
NORME INTERNATIONALE 2298

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

annex

Aluminium et alliages d'aluminium — Dosage du chrome — Méthode spectrophotométrique à la diphénylcarbazine

Première édition — 1972-08-01

CDU 669.71 : 545.2 : 546.76

Réf. N° : ISO 2298-1972 (F)

Descripteurs : aluminium, alliage d'aluminium, analyse chimique, dosage, chrome, spectrophotométrie.

Prix basé sur 5 pages

AVANT-PROPOS

ISO (Organisation Internationale de Normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (Comités Membres ISO). L'élaboration de Normes Internationales est confiée aux Comités Techniques ISO. Chaque Comité Membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du Comité Technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les Projets de Normes Internationales adoptés par les Comités Techniques sont soumis aux Comités Membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes Internationales par le Conseil de l'ISO.

La Norme Internationale ISO 2298 a été établie par le Comité Technique ISO/TC 79, *Métaux légers et leurs alliages*.

Elle fut approuvée en septembre 1971 par les Comités Membres des pays suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	Hongrie	Royaume-Uni
Allemagne	Inde	Suède
Autriche	Irlande	Suisse
Belgique	Italie	Thaïlande
Canada	Japon	Turquie
Corée, Rép. de	Norvège	U.R.S.S.
Egypte, Rép. arabe d'	Pays-Bas	U.S.A.
Finlande	Pologne	

Le Comité Membre du pays suivant a désapprouvé le document pour des raisons techniques :

France

Aluminium et alliages d'aluminium — Dosage du chrome — Méthode spectrophotométrique à la diphénylcarbazine

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie une méthode spectrophotométrique à la diphénylcarbazine pour le dosage du chrome dans l'aluminium et les alliages d'aluminium. Cette méthode est applicable à la détermination des teneurs en chrome comprises entre 0,001 et 0,60 % de chrome.

La méthode n'est pas applicable lorsque le rapport vanadium/chrome est supérieur à 2,5.

2 PRINCIPE

2.1 Mise en solution par un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et d'acide sulfurique, évaporation à fumées blanches de H_2SO_4 , reprise par l'eau et éventuelle filtration de la silice insolubilisée et récupération du chrome du résidu, après évaporation de la silice.

2.2 Précipitation du cuivre par le sulfure d'hydrogène et, après filtration, élimination par ébullition de l'excès de sulfure d'hydrogène.

2.3 Sur une partie aliquote convenable, oxydation du chrome par le persulfate d'ammonium en présence de nitrate d'argent. Destruction de l'excès de persulfate d'ammonium par l'ébullition et des ions permanganiques formés, par le nitrite de sodium.

2.4 Formation d'un complexe coloré entre le Cr (VI) et la diphénylcarbazine, en présence d'acide phosphorique, et mesure spectrophotométrique du complexe à une longueur d'onde d'environ 545 nm.

3 RÉACTIFS

Au cours de l'analyse, n'utiliser que de l'eau bidistillée ou de l'eau de pureté équivalente.

3.1 Disulfate de potassium anhydre ($K_2S_2O_7$).

3.2 Sulfure de fer (II), pour la préparation du sulfure d'hydrogène.

3.3 Aluminium extra pur, ne contenant pas de chrome.

Le produit doit être en copeaux, obtenus par fraisage ou perçage.

NOTE — Immédiatement avant l'emploi, décaper les copeaux dans un peu d'acide nitrique ($d = 1,40$) (solution à 60 % m/m environ). Laver à l'eau les copeaux décapés et les sécher ensuite par lavage à l'acétone.

3.4 Mélange acide

Ajouter avec précaution à 485 ml d'eau, en agitant et en refroidissant, 115 ml d'acide sulfurique ($d = 1,84$) 35,6 N environ, 200 ml d'acide chlorhydrique ($d = 1,18$) solution 12 N environ, et 200 ml d'acide nitrique ($d = 1,40$) solution 15 N environ.

