

ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

RECOMMANDATION ISO R 1975

ANALYSE CHIMIQUE DU MAGNÉSIUM ET DE SES ALLIAGES
DOSAGE DU SILICIUM
MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE
AU COMPLEXE SILICOMOLYBDIQUE RÉDUIT

1^{ère} ÉDITION

Avril 1971

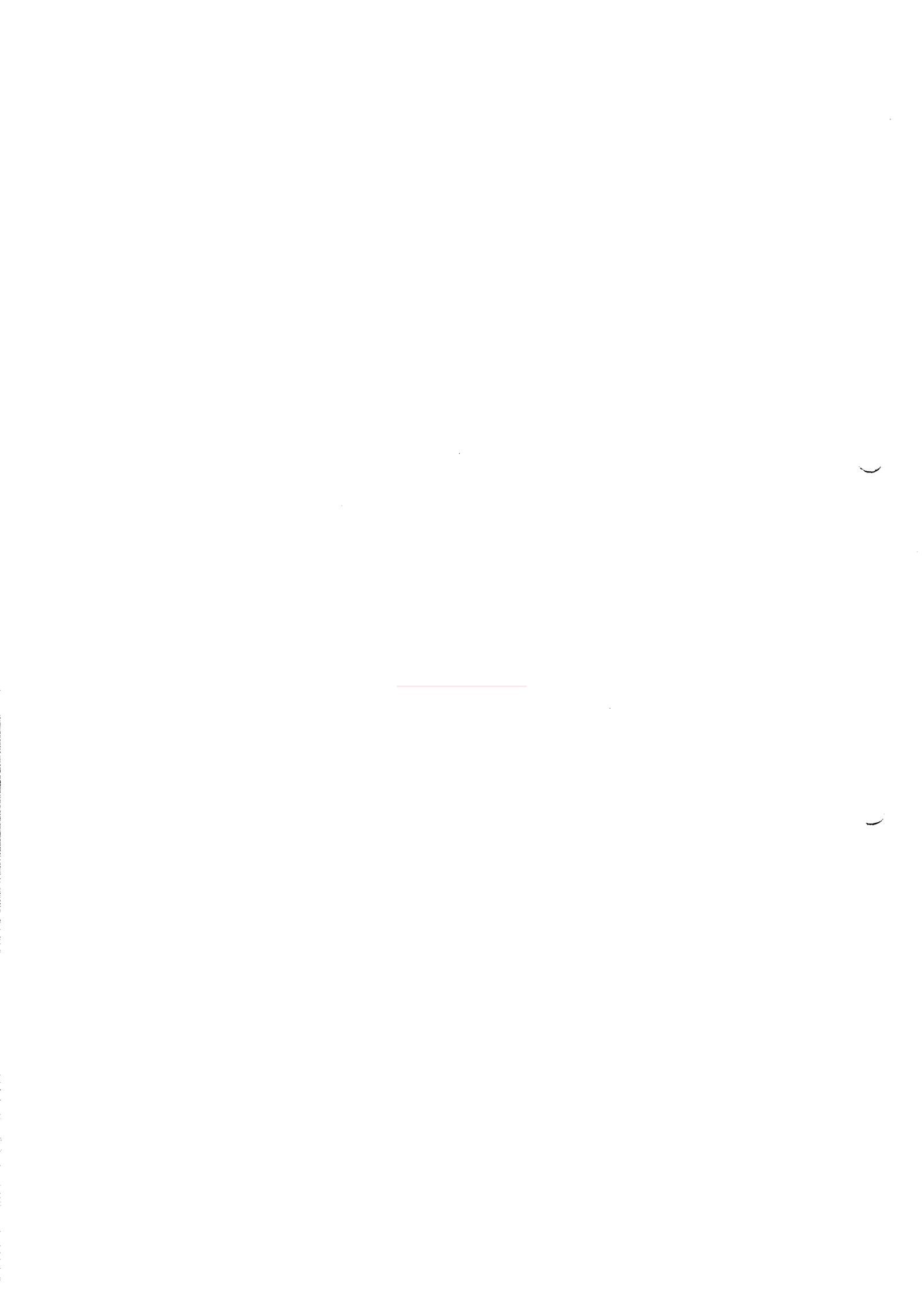
REPRODUCTION INTERDITE

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 1975, *Analyse chimique du magnésium et de ses alliages – Dosage du silicium – Méthode spectrophotométrique au complexe silicomolybdique réduit*, 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 du Projet de Recommandation ISO N° 1975 qui fut soumis, en mai 1970, 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'	Grèce	Pays-Bas
Allemagne	Hongrie	R.A.U.
Australie	Inde	Royaume-Uni
Autriche	Iran	Suède
Belgique	Israël	Suisse
Canada	Italie	Thaïlande
Chili	Japon	U.S.A.
Espagne	Norvège	
France	Nouvelle-Zélande	

Aucun Comité Membre ne se déclara opposé à l'approbation du Projet.

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

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/R 1975:1971

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c1193cb4-9136-4336-be4e-4d4eacceb373/iso-r-1975-1971>

ANALYSE CHIMIQUE DU MAGNÉSIUM ET DE SES ALLIAGES
DOSAGE DU SILICIUM
MÉTHODE SPECTROPHOTOMÉTRIQUE
AU COMPLEXE SILICOMOLYBDIQUE RÉDUIT

1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Recommandation ISO décrit une méthode spectrophotométrique au complexe silicomolybdique réduit pour le dosage du silicium dans le magnésium et les alliages de magnésium.

Cette méthode est applicable à la détermination de teneurs en silicium comprises entre 0,01 et 0,6 %.

Cas particuliers

Alliages contenant des terres rares ou du thorium (en cours d'étude).

2. PRINCIPE

- 2.1 Attaque par l'acide sulfurique en présence d'eau de brome. Complexation de la silice par le fluorure de potassium, et décomplexation par l'acide borique.
- 2.2 Formation du complexe silicomolybdique oxydé (jaune) dans des conditions bien définies d'acidité.
