



**Alliages de magnésium – Dosage du zirconium soluble –
Méthode photométrique à l'alizarine sulfonate**

Magnesium alloys – Determination of soluble zirconium – Alizarin sulphonate photometric method

Deuxième édition – 1976-03-01

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 1178:1976

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ca5110fb-8fc8-4e3f-81f2-ca470a802558/iso-1178-1976>

AVANT-PROPOS

L'ISO (Organisation Internationale de Normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (Comités Membres ISO). L'élaboration des 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; ces documents ont ensuite été transformés en Normes Internationales. Compte tenu de cette procédure, le Comité Technique ISO/TC 79, *Métaux légers et leurs alliages*, examina la Recommandation ISO/R 1178-1970 et fut d'avis qu'elle pouvait, du point de vue technique, être transformée en Norme Internationale. La Norme Internationale ISO 1178-1973 remplaça donc la Recommandation ISO/R 1178-1970.

La Recommandation ISO/R 1178-1970 avait été approuvée par les Comités Membres des pays suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	Hongrie	Pologne
Allemagne	Inde	Royaume-Uni
Australie	Iran	Suède
Belgique	Israël	Suisse
Bésil	Italie	Tchécoslovaquie
Canada	Norvège	Thaïlande
Égypte, Rép. arabe d'	Nouvelle-Zélande	Turquie
Espagne	Pays-Bas	U.S.A.
Grèce	Pérou	Yougoslavie

Le Comité Membre du pays suivant avait désapprouvé la Recommandation pour des raisons techniques :

France

Aucun Comité Membre n'avait désapprouvé la transformation de la Recommandation ISO/R 1178 en Norme Internationale.

L'ISO 1178-1976, deuxième édition de cette Norme Internationale, comprend la note ajoutée à la fin du chapitre 1; cette note avait été soumise en novembre 1975, sous forme d'additif, directement au Conseil de l'ISO, conformément au paragraphe 6.12.1 des Directives pour les travaux techniques de l'ISO.

Cette deuxième édition annule et remplace l'ISO 1178-1973.

Alliages de magnésium — Dosage du zirconium soluble — Méthode photométrique à l'alizarine sulfonate

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie une méthode photométrique à l'alizarine sulfonate pour le dosage du zirconium soluble, dans les alliages de magnésium contenant du zirconium comme élément d'alliage.

Les terres rares, le thorium et l'argent n'interfèrent pas.

La méthode est applicable aux produits ayant une teneur en zirconium comprise entre 0,1 et 1,0 % (*m/m*).

La méthode n'est pas totalement applicable aux alliages contenant du plomb et/ou du bismuth, pour lesquels elle doit être modifiée comme décrit dans l'annexe.

NOTE — L'hafnium qui est normalement présent en association avec le zirconium (jusqu'à 1 % de zirconium) sera dosé avec le zirconium.

2 PRINCIPE

Attaque à l'acide chlorhydrique (la normalité de la solution d'acide chlorhydrique, ainsi que la durée de l'attaque, ont été fixées conventionnellement).

Élimination, par filtration, du résidu insoluble et prélèvement d'une partie aliquote.

Formation à chaud du complexe zirconium-alizarine sulfonate, en milieu chlorhydrique 1,5 N.

Mesurage photométrique du complexe coloré à une longueur d'onde aux environs de 525 nm.

3 RÉACTIFS

Au cours de l'analyse, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue, et que de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

3.1 Acide chlorhydrique, ρ 1,18 g/ml environ, solution à 37 % (*m/m*) ou 12 N environ.

3.2 Alizarine sulfonate de sodium, solution à 1,5 g/l.

Dissoudre 1,5 g d'alizarine sulfonate de sodium dans 300 ml environ d'eau chaude, filtrer, refroidir, compléter le volume à 1 000 ml et homogénéiser.

3.3 Chlorure de magnésium, solution à 420 g/l.

Dissoudre 42 g de chlorure de magnésium hexahydraté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau, compléter le volume à 100 ml et homogénéiser.

Cette solution contient 50 g de magnésium par litre.

