

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO R 808

ANALYSE CHIMIQUE DE L'ALUMINIUM ET DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

DOSAGE PHOTOMÉTRIQUE DU SILICIUM

(Teneur en silicium comprise entre 0,02 et 0,4 %)

1^{ère} ÉDITION

Août 1968

REPRODUCTION INTERDITE

Le droit de reproduction des Recommandations ISO et des Normes ISO est la propriété des Comités Membres de l'ISO. En conséquence, dans chaque pays, la reproduction de ces documents ne peut être autorisée que par l'organisation nationale de normalisation de ce pays, membre de l'ISO.

Seules les normes nationales sont valables dans leurs pays respectifs.

Imprimé en Suisse

Ce document est également édité en anglais et en russe. Il peut être obtenu auprès des organisations nationales de normalisation.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/R 808:1968

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3daf7194-190f-404a-8db3-bf89a40f1a59/iso-r-808-1968>

HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 808, *Analyse chimique de l'aluminium et des alliages d'aluminium – Dosage photométrique du silicium (Teneur en silicium comprise entre 0,02 et 0,4 %)*, a été élaborée par le Comité Technique ISO/TC 79, *Métaux légers et leurs alliages*, dont le Secrétariat est assuré par l'Association Française de Normalisation (AFNOR).

Les travaux relatifs à cette question furent entrepris par le Comité Technique en 1957 et aboutirent, en 1965, à l'adoption d'un Projet de Recommandation ISO.

En décembre 1966, ce Projet de Recommandation ISO (N° 1129) fut soumis à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Il fut approuvé, sous réserve de quelques modifications d'ordre rédactionnel, par les Comités Membres suivants :

Afrique du Sud,	Espagne	Pays-Bas
Rép. d'	France	Pologne
Allemagne	Hongrie	Royaume-Uni
Argentine	Inde	Suède
Autriche	Irlande	Suisse
Belgique	Israël	Tchécoslovaquie
Bulgarie	Italie	Turquie
Canada	Japon	U.R.S.S.
Chili	Norvège	U.S.A.
Corée, Rép. de	Nouvelle-Zélande	Yougoslavie

Aucun Comité Membre ne se déclara opposé à l'approbation du Projet.

Le Projet de Recommandation ISO fut alors soumis par correspondance au Conseil de l'ISO qui décida, en août 1968, de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/R 808:1968

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3daf7194-190f-404a-8db3-bf89a40f1a59/iso-r-808-1968>

ANALYSE CHIMIQUE DE L'ALUMINIUM ET DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

DOSAGE PHOTOMÉTRIQUE DU SILICIUM

(Teneur en silicium comprise entre 0,02 et 0,4 %)

1. OBJET

La présente Recommandation ISO décrit une méthode de dosage photométrique du silicium dans l'aluminium et les alliages d'aluminium.

La méthode est applicable au dosage des teneurs en silicium comprises entre 0,02 et 0,4 %.

La méthode ne s'applique pas aux cas particuliers des alliages d'aluminium contenant de l'étain ou du bismuth. Dans la présente Recommandation ISO ces cas particuliers ne sont pas traités.

2. PRINCIPE

- 2.1 Attaque de la prise d'essai par l'hydroxyde de sodium et oxydation par le peroxyde d'hydrogène.
- 2.2 Acidification par l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique.
- 2.3 Formation du complexe silicomolybdique jaune (à pH 0,9 environ) sur une partie aliquote de la solution principale.
- 2.4 Augmentation de l'acidité par l'acide sulfurique et réduction au bleu du complexe silicomolybdique (soit à l'aide d'une solution réductrice à base d'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique, soit à l'aide d'une solution d'acide ascorbique).
- 2.5 Mesure photométrique à une longueur d'onde voisine de 810 nm.

3. RÉACTIFS

Employer pour la préparation des solutions et au cours de l'analyse de l'eau bidistillée.

- 3.1 *Peroxyde d'hydrogène* à 6 % (20 volumes environ).
Diluer 17 ml de peroxyde d'hydrogène à 36 % ($d = 1,12$) avec de l'eau et compléter le volume à 100 ml.
- 3.2 *Solution d'acide sulfureux*
Faire passer un courant de dioxyde de soufre (SO_2) dans de l'eau jusqu'à saturation.
- 3.3 *Solution de base pour le tracé de la courbe d'étalonnage*
Dans un récipient en matière plastique (polyéthylène par exemple) de capacité convenable (400 ml par exemple), introduire 40,0 ml de solution d'hydroxyde de sodium (3.7), ajouter 200 ml environ d'eau et acidifier par 54,0 ml d'acide nitrique (3.8) et 40,0 ml d'acide chlorhydrique (3.9). Après refroidissement transvaser la solution dans une fiole jaugée de 500 ml et compléter au volume avec de l'eau.

