

Norme internationale



6101/2

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

Caoutchouc — Détermination de la teneur en métal — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme — Partie 2: Dosage du plomb

Rubber — Determination of metal content — Flame atomic absorption spectrometric method — Part 2: Determination of lead content

Première édition — 1986-11-01

CDU 678.4 : 543.422 : 546.815

Réf. n° : ISO 6101/2-1986 (F)

Descripteurs : caoutchouc, analyse chimique, dosage, plomb, méthode spectrochimique, méthode d'absorption atomique.

Prix basé sur 6 pages

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. 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. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 6101/2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

Caoutchouc — Détermination de la teneur en métal — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme — Partie 2: Dosage du plomb

1 Objet et domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6101 spécifie une méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme, pour le dosage du plomb dans les caoutchoucs.

La méthode est applicable aux caoutchoucs bruts ainsi qu'aux produits en caoutchouc dont la teneur en plomb est comprise entre 5 et 1000 mg/kg [0,0005 à 0,1 % (m/m)].

NOTE — Des concentrations plus élevées ou moins élevées peuvent être déterminées, à condition de modifier de manière appropriée la masse de la prise d'essai ainsi que la concentration des solutions utilisées. L'emploi de la méthode par ajouts dosés permet également d'abaisser la limite inférieure de détection.

2 Références

ISO 247, *Caoutchouc — Détermination des cendres.*

ISO 648, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

ISO 1772, *Creusets de laboratoire en porcelaine et en silice.*

NOTE — En ce qui concerne la terminologie employée, voir ISO 6955, *Méthodes d'analyse par spectroscopie — Émission de flamme, absorption atomique et fluorescence atomique — Vocabulaire*, et pour de plus amples informations sur l'emploi de la spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme, voir ISO 6956, *Spectrométrie d'absorption atomique — Introduction à son emploi*¹⁾.

3 Principe

Minéralisation d'une prise d'essai à l'aide de l'acide sulfurique et l'acide nitrique, élimination des acides par évaporation et calcination à 550 ± 25 °C. Alternativement, calcination directe d'une prise d'essai à 350 ± 25 °C comme spécifié dans l'ISO 247, méthode A ou méthode B.

NOTE — La présence de quantités même faibles d'halogènes peut entraîner la perte de sels de plomb volatiles au cours de la calcination à sec.

Ébullition des cendres obtenues dans une solution d'acétate d'ammonium afin de dissoudre le plomb. Transformation des silicates de plomb insolubles, au cas où il y en a, en chlorures par ébullition avec un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique et de peroxyde d'hydrogène.

Aspiration de la solution dans un spectromètre d'absorption atomique et mesurage de l'absorbance à une longueur d'onde de 283,3 nm, en utilisant une lampe à cathode creuse en plomb comme source d'émission du plomb.

4 Réactifs

Toutes les précautions d'hygiène et de sécurité classiques doivent être observées lorsqu'on effectue les opérations spécifiées dans la présente partie de l'ISO 6101.

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

4.1 Acide sulfurique, $\rho_{20} = 1,84$ g/cm³.

4.2 Acide nitrique, $\rho_{20} = 1,40$ g/cm³.

4.3 Acide chlorhydrique, $\rho_{20} = 1,18$ g/cm³.

4.4 Acide chlorhydrique, dilué 1 + 2.

Diluer 1 volume d'acide chlorhydrique concentré (4.3) avec 2 volumes d'eau.

4.5 Peroxyde d'hydrogène, solution à 30 % (m/m).

4.6 Acétate d'ammonium, solution à 180 g/dm³.

4.7 Plomb, solution étalon contenant 1 g de Pb par décimètre cube.

Utiliser des solutions étalons de plomb disponibles dans le commerce, ou préparer cette solution de la manière suivante.

