V_0)} \quad (1)$$

où

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de permanganate de potassium (5.18.1) utilisé pour le titrage de l'oxalate de sodium;

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution de permanganate de potassium (5.18.1) utilisé pour le titrage de l'essai à blanc de l'acide sulfurique (5.10);

6,700 est la masse molaire de l'oxalate de sodium divisée par 20;

1,733 est la masse, en milligrammes, de chrome(VI) correspondant à 1 ml de la solution étalon de référence de dichromate de potassium (5.20);

300,0 est la masse, en milligrammes, de l'oxalate de sodium pesée.

5.19 Sulfate de fer(II) et d'ammonium $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, solution étalon en milieu d'acide sulfurique.

1 ml de cette solution correspond à environ 2 mg de chrome.

5.19.1 Préparation de la solution

Dissoudre 46 g de sulfate de fer(II) et d'ammonium hexahydraté dans environ 500 ml d'eau, ajouter 110 ml d'acide sulfurique (5.8), laisser refroidir, diluer à 1 000 ml avec de l'eau et homogénéiser.

5.19.2 Étalonnage potentiométrique de la solution (à effectuer juste avant l'emploi)

Introduire 30,0 ml de la solution étalon de référence de dichromate de potassium (5.20), dans un bécher de 600 ml, ajouter 45 ml d'acide sulfurique (5.9) et compléter le volume à environ 400 ml avec de l'eau.

Titrer dans les conditions spécifiées en 8.3.3.1.

La concentration (ρ_1) correspondante de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.19.1), exprimée en milligrammes de chrome par millilitre, est donnée par la [Formule \(2\)](#).

$$\rho_1 = \frac{30,0 \times 1,733}{V_2} \quad (2)$$

où

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.19.1) utilisé pour l'étalonnage ;

30,0 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de référence de dichromate de potassium (5.20) prélevé pour l'étalonnage ;

1,733 est la masse, en milligrammes, de chrome correspondant à 1 ml de la solution étalon de référence de dichromate de potassium (5.20).

5.19.3 Étalonnage visuel de la solution (à effectuer juste avant l'emploi)

Prélever 25,0 ml de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.19.1) et ajouter 325 ml d'acide sulfurique (5.10).

Titrer avec la solution étalon de permanganate de potassium (5.18) jusqu'à persistance d'une légère teinte violette.

Pour déterminer l'essai à blanc, titrer avec la solution étalon de permanganate de potassium (5.18), un mélange de 25 ml d'eau et 325 ml d'acide sulfurique (5.10).

La concentration (ρ'_1) correspondante de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.19), exprimée en milligrammes de chrome par millilitre, est donnée par la [Formule \(3\)](#).

$$\rho'_1 = \rho_2 \times \frac{V_3 - V_0}{25,0} \quad (3)$$

où

ρ_2 est la concentration de la solution étalon de permanganate de potassium (5.18), exprimée en milligrammes de chrome par millilitre ;

V_3 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de permanganate de potassium (5.18) utilisé pour oxyder 25 ml de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.19.1);

V_0 est le volume, en millilitres, de la solution étalon de permanganate de potassium (5.18) utilisé pour titrer l'essai à blanc de l'acide sulfurique (5.10);

25,0 est le volume, en millilitres, de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium (5.19.1) utilisé pour l'étalonnage.

5.20 Dichromate de potassium, solution étalon de référence.

Peser à 0,000 1 g près, 4,903 1 g de dichromate de potassium préalablement séché à 150 °C jusqu'à masse constante et refroidi en dessiccateur.

Dissoudre dans de l'eau, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon de référence contient 1,733 mg de Cr.

6 Appareillage

Toute la verrerie jaugée doit être de classe A, conformément à l'ISO 385, l'ISO 648 ou l'ISO 1042, selon le cas. Le matériel courant de laboratoire et les matériels suivants doivent être utilisés.

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

7 Prélèvement et préparation des échantillons

Le prélèvement et la préparation des échantillons doivent être effectués conformément à l'ISO 14284 ou conformément aux normes nationales applicables pour les aciers et les fontes.

8 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — Les vapeurs d'acide perchlorique peuvent produire des explosions en présence d'ammoniac, de vapeurs nitreuses ou de matières organiques en général. Toutes les évaporations doivent être effectuées sous des hottes adaptées à l'acide perchlorique.

8.1 Prise d'essai

Selon la teneur présumée en chrome, peser à 0,001 g près, la masse suivante (m) de prise d'essai :

- a) teneurs en chrome comprises entre 0,25 % (en masse) et 2 % (en masse) : environ 2 g ;
- b) teneurs en chrome comprises entre 2 % (en masse) et 10 % (en masse) : environ 1 g ;
- c) teneurs en chrome comprises entre 10 % (en masse) et 25 % (en masse) : environ 0,5 g ;
- d) teneurs en chrome comprises entre 25 % (en masse) et 35 % (en masse) : environ 0,25 g.

8.2 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc, parallèlement à la détermination, en utilisant le même mode opératoire et les mêmes quantités des réactifs que ceux utilisés pour la détermination, mais en omettant la prise d'essai.

8.3 Détermination

8.3.1 Préparation de la solution pour essai

8.3.1.1 Aciers et fontes non alliés

Introduire la prise d'essai (8.1) dans un bécher de 600 ml, ajouter 60 ml d'acide sulfurique (5.9) et 10 ml d'acide phosphorique (5.4), chauffer pour mettre en solution, puis oxyder avec 15 ml d'acide nitrique (5.5). Chauffer jusqu'à dégagement de fumées blanches denses, laisser refroidir et ajouter ensuite 100 ml d'eau.