- 2.3 Réduction sélective du complexe en milieu sulfurique d'acidité élevée et en présence d'acide tartrique.
- 2.4 Mesure spectrophotométrique du complexe coloré bleu à une longueur d'onde d'environ 810 nm.

3. RÉACTIFS

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

Conserver toutes les solutions des réactifs, à l'exception de l'eau de brome (3.1), dans des flacons en matière plastique.

- 3.1 *Eau de brome saturée à température ambiante.*
- 3.2 *Acide sulfurique ($d = 1,29$), environ 10 N.*
Ajouter, avec précaution, 280 ml d'acide sulfurique ($d = 1,84$), 35,6 N environ, à environ 700 ml d'eau. Après refroidissement, compléter le volume à 1000 ml et homogénéiser.
- 3.3 *Acide sulfurique ($d = 1,03$), environ 1 N.*
Diluer 100 ml d'acide sulfurique (3.2) avec de l'eau et compléter le volume à 1000 ml.

3.4 Magnésium, solution à 10 g/l.

Peser, à 0,01 g près, 10 g de magnésium extra pur (titre supérieur à 99,9 %) et les introduire dans un bécher, forme haute, de capacité convenable (600 ml, par exemple). Ajouter 200 ml environ d'eau et, par petites fractions, 120 ml d'acide sulfurique (3.2). Une fois la réaction terminée, faire bouillir pendant 5 minutes. Refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 1000 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

3.5 Fluorure de potassium, solution à 50 g/l.

Dissoudre 50 g de fluorure de potassium (KF) dans de l'eau, filtrer si nécessaire, et compléter le volume à 1000 ml.

3.6 Acide borique, solution saturée à 20 °C (40 g/l environ).

Dissoudre 40 g d'acide borique (H_3BO_3) dans de l'eau chaude, diluer à 900 ml environ, refroidir et compléter le volume à 1000 ml.

3.7 Solution molybdique

Employer en alternative l'une des solutions ci-dessous :

3.7.1 Molybdate de sodium, solution à 195 g/l.

Dissoudre 19,5 g de molybdate de sodium bihydraté ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) dans de l'eau chaude et, après refroidissement, compléter le volume à 100 ml.

