

---

---

**Aciers — Détermination du  
silicium total — Méthode  
spectrophotométrique au  
silicomolybdate réduit —**

Partie 2:

**Teneurs en silicium comprises entre  
0,01 % et 0,05 %**

iTeh STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

*Steels — Determination of total silicon contents — Reduced  
molybdosilicate spectrophotometric method —*

<https://standards.iteh.org/catalog/standards/sist/b587a640-6e1a-4e3a-8190-ae7ae6606536/iso-4829-2-2016>  
**Part 2: Silicon contents between 0,01 % and 0,05 %**



**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 4829-2:2016

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b587a640-6e1a-4e3a-9190-ae7ae6606536/iso-4829-2-2016>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2016, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office  
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401  
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland  
Tel. +41 22 749 01 11  
Fax +41 22 749 09 47  
copyright@iso.org  
www.iso.org

## Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Principe</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Réactifs</b> .....	<b>1</b>
<b>5</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>3</b>
<b>6</b> <b>Prélèvement</b> .....	<b>4</b>
<b>7</b> <b>Mode opératoire</b> .....	<b>4</b>
7.1    Prise d'essai.....	4
7.2    Essai à blanc.....	4
7.3    Détermination.....	4
7.3.1    Mise en solution de la prise d'essai.....	4
7.3.2    Traitement du résidu insoluble.....	5
7.3.3    Préparation de la solution pour essai.....	5
7.3.4    Développement de la coloration.....	5
7.3.5    Mesurages spectrophotométriques.....	6
7.4    Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	6
7.4.1    Préparation des solutions d'étalonnage.....	6
7.4.2    Mesurages spectrophotométriques.....	7
7.4.3    Tracé de la courbe d'étalonnage.....	7
<b>8</b> <b>Expression des résultats</b> .....	<b>7</b>
8.1    Méthode de calcul.....	7
8.2    Fidélité.....	7
<b>9</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>8</b>
<b>Annexe A (informative) Informations supplémentaires sur l'essai inter laboratoire</b> .....	<b>9</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>10</b>

## Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets)).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos — Informations supplémentaires](http://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b387a040-6e1a-4e3a-9190-ae7ae6606536/iso-4829-2-2016).

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 17, *Aciers*, Sous-comité SC 1, *Méthodes de détermination de la composition chimique*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 4829-2:1988), qui a fait l'objet d'une révision technique.

L'ISO 4829 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Aciers — Détermination du silicium total — Méthode spectrophotométrique au silicomolybdate réduit*:

- *Partie 1: Teneurs en silicium comprises en 0,05 % et 1,0 %*
- *Partie 2: Teneurs en silicium comprises entre 0,01 % et 0,05 %*

# Aciers — Détermination du silicium total — Méthode spectrophotométrique au silicomolybdate réduit —

## Partie 2: Teneurs en silicium comprises entre 0,01 % et 0,05 %

### 1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 4829 spécifie une méthode spectrophotométrique au silicomolybdate réduit pour la détermination du silicium total dans les aciers.

La méthode est applicable aux teneurs en silicium comprises entre 0,01 % et 0,05 % (fraction massique) dans les aciers.

### 2 Références normatives

Les documents suivants, en tout ou partie, sont référencés de façon normative dans le présent document et sont indispensables à son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 648, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un volume*

ISO 1042, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait*

ISO 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 14284, *Fontes et aciers — Prélèvement et préparation des échantillons pour la détermination de la composition chimique*

### 3 Principe

Mise en solution d'une prise d'essai par un mélange d'acide chlorhydrique/acide nitrique.

Fusion du résidu insoluble dans l'acide avec du peroxyde de sodium. Formation du complexe silicomolybdique oxydé (jaune) dans une solution faiblement acide.

Réduction sélective du complexe silicomolybdique en un complexe, coloré en bleu, par l'acide ascorbique, après augmentation de la concentration en acide sulfurique et addition d'acide oxalique afin d'éliminer l'interférence du phosphore, de l'arsenic et du vanadium.

Mesurage spectrophotométrique du complexe réduit, coloré en bleu, à une longueur d'onde voisine de 810 nm.

### 4 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et seulement de l'eau distillée de grade 2 selon la spécification de l'ISO 3696. L'eau déminéralisée par échange d'ions ne doit pas être utilisée, car elle peut contenir une quantité importante de silice colloïdale.

