

Revisée

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO

R 1118

ANALYSE CHIMIQUE DE L'ALUMINIUM ET DES ALLIAGES D'ALUMINIUM
DOSAGE DU TITANE
(MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE À L'ACIDE CHROMOTROPIQUE)

1^{ère} ÉDITION

Septembre 1969

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.

HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 1118, *Analyse chimique de l'aluminium et des alliages d'aluminium - Dosage du titane (Méthode spectrophotométrique à l'acide chromotropique)*, 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 aboutirent à l'adoption d'un Projet de Recommandation ISO.

En juillet 1968, ce Projet de Recommandation ISO (N° 1606) 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, Rép. d'	Inde	R.A.U.
Allemagne	Iran	Royaume-Uni
Belgique	Israël	Suède
Canada	Italie	Suisse
Colombie	Japon	Tchécoslovaquie
Corée, Rép. de	Norvège	Thaïlande
Espagne	Nouvelle-Zélande	Turquie
France	Pays-Bas	U.R.S.S.
Hongrie	Pologne	U.S.A.

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 septembre 1969, de l'accepter comme RECOMMANDATION ISO.

ANALYSE CHIMIQUE DE L'ALUMINIUM ET DES ALLIAGES D'ALUMINIUM
DOSAGE DU TITANE
(MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE À L'ACIDE CHROMOTROPIQUE)

1. OBJET

La présente Recommandation ISO décrit une méthode générale de dosage spectrophotométrique du titane dans l'aluminium et les alliages d'aluminium.

La méthode est applicable à la détermination de teneurs en titane comprises entre 0,005 et 0,3 %.

Cette méthode n'est cependant pas totalement applicable aux alliages à teneur en silicium supérieure à 1 %, pour lesquels elle doit être modifiée comme indiqué en Annexe.

2. PRINCIPE

- 2.1 Attaque de la prise d'essai par l'hydroxyde de sodium et acidification de la solution alcaline par l'acide nitrique et l'acide sulfurique.
- 2.2 Réduction du Fe (III) par l'acide ascorbique et formation du complexe titane-acide chromotropique à une valeur de pH choisie entre 2 et 2,50 et définie à $\pm 0,05$ unité de pH.
- 2.3 Mesure spectrophotométrique du complexe coloré à une longueur d'onde d'environ 470 nm.

3. RÉACTIFS

- 3.1 *Hydroxyde de sodium*, solution à 200 g au litre (5 N environ).
Dans une capsule de nickel, dissoudre 200 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau. Après refroidissement, compléter le volume à 1000 ml et homogénéiser. Transvaser immédiatement la solution dans un récipient en matière plastique.
- 3.2 *Hydroxyde de sodium*, solution à 80 g au litre (2 N environ).
Dans une capsule de nickel, dissoudre 80 g d'hydroxyde de sodium dans de l'eau. Après refroidissement, compléter le volume à 1000 ml et homogénéiser.
- 3.3 *Acide nitrique*, $d = 1,40$ (solution 15 N environ).
- 3.4 *Acide sulfurique*, $d = 1,48$ (solution 17,7 N environ).
Ajouter avec précaution 500 ml d'acide sulfurique, $d = 1,84$ (solution 35,6 N environ), à environ 400 ml d'eau. Après refroidissement, compléter le volume à 1000 ml et homogénéiser.
- 3.5 *Acide sulfurique*, $d = 1,21$ (solution 7,1 N environ).
Ajouter avec précaution 200 ml d'acide sulfurique, $d = 1,84$ (solution 35,6 N environ), à environ 700 ml d'eau. Après refroidissement, compléter le volume à 1000 ml et homogénéiser.
- 3.6 *Acide sulfurique*, $d = 1,06$ (solution 2 N environ).
Ajouter avec précaution 60 ml d'acide sulfurique, $d = 1,84$ (solution 35,6 N environ), à environ 500 ml d'eau. Après refroidissement, compléter le volume à 1000 ml et homogénéiser.