Le pH de cette solution doit être 7 environ.

3.7.2 Molybdate d'ammonium, solution à 140 g/l.

Dissoudre 14,0 g de molybdate d'ammonium [$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$] dans de l'eau tiède et compléter le volume à 100 ml.

Préparer ces solutions au moment de l'emploi.

3.8 Acide tartrique, solution à 200 g/l.

Dissoudre 200 g d'acide tartrique ($C_4H_6O_6$) dans de l'eau et compléter le volume à 1000 ml.

3.9 Acide ascorbique, solution à 20 g/l.

Dissoudre 2 g d'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$) dans de l'eau et compléter le volume à 100 ml.

Employer une solution fraîchement préparée.

3.10 Silicium, solution étalon, contenant 0,100 g de silicium (Si) par litre.

Dans un creuset de platine, peser, à 0,0002 g près, 0,2140 g de silice pure (SiO_2) finement broyée, préalablement calcinée à 1000 °C jusqu'à masse constante et refroidie en dessiccateur.

Ajouter, dans le creuset, 2 g d'un mélange en parties égales de carbonate de sodium anhydre et de carbonate de potassium anhydre. Bien mélanger, de préférence avec une spatule de platine, et faire fondre soigneusement jusqu'à l'obtention d'une masse transparente. Laisser refroidir, dissoudre la masse fondue avec de l'eau chaude, et transvaser la solution dans un bécher en matière plastique.

Diluer à 700 ml environ, refroidir, transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1000 ml, compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,10 mg de Si.

NOTE. - Eviter le contact des récipients de platine avec des matériaux réfractaires. Pour les isoler de la sole du four, employer, par exemple, des supports de platine.

3.11 Silicium, solution étalon, contenant 0,010 g de silicium (Si) par litre.

Prélever 50,0 ml de la solution étalon de silicium (3.10) et les introduire dans une fiole jaugée de 500 ml, compléter au volume et homogénéiser.

1 ml de cette solution étalon contient 0,01 mg de Si.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

4. APPAREILLAGE

- 4.1 *Matériel courant de laboratoire.* La verrerie doit être soigneusement lavée au mélange sulfochromique chaud, abondamment rincée à l'eau et, enfin, à l'eau bidistillée (ne pas sécher). Les récipients en platine (creuset, capsule, etc) doivent être nettoyés au carbonate de sodium fondu, lavés à l'acide chlorhydrique bouillant, puis copieusement lavés à l'eau bidistillée.
- 4.2 *pH-mètre,* 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 Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, 1 g de l'échantillon pour essai (5.2) pour des teneurs en silicium comprises entre 0,01 et 0,05 %, ou 0,5 g pour des teneurs en silicium comprises entre 0,05 et 0,6 %.

6.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Etant donné que l'interférence du magnésium est en rapport avec la quantité de magnésium présent, il est nécessaire de tracer deux courbes d'étalonnage. La courbe en présence de 0,02 g de magnésium s'identifie — pour les basses teneurs en silicium — avec la courbe d'étalonnage tracée en l'absence de magnésium; c'est pourquoi elle pourra aussi servir pour l'essai à blanc.

6.2.1 Préparation des solutions témoins, rapportées à des mesures spectrophotométriques effectuées avec un parcours optique de 1 cm.

6.2.1.1 **PRISE D'ESSAI DE 1 g.** Dans une série de six béchers en matière plastique de capacité convenable (250 ml, par exemple), introduire 100,0 ml de la solution de magnésium (3.4) — contenant 1 g de magnésium — et ensuite respectivement les volumes des solutions étalon de silicium (3.10 ou 3.11) indiqués dans le tableau suivant :

Volume de solution étalon de silicium		Masse de silicium correspondante
(3.11)	(3.10)	
ml	ml	mg
0*	—	0
5,0	—	0,05
10,0	—	0,10
25,0	—	0,25
—	5,0	0,50
—	7,5	0,75

* Solution de compensation.

