



Aluminium et alliages d'aluminium – Dosage du silicium – Méthode spectrophotométrique au complexe silicomolybdique réduit

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Première édition – 1973-11-15

[ISO 808:1973](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d8d3cc45-4a7c-40b0-b748-c69a5b329fb4/iso-808-1973>



CDU 669.71 : 546.28 : 543.42

Réf. N° : ISO 808-1973 (F)

Descripteurs : aluminium, alliage d'aluminium, analyse chimique, dosage, silicium, photométrie.

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.

Avant 1972, les résultats des travaux des Comités Techniques étaient publiés comme Recommandations ISO; maintenant, ces documents sont en cours de transformation en Normes Internationales. Compte tenu de cette procédure, la Norme Internationale ISO 808 remplace la Recommandation ISO/R 808-1968 établie par le Comité Technique ISO/TC 79, *Métaux légers et leurs alliages*.

Les Comités Membres des pays suivants avaient approuvé la Recommandation :

Afrique du Sud, Rép. d'	France	https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d8d3cc45-4a7c-40b0-b748-c69a3b2291b4/iso-808-1973
Allemagne	Hongrie	Pologne
Argentine	Inde	Royaume-Uni
Autriche	Irlande	Suède
Belgique	Israël	Suisse
Bulgarie	Italie	Tchécoslovaquie
Canada	Japon	Turquie
Chili	Norvège	U.R.S.S.
Corée, Rép. de	Nouvelle-Zélande	U.S.A.
Espagne	Pays-Bas	Yougoslavie

Aucun Comité Membre n'avait désapprouvé la Recommandation.

Aluminium et alliages d'aluminium – Dosage du silicium – Méthode spectrophotométrique au complexe silicomolybdique réduit

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie une méthode de dosage photométrique du silicium dans l'aluminium et les alliages d'aluminium.

La méthode est applicable aux produits ayant une teneur en silicium comprise 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 Norme Internationale, ces cas particuliers ne sont pas traités.

2 PRINCIPE

Attaque de la prise d'essai par l'hydroxyde de sodium et oxydation par le peroxyde d'hydrogène. Acidification par l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique. Formation du complexe silicomolybdique jaune (à pH 0,9 environ) sur une partie aliquote de la solution d'essai.

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).

Mesurage photométrique à une longueur d'onde voisine de 810 nm.

3 RÉACTIFS

Pour la préparation des solutions et au cours de l'analyse, utiliser de l'eau bidistillée.

3.1 Peroxyde d'hydrogène à 6 % (V/V) (20 volumes environ).

Diluer 17 ml de peroxyde d'hydrogène à 36 % (V/V) (ρ 1,12 g/ml) avec de l'eau et compléter le volume à 100 ml.

3.2 Acide sulfureux, solution.

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 la solution d'hydroxyde de sodium (3.7), ajouter 200 ml environ d'eau et acidifier par 54,0 ml de l'acide nitrique (3.8) et 40,0 ml de l'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 molybdique

Utiliser l'une ou l'autre des solutions ci-dessous.

3.4.1 Molybdate de sodium, solution à 145 g/l.

Dissoudre 145 g de molybdate de sodium dihydraté ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dans 700 ml environ d'eau chaude. Refroidir, filtrer si nécessaire sur filtre à texture moyenne, recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 1 000 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 Molybdate d'ammonium, solution à 106 g/l, 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 la 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 Acide tartrique, solution à 200 g/l.

Dissoudre 200 g d'acide tartrique (C₄H₆O₆) dans de l'eau et compléter le volume à 1 000 ml.

3.6 Solution réductrice

Au choix :

3.6.1 Acide 1-amino-2-naphtol-4-sulfonique, solution.

Dissoudre 7 g de sulfite de sodium anhydre (Na₂SO₃) 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 (Na₂S₂O₅) 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 1 000 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 Acide ascorbique, solution à 20 g/l.

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 Hydroxyde de sodium, solution 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 1 000 ml; compléter le volume avec de l'eau et mélanger. Contrôler la concentration de la solution par titrage avec la solution d'acide nitrique (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 ± 0,1 ml de l'acide nitrique (3.8).

3.8 Acide nitrique, solution 8 N.

Diluer 540 ml d'acide nitrique (ρ 1,40 g/ml), solution 15 N environ, à 1 000 ml avec de l'eau. Contrôler le titre de la solution par 10,600 g de carbonate de sodium anhydre (Na₂CO₃) 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, solution 4,4 N.

Diluer 352 ml d'acide chlorhydrique, (ρ 1,19 g/ml), solution 12,5 N environ, à 1 000 ml avec de l'eau. Contrôler le titre au moyen de la solution de l'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 ± 0,1 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.7).

3.10 Acide sulfurique, solution 8 N.

Ajouter avec précaution 225 ml d'acide sulfurique, (ρ 1,84 g/ml), solution 35,6 N environ dans de l'eau et, après refroidissement, compléter le volume à 1 000 ml. Contrôler le titre au moyen de la solution de l'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 ± 0,1 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (3.7).

