

## DIVERSES METHODES D'ANALYSE DES ALLIAGES D'ETAIN ET DE SAMARIUM

[ A. PERCHERON ]

*Laboratoire des Terres Rares, C.N.R.S., Bellevue (France)*

M. PINTA

*Laboratoire de Spectrographie, O.R.S.T.O.M., Bondy (France)*

(Reçu le 2 janvier, 1968)

Les alliages d'étain et de samarium, par la structure de ces deux éléments semblent avoir des propriétés physiques, en particulier électriques et magnétiques très intéressantes.

Leur comportement au cours de l'élaboration, leur très forte chaleur de réaction, nous a incité à faire une étude thermodynamique. Tout d'abord, nous avons été amené à établir leur diagramme de phases et par conséquent à mettre au point des méthodes d'analyse. En effet, un des constituants, le samarium, étant très volatil, la composition finale de l'alliage peut différer des teneurs initiales des éléments. La gamme des teneurs envisagées est de 0 à 100% de samarium par rapport à l'étain.

Aucun travail sur l'analyse des terres rares en présence d'étain ou inversement n'a été réalisé à notre connaissance. Nous avons étudié les trois méthodes suivantes: analyse chimique, fluorescence-X et spectrographie d'arc, afin de comparer et de contrôler les résultats obtenus. Nous pensons pouvoir transposer ces méthodes à l'analyse d'autres alliages de terres rares avec l'étain qui sont de plus en plus étudiés actuellement.

### ANALYSE CHIMIQUE

De nombreuses méthodes de dosage de chacun des éléments ont été expérimentées afin de déterminer leur précision, leur sensibilité et leur spécificité. Seules, sont décrites celles remplissant ces trois conditions. Les essais ont été effectués sur des mélanges synthétiques de solutions mères obtenues par dissolution dans l'acide chlorhydrique *M*, d'oxyde de samarium d'une part et d'étain métallique d'autre part.

#### *Dosage du samarium*

*Gravimétrie par précipitation de l'oxalate*<sup>1</sup>. On précipite le samarium par l'acide oxalique à pH 1. En effet, dans ces conditions l'oxalate de samarium est très peu soluble<sup>2</sup> et l'étain forme des oxalates complexes très stables et très solubles<sup>3</sup>.

*Mode opératoire*. On porte à l'ébullition la solution contenant environ 2 g Sm/l. A 250 ml de cette solution on ajoute 60 ml d'une solution saturée d'acide oxalique en agitant. Le magma gélatineux se transforme rapidement en précipité cristallin.

On laisse reposer pendant 8 h et après avoir lavé 5 ou 6 fois avec une solution à 2% d'acide oxalique et 1% d'acide chlorhydrique concentré, on filtre. On sèche le filtre à l'étuve directement en creuset de platine; l'oxalate passe à l'état d'oxyde par calcination.

L'erreur est inférieure ou égale à 0.1% (Tableau I).

*Dosage compleximétrique.* L'acide éthylène diaminetétracétique (EDTA) donne avec les cations des terres rares des complexes très stables. On dose<sup>4</sup> en retour l'excès d'EDTA à pH 8-8.5 par la sulfate de manganèse en présence de noir ériochrome T comme indicateur. La solution d'EDTA est étalonnée<sup>5</sup> à l'aide d'une solution de zinc.

TABLEAU I

RÉSULTATS DE L'ANALYSE DU SAMARIUM  
PAR PRÉCIPITATION OXALIQUE

*Composition du mélange  
à analyser*

<i>Sm (g)</i>	<i>Sn (g)</i>	<i>Sm dosé (g)</i>
0.4743	0	0.4742
0.4672	0.1100	0.4668
0.4203	0.3025	0.4197
0.3927	0.2488	0.3923
0.3553	0.2604	0.3549
0.4699	0.1978	0.4697

TABLEAU II

RÉSULTATS DE L'ANALYSE DU SAMARIUM  
PAR LA MÉTHODE COMPLEXIMÉTRIQUE

*Composition du  
mélange à analyser*

<i>Sn (mg)</i>	<i>Sm (mg)</i>	<i>Sm dosé (mg)</i>
0	96	95.4
44.4	94	93.8
36	64.6	64.5
60	64.6	64.5
69	79.8	79
24	39.84	39.8

*Mode opératoire.* L'étain pouvant gêner, il est éliminé en attaquant l'alliage par l'acide nitrique concentré (voir p. 491). La solution à doser est diluée à 100 ml et on ajoute un excès d'EDTA de façon à complexer le samarium. On ajoute 100 mg d'acide ascorbique, quelques gouttes de noir ériochrome T et on ajuste le pH à 8-8.5. On titre avec la solution de sulfate de manganèse jusqu'au virage au rouge.