* 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, *Application des méthodes statistiques*, aura précisé les modalités de caractère général à adopter.

Ajouter ensuite, dans chaque bécher, 5 ml de la solution de fluorure de potassium (3.5), agiter avec une baguette en matière plastique et laisser reposer de 15 à 20 minutes à une température comprise entre 60 et 70 °C.

Ajouter 50 ml de la solution d'acide borique (3.6) et agiter.

Refroidir à température ambiante, transvaser les solutions dans des fioles jaugées de 250 ml, compléter au volume et homogénéiser.

- 6.2.1.2 PRISE D'ESSAI DE 0,5 g ET ESSAI À BLANC. Dans une série de six béchers en matière plastique de capacité convenable (250 ml, par exemple), introduire 50,0 ml de la solution de magnésium (3.4) – contenant 0,5 g de magnésium – et 23,0 ml d'acide sulfurique (3.2) et ensuite respectivement les volumes de la solution étalon de silicium (3.10) indiqués dans le tableau suivant :

Volume de solution étalon de silicium (3.10)	Masse de silicium correspondante
ml	mg
0*	0
2,5	0,25
5,0	0,50
12,5	1,25
25,0	2,50
37,5	3,75

* Solution de compensation.

Diluer, si nécessaire, à 100 ml, ajouter ensuite, dans chaque bécher, 5 ml de la solution de fluorure de potassium (3.5), agiter avec une baguette en matière plastique et laisser reposer de 15 à 20 minutes à une température comprise entre 60 et 70 °C. Ajouter 50 ml de la solution d'acide borique (3.6) et agiter. Refroidir à température ambiante, transvaser les solutions dans des fioles jaugées de 250 ml, compléter au volume et homogénéiser.

NOTE. – Afin d'éviter l'hydrolyse des solutions de silicium, il est nécessaire de les préparer immédiatement avant leur emploi.

6.2.2 Essai préliminaire de contrôle et correction du pH à effectuer pour chaque solution témoin des deux courbes d'étalonnage

- 6.2.2.1 PRISE D'ESSAI DE 1 g. Dans un bécher de capacité convenable (150 ml, par exemple), introduire 50,0 ml de la solution obtenue suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 6.2.1.1 et 5 ml de la solution molybdique (3.7.1 ou 3.7.2) et agiter. Contrôler la valeur du pH au moyen du pH-mètre (4.2) : cette valeur doit être comprise entre 1,35 et 1,50 dans le cas d'emploi de la solution de molybdate de sodium (3.7.1) ou entre 1,20 et 1,30 dans le cas d'emploi de la solution de molybdate d'ammonium (3.7.2). Dans le cas contraire, corriger le pH en ajoutant lentement, au moyen d'une burette ou d'une pipette graduée, goutte à goutte et en agitant après chaque ajout, la quantité nécessaire de la solution d'acide sulfurique (3.3).

Diluer, si nécessaire, de manière que le volume final de la solution (après l'addition de la solution d'acide sulfurique) soit de 65 ml environ et contrôler à nouveau le pH. Noter le volume de la solution d'acide sulfurique (3.3) employé pour la correction du pH.

- 6.2.2.2 PRISE D'ESSAI DE 0,5 g ET ESSAI À BLANC. Dans un bécher de capacité convenable (150 ml, par exemple), introduire 10,0 ml de la solution obtenue suivant le mode opératoire décrit au paragraphe 6.2.1.2, ajouter 40 ml d'eau et 5 ml de la solution molybdique (3.7.1 ou 3.7.2) et procéder ensuite au contrôle et à la correction du pH comme indiqué au paragraphe 6.2.2.1.

