

ISO

Amalie

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

**RECOMMANDATION ISO
R 798**

ANALYSE CHIMIQUE DE L'ALUMINIUM ET DE SES ALLIAGES

DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU ZINC

DANS LES ALLIAGES D'ALUMINIUM

(Teneurs en zinc comprises entre 0,50 et 6,5 %)

1^{ère} ÉDITION

Juillet 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.

HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 798, *Analyse chimique de l'aluminium et de ses alliages – Dosage gravimétrique du zinc dans les alliages d'aluminium (Teneurs en zinc comprises entre 0,50 et 6,5 %)*, 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 1956 et aboutirent, en 1963, à l'adoption d'un Projet de Recommandation ISO.

En juin 1966, ce Projet de Recommandation ISO (N° 971) 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	Royaume-Uni
Rép. d'	Hongrie	Suède
Allemagne	Inde	Suisse
Argentine	Irlande	Tchécoslovaquie
Autriche	Israël	Turquie
Belgique	Italie	U.R.S.S.
Brésil	Japon	U.S.A.
Bulgarie	Norvège	Yougoslavie
Canada	Pays-Bas	
Chili	Pologne	
Corée, Rép. de	R.A.U.	

Un Comité Membre se déclara opposé à l'approbation du Projet :

France

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

ANALYSE CHIMIQUE DE L'ALUMINIUM ET DE SES ALLIAGES

DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE DU ZINC

DANS LES ALLIAGES D'ALUMINIUM

(Teneurs en zinc comprises entre 0,50 et 6,5 %)

1. OBJET

- 1.1 La présente Recommandation ISO décrit une méthode de dosage gravimétrique du zinc dans les alliages d'aluminium.
- 1.2 La méthode est applicable au dosage du zinc aux teneurs comprises entre 0,50 et 6,5 %.
- 1.3 La méthode n'est pas applicable totalement au cas particulier des alliages à fortes teneurs en nickel, pour lequel des modifications sont à apporter comme indiqué dans l'Annexe.

2. PRINCIPE

- 2.1 Attaque acide oxydante.
- 2.2 Filtration et volatilisation de la silice, après déshydratation en milieu sulfurique. Récupération du zinc retenu par le résidu.
- 2.3 Précipitation des métaux du groupe II, par traitement avec l'hydrogène sulfuré (milieu acide).
- 2.4 Précipitation du zinc par l'hydrogène sulfuré en milieu tampon formique, après complexage de l'aluminium par l'acide tartrique.
- 2.5 Dissolution du sulfure de zinc par l'acide chlorhydrique dilué. Élimination des éventuelles traces de métaux lourds au moyen de sulfhydrate sodique.
- 2.6 Après oxydation du fer et complexage par l'acide phosphorique, précipitation du zinc sous forme de thiocyanate double de zinc et de mercure.
- 2.7 Filtration, lavage, dessiccation du précipité et pesée.

3. RÉACTIFS

3.1 *Mélange acide :*

<i>Acide sulfurique</i> , $d = 1,84$ (35,6 N environ)	250 ml	} complété au volume de 1000 ml avec de l'eau.
<i>Acide chlorhydrique</i> , $d = 1,19$ (12 N environ)	200 ml	
<i>Acide nitrique</i> , $d = 1,40$ (15 N environ)	200 ml	

Ajouter l'acide sulfurique avec précaution à 300 ml d'eau environ, en refroidissant. Ajouter l'acide chlorhydrique, puis l'acide nitrique, et compléter le volume à 1000 ml avec de l'eau.

- 3.2 *Acide sulfurique*, $d = 1,26$ (9 N environ).
Ajouter avec précaution 250 ml d'acide sulfurique, $d = 1,84$, dans de l'eau et, après refroidissement, compléter le volume à 1000 ml.
- 3.3 *Acide sulfurique*, $d = 1,01$ (0,35 N environ).
Ajouter avec précaution 10 ml d'acide sulfurique, $d = 1,84$, dans de l'eau et, après refroidissement compléter le volume à 1000 ml.
- 3.4 *Acide sulfurique*, $d = 1,48$ (17,5 N environ).
Ajouter avec précaution 50 ml d'acide sulfurique, $d = 1,84$, dans de l'eau et, après refroidissement, compléter le volume à 100 ml.
- 3.5 *Acide fluorhydrique* à 40 %, $d = 1,15$ environ .