Pour accélérer la mise en solution d'une prise d'essai à forte teneur en silicium, on peut ajouter quelques gouttes d'acide fluorhydrique (5.3).

Les procédures de mise en solution peuvent être incomplètes pour certains échantillons (par exemple les échantillons à forte teneur en carbone). Dans ce cas, une fusion du résidu est nécessaire et le produit de cette fusion doit être ajouté à la solution pour essai.

8.3.1.2 Aciers et fontes alliés au chrome et/ou au nickel

Introduire la prise d'essai (8.1) dans un bécher de 600 ml, ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique (5.6) et chauffer pour mettre en solution, puis oxyder avec 15 ml d'acide nitrique (5.5). Lorsque la mise en solution

est particulièrement difficile, ajouter 1 ml à 2 ml d'acide fluorhydrique (5.3). Ajouter ensuite 20 ml d'acide sulfurique (5.8) et 10 ml d'acide phosphorique (5.4), et chauffer jusqu'à dégagement de fumées blanches denses.

Après refroidissement, ajouter à nouveau 15 ml d'acide nitrique (5.5) dans la solution fumante et, si nécessaire encore quelques fois, jusqu'à décomposition complète des carbures. Continuer le dégagement des fumées pour éliminer complètement les oxydes d'azote, puis laisser refroidir et ajouter 100 ml d'eau.

Les procédures de mise en solution peuvent être incomplètes pour certains échantillons (par exemple les échantillons à forte teneur en chrome et en carbone). Dans ce cas, une fusion du résidu est nécessaire et le produit de cette fusion doit être ajouté à la solution pour essai.

8.3.1.3 Aciers contenant du tungstène

Introduire la prise d'essai (8.1) dans un bécher de 600 ml, ajouter 25 ml d'acide chlorhydrique (5.6), puis 20 ml d'acide sulfurique (5.8) et 10 ml d'acide phosphorique (5.4) et chauffer jusqu'à fin d'effervescence. Lorsque la mise en solution est particulièrement difficile, ajouter 1 ml à 2 ml d'acide fluorhydrique (5.3). Oxyder avec 15 ml d'acide nitrique (5.5), puis chauffer jusqu'à dégagement de fumées blanches denses.

Après refroidissement, ajouter à nouveau 15 ml d'acide nitrique (5.5) dans la solution fumante et, si nécessaire encore quelques fois, jusqu'à décomposition complète des carbures. Continuer le dégagement des fumées pour éliminer complètement les oxydes d'azote, puis laisser refroidir et ajouter 100 ml d'eau.

Les procédures de mise en solution peuvent être incomplètes pour certains échantillons (par exemple les échantillons à forte teneur en chrome et en carbone). Dans ce cas, une fusion du résidu est nécessaire et le produit de cette fusion doit être ajouté à la solution pour essai.

8.3.1.4 Aciers et fontes très alliés ou à forte teneur en silicium

Introduire la prise d'essai (8.1) dans une fiole conique de 750 ml, et ajouter 20 ml d'acide chlorhydrique (5.6), 10 ml d'acide nitrique (5.5) et 1 ml d'acide fluorhydrique (5.3).

Lorsque l'effervescence est terminée, ajouter 30 ml d'acide perchlorique (5.2). Chauffer jusqu'à dégagement de fumées blanches, couvrir d'un verre de montre et maintenir le chauffage jusqu'à mise en solution complète de l'alliage (les fumées blanches décollent de la solution sans sortir de la fiole). Laisser refroidir.

Ajouter 30 ml d'eau, faire bouillir durant 5 min, et laisser refroidir. Transvaser quantitativement dans un bécher de 600 ml et ajouter 20 ml d'acide sulfurique (5.8), 10 ml d'acide phosphorique (5.4) et 70 ml d'eau.

Les procédures de mise en solution peuvent être incomplètes pour certains échantillons (par exemple les échantillons à forte teneur en chrome et en carbone). Dans ce cas, une fusion du résidu est nécessaire et le produit de cette fusion doit être ajouté à la solution pour essai.

8.3.2 Oxydation du chrome et préparation du titrage

Si nécessaire, pour éliminer le graphite, filtrer la solution pour essai sur un filtre garni de pulpe de cellulose et rincer avec de l'acide sulfurique (5.10). Diluer à environ 350 ml avec de l'eau chaude, ajouter 20 ml de sulfate d'argent (5.11) et 10 ml de peroxydisulfate d'ammonium (5.12). Couvrir le bécher d'un verre de montre et faire bouillir la solution durant 10 min. La couleur violette de l'acide permanganique apparaît. Si la prise d'essai ne contient qu'une très faible quantité de manganèse, ajouter environ 5 ml de sulfate de manganèse (5.13), de manière à ce que l'acide permanganique soit visible.

Décomposer ensuite l'acide permanganique en ajoutant à la solution portée à l'ébullition d'abord 15 ml d'acide chlorhydrique (5.7), et après 3 min environ, si nécessaire, ajouter encore, goutte à goutte, de l'acide chlorhydrique (5.7), jusqu'à la disparition de la teinte violette. L'ajout de l'acide chlorhydrique (5.7) doit être effectué après oxydation complète, visible par la coloration violette de l'acide permanganique. Maintenir la solution à l'ébullition durant 10 min jusqu'à disparition de l'odeur due aux composés chlorés formés. Dans le cas du titrage visuel (8.3.3.2), après la décomposition de l'acide permanganique et après ébullition pendant 10 min, il est nécessaire d'ajouter 4 ml de sulfate de manganèse (5.14), puis porter à l'ébullition pendant 3 min. Refroidir rapidement à la température ambiante.