L'erreur est généralement inférieure ou égale à 0.2% (Tableau II). Le dosage direct<sup>6</sup> par l'EDTA en présence d'indicateur mixte est moins précis. L'erreur est inférieure à 0.5%.

#### *Dosage de l'étain*

Plusieurs méthodes dont la précipitation par le cupferron<sup>7</sup> et la précipitation

sous forme d'hydroxyde<sup>8</sup>, bien que très précises et reproductibles, ont dû être éliminées car elles n'étaient pas spécifiques.

*Gravimétrie.* Nous avons constaté au cours des essais de dissolution des métaux que l'attaque de l'étain par l'acide nitrique concentré (54%) conduit à l'acide  $\alpha$  ou  $\beta$  stannique, insoluble en milieu nitrique concentré ou dilué, et qui par calcination conduit à l'oxyde SnO<sub>2</sub>. Cette oxydation permet une très bonne séparation du samarium et un dosage précis et reproductible.

L'erreur est inférieure ou égale à 0.1% (Tableau III).

Le dosage par l'acide phénylarsénique<sup>9</sup> est également spécifique et aussi précis que le précédent, mais beaucoup plus long.

*Mode opératoire.* 0.1 g d'échantillon environ est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. La solution est amenée à 200 ml et ajustée à pH 0.6. L'étain est précipité à chaud par addition de 35 ml de solution aqueuse saturée d'acide phénylarsénique. On filtre immédiatement et on lave jusqu'à élimination des chlorures. La calcination à 1075-1100° conduit à l'oxyde (Tableau IV).

TABLEAU III

RÉSULTATS DE L'ANALYSE DE L'ÉTAIN  
PAR GRAVIMÉTRIE

*Composition du  
mélange à analyser*

Sm (g)	Sn (g)	Sn dosé (g)
0.055	0.2805	0.2807
0.100	0.3913	0.3918
0.0234	0.2394	0.2393
0.296	0.3216	0.3220
0.188	0.3580	0.3576

TABLEAU IV

RÉSULTATS DE L'ANALYSE DE L'ÉTAIN PAR  
PRÉCIPITATION PAR L'ACIDE PHÉNYLARSÉNIQUE

*Composition du  
mélange à analyser*

Sm (g)	Sn (g)	Sn dosé (g)
0.0537	0.1330	0.1327
0	0.1944	0.1940
0.0476	0.1220	0.1215
0.0310	0.1076	0.1072

*Volumétrie.* De bons résultats ont également été obtenus par volumétrie. Dans la plupart des méthodes<sup>10-15</sup> on réduit d'abord l'étain(IV) à l'état stanneux. On titre ensuite l'étain(II) par un oxydant approprié.

La méthode préconisée par DANNENMULLER<sup>10</sup> conduit le plus rapidement aux résultats les plus satisfaisants. Le mode opératoire est le suivant: 0.5 g à 1 g d'échantillon est dissous par 60 ml d'acide chlorhydrique et quelques millilitres d'eau oxygénée. Après l'attaque, on ajoute 60 ml d'acide chlorhydrique, 100 ml d'eau et 2 g de nickel

en limaille fine. On porte à l'ébullition doucement pendant 30 min. Avant dissolution complète du nickel et jusqu'à la fin du titrage on maintient une atmosphère de gaz carbonique sur la liqueur. La fin de la réduction est indiquée par la disparition presque complète du nickel. On refroidit et on titre avec une solution de bromate de potassium après addition d'1 ml d'empois d'amidon et de quelques millilitres d'iodure de potassium.

L'erreur est inférieure ou égale à 0.1%.

Les méthodes d'analyse chimique retenues sont précises et reproductibles, elles donnent des résultats à 0.1% près. Elles sont satisfaisantes sur ce point, mais elles exigent une quantité assez importante de produit 0.1 g à 1 g et elles sont longues.

#### FLUORESCENCE-X

Les inconvénients de l'analyse chimique, précédemment cités, nous ont conduits à étudier le dosage du samarium et de l'étain dans leurs alliages par fluorescence-X.

##### *Principe et conditions générales*

L'intensité  $I_i$  mesurée d'une radiation de fluorescence émise par un élément  $E_i$  est liée à la concentration  $C_i\%$  de cet élément dans une solution solide ou liquide par la relation:

$$I_i = kC_i / \sum_j (\mu_e + \mu_x)_j C_j$$

où  $k$  est une constante de proportionnalité,  $C_j$  la concentration de l'élément  $E_j$ ,  $(\mu_e)$  et  $(\mu_x)$  les coefficients massiques d'absorption relatifs à l'élément  $E_j$  pour les longueurs d'onde d'excitation et de fluorescence de l'élément  $E_j$ .