- 3.6 *Acide nitrique*, $d = 1,23$ (7,4 N environ).
Prélever 50 ml d'acide nitrique, $d = 1,40$, et compléter le volume à 100 ml avec de l'eau.
- 3.7 *Solution de lavage à l'hydrogène sulfuré*.
Saturer à froid de l'acide sulfurique dilué (3.3) avec de l'hydrogène sulfuré.
Préparer au moment de l'emploi.
- 3.8 *Solution d'acide tartrique* 300 g au litre.
Dissoudre 300 g d'acide tartrique ($C_4H_6O_6$) dans de l'eau et compléter le volume à 1000 ml.
- 3.9 *Ammoniaque*, $d = 0,95$ (7 N environ).
Diluer 50 ml d'ammoniaque, $d = 0,90$, avec de l'eau et compléter le volume à 100 ml.
- 3.10 *Mélange formique* :
- | | | | |
|---|--------|---|---|
| <i>Acide formique</i> , $d = 1,20$ (24 N environ) | 200 ml | } | complété au volume
de 1000 ml avec de l'eau. |
| <i>Sulfate d'ammonium</i> | 250 ml | | |
| <i>Ammoniaque</i> , $d = 0,90$ (14,4 N environ) | 30 ml | | |
- Dissoudre 250 g de sulfate d'ammonium $[(NH_4)_2SO_4]$ dans 600 ml d'eau environ, ajouter 200 ml d'acide formique (HCOOH), puis 30 ml d'ammoniaque et compléter le volume à 1000 ml avec de l'eau.
- 3.11 *Solution de gélatine* 0,20 g au litre.
Faire dissoudre 0,020 g de gélatine pure (contenant une quantité de cendres inférieure à 0,1 %) dans 80 ml environ d'eau tiède en chauffant légèrement. Après refroidissement compléter le volume à 100 ml. Renouveler chaque semaine.
- 3.12 *Solution formique de lavage*.
Diluer 25 ml de mélange formique (3.10) à 1000 ml avec de l'eau et saturer à froid avec de l'hydrogène sulfuré.
- 3.13 *Acide chlorhydrique*, $d = 1,05$ (3 N environ).
Prélever 25 ml d'acide chlorhydrique, $d = 1,19$, et compléter le volume à 100 ml avec de l'eau.
- 3.14 *Acide nitrique*, $d = 1,40$ (15 N environ).
- 3.15 *Solution de sulfhydrate de sodium*.
Dissoudre 0,25 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 100 ml d'eau et saturer à température ambiante avec de l'hydrogène sulfuré.
- 3.16 *Eau oxygénée* à 6 % (20 volumes environ).
Ajouter 5 ml d'eau oxygénée à 36 %, $d = 1,12$, à 25 ml d'eau.
- 3.17 *Acide phosphorique*, $d = 1,35$ (22,5 N environ).
Prélever 50 ml d'acide phosphorique, $d = 1,71$ (45 N environ), et compléter le volume à 100 ml avec de l'eau.
- 3.18 *Réactif au thiocyanate de mercure*.
Dissoudre 27 g de chlorure de mercure ($HgCl_2$) dans 800 ml d'eau environ, en chauffant légèrement. Après refroidissement ajouter 39 g de thiocyanate de potassium (KSCN) [ou bien 33 g de thiocyanate de sodium (NaSCN)] et compléter le volume à 1000 ml avec de l'eau.
- NOTE. — En l'absence de thiocyanate de potassium et de thiocyanate de sodium, procéder de la façon suivante :
- Faire dissoudre 31 g de thiocyanate d'ammonium (NH_4SCN) et 20 g d'hydroxyde de sodium dans 200 ml d'eau, dans une fiole conique de 500 ml. Faire bouillir jusqu'à disparition des vapeurs ammoniacales. Compléter à 200 ml avec de l'eau et neutraliser (au tournesol) avec de l'acide sulfurique dilué. Faire dissoudre d'autre part 27 g de chlorure mercurique ($HgCl_2$) dans 300 ml d'eau tiède. Mélanger les deux solutions et compléter à 1000 ml avec de l'eau.
- 3.19 *Solution de lavage au thiocyanate de mercure*.
Prélever 10 ml de réactif au thiocyanate de mercure (3.18) et compléter le volume à 500 ml avec de l'eau.
- 3.20 *Papier à l'acétate de plomb*.
- 3.21 *Solution de rouge de méthyle*.
Dissoudre 0,10 g de rouge de méthyle dans 100 ml d'alcool éthylique à 95 %.

4. APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire

Tous les appareils jaugés doivent être conformes aux normes nationales.

5. ÉCHANTILLONNAGE

5.1 Echantillon pour laboratoire

Voir la norme nationale d'échantillonnage approprié.

5.2 Echantillon pour essai

Des copeaux d'épaisseur inférieure ou égale à 1 mm seront prélevés par perçage ou fraisage de l'échantillon pour laboratoire.