Peser, à 0,1 mg près, 1 g de plomb métallique [pureté 99,95 % (m/m)] et transférer dans un bécher de 100 cm³ (5.12). Ajouter 30 cm³ d'eau et 20 cm³ d'acide nitrique (4.2) et faire bouillir sur le bain de sable (5.10). Lorsque le plomb est dissous, poursuivre l'ébullition jusqu'à réduction du volume de la solution à 20 cm³ ou moins. On ne doit pas observer d'oxydes d'azote.

1) Actuellement au stade de projet.

Dans le cas contraire, ajouter de l'eau et poursuivre l'ébullition. Transvaser dans une fiole jaugée à un trait de 1000 cm³ (5.7) et diluer jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.4).

1 cm³ de cette solution contient 1 mg de Pb.

4.8 Plomb, solution étalon contenant 10 mg de Pb par décimètre cube.

Introduire soigneusement, au moyen d'une pipette (5.9), 10 cm³ de la solution étalon de plomb (4.7) dans une fiole jaugée à un trait de 1000 cm³ (5.7), diluer jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.4) et bien mélanger.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

1 cm³ de cette solution étalon contient 10 µg de Pb.

5 Appareillage¹⁾

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectromètre d'absorption atomique, équipé de brûleurs alimentés en acétylène et en air, ainsi que d'une lampe à cathode creuse en plomb comme source d'émission de plomb. L'instrument doit être utilisé conformément aux instructions du fabricant pour obtenir la performance optimale.

On peut utiliser, en alternance, un **dispositif d'atomisation électrothermique** (four à graphite). Il doit être utilisé par une personne compétente conformément aux instructions du fabricant pour obtenir la performance optimale, pendant le séchage, la calcination et la volatilisation de la prise d'essai.

5.2 Balance, précise à 0,1 mg.

5.3 Four à moufle, pouvant être maintenu à 550 ± 25 °C.

5.4 Capsule à évaporation, d'environ 100 cm³ de capacité, en verre au quartz, munie d'un couvercle en verre de montre.

5.5 Fiole conique, de 250 cm³ de capacité, en verre au silicium ou en verre borosilicaté.

5.6 Éprouvette graduée, de 25 cm³ de capacité, graduée tous les 0,5 cm³.

5.7 Fioles jaugées à un trait, munies de bouchons en verre, de 50-100-200-500 et 1000 cm³ de capacités, conformes aux spécifications de l'ISO 1042, classe A.

5.8 Entonnoir à filtration, de 65 mm de diamètre, angle 60°.

5.9 Pipettes jaugées, de 5-10-20 et 50 cm³ de capacités, conformes aux spécifications de l'ISO 648, classe A.

5.10 Plaque chauffante électrique, ou **bain de sable** chauffé par un brûleur à gaz.

5.11 Bain d'eau bouillante.

5.12 Bêcher, de 100 cm³ de capacité.

5.13 Creuset, en verre au silicium ou en verre borosilicaté, en platine ou en porcelaine, de 50 cm³ de capacité, conforme aux spécifications de l'ISO 1772.

6 Mode opératoire

NOTE — Il est conseillé d'effectuer l'essai Beilstein sur une prise d'essai préliminaire pour la teneur en halogènes, car les composés volatils de plomb peuvent se former en présence de mélanges contenant des halogènes.

6.1 Prise d'essai

6.1.1 Si le caoutchouc ne contient pas de composés halogénés et si la calcination est effectuée conformément à la méthode A ou à la méthode B de l'ISO 247, peser, à 0,1 mg près, 0,5 à 2,0 g (suivant la teneur présumée en plomb) de caoutchouc broyé ou finement haché dans le creuset (5.13). Au cas où la méthode B de l'ISO 247 est utilisée, envelopper le caoutchouc dans du papier filtre sans cendres avant de le placer dans le creuset.

6.1.2 Si le caoutchouc contient des composés halogénés (par exemple le caoutchouc chloroprène), peser, à 0,1 mg près, 0,5 à 2 g (suivant la teneur présumée en plomb) de caoutchouc broyé ou finement haché dans la fiole conique (5.5).