3.4 *Solution de molybdate*

Au choix :

3.4.1 *Solution de molybdate de sodium à 145 g au litre.*

Dissoudre 145 g de molybdate de sodium ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 700 ml environ d'eau chaude. Refroidir, filtrer si nécessaire sur filtre à texture moyenne, recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 1000 ml et laver à l'eau froide. Compléter au volume avec de l'eau et transvaser dans un récipient en polyéthylène. Contrôler le pH de la solution obtenue; s'il est supérieur à 8, rejeter la solution et en préparer une nouvelle en utilisant du molybdate de sodium de meilleure pureté.

Ou :

3.4.2 *Solution de molybdate d'ammonium à 106 g au litre, stabilisée à pH 7,2.*

Dans un récipient de capacité convenable (bêcher en verre de 600 ml, par exemple), dissoudre 53 g de molybdate d'ammonium [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] avec 250 ml environ d'eau. Ajouter 30 ml environ de solution d'hydroxyde de sodium (3.7), mélanger, refroidir à la température ambiante, si nécessaire, et compléter le volume à 350 ml environ avec de l'eau. En contrôlant par le pH-mètre et tout en agitant, ajouter, goutte à goutte, la quantité de solution d'hydroxyde de sodium (3.7) nécessaire pour amener la valeur du pH à 7,2 environ. Filtrer sur filtre en verre fritté, recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 500 ml et laver à l'eau. Compléter au volume avec de l'eau, mélanger et transvaser dans un récipient en polyéthylène.

3.5 *Solution d'acide tartrique à 200 g au litre.*

Dissoudre 200 g d'acide tartrique ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) dans de l'eau et compléter le volume à 1000 ml.

3.6 *Solution réductrice*

Au choix :

3.6.1 *Solution d'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique*

Dissoudre 7 g de sulfite de sodium anhydre (Na_2SO_3) dans 100 ml d'eau, ajouter ensuite 1,5 g d'acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique et agiter la solution jusqu'à dissolution complète. Dissoudre par ailleurs 90 g de méta-bisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) dans 800 ml d'eau environ. Mélanger les deux solutions, filtrer sur filtre à texture moyenne et recueillir le filtrat et l'eau de lavage dans une fiole jaugée de 1000 ml. Compléter au volume avec de l'eau, mélanger et transvaser la solution dans un flacon de verre jaune. Utiliser une solution préparée depuis moins d'un mois.

Ou :

3.6.2 *Solution d'acide ascorbique à 20 g au litre.*

Dissoudre 2 g d'acide ascorbique dans de l'eau et compléter le volume à 100 ml. Utiliser une solution de préparation récente.

3.7 *Solution d'hydroxyde de sodium 8 N*

Dissoudre 320 g d'hydroxyde de sodium avec de l'eau, dans un récipient qui ne soit pas attaqué par l'hydroxyde de sodium (par exemple, capsule en nickel).

NOTE. — S'assurer que l'hydroxyde de sodium contient aussi peu de silice que possible. Il est conseillé pour cette raison d'employer de l'hydroxyde de sodium fourni dans des récipients en matière plastique.

Refroidir et transvaser dans une bouteille de polyéthylène pourvue d'un trait de jauge à 1000 ml; compléter le volume avec de l'eau et mélanger. Contrôler la concentration de la solution par titrage avec la solution d'acide nitrique 8 N (3.8), en employant la solution de rouge de méthyle (3.14) comme indicateur.

Ajuster, si nécessaire, la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium, de façon que 10,0 ml de cette solution correspondent à $10,0 \pm 0,1$ ml d'acide nitrique (3.8).

3.8 Acide nitrique 8 N

Diluer 540 ml d'acide nitrique, $d = 1,40$ (15 N environ), à 1000 ml avec de l'eau. Contrôler le titre de la solution par 10,600 g de carbonate de sodium anhydre (Na_2CO_3) préalablement séché dans une étuve à circulation d'air (110 °C environ) et en employant la solution de rouge de méthyle (3.14) comme indicateur.