3.5 Acide fluorhydrique ($d = 1,05$), solution à 40 % (m/m) environ.

3.6 Solution acide de lavage

Ajouter 1 ml d'acide sulfurique ($d = 1,84$), 35,6 N environ, à 1 000 ml d'eau, et saturer à froid avec du sulfure d'hydrogène.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

3.7 Acide phosphorique, exempt de matières réductrices

Ajouter à 500 ml d'eau, 500 ml d'acide phosphorique ($d = 1,71$), 45 N environ. Pendant que la solution est encore chaude, ajouter, goutte à goutte, de la solution de permanganate de potassium 0,1 N (3.10) jusqu'à coloration rose persistant pendant 10 min au minimum. Faire ensuite bouillir la solution jusqu'à disparition de la coloration rose.

3.8 Acide sulfurique ($d = 1,123$), solution 4,1 N environ.

Ajouter avec précaution, en agitant et en refroidissant, 115 ml d'acide sulfurique ($d = 1,84$), 35,6 N environ, à 800 ml d'eau. Après refroidissement, compléter le volume à 1 000 ml et homogénéiser.

3.9 Acide sulfurique ($d = 1,482$), solution 17,8 N environ.

Ajouter à 400 ml d'eau, en agitant et en refroidissant, 500 ml d'acide sulfurique ($d = 1,84$), 35,6 N environ. Après refroidissement, compléter le volume à 1 000 ml et homogénéiser.

3.10 Permanganate de potassium, solution 0,1 N environ.

3.11 Permanganate de potassium, solution 0,02 N environ.

3.12 Nitrate d'argent, solution à 0,17 g/l.

Dissoudre 0,17 g de nitrate d'argent dans de l'eau et compléter le volume à 1 000 ml.

Conserver cette solution dans un flacon en verre sombre.

3.13 Persulfate d'ammonium, solution à 160 g/l.

Dissoudre 16 g de persulfate d'ammonium $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ dans de l'eau et compléter le volume à 100 ml.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

3.14 Nitrite de sodium, solution à 3,50 g/l.

Dissoudre 0,35 g de nitrite de sodium (NaNO_2) dans de l'eau et compléter le volume à 100 ml.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

3.15 Diphénylcarbazide, solution acétonique à 5 g/l.

Dissoudre 0,5 g de diphénylcarbazide ayant un point de fusion supérieur à 170 °C et un coefficient d'absorbance molaire¹⁾ de l'ordre de $4,24 \times 10^4$ (aux environs de 545 nm) dans de l'acétone et compléter le volume à 100 ml.

La solution ne se conserve pas plus de 3 à 4 h.

3.16 Solution de base, à 4,000 g d'aluminium par litre.

Peser, à 0,001 g près, 4,000 g d'aluminium extra pur (3.3), préalablement décapé, les placer dans un bécher de capacité convenable (1 000 ml, par exemple) et ajouter, par petites fractions, 180 ml du mélange acide (3.4). Une fois l'attaque terminée, ajouter 20 ml de la solution d'acide sulfurique dilué (3.9), chauffer la solution jusqu'à dégagement de fumées blanches de H_2SO_4 . Après refroidissement, reprendre avec de l'eau, chauffer pour parfaire la dissolution des sels, filtrer si nécessaire et transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution contient 4 mg d'aluminium.

3.17 Solution de base, à 2,000 g d'aluminium par litre.

Peser, à 0,001 g près, 2,000 g d'aluminium extra pur (3.3), préalablement décapé, les placer dans un bécher de capacité convenable (600 ml, par exemple) et ajouter, par petites fractions, 134 ml du mélange acide (3.4). Une fois l'attaque terminée, ajouter 10 ml de la solution d'acide sulfurique dilué (3.9), chauffer la solution jusqu'à dégagement de fumées blanches de H_2SO_4 . Après refroidissement, reprendre avec de l'eau, chauffer pour parfaire la dissolution des sels, filtrer si nécessaire, et transvaser

1) Le coefficient d'absorbance molaire est donné par le rapport entre la densité optique, mesurée aux environs de 545 nm (parcours optique = 1 cm), et la concentration du chrome, exprimée en atomes grammes par litre de solution.

quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution contient 2 mg d'aluminium.