6.2 Préparation de la solution d'essai

6.2.1 Calcination de la prise d'essai

6.2.1.1 Si le caoutchouc ne contient pas de composés halogénés, procéder à la calcination de la prise d'essai (6.1.1) conformément à la méthode A ou à la méthode B de l'ISO 247.

6.2.1.2 Si le caoutchouc contient des composés halogénés (6.1.2), utiliser la technique alternative suivante.

Ajouter 10 à 15 cm³ d'acide sulfurique (4.1) dans la fiole contenant la prise d'essai (6.1.2) et chauffer modérément sur la plaque chauffante électrique ou sur le bain de sable placé sur un brûleur à gaz (5.10) jusqu'à désintégration du caoutchouc. Ajouter soigneusement 5 cm³ d'acide nitrique (4.2). Poursuivre le chauffage jusqu'à décomposition complète du caoutchouc et dégagement de fumées blanches.

1) Le terme millilitre (ml) est couramment utilisé pour désigner le centimètre cube (cm³), selon une décision de la 12^e Conférence Générale des Poids et Mesures. Le terme millilitre est, en général, accepté dans les Normes internationales quand il s'agit de capacités de verrerie jaugée et de volumes liquides. La verrerie marquée de l'une ou l'autre manière peut être utilisée d'une façon satisfaisante avec les modes opératoires décrits dans la présente Norme internationale.

Certaines compositions de caoutchouc produisent beaucoup d'éclaboussures; dans ce cas, utiliser une fiole conique plus grande.

Transférer quantitativement le mélange réactionnel dans la capsule à évaporation (5.4), évaporer jusqu'à siccité et calciner dans le four à moufle (5.3), maintenu à 550 ± 25 °C, jusqu'à élimination de tout le carbone par combustion.

6.2.2 Dissolution des cendres

Après refroidissement, faire bouillir le résidu obtenu conformément à 6.2.1.1 ou 6.2.1.2 avec 15 cm^3 de la solution d'acétate d'ammonium (4.6) et filtrer sur papier filtre. Conserver le filtrat «A» et calciner le filtre avec le résidu dans le four à moufle (5.3), jusqu'à l'élimination de tout le carbone par combustion.

Refroidir à la température ambiante, ajouter un mélange formé de 10 cm^3 d'acide chlorhydrique (4.3), 5 cm^3 d'acide nitrique (4.2) et 10 gouttes de la solution de peroxyde d'hydrogène (4.5) et faire bouillir, ensuite, pendant environ 10 min.

Refroidir et filtrer le mélange réactionnel. Évaporer le filtrat sur le bain d'eau bouillante (5.11) jusqu'à siccité, recueillir le résidu avec de l'eau et l'ajouter au filtrat «A». Transvaser quantitativement les solutions combinées dans une fiole jaugée à un trait de 50 cm^3 (5.7) avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.4) et procéder conformément à 6.4.

Les solutions d'essai chlorhydriques doivent avoir la même concentration qu'en 4.4. Si l'évaporation, etc., a réduit ou augmenté cette concentration, l'ajuster en conséquence en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré (4.3) ou de l'eau.

6.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

6.3.1 Préparation de la gamme d'étalonnage

6.3.1.1 Dans une série de fioles jaugées à un trait de 100 cm^3 (5.7), introduire, au moyen de pipettes (5.9), les volumes de la solution étalon de plomb (4.8) indiqués dans le tableau, diluer jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.4) et bien mélanger.

Tableau

Volume de solution étalon de plomb (4.8)	Masse correspondante de Pb contenue dans 1 cm^3
cm^3	μg
50	5
20	2
10	1
5	0,5
0*	0

* Blanc d'étalonnage.