La quantité théorique d'acide nitrique 8 N pour la quantité de carbonate de sodium anhydre indiquée ci-dessus est de 25 ml. Ajuster, si nécessaire, la concentration de la solution d'acide nitrique par addition d'eau ou d'acide, de façon que la solution corresponde à une normalité de 8 N.

3.9 Acide chlorhydrique 4,4 N

Diluer 352 ml d'acide chlorhydrique, $d = 1,19$ (12,5 N environ), à 1000 ml avec de l'eau. Contrôler le titre au moyen de la solution d'hydroxyde de sodium (3.7) et ajuster éventuellement la concentration de façon que 20,0 ml de solution d'acide chlorhydrique correspondent à $11,0 \pm 0,1$ ml de solution d'hydroxyde de sodium (3.7).

3.10 Acide sulfurique 8 N

Ajouter avec précaution 225 ml d'acide sulfurique, $d = 1,84$ (35,6 N environ), dans de l'eau et, après refroidissement, compléter le volume à 1000 ml. Contrôler le titre au moyen de la solution d'hydroxyde de sodium (3.7) et ajuster éventuellement la concentration de façon que 10,0 ml de solution d'acide sulfurique correspondent à $10,0 \pm 0,1$ ml de solution d'hydroxyde de sodium (3.7).

3.11 Solution étalon de silicium à 0,1 g au litre (1 ml contient 0,1 mg de silicium).

Au choix :

- 3.11.1 Dans un grand creuset de platine muni d'un couvercle, fondre 0,2140 g de silice pure (SiO_2), préalablement calcinés à 1000 °C jusqu'à masse constante, avec 2 g d'un mélange en parties égales de carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de carbonate de potassium (K_2CO_3).

NOTE. – Eviter le contact du creuset de platine avec des matériaux réfractaires (employer, par exemple, des triangles ou des supports de platine ou de nickel - chrome).

Continuer la fusion jusqu'à l'obtention d'une masse transparente. Refroidir, dissoudre le culot de fusion avec de l'eau chaude et transvaser la solution dans un bécher de polyéthylène. Diluer à 700 ml environ avec de l'eau, transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1000 ml, compléter au volume et mélanger.

Ou :

- 3.11.2 Dans un bécher en matière plastique de capacité convenable (500 ml par exemple), introduire 0,6702 g de fluosilicate de sodium (Na_2SiF_6), et ajouter 400 ml environ d'eau chaude. Recouvrir d'un couvercle en matière plastique et chauffer au bain d'eau jusqu'à dissolution apparente du sel; poursuivre le chauffage pendant 30 minutes, en agitant de temps en temps avec une baguette de polyéthylène. Refroidir ensuite à température ambiante, transvaser dans une fiole jaugée de 1000 ml, compléter au volume avec de l'eau et mélanger.

Transvaser immédiatement la solution (3.11.1 ou 3.11.2) dans un récipient de polyéthylène.

3.12 Solution étalon de silicium à 0,01 g au litre (1 ml contient 0,01 mg de silicium).

Prélever 50,0 ml de solution étalon de silicium (3.11), les placer dans une fiole jaugée de 500 ml et compléter au volume avec de l'eau. Préparer au moment de l'emploi.

Transvaser la solution dans un récipient de polyéthylène.

3.13 *Solution étalon de silicium* à 0,002 g au litre (1 ml contient 2 µg de silicium).

Prélever 100,0 ml de solution étalon (3.12), les placer dans une fiole jaugée de 500 ml et compléter au volume avec de l'eau. Préparer au moment de l'emploi.

Transvaser la solution dans un récipient de polyéthylène.

3.14 *Solution de rouge de méthyle* à 0,02 ‰.

Dissoudre 0,02 g de rouge de méthyle dans 60 ml d'éthanol à 95 ‰ environ et diluer à 100 ml avec de l'eau.

4. APPAREILLAGE**4.1** *Matériel courant de laboratoire*

Tous les appareils jaugés (fioles, burettes, pipettes) doivent être conformes aux normes nationales.

Les récipients de verre ne doivent pas être utilisés avec les solutions alcalines. La verrerie doit être soigneusement lavée avec un mélange chromique chaud, abondamment rincée à l'eau puis enfin à l'eau bidistillée (ne pas sécher).

Les récipients de platine (creusets, capsules, etc.) doivent être nettoyés en y fondant du carbonate de sodium pur, en les lavant ensuite avec de l'acide chlorhydrique bouillant et en les rinçant abondamment à l'eau bidistillée.

