
NORME INTERNATIONALE



1975

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Magnésium et alliages de magnésium — Dosage du silicium — Méthode spectrophotométrique au complexe silicomolybdique réduit

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Première édition — 1973-11-01

[ISO 1975:1973](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3664242e-d479-4ce3-af9c-bdef57363e40/iso-1975-1973>

CDU 669.721 : 546.28 : 543.42

Réf. N° : ISO 1975-1973 (F)

Descripteurs : magnésium, alliage de magnésium, analyse chimique, dosage, silicium, spectrophotométrie.

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 1975 remplace la Recommandation ISO/R 1975-1971 établie par le Comité Technique ISO/TC 79, *Métaux légers et leurs alliages*.

Les Comités Membres des pays suivants avaient approuvé la Recommandation: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3664242e-d479-4ce3-af9c-3dc57365c40/iso-1975-1973>

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Nouvelle-Zélande
Allemagne	Grèce	Pays-Bas
Australie	Hongrie	Royaume-Uni
Autriche	Inde	Suède
Belgique	Iran	Suisse
Canada	Israël	Thaïlande
Chili	Italie	U.S.A.
Egypte, Rép. arabe d'	Japon	
Espagne	Norvège	

Aucun Comité Membre n'avait désapprouvé la Recommandation.

Magnésium et alliages de magnésium – Dosage du silicium – Méthode spectrophotométrique au complexe silicomolybdique réduit

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3664242e-d479-4ce3-af9c-bdef57363e40/iso-1975-1973>

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie une méthode spectrophotométrique au complexe silicomolybdique réduit pour le dosage du silicium dans le magnésium et les alliages de magnésium.

Cette méthode est applicable aux produits ayant une teneur en silicium comprise entre 0,01 et 0,6 %.

La méthode n'est pas applicable aux alliages de magnésium contenant des terres rares ou du thorium (en cours d'étude).

2 PRINCIPE

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.

Formation du complexe silicomolybdique oxydé (jaune) dans des conditions bien définies d'acidité.

Réduction sélective du complexe en milieu sulfurique d'acidité élevée et en présence d'acide tartrique.

Mesurage spectrophotométrique du complexe coloré bleu à une longueur d'onde d'environ 810 nm.

3 RÉACTIFS

Pour la préparation des solutions et au cours de l'analyse, utiliser 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, ρ 1,29 g/ml, solution 10 N environ.

Ajouter, avec précaution, 280 ml d'acide sulfurique ρ 1,84 g/ml, solution 35,6 N environ, à environ 700 ml d'eau. Après refroidissement, compléter le volume à 1 000 ml et homogénéiser.

3.3 Acide sulfurique, ρ 1,03 g/ml, solution 1 N environ.

Diluer 100 ml d'acide sulfurique (3.2) avec de l'eau et compléter le volume à 1 000 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 durant 5 min. Refroidir et transvaser dans une fiole jaugée de 1 000 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

ISO 1975-1973 (F)

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 1 000 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 1 000 ml.

3.7 Solution molybdique

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

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

Dissoudre 19,5 g de molybdate de sodium dihydraté ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) 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 1 000 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 0,000 2 g près, 0,214 0 g de silice pure (SiO_2) finement broyée, préalablement calcinée à 1 000 °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 1 000 ml, compléter au volume et homogénéiser.

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

NOTE — Éviter le contact des récipients de platine avec des matériaux réfractaires. Pour les isoler de la sole du four, employer, par exemple, des supports en 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 soigneusement lavés à l'eau bidistillée.

4.2 pH-mètre, muni d'une électrode en verre.

4.3 Spectrophotomètre.

5 ÉCHANTILLONNAGE

5.1 Échantillon pour laboratoire¹⁾

5.2 Échantillon 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 %.

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

6.2 Établissement de la courbe d'étalonnage

Étant 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 mesurages spectrophotométriques effectués 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 1 :

TABLEAU 1

Volume de la solution étalon de silicium		Masse de silicium correspondante mg
(3.11) ml	(3.10) ml	
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.

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 durant 15 à 20 min 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 2 :

TABLEAU 2

Volume de la solution étalon de silicium (3.10) ml	Masse de silicium correspondante 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 durant 15 à 20 min à une température comprise entre 60 et 70 °C. Ajouter 50 ml de la solution d'acide borique (3.6) et agiter. Refroidir à une 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 en 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 en 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 en 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 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 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 durant 10 min. 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 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 6.2.2.2). Poursuivre ensuite comme indiqué en 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 min, mais avant 40 min, effectuer les mesurages spectrophotométriques (voir 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 d'absorbance par rapport à la solution de compensation.

NOTE – Étalonner rigoureusement les cuves employées pour les mesurages 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 l'absorbance.

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 3 :

Introduire la prise d'essai dans un béccher, 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 3. 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 béccher 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 durant 15 à 20 min 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.

TABLEAU 3

Teneurs présumées en silicium	Masse de la prise d'essai	Volumes 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.

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 3 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.

À 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 en 6.2.2.1.

6.3.3 Développement de la coloration

À la partie aliquote correspondante, introduite dans la fiole jaugée de 100 ml (voir 6.3.2), ajouter la quantité d'acide sulfurique (3.3), établie par l'essai préliminaire de contrôle et correction du pH (voir 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 durant 10 min.

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 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 de correction du pH (voir 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 le mesurage 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 le mesurage de la solution d'essai.

6.3.5 Mesures spectrophotométriques (voir note en 6.2.4)

Après 10 min, mais avant 40 min, effectuer les mesurages spectrophotométriques de la solution d'essai et de la solution de l'essai à blanc selon les modalités décrites en 6.2.4, après avoir ajusté l'appareil au zéro d'absorbance 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

7 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Au moyen de la courbe d'étalonnage 6.2.5.1 ou 6.2.5.2 (par rapport à la prise d'essai), déterminer la quantité de silicium correspondant à la valeur de la mesure spectrophotométrique de la partie aliquote de la solution d'essai. Au moyen de la courbe d'étalonnage 6.2.5.2, déterminer la quantité de silicium correspondant à la valeur de la mesure spectrophotométrique de la partie aliquote correspondante de la solution de l'essai à blanc.

La teneur en silicium (Si) est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$\text{Si \% (m/m)} = \frac{(m_1 - m_2) \times R}{m_0 \times 10}$$

où

ISO 1975:1973

m_0 est la masse, en grammes, de la prise d'essai (voir 6.4.1);

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

m_2 est la masse, en milligrammes, de silicium trouvé dans la partie aliquote de la solution d'essai à blanc (voir 6.3.6);

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.

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 1975:1973

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3664242e-d479-4ce3-af9c-bdef57363e40/iso-1975-1973>