L'intensité d'une radiation de fluorescence-X émise par un élément donné sera rapportée à une intensité d'une radiation de référence correspondant à une concentration connue de cet élément. On est donc amené à tracer au préalable des courbes d'étalonnage  $I=f(c\%)$  pour chaque élément à partir d'échantillons étalons, puis ensuite à comparer pour un échantillon inconnu l'intensité mesurée à celles indiquées sur la courbe.

L'analyse pourrait être effectuée sur des échantillons massifs, mais des effets de matrice importants risqueraient de fausser les résultats: granulométrie, dimension, finition de la surface et influence des autres éléments contenus dans l'échantillon.

On opère donc sur des solutions aqueuses à 10 g/l. La solution aqueuse représente une matrice uniforme où les ions dissous n'ont pratiquement plus d'influence mutuelle.

On utilise un spectromètre à fluorescence-X Philips PW 1540.05, constitué par quatre éléments principaux:

- (a) un générateur haute tension de 1000 W alimentant le tube à rayons-X à anticathode de tungstène;
- (b) un porte échantillon dont la fenêtre délimite la zone irradiée;
- (c) le spectromètre comprenant des fentes de collimation, un cristal analyseur du rayonnement de fluorescence émis par l'échantillon et un compteur d'impulsions;
- (d) un ensemble électronique permettant le comptage des impulsions.

Le Tableau V permet de voir qu'il n'y a pas d'impossibilités à doser ces deux éléments en présence.

TABLEAU V

CARACTÉRISTIQUES DU SPECTRE DE RAYONS-X DE L'ÉTAIN ET DU SAMARIUM

Élément	Série	$X$ raie (unité $x$ )	Discontinuité d'absorption (unité $x$ )	Potentiel d'excitation (volts)
Sn	K	$\alpha_1 = 489.57$	434.339	29.1
	L	$\alpha_1 = 3600$	2771.5, 2976.3, 3149.5	4.46
Sm	K	309	264.09	46.8
	L	2199	1595.4, 1699.1, 1840.8	6.75

TABLEAU VI

ANALYSE PAR FLUORESCENCE-X, COURBE D'ÉTALONNAGE DE L'ÉTAIN

Quantités relatives (%)	Sn	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
	Sm	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Nombre de coups/sec <sup>a</sup>		2108	2075	1834	1485	1310	1091	843	601	420	210	11

<sup>a</sup> Moyenne de 10 comptages, durée d'un comptage: 64 sec.

Sensibilité de la baie de comptage: 8.

Constante de temps: 4.

Facteur de multiplication: 1.

*Etablissement des courbes d'étalonnage*

*Étain.* La raie choisie pour le dosage est la raie  $L\alpha_1$ . Le numéro atomique de l'étain et la longueur d'onde de la raie étudiée conduisent à utiliser le fluorure de lithium comme cristal analyseur et le compteur à flux gazeux comme détecteur. Pour éviter l'absorption du rayonnement de fluorescence par l'air, les parties du spectromètre correspondant au passage des rayons-X depuis l'échantillon jusqu'au compteur seront maintenues sous un vide primaire. Afin d'éliminer au maximum le fond continu, on effectue une discrimination. La courbe d'étalonnage est définie Tableau VI. Le fond continu est mesuré sur la matrice, soit la solution de samarium pur.

Nous obtenons une variation linéaire de l'intensité de la raie émise en fonction de la concentration:  $Y = ax + b$ . A partir des résultats expérimentaux  $x$  et  $y$ , on calcule  $a$  et  $b$ . L'erreur d'estimation est:  $y - Y = \pm 1.5\%$ .

L'écart type d'estimation est:  $\sigma_D = \{\sum(y - Y)^2 / (n - 2)\}^{1/2} = 0.6$ , le  $n$  étant nombre de résultats.

La limite de sensibilité est de 0.5%.

*Samarium.* Les conditions opératoires sont les suivantes:

Raie de dosage: raie  $L\alpha_1$  (goniomètre à 66°18).

Cristal analyseur: LiF.

Compteur à scintillation (850 V).

Semi-vide.

Excitation: 30 kw-20 mA.

Sensibilité de la baie de comptage: 16.

Constante de temps: 4.

Facteur de multiplication: 1.

La courbe d'étalonnage est définie Tableau VII.