- 3.7 *Acide sulfureux* (H_2SO_3), solution saturée à température ambiante.
- 3.8 *Sulfite de sodium*, solution à 20 g au litre.
Dissoudre 2 g de sulfite de sodium (Na_2SO_3) dans de l'eau et compléter le volume à 100 ml.
Préparer cette solution au moment de l'emploi.
- 3.9 *Permanganate de potassium*, solution à 1 g au litre.
Dissoudre 0,1 g de permanganate de potassium dans de l'eau et compléter le volume à 100 ml.
- 3.10 *Solution-tampon* (pH 2,9 environ).
Dissoudre 189 g d'acide monochloroacétique (CH_2ClCOOH) dans environ 150 ml d'eau et ajouter 40 g d'hydroxyde de sodium préalablement dissous dans 100 ml environ d'eau. Mélanger soigneusement et refroidir à température ambiante. Filtrer, si nécessaire, sur filtre à texture moyenne et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 500 ml. Laver à l'eau, compléter au volume et homogénéiser.
N'utiliser qu'une solution récemment préparée (depuis une semaine au maximum).
- 3.11 *Acide ascorbique*, solution à 40 g au litre.
Dissoudre 1 g d'acide ascorbique dans 25 ml d'eau.
Préparer cette solution au moment de l'emploi.
- 3.12 *Acide chromotrope*, solution à 20 g au litre.
Dissoudre 2 g d'acide chromotrope (sel disodique de l'acide 1,8-dihydroxynaphtaline-3, 6-disulfonique) dans environ 70 ml d'eau contenant 0,75 ml d'acide acétique cristallisable, $d = 1,05$ (solution 17,4 N environ).
Ajouter 0,2 g de disulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) et agiter jusqu'à dissolution complète. Filtrer sur filtre à texture serrée et recueillir le filtrat en fiole jaugée de 100 ml. Laver à l'eau, compléter au volume et homogénéiser.
Cette solution doit être colorée très faiblement en jaune clair et doit être conservée dans un récipient sombre.
Elle est inutilisable après trois semaines environ de conservation.
Les solutions de couleur sombre ne doivent pas être utilisées.
- 3.13 *Mélanges de réactifs* à pH 0,50 environ.
Introduire 300 ml environ d'eau dans une fiole jaugée de 1000 ml, ajouter ensuite 250,0 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.1), 100,0 ml de la solution d'acide sulfurique (3.4), 18,0 ml de la solution d'acide nitrique (3.3) et homogénéiser. Refroidir, compléter au volume et homogénéiser.
- 3.14 *Solution étalon de titane* contenant 0,5 g de titane au litre.
Préparer la solution en suivant l'une des deux méthodes suivantes :
- 3.14.1 Peser, à 1 mg près, 0,500 g de titane pur (titre supérieur à 99,5 %) et les introduire dans un bécher de capacité convenable (600 ml, par exemple). Dissoudre par 125 ml de la solution d'acide sulfurique (3.5) et oxyder par quelques gouttes de la solution d'acide nitrique (3.3). Faire bouillir modérément la solution jusqu'à élimination des vapeurs nitreuses.
Refroidir, diluer convenablement, transvaser, en lavant, en fiole jaugée de 1000 ml, compléter au volume et homogénéiser.
- 3.14.2 Peser, à 0,1 mg près, 1,8485 g d'oxalate de potassium et de titanyle [$\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] et les introduire dans une fiole de Kjeldahl de 100 ml environ. Ajouter 1,8 g de sulfate d'ammonium et 15 ml de solution d'acide sulfurique, $d = 1,84$ environ (solution 35,6 N environ). Chauffer avec précaution jusqu'à réaction calme et faire bouillir ensuite modérément pendant 10 minutes. Refroidir et transvaser la solution, en lavant, dans un bécher de capacité convenable (250 ml par exemple), contenant déjà 100 ml d'eau.
Ajouter quelques gouttes de la solution de permanganate de potassium (3.9), jusqu'à obtention d'une coloration rose persistante. Transvaser la solution, en lavant, dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume et homogénéiser.
1 ml de cette solution étalon contient 0,5 mg de Ti.

- 3.15 *Solution étalon de titane* contenant 0,025 g de titane au litre.
Prélever 50,0 ml de la solution étalon de titane (3.14.1 ou 3.14.2), les introduire dans une fiole jaugée de 1000 ml, compléter au volume et homogénéiser.
1 ml de cette solution étalon contient 0,025 mg de Ti.
Préparer cette solution au moment de l'emploi.
- 3.16 *Solution étalon de titane* contenant 0,0025 g de titane au litre.
Prélever 50,0 ml de la solution étalon de titane (3.15) et les introduire dans une fiole jaugée de 500 ml.
Ajouter 2,50 ml de la solution d'acide sulfurique (3.5), compléter au volume et homogénéiser.
1 ml de cette solution étalon contient 0,0025 mg de Ti.
Préparer cette solution au moment de l'emploi.
- 3.17 *Solution étalon de titane* contenant 0,015 g de titane au litre.
Prélever 30,0 ml de la solution étalon de titane (3.14) et les introduire dans une fiole jaugée de 1000 ml.
Ajouter 2,0 ml de la solution d'acide sulfurique (3.5), compléter au volume et homogénéiser.
1 ml de cette solution étalon contient 0,015 mg de Ti.
Préparer cette solution au moment de l'emploi.