3.4 Zirconium, solution étalon à 5 g/l.

Préparer cette solution selon l'une des méthodes suivantes :

3.4.1 Peser, à 0,001 g près, 0,500 g de zirconium pur (titre $\geq 99,9\%$) et l'introduire dans un bécher sec. Ajouter 30 ml de méthanol et, tout en refroidissant, 5 ml de brome. Une fois la réaction terminée, chauffer modérément pour compléter l'attaque. Ajouter 20 ml de l'acide chlorhydrique (3.1), porter à l'ébullition et faire bouillir jusqu'à l'obtention d'une solution incolore, en maintenant le volume de la solution à 50 ml environ par addition d'eau.

Refroidir, transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume et homogénéiser.

3.4.2 Dissoudre 1,77 g d'oxychlorure de zirconium octohydraté ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) dans de l'eau, ajouter 10 ml de l'acide chlorhydrique (3.1), filtrer, compléter le volume à 100 ml et homogénéiser.

NOTE — L'oxychlorure de zirconium à utiliser ne doit pas être humide. Toutefois, on ne peut pas prévoir de dessécher le produit en étuve, puisqu'une partie pourrait passer sous une forme qui, tout en étant soluble et dosable par voie gravimétrique (voir «Étalonnage de la solution»), réagisse très lentement avec l'alizarine S.

Étalonnage de la solution 3.4.2. Adopter l'une des méthodes suivantes :

a) DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE À L'ACIDE PHÉNYL-GLYCOLIQUE

Prélever 10,0 ml de la solution étalon de zirconium (3.4.2) et les introduire dans un bécher de capacité convenable (par exemple 250 ml). Diluer à 40 ml environ et ajouter 30 ml de l'acide chlorhydrique (3.1). Porter à l'ébullition et ajouter 50 ml d'une solution d'acide phényl-glycolique à 150 g/l.

Laisser reposer à 80 °C environ durant 20 min. Laisser refroidir, puis filtrer sur un papier filtre à texture moyenne. Laver avec une solution contenant 20 ml/l de l'acide chlorhydrique (3.1) et 50 g/l d'acide phényl-glycolique. Introduire le filtre dans un creuset en

platine préalablement taré. Sécher, calciner avec précaution à une température comprise entre 950 et 1 000 °C, jusqu'à masse constante, et peser l'oxyde de zirconium (ZrO₂).

La teneur en zirconium (Zr), en milligrammes par millilitre, de la solution étalon est donnée par la formule

$$\frac{m_1 \times 0,740\ 3}{V}$$

où

m_1 est la masse, en milligrammes, d'oxyde de zirconium pesé;

V est le volume, en millilitres, de la solution étalon de zirconium (3.4.2), prélevé pour le dosage;

0,740 3 est le facteur de conversion de ZrO₂ en Zr.

b) DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE À L'ACIDE *p*-BROMOPHÉNYL-GLYCOLIQUE

Prélever 10,0 ml de la solution étalon de zirconium (3.4.2), les introduire dans un bécher de capacité convenable (par exemple 250 ml) et diluer à 70 ml environ.

Chauffer à 80 °C environ et ajouter, lentement et en agitant, 50 ml d'une solution d'acide *p*-bromophényl-glycolique 0,1 M, préalablement chauffée à 80 °C environ. Laisser reposer à 80 °C environ durant 20 min. Contrôler si la précipitation est complète en ajoutant 2 ou 3 ml de la solution d'acide *p*-bromophényl-glycolique 0,1 M. Refroidir à la température ambiante, sous agitation constante, filtrer sur un papier filtre à texture moyenne. Laver soigneusement avec de l'eau. Introduire le filtre dans un creuset en platine préalablement taré. Sécher, calciner avec précaution à une température comprise entre 950 et 1 000 °C, jusqu'à masse constante, et peser l'oxyde de zirconium (ZrO₂).

La teneur en zirconium (Zr), en milligrammes par millilitre, de la solution étalon est donnée par la formule

$$\frac{m_2 \times 0,740\ 3}{V}$$

où

m_2 est la masse, en milligrammes, d'oxyde de zirconium pesé;

V est le volume, en millilitres, de la solution étalon de zirconium (3.4.2), prélevé pour le dosage;

0,740 3 est le facteur de conversion de ZrO₂ en Zr.

3.5 Zirconium, solution étalon à 0,100 g/l.

Selon le titre de la solution étalon de zirconium établi suivant 3.4, en prélever une partie aliquote convenable et la diluer en fiole jaugée, afin d'obtenir une solution contenant exactement 0,100 g de zirconium par litre.