Les réactifs conservés dans des récipients en verre, une fois ouverts, peuvent absorber de l'humidité et réagir avec la verrerie. Les réactifs alcalins, tels le carbonate de sodium et le peroxyde de sodium, sont particulièrement susceptibles de réagir. Pour éviter le risque de contamination importante provenant de ces sources, il est recommandé de n'utiliser que des récipients fraîchement ouverts de tous les produits à utiliser, pour préparer les solutions des réactifs.

Pour éviter toute contamination accidentelle, l'eau doit être préparée pour chaque série d'analyse et être conservée dans un récipient en polypropylène pour l'emploi immédiat.

Toutes les solutions doivent être fraîchement préparées et conservées dans des récipients en polypropylène ou en polytétrafluoroéthylène.

**4.1 Fer pur**, à teneur en silicium inférieure à 2 µg/g.

**4.2 Peroxyde de sodium**, granulométrie inférieure à 500 µm.

**4.3 Acide sulfurique**,  $\rho$  1,84 g/ml environ, dilué 1 + 3.

Ajouter avec précaution, tout en agitant, 250 ml d'acide sulfurique,  $\rho$  1,84 g/ml environ, à 600 ml d'eau. Refroidir, diluer à 1 l avec de l'eau, et homogénéiser.

**4.4 Acide sulfurique**,  $\rho$  1,84 g/ml environ, dilué 1 + 19.

Ajouter avec précaution, tout en agitant, 50 ml d'acide sulfurique,  $\rho$  1,84 g/ml environ, à 800 ml d'eau. Refroidir, diluer à 1 l avec de l'eau, et homogénéiser.

**4.5 Mélange d'acides chlorhydrique et nitrique.**

Ajouter 180 ml d'acide chlorhydrique,  $\rho$  1,19 g/ml environ, et 65 ml d'acide nitrique,  $\rho$  1,40 g/ml environ, à 500 ml d'eau. Refroidir, diluer à 1 l avec de l'eau, et homogénéiser.

**4.6 Acide ascorbique**, solution à 20 g/l.

Cette solution doit être préparée au moment de l'emploi.

**4.7 Acide oxalique**, solution à 50 g/l.

Dissoudre 5 g d'acide oxalique di-hydraté ( $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) dans de l'eau, diluer à 100 ml avec de l'eau, et homogénéiser.

**4.8 Peroxyde d'hydrogène**, solution à 60 g/l.

Diluer 200 ml de peroxyde d'hydrogène à 300 g/l, à 1 l avec de l'eau, et homogénéiser.

**4.9 Permanganate de potassium**, solution à 22,5 g/l.

Cette solution doit être filtrée avant emploi afin d'éliminer les fines particules de  $MnO_2$  qui peuvent être présentes dans la solution, car celles-ci vont interférer lors du mesurage.

**4.10 Molybdate de sodium**, solution à 25 g/l.

Dissoudre 2,5 g de molybdate de sodium di-hydraté ( $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ ) dans 50 ml d'eau et filtrer sur un papier filtre de texture moyenne.

Immédiatement avant l'emploi, ajouter 15 ml d'acide sulfurique (4.4), diluer à 100 ml avec de l'eau et homogénéiser.

#### 4.11 Solution étalon de silicium à 1 g/l.

Préparer une solution étalon de silicium à 1 g/l, en utilisant l'une des procédures décrites en [4.11.1](#) ou [4.11.2](#).

##### 4.11.1 Préparation à partir de silice

Peser, à 0,1 mg près, 2,139 3 g de silice haute pureté, fraîchement calcinée (> 99,9 % SiO<sub>2</sub>) et les introduire dans un creuset en platine.

Immédiatement avant l'emploi, calciner la silice de haute pureté pendant 1 h à 1 100° C et refroidir dans un dessiccateur.

Mélanger parfaitement avec 16 g de carbonate de sodium anhydre et faire fondre à 1 050° C pendant 30 min. Reprendre le produit de fusion par 100 ml d'eau dans un bécher en polypropylène ou en polytétrafluoroéthylène.

NOTE La reprise du produit de fusion peut exiger un chauffage modéré.