3.18 Chrome, solution étalon à 0,200 g de chrome par litre.

Peser, à 0,1 mg près, 0,565 7 g de dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) extra pur, préalablement desséché à 140 °C et refroidi en dessiccateur. Dissoudre avec un peu d'eau, transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,2 mg de chrome.

3.19 Chrome, solution étalon à 0,010 g de chrome par litre.

Prélever 50,0 ml de la solution étalon de chrome (3.18), les introduire dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,010 mg de chrome.

3.20 Chrome, solution étalon à 0,001 g de chrome par litre.

Prélever 25,0 ml de la solution étalon de chrome (3.19), les introduire dans une fiole jaugée de 250 ml, compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 1 µg de chrome.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

4 APPAREILLAGE

4.1 Matériel courant de laboratoire.

NOTE — Si la verrerie a été lavée au mélange sulfo-chromique, veiller à bien la rincer avant l'usage, de manière à être sûr d'avoir éliminé toute trace de chrome.

4.2 Spectrophotomètre.

5 ÉCHANTILLONNAGE

5.1 Échantillon pour laboratoire.²⁾

5.2 Échantillon pour essai.

Copeaux d'épaisseur inférieure ou égale à 1 mm, obtenus par fraisage ou perçage.

2) La Norme Internationale relative à l'échantillonnage à partir des lots de fourniture sera mise à l'étude dès que le Comité Technique ISO/TC 69, *Application des méthodes statistiques*, aura précisé les modalités de caractère général à adopter.

6 MODE OPÉRATOIRE

6.1 Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, 1 g de l'échantillon pour essai (5.2).

6.2 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement à l'analyse, un essai à blanc en utilisant 1 g d'aluminium extra pur (3.3), pesé à 0,001 g près, les mêmes quantités de tous les réactifs que celles employées pour l'analyse et en suivant le même mode opératoire.

NOTE — Etant donné que l'interférence de l'aluminium sur la coloration du complexe chrome-diphénylcarbazide, pour des faibles teneurs en chrome, est presque négligeable, l'essai à blanc peut être conduit en l'absence d'aluminium. Dans ce cas, placer dans un bécher de capacité convenable (250 ml par exemple) 25 ml du mélange acide (3.4), amener à siccité, avec précaution et chauffer jusqu'à élimination complète de l'acide sulfurique. Après refroidissement, reprendre par un peu d'eau chaude et ajouter 20 ml du mélange acide (3.4) et 5 ml de la solution d'acide sulfurique (3.9). Couvrir le bécher avec un verre de montre et chauffer jusqu'à dégagement de fumées blanches de H_2SO_4 . Laisser refroidir et procéder ensuite selon le mode opératoire décrit pour la solution d'essai (à partir de la neuvième ligne de 6.3.1).

6.3 Dosage

6.3.1 Préparation de la solution d'essai

Introduire la prise d'essai (6.1) dans un bécher de capacité convenable (250 ml, par exemple) et le recouvrir d'un verre de montre.

Ajouter dans le bécher, par petites fractions, 45 ml du mélange acide (3.4); lorsque la réaction se calme, chauffer modérément pour faciliter l'attaque. Une fois l'attaque terminée, ajouter 5 ml de la solution d'acide sulfurique (3.9), couvrir le bécher et chauffer jusqu'au dégagement de fumées blanches de H_2SO_4 . Laisser refroidir, reprendre par 150 ml environ d'eau chaude et chauffer la solution pour parfaire la dissolution des sels.