1 ml de cette solution contient 0,1 mg de zirconium.

Préparer cette solution étalon au moment de l'emploi.

4 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

4.1 Spectrophotomètre, ou

4.2 Électrophotomètre.

5 ÉCHANTILLONNAGE

5.1 Échantillon pour laboratoire¹⁾

5.2 Échantillon pour essai

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

6 MODE OPÉRATOIRE

6.1 Prise d'essai

Peser, à 0,001 g près, 6 g de l'échantillon pour essai (5.2) pour les teneurs en zirconium comprises entre 0,1 et 0,3 % (*m/m*), ou 4 g pour les teneurs en zirconium comprises entre 0,3 et 1,0 % (*m/m*).

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 que celles employées pour l'analyse.

6.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

6.3.1 Préparation des solutions témoins, se rapportant à des mesurages photométriques effectués avec un parcours optique de 1 cm.

Dans une série de neuf fioles coniques, de capacité convenable (par exemple 100 ml), bien séchées, introduire 2 ml de la solution de chlorure de magnésium (3.3), contenant 0,1 g de magnésium, puis respectivement les volumes de la solution étalon de zirconium (3.5) indiqués dans le tableau suivant :

Volume de la solution étalon de zirconium (3.5)	Masse correspondante de zirconium (Zr)
ml	mg
0 *	0
1,0	0,1
2,0	0,2
3,0	0,3
4,0	0,4
5,0	0,5
6,0	0,6
7,0	0,7
8,0	0,8

* Solution de compensation.

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

Ajouter ensuite, dans chaque fiole, d'abord la quantité d'eau nécessaire pour atteindre 10,0 ml, puis 2,5 ml de l'acide chlorhydrique (3.1) et 10,0 ml de la solution d'alizarine sulfonate de sodium (3.2). Plonger les fioles coniques contenant les solutions dans un bain d'eau bouillante et les maintenir dans l'eau bouillante durant 2,5 à 3,5 min, en ayant soin d'éviter des surchauffes. Refroidir rapidement jusqu'à la température ambiante et ajouter ensuite, dans chaque fiole, 2,0 ml de l'acide chlorhydrique (3.1). Transvaser quantitativement dans des fioles jaugées de 100 ml, compléter au volume et homogénéiser.

6.3.2 Mesures photométriques

Mesurer l'absorbance de chaque solution (6.3.1) dans l'heure qui suit, à l'aide du spectrophotomètre (4.1) au maximum de la courbe d'absorption (longueur d'onde aux environs de 525 nm), ou de l'électrophotomètre (4.2) muni de filtres appropriés, après avoir, dans chaque cas, ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à la solution de compensation.

6.3.3 Tracé de la courbe

Tracer un graphique, en portant, par exemple, sur l'axe des abscisses, les valeurs, exprimées en milligrammes, des quantités de zirconium (Zr) contenues dans 100 ml de solution témoin et, sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes des absorbances.

6.4 Dosage

6.4.1 Préparation de la solution d'essai

Introduire la prise d'essai (6.1) dans un bécher de capacité convenable (par exemple 600 ml), le couvrir avec un verre de montre et ajouter, suivant la prise d'essai prélevée, les quantités suivantes de réactifs :

- pour une prise d'essai de 4 g : 80 ml d'eau et, par petites fractions, 40 ml de l'acide chlorhydrique (3.1);
- pour une prise d'essai de 6 g : 120 ml d'eau et, par petites fractions, 60 ml de l'acide chlorhydrique (3.1).

Une fois la réaction terminée, porter à l'ébullition et faire bouillir durant 5 min exactement. Filtrer la solution sur un papier filtre à texture moyenne et laver soigneusement avec de l'eau chaude, en recueillant le filtrat et les eaux de lavage dans une fiole jaugée de 500 ml. Refroidir, compléter au volume et homogénéiser.

NOTE — Afin d'éviter l'hydrolyse des solutions faiblement acides de zirconium, il est nécessaire d'effectuer le dosage immédiatement après la préparation de la solution principale.