6.2.3 Développement de la coloration

6.2.3.1 PRISE D'ESSAI DE 1 g. Dans une série de six fioles jaugées de 100 ml, introduire 50,0 ml de la solution témoin correspondante (voir paragraphe 6.2.1.1) et ajouter ensuite la quantité de la solution d'acide sulfurique (3.3) employée pour la correction du pH dans l'essai préliminaire correspondant de contrôle du pH (voir paragraphe 6.2.2.1) et diluer, si nécessaire, à 60 ml environ. Ajouter ensuite 5 ml de la solution molybdique (3.7.1 ou 3.7.2), mélanger et laisser reposer 10 minutes. Puis ajouter 5 ml de la solution d'acide tartrique (3.8), 10 ml de la solution d'acide sulfurique (3.2) et enfin 5 ml de la solution d'acide ascorbique (3.9). Mélanger et compléter au volume.

Les six solutions témoins contiennent respectivement 0 (solution de compensation), 0,010 – 0,020 – 0,050 – 0,100 et 0,150 mg de silicium (Si) et 0,2 g de magnésium.

6.2.3.2 PRISE D'ESSAI DE 0,5 g ET ESSAI À BLANC. Dans une série de six fioles jaugées de 100 ml, introduire 10,0 ml de la solution témoin correspondante (voir paragraphe 6.2.1.2). Ajouter ensuite 40 ml d'eau, puis la quantité d'acide sulfurique (3.3) employée pour la correction du pH dans l'essai préliminaire correspondant (voir paragraphe 6.2.2.2). Poursuivre ensuite comme indiqué au paragraphe 6.2.3.1. Les six solutions témoins contiennent respectivement 0 (solution de compensation), 0,010 – 0,020 – 0,050 – 0,100 et 0,150 mg de silicium (Si) et 0,02 g de magnésium.

6.2.4 Mesures spectrophotométriques. Après 10 minutes, mais avant 40 minutes, effectuer les mesures spectrophotométriques (voir paragraphes 6.2.3.1 et 6.2.3.2) (température comprise entre 20 et 30 °C) au moyen du spectrophotomètre (4.3) à une longueur d'onde d'environ 810 nm, après avoir ajusté l'appareil au zéro de la densité optique par rapport à la solution de compensation.

NOTE. – Etalonner rigoureusement les cuves employées pour les mesures spectrophotométriques.

6.2.5 Tracé des courbes d'étalonnage. Tracer les deux graphiques (respectivement 6.2.5.1 pour prise d'essai de 1 g et 6.2.5.2 pour prise d'essai de 0,5 g), en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, les valeurs, exprimées en milligrammes, des quantités de silicium (Si) contenues dans 100 ml de solution témoin et sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes de la densité optique.

6.3 Dosage

6.3.1 PRÉPARATION DE LA SOLUTION D'ESSAI. La prise d'essai, les quantités d'eau de brome (3.1) et d'acide sulfurique (3.2) à employer pour l'attaque de la prise d'essai, ainsi que la dilution de la solution d'essai et la partie aliquote à prélever en fonction de la teneur en silicium à doser, sont indiquées, à titre d'orientation, dans le tableau suivant :

Teneurs présumées en silicium	Masse de prise d'essai	Volumés de réactifs pour l'attaque		Volume final de la solution d'essai	Partie aliquote pour la réaction colorée	
		Eau de brome (3.1)	Acide sulfurique (3.2)		Volume à prélever	Masse correspondante présumée de silicium
%	g	ml	ml	ml	ml	mg
0,01 à 0,05	1	75	12,0	250	50,0	0,020 à 0,100
0,05 à 0,6	0,5	50	30,0	250	10,0	0,010 à 0,120

NOTE. – La quantité de la solution d'acide sulfurique (3.2) à employer pour l'attaque a été calculée de façon à obtenir toujours la même acidité sur la partie aliquote prélevée pour la réaction colorée.

Introduire la prise d'essai dans un bécher, forme haute, de capacité convenable (250 ml, par exemple). Ajouter l'eau de brome (3.1) puis, par petites fractions, en refroidissant convenablement, la solution d'acide sulfurique (3.2) d'après les quantités indiquées dans le tableau, page 9. Si, pendant l'attaque de la prise d'essai, la coloration orangée due au brome disparaît, ou s'il y a séparation d'un résidu (constitué essentiellement par du cuivre non attaqué), ajouter encore 10 ml d'eau de brome (3.1) en en tenant compte pour l'exécution de l'essai à blanc. Après la dissolution complète de la prise d'essai, faire bouillir la solution jusqu'à disparition de l'excès de brome. Compléter le volume à 100 ml environ avec de l'eau, puis transvaser la solution dans un bécher en matière plastique et ajouter 5 ml de la solution de fluorure de potassium (3.5), agiter avec une baguette en matière plastique et laisser reposer de 15 à 20 minutes à une température comprise entre 60 et 70 °C.