6. MODE OPÉRATOIRE

6.1 Prise d'essai

Masse de la prise d'essai : $2 \pm 0,001$ g.

6.2 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.

6.3 Dosage

6.3.1 *Attaque de la prise d'essai et préparation de la solution principale.* Placer la prise d'essai dans un bécher de volume convenable (400 ml), muni d'un verre de montre, et ajouter avec précaution et par petites fractions 70 ml de mélange acide (3.1) en refroidissant le bécher. Quand la réaction s'achève, chauffer modérément pour compléter la réaction d'attaque. Placer un triangle de verre entre le verre de montre et le bécher, puis augmenter le chauffage; évaporer jusqu'à l'apparition d'abondantes fumées et maintenir l'évaporation pendant 15 à 20 minutes environ.

Laisser suffisamment refroidir, reprendre avec 20 ml d'acide sulfurique (3.2) et 100 à 150 ml d'eau chaude. Chauffer doucement, jusqu'à solubilisation complète des sels, laver le verre de montre, le triangle et les parois du bécher avec de l'acide sulfurique (3.3) chaud et filtrer sur papier filtre à texture moyenne contenant un peu de papier filtre détrempe. Recueillir le filtrat et les eaux de lavage dans une fiole conique et laver soigneusement le bécher, le résidu recueilli sur le papier filtre et le filtre lui-même, avec de l'acide sulfurique (3.3) chaud.

Placer le papier filtre avec le résidu dans un creuset de platine et calciner entre 500 et 600 °C. Après refroidissement, ajouter dans le creuset 1 ml d'acide sulfurique (3.4), puis 3 à 5 ml d'acide fluorhydrique (3.5) et, avec précaution, de l'acide nitrique (3.6) jusqu'à ce que la solution devienne limpide (1 ml environ).

Évaporer ensuite avec précaution jusqu'à l'apparition d'abondantes fumées blanches, laisser refroidir, reprendre avec quelques millilitres d'eau chaude et ajouter la solution à la solution principale d'attaque en lavant le creuset avec de l'eau chaude.

6.3.2 *Précipitation des métaux du groupe II.* Amener le volume de la solution à 300 ml environ, chauffer à une température comprise entre 60 et 70 °C et faire passer un courant rapide d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation (20 minutes environ). Chauffer pendant quelques minutes à température légèrement inférieure à la température d'ébullition (si le précipité des sulfures est peu important, ajouter, avant chauffage, un peu de pulpe de papier filtre à texture moyenne), puis laisser déposer. Filtrer sur filtre à texture moyenne en recueillant le filtrat et les eaux de lavage dans un bécher de 500 ml, en ayant soin de maintenir toujours le précipité mouillé par la solution. Laver la fiole conique et le précipité 6 ou 7 fois avec la solution de lavage à l'hydrogène sulfuré (3.7) chaude. (Rejeter le précipité).

6.3.3 *Précipitation du sulfure de zinc.* Introduire dans la solution quelques billes en verre (diamètre de 5 à 6 mm environ) et la faire bouillir énergiquement jusqu'à élimination complète de l'hydrogène sulfuré, en vérifiant à l'aide d'un papier à l'acétate de plomb (3.20).

Transvaser la solution, en ayant soin de laver soigneusement le béccher, dans une fiole jaugée de 200 ml, refroidir, compléter au volume de 200 ml et mélanger.

Prélever ensuite une partie aliquote de solution selon les indications du Tableau ci-dessous et l'introduire dans une fiole conique de 500 ml.

TABLEAU

Teneur présumée en zinc	Volume de la solution principale	Volume de la partie aliquote à prélever	Masse de la prise d'essai correspondant à la partie aliquote	Volume de la solution d'acide tartrique (3.8)
%	ml	ml	g	ml
0,50 à 1	200	200,0	2	50
plus de 1 à 3	200	100,0	1	25
plus de 3 à 5	200	50,0	0,50	25
plus de 5 à 6,5	200	25,0	0,25	25

Compléter le volume de la solution à 250 ml environ, ajouter la quantité de solution d'acide tartrique (3.8) indiquée dans le Tableau et quelques gouttes de solution de rouge de méthyle (3.21). Neutraliser avec de l'ammoniaque (3.9), puis ajouter 25 ml de mélange formique (3.10), chauffer à une température comprise entre 70 et 80 °C et faire passer un courant d'hydrogène sulfuré *, d'abord rapide, puis plus lent, jusqu'à saturation (30 minutes environ). Ajouter 2 ml de solution de gélatine (3.11) et laisser reposer, en maintenant la température entre 40 et 50 °C, jusqu'à dépôt du précipité. [La précipitation peut être exécutée dans de meilleures conditions sous pression d'hydrogène sulfuré. Après le chauffage, fermer la fiole conique avec un bouchon à deux trous muni de deux tubes de verre. Faire passer un courant d'hydrogène sulfuré, d'abord rapide, puis plus lent, jusqu'à saturation (30 minutes environ). Ajouter 2 ml de solution de gélatine (3.11), boucher le tube de dégagement et maintenir la pression d'hydrogène sulfuré par le tube barboteur. Maintenir la température entre 40 et 50 °C jusqu'à dépôt du précipité].