6.3.1.2 Préparer la gamme des solutions d'étalonnage (6.3.1.1) immédiatement avant les déterminations.

6.3.1.3 Si la prise d'essai a été préparée avec de l'acide sulfurique et de l'acétate d'ammonium, les mêmes quantités de ces

réactifs doivent être utilisées pour les solutions d'étalonnage et pour le blanc d'étalonnage (voir 6.3.1.1).

6.3.2 Mesurages spectrométriques

Mettre en marche le spectromètre (5.1) assez longtemps à l'avance afin d'assurer la stabilisation. La lampe à cathode creuse en plomb étant orientée de manière appropriée, régler la longueur d'onde à $283,3 \text{ nm}$ ainsi que la sensibilité et l'ouverture de la fente conformément aux caractéristiques de l'instrument.

Régler les pressions et les débits de l'air et de l'acétylène conformément aux instructions du fabricant, de manière à obtenir une flamme oxydante d'un bleu clair non lumineux, correspondant aux caractéristiques du spectromètre particulier que l'on utilise.

Aspirer la gamme des solutions d'étalonnage (6.3.1) successivement dans la flamme et mesurer l'absorbance de chaque solution, deux fois de suite, en faisant la moyenne des lectures. Veiller à ce que la vitesse d'aspiration demeure constante au cours de cette opération.

NOTE — Aspirer de l'eau par le brûleur après chaque mesurage.

Si l'acide sulfurique a été utilisé lors de la préparation de la prise d'essai, il est conseillé d'appliquer la correction pour le bruit de fond.

6.3.3 Atomisation électrothermique

Si l'on utilise un dispositif d'atomisation électrothermique (four à graphite), suivre les instructions du fabricant pour le séchage, la calcination et l'atomisation (voir 5.1).

6.3.4 Tracé de la courbe d'étalonnage

Tracer une courbe en portant par exemple les masses, en microgrammes, de plomb contenues dans 1 cm^3 des solutions d'étalonnage en abscisses, et les valeurs correspondantes d'absorbance, corrigées d'après l'absorbance du blanc d'étalonnage, en ordonnées.

Représenter les points sur la courbe par la meilleure ligne droite appréciée visuellement ou calculée selon la méthode des moindres carrés.

Une courbe inacceptable risque d'être obtenue lorsque l'absorption au milieu de la courbe d'étalonnage dépasse 0,55 fois l'absorption de la solution d'étalonnage la plus concentrée. Si l'on rencontre cette situation, les solutions d'étalonnage devraient être diluées jusqu'au volume normal minimal nécessaire pour atteindre au critère de courbe énoncé.

6.4 Détermination

6.4.1 Effectuer en double les mesurages spectrométriques à une longueur d'onde de $283,3 \text{ nm}$ sur la solution d'essai (6.2.2), en suivant le mode opératoire spécifié en 6.3.2.

6.4.2 Si la réponse de l'instrument pour la solution d'essai est plus élevée que celle que l'on trouve pour la solution d'étalonnage présentant la teneur en plomb la plus élevée (voir 6.3.1), diluer selon les besoins avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.4), en procédant de la manière suivante.

Introduire soigneusement, au moyen d'une pipette, un volume V_t , en centimètres cubes, de la solution d'essai (6.2.2) dans une fiole jaugée à un trait de 100 cm³ (5.7) de manière que la concentration en plomb se situe dans la gamme des solutions d'étalonnage. Diluer jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.4). Répéter deux fois le mesurage spectrométrique et faire la moyenne des lectures.

NOTE — Pour augmenter la fiabilité de la méthode d'essai, on peut utiliser la méthode par ajouts dosés. (Voir l'annexe.)

6.5 Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc parallèlement à la détermination, en utilisant de la solution d'acide chlorhydrique (4.4), mais en omettant la prise d'essai.

Si la prise d'essai a été préparée avec de l'acide sulfurique et de l'acétate d'ammonium, les mêmes quantités de ces réactifs doivent être utilisées pour la solution d'essai à blanc.