3.11 Silicium, solution étalon à 0,1 g/l (1 ml contient 0,1 mg de silicium).

Au choix :

3.11.1 Dans un grand creuset de platine muni d'un couvercle, fondre 0,214 0 g de silice pure (SiO₂), préalablement calcinés à 1 000 °C jusqu'à masse constante, avec 2 g d'un mélange en parties égales de carbonate de sodium (Na₂CO₃) et de carbonate de potassium (K₂CO₃).

NOTE – Éviter 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 1 000 ml, compléter au volume et mélanger.

ou

3.11.2 Dans un bécher en matière plastique de capacité convenable (500 ml par exemple), introduire 0,670 2 g de fluosilicate de sodium (Na₂SiF₆), 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 durant 30 min, en agitant de temps en temps avec une baguette de polyéthylène. Refroidir ensuite à température ambiante, transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 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 Silicium, solution étalon à 0,01 g/l (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 Silicium, solution étalon à 0,002 g/l (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 Rouge de méthyle, solution à 0,02 % (V/V).

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

4 APPAREILLAGE

4.1 Matériel courant de laboratoire

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 Échantillon pour laboratoire¹⁾

5.2 Échantillon pour essai

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

6 MODE OPÉRATOIRE

6.1 Prise d'essai

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

6.2 Établissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de neuf fioles jaugées de 100 ml, introduire 25,0 ml de la 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 la solution étalon de silicium (3.13), et dans les quatre fioles restantes respectivement 5,0 — 10,0 — 15,0 — 20,0 ml de la 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 la solution de molybdate (3.4), mélanger et laisser reposer durant 10 min exactement. Ajouter ensuite 5 ml de la solution d'acide tartrique (3.5), 15,0 ml d'acide sulfurique (3.10) et enfin 5 ml de la solution réductrice (3.6). Mélanger, compléter au volume avec de l'eau et mélanger de nouveau.

Après 10 min, mais avant 40 min, effectuer les mesurages 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 d'absorbance par rapport à la solution de compensation.

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

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

6.3 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 de l'acide nitrique (3.8) employée pour l'acidification de la solution alcaline (la quantité de l'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 d'absorbance. (Cette valeur ne doit pas dépasser un cinquième, par exemple, de la valeur de l'absorbance 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).

1) L'échantillonnage de l'aluminium et des alliages d'aluminium fera l'objet d'une Norme Internationale ultérieure.

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 la 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 du 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. Éloigner la source de chaleur. Diluer à 75 à 80 ml environ avec de l'eau chaude et chauffer durant 15 à 20 min, en évitant absolument de faire bouillir la solution.

6.4.2 Préparation de la solution d'essai

Refroidir et transvaser, tout en agitant (employer une baguette de polyéthylène ou de platine), la solution alcaline (6.4.1) dans un béccher en verre de capacité convenable (400 ml par exemple) contenant 17,0 ml de l'acide nitrique (3.8), 10,0 ml de l'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 béccher.

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 béccher 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 la solution d'acide sulfureux (3.2) et mélanger.

Transvaser ensuite de nouveau la solution dans le béccher 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 de l'acide sulfureux (3.2) pour compléter la dissolution de l'hydroxyde de manganèse; faire ensuite bouillir modérément durant 10 à 15 s.

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 Développement de la coloration

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 présumée en silicium	Solution principale	Solution de l'essai à blanc
%	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 la solution de molybdate (3.4), mélanger et laisser reposer durant 10 min. Ajouter ensuite la solution d'acide tartrique (3.5), l'acide sulfurique (3.10) et la solution réductrice (3.6) comme il est indiqué en 6.2.

6.4.4 Essai témoin

Afin de s'assurer que le molybdène(VI) du réactif n'a pas été réduit, effectuer 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 de l'acide sulfurique (3.10), 5 ml de la solution d'acide tartrique (3.5), 5 ml de la solution de molybdate (3.4) et, enfin, 5 ml de la solution réductrice (3.6). Mélanger et compléter au volume avec de l'eau. Dans la limite de temps adoptée pour le mesurage photométrique de la solution d'essai, la solution de l'essai témoin doit rester incolore et doit avoir une absorbance négligeable à la longueur d'onde à laquelle on effectue le mesurage de la solution d'essai.

6.4.5 Mesures photométriques

Après 10 min, mais avant 40 min, effectuer les mesurages 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 d'absorbance par rapport à l'eau bidistillée.

Soient respectivement Δ_E et Δ_B les valeurs de l'absorbance correspondant à la solution d'essai et à la solution de l'essai à blanc.

7 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Calculer la différence ($\Delta_E - \Delta_B$) et, à l'aide de la courbe d'étalonnage, déterminer la masse de silicium correspondante.

Calculer la teneur en silicium, en pourcentage en masse, à l'aide de la formule

$$\text{Si \% (m/m)} = \frac{m_1 \times R}{10 m_0}$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

m_1 est la masse, en milligrammes, de silicium contenue dans la partie aliquote de la solution d'essai;

R est le rapport entre le volume de la solution d'essai et le volume de la partie aliquote prélevée pour la réaction colorée.

8 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

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

- a) référence de la méthode utilisée;
- b) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- c) compte-rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- d) compte-rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme Internationale, ou facultatives.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 808:1973

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d8d3cc45-4a7c-40b0-b748-c69a5b329fb4/iso-808-1973>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 808:1973

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d8d3cc45-4a7c-40b0-b748-c69a5b329fb4/iso-808-1973>