
NORME INTERNATIONALE 2354

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

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

Magnesium alloys — Determination of insoluble zirconium — Alizarin sulphonate photometric method

Deuxième édition — 1976-04-01

ITeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 2354:1976](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5845ec75-c31f-4839-9534-2df7911f3932/iso-2354-1976)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5845ec75-c31f-4839-9534-2df7911f3932/iso-2354-1976>

CDU 669.721 : 546.831

Réf. n° : ISO 2354-1976 (F)

Descripteurs : alliage de magnésium, alliage de zirconium, analyse chimique, dosage, zirconium, photométrie.

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.

L'ISO 2354 a été établie par le Comité Technique ISO/TC 79, *Métaux légers et leurs alliages*. Cette deuxième édition 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.

ISO 2354:1976

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 2354:1972), qui avait été approuvée par les Comités Membres des pays suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Pays-Bas
Allemagne	Inde	Pologne
Autriche	Irlande	Royaume-Uni
Belgique	Israël	Suède
Canada	Italie	Suisse
Égypte, Rép. arabe d'	Japon	Thaïlande
Espagne	Norvège	U.R.S.S.
Finlande	Nouvelle-Zélande	U.S.A.

Aucun Comité Membre n'avait désapprouvé le document.

Alliages de magnésium – Dosage du zirconium insoluble – 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 insoluble, 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 insoluble comprise entre 0,02 et 0,3 % (*m/m*).

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).

Filtration, mise en solution du résidu insoluble par l'acide perchlorique en présence d'acide fluorhydrique 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 Acide fluorhydrique, solution à 40 % (*m/m*) environ.

3.3 Acide perchlorique, ρ 1,54 g/ml environ, solution à 60 % (*m/m*) environ.

3.4 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.

3.5 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.

3.6 Zirconium, solution étalon à 5 g/l.

Préparer cette solution selon l'une des méthodes suivantes :

3.6.1 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.

3.6.2 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 3.6.2. Adopter l'une des méthodes suivantes :

a) **DOSAGE GRAVIMÉTRIQUE À L'ACIDE PHÉNYLGLYCOLIQUE**

Prélever 10,0 ml de la solution étalon de zirconium (3.6.2) 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 phénylglycolique 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 de l'acide chlorhydrique (3.1) par litre et 50 g d'acide phénylglycolique par litre. 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 (3.6.2), prélevé pour le dosage;

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

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

Prélever 10,0 ml de la solution étalon de zirconium (3.6.2), 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, de l'oxyde de zirconium pesé;

V est le volume, en millilitres, de la solution étalon de zirconium (3.6.2), prélevé pour le dosage;

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

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

Selon le titre de la solution étalon de zirconium établi suivant 3.6, 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 inférieure ou égale à 1 mm, obtenus par fraisage ou perçage.

ISO 2354:1976

<http://standards.iso.org/standards/sist/5845ec75-c31f-4839-9534-17911b93741c/iso-2354-1976.html>

6 MODE OPÉRATOIRE

6.1 Prise d'essai

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

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

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 (3.5), contenant 0,1 g de magnésium, puis respectivement les volumes de la solution étalon de zirconium (3.7) indiqués dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Volume de solution étalon de zirconium (3.7)	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.

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 (3.4). 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 les 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 Mise en solution de la prise 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 terminée¹⁾, 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.

NOTE — On peut utiliser, pour ce dosage, le résidu provenant de la filtration prévue en 6.4.1 de l'ISO 1178, *Alliages de magnésium — Dosage du zirconium soluble — Méthode photométrique à l'alizarine sulfonate*.

6.4.2 Préparation de la solution d'essai

Placer le filtre, contenant le résidu, dans un creuset en platine de capacité convenable (par exemple 40 ml). Sécher avec précaution, puis calciner, à une température comprise entre 600 et 800 °C, pour éliminer tout le carbone. Laisser refroidir, ajouter 5 ml d'eau, 1 ml de la solution d'acide fluorhydrique (3.2) et 2 ml de la solution d'acide perchlorique (3.3). Faire évaporer avec précaution le contenu du creuset jusqu'à quasi-siccité et laisser refroidir. Laver les parois du creuset avec un peu d'eau et ajouter de nouveau 2 ml de la solution d'acide perchlorique (3.3). Faire évaporer avec précaution jusqu'à quasi-siccité.

NOTE — Si, par mégarde, le contenu du creuset a été amené complètement à sec, ajouter 2 ml d'eau, 1 ml de l'acide chlorhydrique (3.1), et chauffer durant quelques minutes avant de poursuivre les opérations.

6.4.2.1 ALLIAGES NE CONTENANT PAS D'ARGENT

Transvaser quantitativement le contenu du creuset dans une fiole jaugée de 100 ml, en lavant soigneusement avec de l'eau. Compléter au volume et homogénéiser.

6.4.2.2 ALLIAGES CONTENANT DE L'ARGENT

Transvaser quantitativement le contenu du creuset dans un bécher de capacité convenable (par exemple 250 ml), en lavant soigneusement avec de l'eau. Ajouter 15 ml de l'acide chlorhydrique (3.1) et faire bouillir durant quelques

1) Lorsque du plomb et/ou du bismuth sont présents dans l'alliage, il convient de les mettre en solution par oxydation au peroxyde d'hydrogène. Pour ce faire, ajouter, une fois l'attaque terminée, 1 ml de peroxyde d'hydrogène, ρ 1,12 g/l environ, solution à 36 % (m/m) environ, et laisser reposer durant 10 min. Poursuivre, comme dans le cas général, en portant à l'ébullition et en faisant bouillir durant 5 min exactement.

minutes. Ajouter 50 ml d'eau et faire bouillir de nouveau 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 le précipité et le filtre avec de l'eau, en recueillant le filtrat et les eaux de lavage dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter au volume et homogénéiser.

6.4.3 Développement de la coloration

En fonction de la teneur présumée en zirconium insoluble et du type d'alliage à examiner, prélever la partie aliquote de la solution d'essai, obtenue selon le mode opératoire décrit en 6.4.2.1 ou 6.4.2.2, et indiquée dans le tableau 2. L'introduire dans une fiole conique de capacité convenable (par exemple 100 ml), bien séchée, et ajouter éventuellement la quantité d'eau nécessaire pour amener le volume à 10,0 ml. Ajouter ensuite la quantité d'acide chlorhydrique (3.1) indiquée dans le tableau 2.

TABLEAU 2

Teneur présumée en zirconium insoluble	Volume de la partie aliquote de la solution d'essai	Volume d'acide chlorhydrique (3.1)	
		Solution d'essai 6.4.2.1	Solution d'essai 6.4.2.2
% (m/m)	ml	ml	ml
de 0,02 à 0,15	10,0	2	1,0
de 0,1 à 0,3	5,0	2,5	1,75

Ajouter 10,0 ml de la solution d'alizarine sulfonate de sodium (3.4). 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.

6.4.4 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 les formules suivantes :

prélèvement de 10,0 ml de la solution d'essai (6.4.2)

$$\frac{m_3}{m_0}$$

prélèvement de 5,0 ml de la solution d'essai (6.4.2)

$$\frac{m_3 \times 2}{m_0}$$

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.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 2354:1976

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5845ec75-c31f-4839-9534-2df7911f3932/iso-2354-1976>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 2354:1976

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/5845ec75-c31f-4839-9534-2df7911f3932/iso-2354-1976>