S'il y a précipitation de silice, filtrer sur un filtre à texture serrée, laver la silice à l'eau chaude en recueillant le filtrat et les eaux de lavage dans un bécher de capacité convenable (250 ml, par exemple). Placer le filtre et son contenu dans un creuset en platine, dessécher et incinérer le filtre avec précaution puis calciner à 1 000 °C environ pendant 20 min. Après refroidissement, ajouter dans le creuset 1 ml de la solution d'acide sulfurique (3.9), 4 ml environ de la solution d'acide fluorhydrique (3.5) et enfin, goutte à goutte, de l'acide nitrique jusqu'à parfaite limpidité de la solution. Chauffer avec précaution jusqu'au dégagement de fumées blanches de H_2SO_4 . Calciner ensuite le creuset

jusqu'à siccité. S'il reste dans le creuset un résidu appréciable, le faire fondre avec 1 ou 2 g de disulfate de potassium (3.1), reprendre la masse fondue par un peu d'eau chaude et ajouter cette solution à la solution d'essai.

Porter la solution d'essai à l'ébullition et la concentrer jusqu'à atteindre un volume de 100 ml environ, faire passer ensuite dans la solution chaude un courant rapide de sulfure d'hydrogène [obtenu à partir du sulfure de fer (3.2)] pendant 20 min environ. Suspendre le courant de sulfure d'hydrogène et porter à l'ébullition pour 1 min, afin de faciliter la coagulation du précipité. Filtrer ensuite la solution sur un filtre à texture serrée, laver le précipité avec la solution acide de lavage (3.6) en recueillant le filtrat et les eaux de lavage dans un bécher de capacité convenable (250 ml, par exemple). Rejeter le filtre et le précipité.

Faire bouillir la solution jusqu'à élimination du sulfure d'hydrogène et, ensuite, la transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

NOTE — Si l'échantillon à l'essai contient une teneur en Cu inférieure à 0,01 % et s'il ne contient pas de bismuth, d'étain, de cadmium etc., le traitement par le sulfure d'hydrogène peut être facultatif.

6.3.2 Prélèvement de la partie aliquote

En fonction de la teneur présumée en chrome, prélever la partie aliquote indiquée dans le tableau en bas de page.

Placer la partie aliquote prélevée dans un bécher de capacité convenable (250 ml, par exemple) et ajouter la quantité de solution d'acide sulfurique (3.8) indiquée dans le tableau.

6.3.3 Développement de la coloration

Ajouter dans le bécher 1 ml de la solution d'acide phosphorique (3.7), 1 ml de la solution de nitrate d'argent (3.12), 5 ml de la solution de persulfate d'ammonium (3.13) et, si nécessaire, porter le volume de la solution à 100 ml environ avec de l'eau. Couvrir le bécher d'un verre de montre et porter à ébullition. Si, après 1 min d'ébullition, la coloration de l'acide permanganique n'apparaît pas, ajouter 5 gouttes de la solution de permanganate de potassium (3.11) : la solution doit présenter une coloration rose pâle. Faire bouillir la solution pendant 30 min en la laissant concentrer jusqu'à un volume de 35 ml environ (ne pas descendre au-dessous de 35 ml). Retirer le bécher du feu, rincer les parois du bécher et le verre de montre avec de l'eau chaude. Avec précaution, et en utilisant une pipette à pointe affilée, ajouter immédiatement à la solution, goutte à goutte, de la solution de nitrite de sodium (3.14), jusqu'à disparition de la coloration rose de l'acide permanganique.

Teneur présumée en chrome	Volume de la partie aliquote à prélever	Masse correspondante de la prise d'essai	Volume de solution d'acide sulfurique (3.8) à ajouter
%	ml	g	ml
de 0,001 à 0,02	100,0	0,2	0
de 0,02 à 0,10	25,0	0,05	1
de 0,10 à 0,60	5,0	0,01	2

Lorsque la coloration rose s'affaiblit, attendre 1 min entre l'addition de chaque goutte. N'ajouter aucune goutte en excès de la solution de nitrite de sodium (pour s'assurer qu'il ne demeure en solution aucun excès de nitrite de sodium, on peut ajouter à la solution de 0,50 à 1 g d'urée).

Refroidir, ajouter 4 ml de la solution d'acide phosphorique (3.7), transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 100 ml et amener le volume à 90 ml environ. Ajouter 5 ml de la solution de diphénylcarbazine (3.15), compléter au volume et homogénéiser.