4. APPAREILLAGE

- 4.1 *Matériel courant de laboratoire.*
- 4.2 *pH-mètre* d'une sensibilité d'au moins 0,02 unités de pH, muni d'une électrode en verre.
- 4.3 *Spectrophotomètre.*

5. ÉCHANTILLONNAGE

- 5.1 **Echantillon pour laboratoire ***
- 5.2 **Echantillon pour essai**
Copeaux d'épaisseur inférieure ou égale à 1 mm, obtenus par fraisage ou perçage.

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1 Définition de la valeur optimale du pH pour le développement de la coloration

Si la réaction colorée est effectuée à une valeur de pH exactement définie expérimentalement, la valeur de la densité optique se rapportant à une quantité donnée de titane est pratiquement constante. Il en découle qu'il est nécessaire d'établir préalablement avec l'appareillage dont on dispose – en opérant dans le domaine de pH compris entre 2 et 2,50 et en utilisant une quantité donnée (par exemple 8,0 ml) de solution-étalon de titane (3.16) – l'intervalle de $\pm 0,05$ unité de pH qui assure des valeurs constantes de la densité optique en suivant le mode opératoire décrit aux paragraphes 6.2.1, 6.2.3 et 6.2.4.

Opérer ensuite à la valeur de pH ainsi définie, aussi bien pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, que pour le dosage.

6.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

6.2.1 Teneur en titane comprise entre 0,005 et 0,03 %

6.2.1.1 **ESSAI PRÉLIMINAIRE DE CORRECTION DU pH.** Dans six béchers de capacité convenable (100 ml, par exemple), introduire 10,0 ml de la solution du mélange de réactifs (3.13) et ajouter respectivement 0 (solution de compensation) – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 8,0 – 12,0 ml de la solution étalon de titane (3.16). Ajouter ensuite dans chaque bécher, goutte à goutte, la solution de permanganate de potassium (3.9) jusqu'à l'obtention d'une coloration rose pâle persistante.

Éliminer l'excès de permanganate de potassium avec un très léger excès de la solution de sulfite de sodium (3.8), puis ajouter 10,0 ml de la solution tampon (3.10), 1,0 ml de la solution d'acide ascorbique (3.11), 5,0 ml de la solution d'acide chromotrope (3.12), diluer à 45 ml environ et homogénéiser.

Pour chaque solution séparément, et en contrôlant à l'aide du pH-mètre (4.2), ajouter, à l'aide d'une pipette graduée ou d'une burette, et tout en agitant, suivant le cas, la quantité de solution d'hydroxyde de sodium (3.2) ou d'acide sulfurique (3.6) (voir paragraphe 8.1), nécessaire pour amener la valeur du pH à celle optimale définie d'après le paragraphe 6.1.

Noter le volume de solution d'hydroxyde de sodium ou d'acide sulfurique employé pour la correction du pH et rejeter les solutions.

* La Recommandation ISO relative à l'échantillonnage à partir des lots de fourniture sera mise à l'étude dès que le Comité Technique ISO/TC 69, *Procédés statistiques d'interprétation de séries d'observations*, aura précisé les modalités de caractère général à adopter.

6.2.1.2 PRÉPARATION DES SOLUTIONS TÉMOINS, rapportées à des mesures spectrophotométriques effectuées avec un parcours optique de 5 ou de 4 cm.

Dans six fioles jaugées de 50 ml, introduire 10,0 ml de la solution du mélange de réactifs (3.13) et ajouter ensuite, respectivement, les volumes de la solution étalon de titane (3.16) indiqués dans le Tableau 1 ci-après :

TABLEAU 1

Volume de solution étalon de titane (3.16)	Masse correspondante de titane
ml	mg
0 *	0
1,0	0,0025
2,0	0,005
4,0	0,010
8,0	0,020
12,0	0,030

* Solution de compensation

Ajouter ensuite dans chaque fiole la quantité de solution d'hydroxyde de sodium (3.2) ou d'acide sulfurique (3.6) employée dans l'essai préliminaire (voir paragraphe 6.2.1.1) pour la correction du pH de la solution correspondant à la même concentration en titane et homogénéiser.