Ajouter ensuite 50 ml de la solution d'acide borique (3.6) et agiter. Refroidir à température ambiante, transvaser la solution dans une fiole jaugée de 250 ml, compléter au volume et homogénéiser. Transvaser la solution dans un récipient en matière plastique.

NOTE. - Afin d'éviter l'hydrolyse du silicium, préparer la solution d'essai immédiatement avant l'emploi.

- 6.3.2 *Essai préliminaire de contrôle du pH.* Prélever deux parties aliquotes de la solution d'essai (6.3.1) suivant les indications données dans le tableau, page 9, et les introduire respectivement dans un bécher de capacité convenable (100 ml, par exemple) et dans une fiole jaugée de 100 ml et, si nécessaire, diluer à 50 ml. A la partie aliquote placée dans le bécher, ajouter 5 ml de la solution molybdique (3.7.1 ou 3.7.2) et agiter.

Contrôler la valeur du pH au moyen du pH-mètre (4.2) et la corriger éventuellement selon le mode opératoire décrit au paragraphe 6.2.2.1.

- 6.3.3 *Développement de la coloration.* A la partie aliquote correspondante, introduite dans la fiole jaugée de 100 ml (voir paragraphe 6.3.2), ajouter la quantité d'acide sulfurique (3.3), établie par l'essai préliminaire de contrôle et correction du pH (voir paragraphe 6.3.2); diluer, si nécessaire, à 60 ml environ et agiter. Ajouter 5 ml de la solution molybdique (3.7.1 ou 3.7.2), mélanger et laisser reposer 10 minutes.

Ajouter ensuite 5 ml de la solution d'acide tartrique (3.8), 10 ml de la solution d'acide sulfurique (3.2) et enfin 5 ml de la solution d'acide ascorbique (3.9).

Mélanger et compléter au volume.

- 6.3.4 *Essai témoin.* Afin de contrôler si le Mo (VI) de l'excès de 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 d'essai (voir paragraphe 6.3.1) du même volume que celle qui a été employée pour la réaction colorée et ajouter la quantité d'acide sulfurique (3.3) établie par l'essai préliminaire de contrôle et correction du pH (voir paragraphe 6.3.2), 10,0 ml de la solution d'acide sulfurique (3.2), 5 ml de la solution d'acide tartrique (3.8), 5 ml de la solution molybdique (3.7.1 ou 3.7.2) et 5 ml de la solution d'acide ascorbique (3.9). Mélanger et compléter au volume. Dans les limites de temps fixées pour la mesure spectrophotométrique de la solution d'essai, la solution de l'essai témoin doit rester incolore et doit avoir une densité optique négligeable à la longueur d'onde à laquelle on effectue la mesure de la solution d'essai.

- 6.3.5 *Mesures spectrophotométriques* (voir note au paragraphe 6.2.4). Après 10 minutes, mais avant 40 minutes, effectuer les mesures spectrophotométriques de la solution d'essai et de la solution de l'essai à blanc selon les modalités décrites dans le paragraphe 6.2.4, après avoir ajusté l'appareil au zéro de la densité optique par rapport à l'eau.

- 6.3.6 *Essai à blanc.* Effectuer, parallèlement à l'analyse, un essai à blanc en suivant le mode opératoire employé pour l'analyse, en utilisant les quantités suivantes des réactifs :

- pour prise d'essai de 1 g : eau de brome (3.1) 75 ml
acide sulfurique (3.2) 5 ml
- pour prise d'essai de 0,5 g : eau de brome (3.1) 50 ml
acide sulfurique (3.2) 25 ml