*Analyse proprement dite*

L'échantillon à analyser est dissous dans l'acide chlorhydrique 0.1 M. Puis on ajuste la solution de façon à obtenir une concentration de 10 g/l, pour être dans les mêmes conditions que les solutions étalons.

Après avoir déterminé l'ordre de grandeur des concentrations respectives de samarium et d'étain dans l'échantillon, on établit au voisinage de ces grandeurs une

TABLEAU VII

ANALYSE PAR FLUORESCENCE-X, COURBE D'ÉTALONNAGE DU SAMARIUM<sup>a</sup>

Quantités relatives (%)	Sm	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
	Sn	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Nombre de coups/sec		11331	10200	9295	8325	7465	6449	5425	4330	3135	2014	743

<sup>a</sup> Erreur absolue:  $\pm 1.2\%$ .Ecart type d'estimation  $\sigma_D = 0.43$ .

Limite de sensibilité: 0.05%

TABLEAU VIII

COURBE D'ÉTALONNAGE DU SAMARIUM ENTRE 0 ET 20%

Nombre de coups/sec	2841	2533	1797	1521	1246	1001	693
% Sm	20	15	10	7.5	5	2.5	0

TABLEAU IX

ANALYSE DE SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES PAR FLUORESCENCE-X

Pourcentage de Sm dans la solution à analyser	Sm (%)	Sn (%)
5	4.9	94.8
15	14.8	85.6
25	25	74

TABLEAU X

ANALYSE DE DIVERS ALLIAGES PAR FLUORESCENCE-X

Pourcentage de Sm avant l'élaboration de l'alliage	Sn <sup>a</sup> (poids en g/l)	Sm <sup>a</sup> (poids en g/l)	% Sn	% Sm
70 (1)	3.45	5.45	39	61
68	3.2	5.15	38	62
46	5.45	3.05	64	36
30	7.3	2.05	78	22
70 (2)	3.65	4.6	44	56
46	5.2	2.8	65	35
10	6.9	0.4	94.5	5.5
80	2.25	5.5	32	68
95	0.9	8.35	8	92

<sup>a</sup> Les résultats obtenus sont par défaut car il y a oxydation de l'alliage.

courbe d'étalonnage avec des concentrations plus rapprochées ce qui permet une évaluation plus précise sur la courbe (voir Tableau VIII).

Le nombre de coups par seconde enregistré pour l'échantillon est de 901. D'après la courbe d'étalonnage on en déduit une teneur en samarium de 1.95%.

Les analyses (voir Tableaux IX et X) permettent de vérifier la perte assez importante de samarium au cours de l'élaboration par volatilisation. Cette perte varie suivant le traitement thermique subi par l'alliage.

L'analyse par fluorescence-X, bien que moins précise que l'analyse chimique, permet des manipulations très rapides et sur de faibles quantités. Par exemple, elle a permis d'analyser des résidus d'essai de volatilité de l'ordre d'une dizaine de milligrammes.

#### SPECTROGRAPHIE D'ARC

Nous avons envisagé l'analyse par spectrographie d'arc pour les faibles teneurs du samarium dans l'étain et inversement. Cependant, la prise d'essai très faible nécessaire à cette méthode nous a incité à l'utiliser, après dilution, pour les fortes teneurs.

##### *Principe général*

Dans une source d'excitation donnée, l'intensité d'une raie spectrale est fonction du nombre  $N$  d'atomes présents suivant la loi  $I = kN^m$ ,  $k$  et  $m$  sont des constantes qui dépendent de l'élément, de la raie et des conditions d'excitation;  $N$  est proportionnel à la concentration  $C$  de l'élément:  $I = k'C^m$ .

Dans des conditions d'excitation données, les intensités des raies des éléments constituant un milieu complexe ont entre elles une relation qui ne dépend que de leur concentration. Le rapport des intensités de deux raies émises par un seul ou par deux éléments différents peut varier largement avec le mode d'excitation. On doit dans la mesure du possible utiliser des conditions d'excitation reproductibles.

Afin d'éviter les erreurs provenant en particulier des fluctuations de la source, on utilise la méthode de l'étalon interne<sup>16</sup>: mesure du rapport de deux raies spectrales appartenant l'une à l'élément dosé, l'autre à un étalon bien choisi et de concentration connue.

On détermine  $\log I_x/I_E$  qui est fonction de la concentration,  $I_E$  et  $I_x$  étant les intensités respectives des raies de l'étalon  $E$  et de l'élément à doser  $x$ ,  $C_x$  étant sa concentration.

$$\log (I_x/I_E) = m \log C_x + \text{constante}$$

La précision du dosage dépend de la pente de cette courbe, elle est d'autant plus grande que la pente est plus forte.