NOTE. — L'emploi de pipettes jaugées ou de burettes de polyéthylène est conseillé pour mesurer les volumes de solution d'hydroxyde de sodium. On peut toutefois employer des pipettes jaugées ou des burettes de verre qui, après l'emploi, doivent être immédiatement lavées à l'eau puis à l'acide chlorhydrique à concentration moyenne et, enfin, à l'eau distillée.

4.2 *Spectrophotomètre* (longueur d'onde 810 nm environ).**5. ÉCHANTILLONNAGE****5.1** *Echantillon pour laboratoire*

Voir les normes nationales appropriées d'échantillonnage.

5.2 *Echantillon pour essai*

Des copeaux d'une épaisseur ne dépassant pas 1 mm seront obtenus à partir de l'échantillon pour laboratoire par forage ou fraisage.

6. MODE OPÉRATOIRE**6.1** *Courbe d'étalonnage*

Dans une série de neuf fioles jaugées de 100 ml, introduire 25,0 ml de solution de base (3.3), puis dans cinq d'entre elles respectivement 0 (solution de compensation) - 5,0 - 10,0 - 15,0 - 20,0 ml de solution étalon de silicium (3.13), et dans les quatre fioles restantes respectivement 5,0 - 10,0 - 15,0 - 20,0 ml de solution étalon de silicium (3.12). Les fioles contiennent, donc, respectivement 0 - 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 100 - 150 - 200 µg de silicium. Ajouter dans chaque fiole, au moyen d'une pipette graduée ou d'une burette, la quantité d'eau nécessaire pour amener le volume à 65 ml, ajouter ensuite 5 ml de solution de molybdate (3.4), mélanger et laisser reposer pendant 10 minutes exactement. Ajouter ensuite 5 ml de solution d'acide tartrique (3.5), 15,0 ml d'acide sulfurique (3.10) et enfin 5 ml de solution réductrice (3.6). Mélanger, compléter au volume avec de l'eau et mélanger de nouveau.

Après 10 minutes, et sans dépasser 40 minutes, effectuer les mesures photométriques (température comprise entre 20 et 30 °C) au maximum de la courbe d'absorption (longueur d'onde voisine de 810 nm), après avoir ajusté l'appareil au zéro de densité optique sur la solution de compensation (terme zéro).

NOTE. — Pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire de tenir compte, dans le calcul, de l'étalonnage des cuves employées pour les mesures photométriques.

Tracer un graphique en portant, par exemple, les valeurs de la densité optique sur l'axe des ordonnées et les concentrations correspondantes de silicium sur l'axe des abscisses. La courbe d'étalonnage passera par l'origine.

6.2 Prise d'essai

Peser 0,25 g de l'échantillon pour essai (5.2) avec une précision de $\pm 0,001$ g.

6.3 Essai à blanc

Effectuer simultanément, et suivant le même mode opératoire, un essai à blanc de tous les réactifs, en réduisant cependant à 13,5 ml la quantité d'acide nitrique (3.8) employée pour l'acidification de la solution alcaline (la quantité d'acide chlorhydrique (3.9) reste égale à 10,0 ml).

NOTE. — Les réactifs, ainsi que l'eau bidistillée, employés pour l'analyse doivent avoir un degré de pureté qui donne à l'essai à blanc une valeur très petite de densité optique. (Cette valeur ne doit pas dépasser un cinquième, par exemple, de la valeur de la densité optique réelle de l'essai effectué sur l'échantillon, mesurée avec le même parcours optique que celui qui a été employé pour l'essai à blanc).

6.4 Dosage

6.4.1 *Attaque de la prise d'essai.* Introduire la prise d'essai dans un récipient en platine (creuset ou capsule) de capacité convenable (par exemple 100 ml) et ajouter 10,0 ml de solution d'hydroxyde de sodium (3.7). Couvrir le récipient d'un couvercle de platine et chauffer modérément, sans amener à l'ébullition, pour compléter l'attaque. Ajouter 2 ml environ de peroxyde d'hydrogène (3.1) et chauffer modérément. Déplacer légèrement le couvercle du récipient de platine et évaporer avec précaution jusqu'à consistance sirupeuse.