6.2.2 Teneur en titane comprise entre 0,03 et 0,3 %

6.2.2.1 ESSAI PRÉLIMINAIRE DE CORRECTION DU pH. Dans sept béchers de capacité convenable (100 ml, par exemple), introduire 10,0 ml de la solution de mélange de réactifs (3.13) et ajouter respectivement 0 (solution de compensation) - 1,0 - 2,0 - 4,0 - 6,0 - 8,0 - 12,0 ml de la solution étalon de titane (3.17). Ajouter ensuite dans chaque bécher, goutte à goutte, la solution de permanganate de potassium (3.9) jusqu'à obtention d'une coloration rose pâle persistante.

Continuer ensuite suivant le mode opératoire décrit au deuxième alinéa du paragraphe 6.2.1.1.

6.2.2.2 PRÉPARATION DES SOLUTIONS TÉMOINS rapportées à des mesures spectrophotométriques effectuées avec un parcours optique de 1 cm.

Dans sept fioles jaugées de 50 ml, introduire 10,0 ml de la solution du mélange de réactifs (3.13) et ajouter ensuite, respectivement, les volumes de la solution étalon de titane (3.17) indiqués dans le Tableau 2 ci-après :

TABLEAU 2

Volume de solution étalon de titane (3.17)	Masse correspondante de titane
ml	mg
0 *	0
1,0	0,015
2,0	0,030
4,0	0,060
6,0	0,090
8,0	0,120
12,0	0,180

* Solution de compensation

Ajouter ensuite dans les fioles la quantité de solution d'hydroxyde de sodium (3.2) ou d'acide sulfurique (3.5) employée dans l'essai préliminaire (voir paragraphe 6.2.2.1) pour la correction du pH de la solution correspondant à la même concentration en titane et homogénéiser.

- 6.2.3 *Développement de la coloration.* Ajouter dans chaque fiole, goutte à goutte, la quantité de solution de permanganate de potassium (3.9) nécessaire à l'obtention d'une coloration rose pâle persistante. Eliminer l'excès de permanganate de potassium avec un très léger excès de la solution de sulfite de sodium (3.8), puis ajouter 10,0 ml de la solution tampon (3.10), 1,0 ml de la solution d'acide ascorbique (3.11) et 5,0 ml de la solution d'acide chromotrope (3.12). Agiter après l'ajout de chaque réactif, compléter au volume et homogénéiser.
- 6.2.4 *Mesures spectrophotométriques.* 15 minutes après l'addition de la solution d'acide chromotrope (3.12), mais avant 40 minutes, effectuer les mesures spectrophotométriques au moyen du spectrophotomètre (4.3) au maximum de la courbe d'absorption (longueur d'onde voisine de 470 nm) après avoir ajusté l'appareil au zéro de la densité optique par rapport à la solution de compensation.
- 6.2.5 *Tracé de la courbe d'étalonnage.* Tracer les deux graphiques en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, les valeurs, exprimées en milligrammes, des quantités de titanes contenues dans 50 ml de solution témoin, et sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes de la densité optique.