La sensibilité et la précision de la méthode des étalons internes sont fonction des conditions d'excitation, de la nature de l'élément pris comme étalon et des raies choisies.

L'étalon interne doit satisfaire à certaines conditions et notamment: les vitesses de volatilisation de l'élément analysé et de l'étalon interne doivent être analogues, les raies étudiées doivent avoir des longueurs d'onde et des potentiels d'excitation voisins.

Lorsqu'une émulsion photographique est impressionnée par un flux énergétique de valeur relative  $I$  pendant un temps  $t$ , le noircissement résultant mesuré par sa densité optique  $D$  est lié à  $I$  par la relation:  $D = \gamma \log It$ ,  $It = E$ .  $E$  est l'exposition et  $\gamma$  est le contraste.

Pratiquement, cette courbe de la densité en fonction de  $\log E$ , appelée courbe caractéristique, est rectiligne entre deux valeurs de  $\log E$ .

Pour une longueur d'onde donnée, la pente de la partie rectiligne de la caractéristique est  $\gamma$ . On comparera plusieurs caractéristiques dans leur région rectiligne. Pour déterminer le rapport d'intensité des deux raies choisies, on construit leurs courbes caractéristiques. Pour cela, on fait varier l'exposition  $E$  à l'aide d'un secteur à échelons que l'on place devant la fente d'entrée du spectrographe.

Les courbes caractéristiques de la raie de l'élément dosé d'intensité  $I_x$  et de la raie de l'étalon interne  $I_E$  sont représentées figure 1.

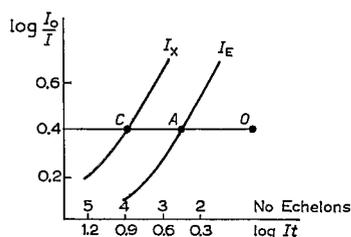


Fig. 1. Courbes caractéristiques d'un couple de raies d'analyse.

En négligeant le fond spectral, ce qui est possible dans le cas présent, on a:

$$\log (I_x/I_E) = \log I_x - \log I_E = \overline{AC}$$

La courbe d'étalonnage est obtenue en construisant cette grandeur en fonction de la concentration.

#### Détermination des conditions opératoires

Nous utilisons un spectrographe Jarrel-Ash, modèle 7130-3.4 mètres dont le réseau plan est à 590 traits/mm. On opère dans le premier ordre.

La source d'excitation est un arc continu en atmosphère contrôlée.

*Étain. Choix de l'étalon interne.* Après plusieurs essais, compte tenu des conditions exposées plus haut, nous avons choisi finalement le samarium, sa vitesse de volatilisation étant très voisine de celle de l'étain; ces deux éléments étant sous forme d'oxydes (Fig. 1).

*Choix des raies.* Nous avons recherché les raies les plus sensibles et dont l'intensité convient au problème envisagé:

Sn I 3262.328 Å Intensité 400

Sm II 3661.350 Å Intensité 100

*Choix de l'atmosphère contrôlée.* Un courant de gaz carbonique donne de meilleurs résultats que l'air ou l'argon. Dans l'air, il y a formation de cyanogène dont les bandes moléculaires se superposent avec le spectre étudié. L'argon absorbe le rayonnement émis, ce qui diminue trop l'intensité des raies.

On opère dans une cloche en quartz avec un débit de 1.5 l/min avec un passage de 30 sec avant l'allumage de l'arc.

Dans le Tableau XI, sont indiquées les autres conditions opératoires.

*Dilution de l'échantillon.* Le sulfate de potassium est utilisé comme tampon spectral.

(a) Entre 0 et 50% d'étain, on effectue un prémélange A dans le rapport 1/1 de l'échantillon et de l'étalon interne ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ). Le mélange spectrographié à la composition suivante: 1.5 mg du mélange A, 23.5 mg de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 25 mg de graphite.

(b) Entre 50 et 100% d'étain, le prémélange B est dans le rapport 1/4 de l'échantillon et de l'étalon interne. Le mélange spectrographié à la composition suivante: 1 mg de mélange B, 24 mg de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 25 mg de graphite.