Le résidu peut être utilisé pour le dosage du zirconium insoluble. (Voir ISO 2354, *Alliages de magnésium — Dosage du zirconium insoluble — Méthode photométrique à l'alizarine sulfonate.*)

6.4.2 Développement de la coloration

Prélever 10,0 ml de la solution principale (6.4.1) et les placer dans une fiole conique de capacité convenable (par exemple 100 ml), bien séchée. Ajouter 2,5 ml de l'acide chlorhydrique (3.1) et 10,0 ml de la solution d'alizarine sulfonate de sodium (3.2). Plonger la fiole conique dans un bain d'eau bouillante et la maintenir dans l'eau bouillante durant 2,5 à 3,5 min, en ayant soin d'éviter des surchauffes. Refroidir rapidement jusqu'à la température ambiante et ajouter ensuite, dans la fiole, 2,0 ml de l'acide chlorhydrique (3.1). Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 100 ml, compléter au volume et homogénéiser.

6.4.3 Mesure photométrique

Mesurer l'absorbance de la solution d'essai dans l'heure qui suit, selon les modalités spécifiées en 6.3.2, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance par rapport à la solution de l'essai à blanc.

7 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Au moyen de la courbe d'étalonnage (voir 6.3.3), déterminer la quantité de zirconium correspondant à la valeur de la mesure photométrique.

La teneur en zirconium (Zr) est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$\frac{m_3 \times 5}{m_0}$$

où

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

m_3 est la masse, en milligrammes, de zirconium, trouvée dans la partie aliquote de la solution d'essai.

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 de toutes opérations facultatives.

ANNEXE

CAS PARTICULIER DES ALLIAGES DE MAGNÉSIUM CONTENANT DU PLOMB ET/OU DU BISMUTH

A.1 PRINCIPE

Mise en solution du plomb et/ou du bismuth par oxydation au peroxyde d'hydrogène en cours de l'attaque. Dosage selon la méthode générale.

Une fois la réaction terminée, ajouter 1 ml du peroxyde d'hydrogène (A.2.1) et laisser reposer durant 10 min. Porter ensuite à l'ébullition et faire bouillir durant 5 min exactement.

A.2 MODIFICATIONS À APPORTER À LA MÉTHODE GÉNÉRALE

A.2.1 Réactifs

En plus des réactifs spécifiés dans le chapitre 3,

Peroxyde d'hydrogène, ρ 1,12 g/ml environ, solution à 36 % (m/m) environ.

ALLIAGES NE CONTENANT PAS D'ARGENT

Filter la solution sur un papier filtre à texture moyenne, laver soigneusement avec de l'eau chaude, en recueillant le filtrat et les eaux de lavage dans une fiole jaugée de 500 ml. Refroidir, compléter au volume et homogénéiser.

A.2.2 Dosage

Remplacer le paragraphe 6.4.1 par le suivant :

Préparation de la solution principale

Introduire la prise d'essai (6.1) dans un bécher de capacité convenable (par exemple 600 ml), le couvrir avec un verre de montre et ajouter, suivant la prise d'essai prélevée, les quantités suivantes de réactifs :

- pour une prise d'essai de 4 g : 80 ml d'eau et, par petites fractions, 40 ml de l'acide chlorhydrique (3.1);
- pour une prise d'essai de 6 g : 120 ml d'eau et, par petites fractions, 60 ml de l'acide chlorhydrique (3.1).

ALLIAGES CONTENANT DE L'ARGENT

Ajouter 50 ml d'eau et faire bouillir de nouveau durant quelques minutes pour faciliter la coagulation du chlorure d'argent. Laisser refroidir jusqu'à la température ambiante et filtrer sur un papier filtre à texture serrée, garni avec un peu de pulpe de cellulose. Laver soigneusement avec de l'eau froide, en recueillant le filtrat et les eaux de lavage dans une fiole jaugée de 500 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

NOTE 976

Afin d'éviter l'hydrolyse des solutions faiblement acides de zirconium, il est nécessaire d'effectuer le dosage immédiatement après la préparation de la solution principale.

Le résidu peut être utilisé pour le dosage du zirconium insoluble. (Voir ISO 2354, *Alliages de magnésium – Dosage du zirconium insoluble – Méthode photométrique à l'alizarine sulfonate.*)

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 1178:1976

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ca5110fb-8fc8-4e3f-81f2-ca470a802558/iso-1178-1976>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 1178:1976

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ca5110fb-8fc8-4e3f-81f2-ca470a802558/iso-1178-1976>