Filter ensuite sur filtre à texture moyenne contenant un peu de pulpe de papier et laver soigneusement la fiole conique, les tubes de verre, le précipité et le filtre avec la solution formique de lavage (3.12) chaude. (Rejeter le filtrat).

6.3.4 *Dissolution du sulfure de zinc.* Dissoudre le précipité sur filtre au moyen d'acide chlorhydrique (3.13) chaud, en ayant soin de dissoudre aussi les traces éventuelles adhérant au tube à dégagement de l'hydrogène sulfuré. Recueillir le filtrat et les eaux de lavage dans la première fiole conique, puis laver à fond le filtre en employant alternativement de petites fractions d'acide chlorhydrique (3.13) chaud et d'eau chaude**. Ajouter à la solution 15 ml d'acide sulfurique (3.4), 2 ml d'acide nitrique (3.14), chauffer jusqu'à l'apparition d'abondantes fumées blanches, puis laisser refroidir.

6.3.5 *Purification de la solution contenant le zinc.* (A effectuer si le précipité de sulfure de zinc n'est pas blanc). Reprendre avec 50 ml d'eau, chauffer la solution jusqu'à l'ébullition et ajouter 25 ml de solution de sulfhydrate de sodium (3.15).

* et ** Voir à l'Annexe la modification à apporter à la méthode générale dans le cas particulier des alliages à forte teneur en nickel

Laisser reposer pendant 30 minutes, filtrer le précipité éventuel, puis le laver avec la solution de lavage à l'hydrogène sulfuré (3.7) chaude (jeter le précipité), en recueillant le filtrat et les eaux de lavage dans le bécher de 400 ml. Faire bouillir énergiquement la solution jusqu'à complète élimination de l'hydrogène sulfuré, en vérifiant à l'aide d'un papier à l'acétate de plomb (3.20).

6.3.6 *Précipitation du thiocyanate double de zinc et mercure.* Reprendre par un peu d'eau chaude et diluer à 120 ml environ, laisser refroidir, oxyder avec quelques gouttes d'eau oxygénée (3.16), ajouter 5 ml d'acide phosphorique (3.17) et, tout en agitant énergiquement (on conseille à ce propos une agitation mécanique), ajouter 40 ml de réactif au thiocyanate de mercure (3.18). Poursuivre l'agitation jusqu'au début de la précipitation, enlever l'agitateur en le lavant convenablement avec la solution de lavage au thiocyanate de mercure (3.19), puis laisser reposer pendant 12 heures.

6.3.7 *Filtration, lavage et pesée du thiocyanate de zinc et de mercure.* Filtrer, en appliquant une faible aspiration, le précipité sur creuset en verre fritté de porosité comprise entre 3 et 15 μm environ préalablement taré, puis laver, par petites fractions, avec la solution de lavage au thiocyanate de mercure (3.19), sans en utiliser plus de 150 ml en tout. Une fois le lavage terminé, augmenter l'aspiration pendant quelques minutes. Dessécher à 110 °C jusqu'à masse constante et peser.

7. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le pourcentage, en masse, de zinc sera calculé d'après la formule suivante :

$$\text{Zn } \% \text{ (m/m)} = \frac{(A - B) \times 0,1312 \times R}{E} \times 100$$

où

- A* est la masse, exprimée en grammes, du thiocyanate de zinc et de mercure $[\text{ZnHg}(\text{SCN})_4]$ correspondant à la partie aliquote prélevée;
- B* est la masse, exprimée en grammes, du thiocyanate de zinc et de mercure $[\text{ZnHg}(\text{SCN})_4]$ correspondant à une même partie aliquote de la solution de l'essai à blanc;
- R* est le rapport entre le volume de la solution principale et le volume de la partie aliquote prélevée;
- E* est la masse, exprimée en grammes, de la prise d'essai;
- 0,1312 est le facteur de conversion du thiocyanate de zinc et de mercure $[\text{ZnHg}(\text{SCN})_4]$.

8. 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.