TABLEAU XI

CONDITIONS OPÉRATOIRES D'ANALYSE DE L'ÉTAIN PAR SPECTROGRAPHIE D'ARC

Arc continu anodique Jarrel-Ash	graphite (Péchiney)
Type d'électrodes	(a) anode: diamètre de 6 mm, cratère de 4 mm de profondeur et 3 mm de diamètre (b) cathode: diamètre de 6 mm, conique à son extrémité
Entrodes	2 mm
Source d'excitation	250 V—10 A
Flambage	0
Temps de pose	30 sec
Fente d'entrée	20 $\mu$ de largeur; 15 mm de hauteur
Secteur à échelons	tel que $\log(I_1/I_2) = 0.2$
Longueur d'ondes photographiées	2800 à 3800 Å 1er ordre
Emulsion photographique	Spectroguil lente
Révélateur Multiflex Guilleminot	4 min à 21°
Gamme de concentrations	0 à 100%
Dilution	50 fois entre 0 et 50% 75 fois entre 50 et 100%

*Remarques:* La quantité de samarium varie d'un échantillon à l'autre. Toutefois, nous déterminons la quantité d'étain par rapport à celle de samarium en remarquant que l'on n'a, en fait, que deux constituants, samarium et étain, leur somme étant

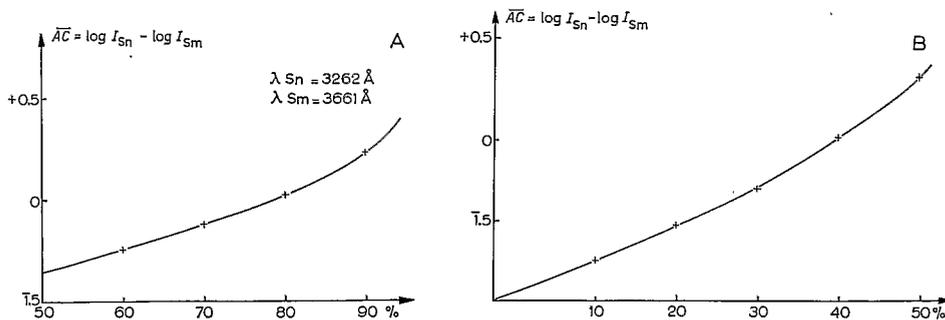


Fig. 2A. Spectrographie d'arc. Courbe d'étalonnage de l'étain dans le samarium entre 50 et 100% Sn.

Fig. 2B. Spectrographie d'arc. Courbe d'étalonnage de l'étain dans le samarium entre 0 et 50% Sn.

constante. La détermination du rapport étain-samarium est bien un dosage d'étain.

Le mélange par broyage doit être fait avec beaucoup de soins afin d'obtenir une bonne homogénéité.

*Courbe d'étalonnage.* Nous disposons pour déterminer cette courbe d'une gamme de concentrations étalons. Ce sont des mélanges d'oxyde de samarium et d'oxyde d'étain. Pour chaque concentration nous déterminons la valeur  $\overline{AC}$ . Soient  $\overline{AC} = f(\text{concentration})$  les courbes d'étalonnage (voir Figs. 2A et 2B).

En faisant varier les conditions opératoires, temps de pose, prise d'essai de l'échantillon, raies d'analyse, nous obtenons les courbes d'étalonnage pour des concentrations plus faibles. La limite de sensibilité est de 100 p.p.m.

*Dosage du samarium.* Nous avons procédé à une étude semblable à celle de l'étain pour le samarium. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau XII. La courbe d'étalonnage (Fig. 3) est obtenue pour les concentrations variant de 0 à 100%. La limite de sensibilité est de 100 p.p.m.

TABLEAU XII

CONDITIONS OPÉRATOIRES D'ANALYSE DU SAMARIUM PAR SPECTROGRAPHIE D'ARC

Gamme de concentrations	0 à 100%
Préparation de l'échantillon	5 mg de mélange à analyser 1 mg $\text{La}_2\text{O}_3$ 20 mg $\text{K}_2\text{SO}_4$ 26 mg de graphite
Etalon interne	lanthane (oxyde de..)
Type d'électrodes	Voir Tableau XI
Arc continu anodique	Jarrel-Ash
Entrodes	2 mm
Source d'excitation	250 V—10 A
Flambage	0
Atmosphère contrôlée de $\text{CO}_2$	
Fente d'entrée	20 $\mu$ de largeur, 15 mm de hauteur
Secteur à échelons	Voir Tableau XI
Temps de pose	30 sec
Longueur d'ondes photographiées	2800 à 3800 Å
Raies d'analyse	Sm II 3321.284 Å $I = 50$ La II 3265.67 Å $I = 300$
Emulsion photographique	Spectroguil lente
Révéléateur multiflex	4 min à 21°

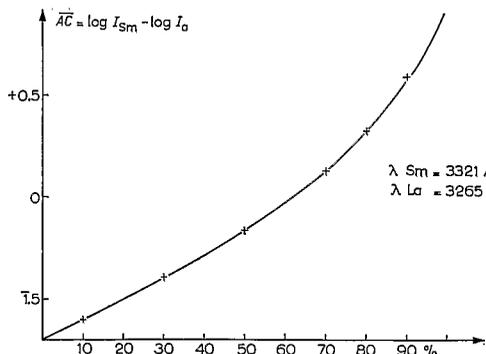


Fig. 3. Spectrographie d'arc. Courbe d'étalonnage du samarium dans l'étain.