6.3 Dosage

- 6.3.1 *Prise d'essai.* Peser à 1 mg près, environ 1 g de l'échantillon pour essai (5.2).
- 6.3.2 *Essai à blanc.* Effectuer, parallèlement à l'analyse, un essai à blanc en suivant le même mode opératoire et en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs que celles employées pour l'analyse en réduisant toutefois à 10,0 ml la quantité de la solution d'acide sulfurique (3.4) employée pour acidifier la solution alcaline d'attaque (voir paragraphe 6.3.3).
- 6.3.3 *Attaque de la prise d'essai.* Placer la prise d'essai (6.3.1) dans un récipient de capacité convenable (bêcher de 250 ml, par exemple) et ajouter 25,0 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.1). Recouvrir d'un verre de montre et, si nécessaire, chauffer modérément pour amorcer la réaction. Une fois l'attaque terminée, rincer le verre de montre et les parois du bêcher avec un peu d'eau chaude. Faire ensuite bouillir pendant quelques minutes. Laisser refroidir, diluer à 60 ml environ et ajouter 1,80 ml de la solution d'acide nitrique (3.3) et 16,50 ml de la solution d'acide sulfurique (3.4).
Homogénéiser et faire bouillir jusqu'à dissolution des sels. S'il se sépare du dioxyde de manganèse, ajouter quelques gouttes de la solution d'acide sulfureux (3.7) et faire bouillir quelques minutes.
- 6.3.4 *Préparation de la solution d'essai.* Refroidir à la température ambiante et transvaser la solution (6.3.3) dans une fiole jaugée de 100 ml. Laver à l'eau, compléter au volume et homogénéiser (voir paragraphe 8.2). Si nécessaire, filtrer la solution (ou seulement une partie de la solution) sur un filtre sec à texture serrée, et recevoir le filtrat en un récipient sec.
- 6.3.5 *Essai préliminaire de correction du pH.* Dans un bêcher de capacité convenable (100 ml par exemple), introduire une partie aliquote de 10,0 ml de la solution d'essai (6.3.4) si la teneur en titane est inférieure à 0,15 % ou bien de 5,0 ml additionnée de 5,0 ml de la solution de l'essai à blanc (6.3.2) si la teneur présumée en titane est supérieure à 0,15 %.
Ajouter ensuite, goutte à goutte, la solution de permanganate de potassium (3.9) jusqu'à l'obtention d'une coloration rose pâle persistante. Procéder ensuite suivant le mode opératoire décrit au deuxième alinéa du paragraphe 6.2.1.1.
- 6.3.6 *Développement de la coloration.* Introduire, dans une fiole jaugée de 50 ml, une partie aliquote de la solution d'essai (6.3.4) — ainsi que l'éventuel volume complémentaire de la solution de l'essai à blanc (6.3.2) — de même volume que celle utilisée pour la correction du pH (voir paragraphe 6.3.5). Ajouter la quantité de solution d'hydroxyde de sodium (3.2) ou d'acide sulfurique (3.6) utilisée pour la correction du pH (voir paragraphes 6.3.5 et 8.1).
Ajouter ensuite, goutte à goutte, la solution de permanganate de potassium (3.9) jusqu'à l'obtention d'une coloration rose pâle persistante. Procéder ensuite suivant le mode opératoire décrit au deuxième alinéa du paragraphe 6.2.3.
- 6.3.7 *Evaluation de la coloration de la solution d'essai (couleur de fond).* Si l'alliage à l'essai contient des éléments qui forment en solution des ions colorés (chrome, par exemple), prélever une troisième partie aliquote de la solution d'essai (6.3.4) égale à celle employée pour l'analyse. Placer cette partie aliquote dans une fiole jaugée de 50 ml et procéder au développement de la réaction colorée d'après le paragraphe 6.3.6 sans toutefois ajouter l'acide chromotrope (3.12).

6.3.8 *Mesures spectrophotométrique.* 15 minutes après l'addition de la solution d'acide chromotropique (3.12) mais avant 40 minutes, effectuer les mesures spectrophotométriques au moyen du spectrophotomètre (4.3) au maximum de la courbe d'absorption (longueur d'onde voisine de 470 nm) après avoir ajusté l'appareil au zéro de densité optique par rapport à l'eau.

Soient

- Δ_E la densité optique mesurée pour la partie aliquote de la solution d'essai (6.3.4);
- Δ_{Ec} la densité optique de la couleur de fond d'une partie aliquote correspondante de la solution d'essai;
- Δ_B la densité optique mesurée pour une partie aliquote correspondante de la solution de l'essai à blanc (6.3.2).

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Evaluer, pour la solution d'essai, la densité optique du complexe titane-acide chromotropique [$\Delta_E - (\Delta_B + \Delta_{Ec})$].

Au moyen de la courbe d'étalonnage (voir paragraphe 6.2.5) déterminer la quantité de titane correspondant à la différence précitée.

La teneur en titane (Ti) est donnée, en pourcentage en masse, par l'expression suivante :

$$\frac{A \times D}{10 \times E}$$

où

- A* est la masse, exprimée en milligrammes, de titane trouvé dans la partie aliquote de la solution d'essai (6.3.4) prélevée pour le dosage;
- D* est le rapport entre le volume de la solution d'essai et le volume de la partie aliquote prélevée pour le dosage;
- E* est la masse, exprimée en grammes, de la prise d'essai (6.3.1).

8. REMARQUES

- 8.1 Pour la correction de la valeur du pH, il n'est pas rigoureusement nécessaire d'employer les solutions alcalines ou acides ayant la concentration prévue par la méthode, c'est-à-dire environ 2 N. On peut aussi bien employer des solutions plus diluées que plus concentrées, pourvu que la quantité de solution alcaline ou acide nécessaire à la correction de la valeur du pH ne dépasse pas 2 ml environ; ceci dans le but de ne pas augmenter excessivement le volume de la solution, en tenant compte de la quantité des réactifs à introduire pour le développement de la coloration et du volume final (50,0 ml).
- 8.2 Il est conseillé de ne pas interrompre à ce point le déroulement du dosage, afin d'éviter l'hydrolyse du titane en solution.

9. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Donner les indications suivantes :

- a) la référence à 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 Recommandation ISO ou toutes opérations facultatives qui ont pu avoir une influence sur les résultats.