Refroidir (si nécessaire, plonger partiellement le fond du récipient de platine dans l'eau froide), laver le couvercle et les parois du récipient avec la plus petite quantité possible d'eau chaude (par exemple 30 ml environ) et chauffer modérément en évitant de faire bouillir, pour détacher du fond et des parois du récipient de platine toute la masse solidifiée. Eloigner la source de chaleur. Diluer à 75 – 80 ml environ avec de l'eau chaude et chauffer pendant 15 à 20 minutes, *en évitant absolument de faire bouillir la solution.*

6.4.2 *Préparation de la solution principale.* Refroidir et transvaser, tout en agitant (employer une baguette de polyéthylène ou de platine), la solution alcaline (6.4.1) dans un bécher en verre de capacité convenable (400 ml par exemple) contenant 17,0 ml d'acide nitrique (3.8), 10,0 ml d'acide chlorhydrique (3.9) et environ 50 ml d'eau tiède.

NOTE. — Au cours du transvasement de la solution alcaline, il faut avoir soin que celle-ci n'ait aucun contact avec la paroi de verre du bécher.

Laver le récipient de platine et le couvercle à l'eau chaude et ajouter les eaux de lavage à la solution acide contenue dans le bécher en verre. Si de l'hydroxyde de manganèse se sépare et adhère aux parois de la capsule de platine, transvaser dans la capsule un peu de solution acide, ajouter quelques gouttes de solution d'acide sulfureux (3.2) et mélanger.

Transvaser ensuite de nouveau la solution dans le bécher en verre et laver le récipient de platine à l'eau chaude. Amener le volume de la solution acide à 180 ml environ, chauffer presque à l'ébullition et, si nécessaire, ajouter encore quelques gouttes de solution d'acide sulfureux (3.2) pour compléter la dissolution de l'hydroxyde de manganèse; faire ensuite bouillir modérément pendant 10 à 15 secondes.

Refroidir, et transvaser la solution limpide dans une fiole jaugée de 250 ml. Compléter au volume et mélanger.

NOTE. — En présence de quantités sensibles de titane, la solution est trouble; dans ce cas, filtrer la solution sur un filtre à texture serrée et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 250 ml; puis laver le filtre à l'eau chaude et recueillir les eaux de lavage dans la fiole même.

6.4.3 *Réaction colorée.* En fonction de la teneur présumée en silicium de la prise d'essai, et en tenant compte des caractéristiques de l'appareil dont on dispose, prélever pour la réaction colorée les quantités de solution principale indiquées dans le tableau ci-dessous (à titre d'exemple).

Si la partie aliquote prélevée est inférieure à 50 ml, et afin d'effectuer la réaction colorée dans les mêmes conditions d'acidité de milieu, ajouter dans la même fiole jaugée la quantité de solution de l'essai à blanc nécessaire pour amener le volume à 50 ml.

Teneur en silicium	Solution principale	Solution de l'essai à blanc
‰ (m/m)	ml	ml
0,02 à 0,20	50	0
0,20 à 0,40	25	25

Placer la partie aliquote ainsi que le volume éventuel complémentaire de solution de l'essai à blanc dans une fiole jaugée de 100 ml. Ajouter 15 ml d'eau, 5 ml de solution de molybdate (3.4), mélanger et laisser reposer 10 minutes. Ajouter ensuite la solution d'acide tartrique (3.5), l'acide sulfurique (3.10) et la solution réductrice (3.6) comme il est indiqué au paragraphe 6.1

6.4.4 *Essai témoin.* Afin de s'assurer que le molybdène (VI) du réactif n'a pas été réduit, exécuter l'essai témoin suivant :

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire une partie aliquote de la solution principale du même volume que celui utilisé pour la réaction colorée (ainsi que le volume éventuel complémentaire de solution de l'essai à blanc) et ajouter, dans l'ordre, 15,0 ml d'acide sulfurique (3.10), 5 ml de solution d'acide tartrique (3.5), 5 ml de solution de molybdate (3.4) et, enfin, 5 ml de solution réductrice (3.6). Mélanger et compléter au volume avec de l'eau. Dans la limite de temps adoptée pour la mesure photométrique de la solution en essai, la solution de l'essai témoin doit rester incolore et doit avoir une densité optique négligeable à la longueur d'onde à laquelle on effectue la mesure de la solution en essai.

6.4.5 *Mesures photométriques.* Après 10 minutes, et sans dépasser 40 minutes, effectuer les mesures photométriques (température comprise entre 20 et 30 °C) au maximum de la courbe d'absorption (longueur d'onde voisine de 810 nm), après avoir ajusté l'appareil au zéro de densité optique sur l'eau bidistillée.

Soient respectivement Δ_E et Δ_B les densités optiques correspondant à la solution de la prise d'essai et à la solution de l'essai à blanc.