Transvaser la solution de reprise, qui ne doit contenir aucune trace de résidu, dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. Transvaser immédiatement dans un flacon en polytétrafluoroéthylène convenablement bouché pour le stockage.

1 ml de cette solution étalon contient 1 mg de silicium.

##### 4.11.2 Préparation à partir d'hexafluorosilicate d'ammonium

Sécher plusieurs grammes d'hexafluorosilicate d'ammonium [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>] pendant environ 1 h dans une étuve réglée entre 105 °C et 110 °C et refroidir à température ambiante dans un dessiccateur.

Peser, à 0,1 mg près, 3,171 0 g du produit sec. Introduire dans un bécher en plastique approprié et le dissoudre dans de l'eau chaude (à environ 80 °C).

Laisser refroidir et transvaser la solution quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml en polyéthylène, compléter au volume avec de l'eau, et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 1 mg de silicium.

#### 4.12 Solution étalon de silicium à 20 mg/l.

Introduire 10,0 ml d'une des solutions étalon de silicium ([4.11.1](#) ou [4.11.2](#)) dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser. Transvaser immédiatement dans un flacon en polytétrafluoroéthylène convenablement bouché, pour usage immédiat.

1 ml de cette solution étalon contient 20 µg de silicium.

## 5 Appareillage

Outre du matériel courant de laboratoire on doit utiliser ce qui suit.

**5.1 Bêchers et couvercles**, en polypropylène ou en polytétrafluoroéthylène.

**5.2 Creusets en zirconium**, de 50 ml de capacité.

NOTE Des creusets en carbone vitreux peuvent être utilisés à leur place.

**5.3 Verrerie jaugée.**

Toute la verrerie jaugée doit être de classe A, conformément à l'ISO 648 ou l'ISO 1042, selon le cas.

L'emploi de récipients en verre doit être restreint à une durée de contact minimale et il faut privilégier l'utilisation de verre borosilicaté.

#### 5.4 Spectrophotomètre.

Le spectrophotomètre doit être équipé d'un système de mesure de l'absorbance avec une bande passante inférieure ou égale à 10 nm, à la longueur d'onde de 810 nm, avec des cuves de longueur de parcours optique appropriée. L'exactitude de l'ajustement de la longueur d'onde doit être de  $\pm 2$  nm au maximum d'absorption d'un filtre au didymium à 803 nm ou toute autre méthode d'étalonnage appropriée. La mesure d'absorption, exprimée en coefficient de variation, doit être inférieure ou égale à  $\pm 0,3$  % pour la solution d'absorbance maximale.

### 6 Prélèvement

Effectuer le prélèvement conformément à l'ISO 14284 ou aux normes nationales appropriées pour les aciers.

### 7 Mode opératoire

#### 7.1 Prise d'essai

Peser à 0,001 g près, environ 0,5 g d'échantillon pour essai sous forme de copeaux fins obtenus par tournage, fraisage ou limage.

#### 7.2 Essai à blanc

Parallèlement à la détermination et en suivant le même mode opératoire, effectuer deux essais à blanc en utilisant les mêmes quantités de tous les réactifs, mais en remplaçant la prise d'essai par 0,5 g de fer pur (4.1), pesés à 0,001 g près.

Il est essentiel que les valeurs de l'essai à blanc soient contrôlées et avérées être toujours faibles et reproductibles. Il est recommandé d'effectuer deux essais à blanc pour chaque série d'essais et que la valeur moyenne soit utilisée comme base de calcul. Des valeurs élevées et dispersées de l'essai à blanc doivent être considérées comme inacceptables et la recherche de la source de contamination doit être effectuée par la vérification de la qualité de l'eau et de chaque réactif, à chaque étape avant de procéder à l'opération suivante. Un choix attentif est particulièrement nécessaire pour le peroxyde de sodium et le permanganate de potassium car certaines qualités de ces réactifs donnent des valeurs élevées de blanc. Il est recommandé que la lecture d'absorbance du blanc ne dépasse pas 0,050, ce qui équivaut à 0,008 % (fraction massique) de silicium, avec un parcours optique de 4 cm.