NOTE — Il est conseillé d'effectuer toutes les opérations à partir de l'oxydation du chrome jusqu'au développement de la coloration, l'une après l'autre, sans aucune interruption.

6.3.4 Mesures spectrophotométriques

Dans les 30 min qui suivent l'addition de la solution de diphénylcarbazine, effectuer les mesurages spectrophotométriques de la solution d'essai et de la solution de l'essai à blanc à une longueur d'onde située aux environs de 545 nm, après avoir ajusté le spectrophotomètre (5.2) au zéro d'absorbance par rapport à l'eau. Choisir le parcours optique approprié à l'appareil utilisé.

6.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

6.4.1 Préparation des solutions témoins

6.4.1.1 Teneurs en chrome comprise entre 0,001 et 0,02 %

Dans une série de huit béchers de capacité convenable (250 ml, par exemple, dans chacun desquels ont été déjà introduits 50,0 ml de la solution de base (3.16) — correspondant à 0,2 g d'aluminium — ajouter les quantités de la solution étalon de chrome (3.20) indiquées dans le tableau suivant :

Solution étalon de chrome (3.20)	Masse de chrome correspondante
ml	µg
0 ¹⁾	0
2,0	2
6,0	6
10,0	10
20,0	20
30,0	30
40,0	40
50,0	50

1) Solution de compensation

6.4.1.2 Teneurs en chrome comprises entre 0,02 et 0,60 %

Dans une série de huit béchers de capacité convenable (250 ml, par exemple), dans chacun desquels ont été déjà

introduits 25,0 ml de la solution de base (3.17) — correspondant à 0,05 g d'aluminium — ajouter les quantités de la solution étalon de chrome (3.20) indiquées dans le tableau suivant :

Solution étalon de chrome (3.20)	Masse de chrome correspondante
ml	µg
0 ¹⁾	0
5,0	5
10,0	10
20,0	20
30,0	30
40,0	40
50,0	50
70,0	70

1) Solution de compensation

Procéder ensuite au développement de la coloration en suivant pour chaque solution les modalités décrites en 6.3.3.

6.4.2 Mesures spectrophotométriques

Dans les 30 min qui suivent l'addition de la solution de diphénylcarbazine, effectuer les mesurages spectrophotométriques des solutions témoins 6.4.1.1 et 6.4.1.2 à une longueur d'onde située aux environs de 545 nm, après avoir ajusté le spectrophotomètre (5.2) au zéro d'absorbance par rapport à l'eau. Choisir le parcours optique approprié à l'appareil utilisé.

Déduire la mesure de la solution exempte de chrome (solution de compensation) des lectures des solutions auxquelles le chrome a été ajouté.

6.4.3 Tracé des courbes d'étalonnage.

Tracer deux graphiques — l'un en présence de 0,20 g d'aluminium (6.4.1.1) et l'autre en présence de 0,05 g d'aluminium (6.4.1.2) — en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, les valeurs, exprimées en microgrammes, des quantités de chrome contenues dans 100 ml de solution témoin et sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes de l'absorbance.

7 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Au moyen de la courbe d'étalonnage appropriée (voir 6.4.3), déterminer la quantité de chrome correspondant aux valeurs des absorbances mesurées.

La teneur en chrome (Cr) est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$\frac{(m_1 - m_2) \times D}{m_0} \times 100$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (6.1) prélevée pour la préparation de la solution d'essai (6.3.1);

m_1 est la masse, en grammes, de chrome trouvé dans la partie aliquote de la solution d'essai prélevée pour la réaction colorée;

m_2 est la masse, en grammes, de chrome trouvé dans une partie aliquote correspondante de la solution de l'essai à blanc;

D est le rapport entre le volume de la solution d'essai (6.3.1) et le volume de la partie aliquote prélevée (6.3.2) pour la réaction colorée.

8 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) la référence de la méthode employée;
- b) les résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- c) tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- d) toutes opérations non prévues dans la présente Norme Internationale, ou toutes opérations facultatives, qui ont pu avoir une influence sur les résultats.