*Analyse proprement dite*

Nous avons analysé les alliages en reportant la valeur de  $\overline{AC}$  déduite des caractéristiques sur les courbes d'étalonnage. Les alliages sont dissous dans l'acide chlorhydrique, on effectue ensuite une coprécipitation sous forme d'hydroxydes. Par calcination, on obtient le mélange d'oxydes. Les résultats obtenus (Tableau XIII) permettent de vérifier la perte de samarium par volatilisation au cours de l'élaboration.

Pour que les résultats soient valables, il faut faire au moins trois essais en prenant soin de recommencer en même temps l'émission de trois étalons afin de vérifier les courbes d'étalonnage.

*Précision.* Pour l'étain, l'erreur absolue est de  $\pm 1\%$  et l'écart type  $\sigma=0.6$ .

Pour le samarium, l'erreur absolue est de  $2\%$ , et l'écart type  $\sigma=0.8$ .

TABLEAU XIII

ANALYSE DES ALLIAGES PAR SPECTROGRAPHIE D'ARC

Pourcentage de Sm avant élaboration	Valeur analytique Sm %	Valeur analytique Sn %
5	2	97
16	11	90
50	41	59

## COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS

*Echantillons synthétiques*

Les échantillons synthétiques sont préparés à partir de solutions étalons chlorhydrique à 10 g/l. Pour l'analyse chimique, le samarium est précipité sous forme d'oxalate, l'étain par l'acide phénylarsénique. L'analyse par fluorescence-X est faite directement sur la solution. Pour la spectrographie, les hydroxydes de samarium et d'étain sont coprécipités par l'ammoniaque en présence de chlorure d'ammonium et calcinés afin d'obtenir le mélange d'oxydes (Tableau XIV).

*Alliages*

Pour l'analyse chimique, les alliages sont attaqués à l'acide nitrique concentré: on dose ainsi l'étain. Le samarium est dosé dans le filtrat par précipitation oxalique.

TABLEAU XIV

COMPARAISON DES ANALYSES DU SAMARIUM DANS DES MÉLANGES SYNTHÉTIQUES

Pourcentage des samarium dans les mélanges	Analyse chimique	Fluorescence-X	Arc
25	25.05	25	24.5
20	19.9	19.8	19.5
15	15.1	14.8	15.5
10	9.86	9.7	9.8
5	4.89	4.9	4.8

Pour la fluorescence-X, on procède à la dissolution de l'alliage dans l'acide chlorhydrique au 1/10.

L'alliage est oxydé par chauffage à 800° à l'air pour l'analyse par spectrographie d'arc ou dissous et traité comme les échantillons synthétiques (Tableau XV).

TABLEAU XV

COMPARAISON DES ANALYSES DE DIVERS ALLIAGES PAR LES TROIS MÉTHODES

<i>Quantités avant élaboration</i>	<i>Valeurs analytiques</i>		
	<i>Analyse chimique</i>	<i>Fluorescence-X</i>	<i>Arc</i>
5% Sm	2.1	1.95	2
95% Sn	97.6	98	97
30% Sm	25.2	26	24.8
70% Sn	74.6	74	74.8
46% Sm	34.5	35	34
54% Sn	65.3	65	66
70% Sm	61.4	61	62
30% Sn	38.5	39	38.7
95% Sm	91.6	92	91
5% Sn	7.8	8	8.5

TABLEAU XVI

CARACTÉRISTIQUES ANALYTIQUES DES MÉTHODES

<i>Caractéristiques</i>	<i>Analyse chimique</i>	<i>Fluorescence-X</i>	<i>Spectrographie d'arc</i>
Précision	0.1%–0.5%	1.5%	2% Sm dans Sn 1.5% Sn dans Sm
Sensibilité	Peu sensible	500 p.p.m. Sm 5000 p.p.m. Sn	100 p.p.m. Sn 100 p.p.m. Sm
Ecart type	0.1	0.6 Sn 0.4 Sm	0.6 Sn 0.8 Sm
Temps d'exécution	Long	Rapide	Long

## CONCLUSION

Bien que les résultats obtenus par les différentes méthodes se recourent et se vérifient, elles présentent chacune des caractéristiques que nous avons soulignées dans le Tableau XVI.