#### 7.3 Détermination

##### 7.3.1 Mise en solution de la prise d'essai

Introduire la prise d'essai (7.1) dans un bécher en polypropylène ou en polytétrafluoroéthylène de 250 ml (5.1). Ajouter 85 ml du mélange d'acides chlorhydrique et nitrique (4.5), couvrir d'un couvercle (5.1) et chauffer modérément pour mettre la prise d'essai en solution, sans perte importante de volume.

Après cessation de l'effervescence, filtrer la solution sur un papier filtre durci, de texture serrée et à teneur en cendres faible et connue, et recueillir le filtrat dans un bécher de 500 ml. Rincer le bécher avec 20 ml d'eau chaude, enlever les particules adhérentes avec une baguette à embout de caoutchouc et filtrer les fractions de rinçage sur le même papier filtre. Rincer le papier filtre plusieurs fois avec des fractions de 20 ml d'eau chaude. Conserver le filtrat.



### 7.3.2 Traitement du résidu insoluble

Introduire le papier filtre et le résidu dans un creuset en zirconium (5.2) et calciner à basse température jusqu'à élimination de la matière carbonée, puis calciner à 600 °C dans un four. Laisser refroidir et mélanger le résidu avec 0,25 g de peroxyde de sodium (4.2). Couvrir par 0,25 g supplémentaires de peroxyde de sodium et chauffer à 600 °C durant 10 min dans un four. Laisser refroidir, ajouter 15 ml d'eau, couvrir le creuset d'un couvercle et laisser la réaction s'atténuer. Ajouter 15 ml d'acide sulfurique (4.4), agiter pour dissoudre tout précipité et ajouter au filtrat obtenu selon le mode opératoire indiqué en 7.3.1. Rincer le creuset et le couvercle avec de l'eau et ajouter les fractions de rinçage au filtrat.

### 7.3.3 Préparation de la solution pour essai

Diluer la solution obtenue en 7.3.2 à 300 ml environ et refroidir. Ajouter 5 ml de la solution de permanganate de potassium (4.9), puis si nécessaire, en ajouter, goutte à goutte, jusqu'à ce que la coloration rose persiste pendant au moins 1 min.

Ajouter à la solution d'essai à blanc (7.2) la même quantité de solution de permanganate de potassium (4.9) que celle nécessaire à obtenir la coloration rose dans la solution pour essai.

Porter à l'ébullition et maintenir une ébullition modérée pendant 2 min. Si une précipitation de dioxyde de manganèse se produit, ajouter, goutte à goutte, du peroxyde d'hydrogène (4.8) jusqu'à ce que le précipité soit dissous et maintenir à ébullition modérée pendant 5 min.

Traiter l'essai à blanc exactement comme la solution d'essai, bien que la précipitation du dioxyde de manganèse ne se produise pas.

Refroidir, transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml, compléter au volume avec de l'eau et homogénéiser.

Transvaser immédiatement dans un récipient en polypropylène ou en polytétrafluoréthylène.

### 7.3.4 Développement de la coloration

Prélever à la pipette deux parties aliquotes de 20,0 ml de la solution pour essai (7.3.3) et deux parties aliquotes de 20,0 ml de la solution d'essai à blanc (7.2) et les introduire séparément dans des fioles jaugées de 50 ml en borosilicate. Dans chaque cas, une partie aliquote est destinée à l'essai et l'autre à la solution de compensation.

Les solutions d'échantillon pour essai contenant du niobium ou du tantale donneront des précipités finement divisés au moment de la dilution. Laisser décanter et, juste avant de prélever les parties aliquotes, filtrer la solution surnageante à travers un papier filtre sec à texture serrée dans un récipient sec. Rejeter les premiers millilitres.

A une température comprise entre 15 °C et 25 °C, traiter chaque solution d'essai et de compensation comme indiqué ci-dessous, en utilisant des pipettes étalonnées pour l'ajout de toutes les solutions des réactifs.

#### a) Solution pour essai

Ajouter, dans l'ordre suivant, en agitant après chaque addition :

- 10,0 ml de la solution de molybdate de sodium (4.10) et laisser reposer pendant 20 min ;
- 5,0 ml d'acide sulfurique (4.3) ;
- 5,0 ml d'acide oxalique (4.7) ;
- immédiatement, 5,0 ml d'acide ascorbique (4.6).

#### b) Solution de compensation

Ajouter, dans l'ordre suivant, en agitant après chaque addition :