L'analyse chimique paraît être la méthode la plus précise dans un certain domaine de concentrations, mais sa sensibilité est assez faible et son temps d'exécution est long. Elle permettra par exemple de déterminer les proportions exactes d'un alliage autour d'un composé défini ou d'un eutectique. Elle n'est pas utilisable pour les faibles concentrations des deux constituants. Dans ces domaines, la fluorescence-X peut apporter de précieux renseignements. D'autre part, sa rapidité d'exécution et

la faible quantité de produit nécessaire à sa réalisation la font utiliser pour les analyses courantes et la vérification de l'homogénéité des alliages.

L'analyse par spectrographie d'arc est beaucoup plus sensible que les deux autres méthodes et elle sera choisie pour les faibles teneurs des deux constituants; par exemple, dans l'étude des extrémités du diagramme de phases, détermination de la limite de solubilité et variation des paramètres. Dans le domaine des fortes concentrations, elle permettra aussi de contrôler les résultats obtenus par les autres méthodes.

Nous nous proposons d'appliquer les méthodes précédentes à tous les alliages étain-terres rares. Leurs caractéristiques pourront légèrement varier suivant l'élément terre rare considéré, mais à quelques exceptions près, il est fort probable qu'elles seront utilisables.

#### RÉSUMÉ

Diverses méthodes d'analyse des alliages étain-samarium sont étudiées: analyse chimique, fluorescence-X, spectrographie d'arc. Nous comparons leurs caractéristiques ainsi que les résultats obtenus. La similitude du comportement des terres rares peut permettre l'extension de ces méthodes aux autres alliages terres rares-étain.

#### SUMMARY

Several methods of analysis for tin-samarium alloys are studied: chemical analysis, X-ray fluorescence and arc spectrography. Their characteristics and the results obtained are compared. The chemical methods are most precise but are insensitive and tedious. X-Ray fluorescence is suitable for routine work and for control of alloy homogeneity. Arc spectrography is by far the most sensitive method. The methods can be applied to alloys of other rare earths with tin.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Verschiedene Analysenmethoden für Zinn-Samarium-Legierungen werden untersucht: Chemische Analyse, Röntgenfluoreszenz- und optische Spektralanalyse. Die Merkmale der Methoden und die erhaltenen Ergebnisse werden verglichen. Die chemischen Methoden sind am genauesten, aber unempfindlich und mühsam. Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist für Routineuntersuchungen und zur Kontrolle der Legierungshomogenität geeignet. Die Spektralanalyse ist am empfindlichsten. Die Methoden können ebenso für Zinn-Legierungen mit anderen Seltenen Erden angewendet werden.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 I. M. KOLTHOFF, *Treatise on Analytical Chemistry*, Philips-Elving.
- 2 L. A. SARVER ET P. H. M. BRINTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 943, 958.
- 3 P. KARSTEN ET H. L. KIES, *Rec. Trav. Chim.*, 67 (1948) 753.
- 4 G. W. C. MILNER ET J. W. EDWARDS, *Anal. Chim. Acta*, 18 (1958) 513.
- 5 H. FLASHKA ET F. SADEK, *Z. Anal. Chem.*, 156 (1957) 23.

- 6 G. BRUNISHOLZ ET R. CAHEN, *Helv. Chim. Acta*, 34 (1956).
- 7 A. PINKUS ET J. CLAESSENS, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 31 (1927) 413.
- 8 R. THERY, *Chim. Anal. (Paris)*, 32 (1950) 19.
- 9 J. S. KNAPPER, K. A. GRAIG ET G. C. CHANDLEE, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 3945.
- 10 M. DANNENMULLER, *Rev. Met. (Paris)*, 6 (1941).
- 11 W. F. HILLEBRAND ET G. E. F. LUNDELL, *Applied Inorganic Analysis*, J. Wiley, 1953.
- 12 M. L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim. France*, 18 (1951) 739
- 13 J. A. SHERER, *J. Res. Natl. Bur. Std.*, 21 (1938) 95.
- 14 C. C. MILLER ET L. R. CURRIE, *Analyst*, 73 (1948) 377.
- 15 H. J. G. CHALLES ET J. T. JONES, *Analyst*, 82 (1957) 658.
- 16 M. PINTA, *Recherche et dosage des éléments traces*, Dunod, 1962.

*Anal. Chim. Acta*, 42 (1968) 489-502