7 Expression des résultats

7.1 Lire la teneur en plomb de la solution d'essai directement sur la courbe d'étalonnage.

La teneur en plomb de la prise d'essai, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{(c_t - c_b) \times f}{200 \times m}$$

Si une fiole jaugée à un trait de capacité différente de 50 cm³ a été utilisée (voir 6.2.2), employer la formule suivante:

$$\frac{(c_t - c_b) \times V_f \times f \times 100}{m}$$

où

c_t est la teneur en plomb, en microgrammes par centimètre cube, de la solution d'essai (6.4.1), lue sur la courbe d'étalonnage;

c_b est la teneur en plomb, en microgrammes par centimètre cube, de la solution d'essai à blanc (6.5), lue sur la courbe d'étalonnage;

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

V_f est le volume, en centimètres cubes, de la fiole jaugée utilisée en 6.2.2;

f est le facteur de dilution, si nécessaire (voir 6.4.2), de la solution d'essai:

$$f = \frac{100}{V_t}$$

V_t étant le volume, en centimètres cubes, de la solution d'essai diluée en 6.4.2.

7.2 En alternative, à condition que l'absorbance de la solution d'essai se situe dans la partie rectiligne de la courbe d'étalonnage, la teneur en plomb, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{(c_t - c_b) \times f}{200 \times m}$$

Si une fiole jaugée à un trait de capacité différente de 50 cm³ a été utilisée (voir 6.2.2), employer la formule suivante:

$$\frac{(c_t - c_b) \times V_f \times f \times 100}{m}$$

où

c_t est la teneur en plomb, en microgrammes par centimètre cube, de la solution d'essai;

$$c_t = \frac{A_t \times c_n}{A_n}$$

c_b est la teneur en plomb, en microgrammes par centimètre cube, de la solution d'essai à blanc:

$$c_b = \frac{A_b \times c_n}{A_n}$$

A_t est l'absorbance de la solution d'essai;

A_b est l'absorbance de la solution d'essai à blanc;

A_n est l'absorbance de la solution d'étalonnage dont la teneur en plomb est la plus proche de celle de la solution d'essai;

c_n est la teneur en plomb, en microgrammes par centimètre cube, de la solution d'étalonnage présentant l'absorbance la plus proche de celle de la solution d'essai;

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

V_f est le volume, en centimètres cubes, de la fiole jaugée utilisée en 6.2.2;

f est le facteur de dilution, si nécessaire (voir 6.4.2), de la solution d'essai:

$$f = \frac{100}{V_t}$$

V_t étant le volume, en centimètres cubes, de la solution d'essai diluée en 6.4.2.

7.3 Indiquer la teneur en plomb en pourcentage en masse si elle est supérieure ou égale à 0,1 % (m/m) ou en milligrammes par kilogramme si elle est inférieure à 0,1 % (m/m).

7.4 Un résultat d'essai est la moyenne de deux déterminations acceptables, arrondies à la deuxième décimale lorsque les concentrations sont exprimées en pourcentage en masse et au nombre entier le plus proche lorsque les concentrations sont exprimées en milligrammes par kilogramme.

8 Procès-verbal d'essai

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes:

- a) le type et l'identification du produit soumis à l'essai;
- b) la référence à la présente partie de l'ISO 6101;
- c) la méthode de calcination et la méthode de dissolution utilisées;
- d) le résultat obtenu et le mode d'expression utilisé;
- e) toutes les particularités inhabituelles notées au cours de la détermination;
- f) toutes opérations non prévues dans la présente partie de l'ISO 6101 qui pourraient avoir eu une influence sur les résultats.

Annexe

Méthode par ajouts dosés

(Cette annexe ne fait pas partie intégrante de la norme.)

La méthode par ajouts dosés fournit à l'analyste un moyen très efficace d'augmenter la sensibilité d'une analyse par absorption atomique.

On l'utilise lorsque les échantillons contiennent des concentrations élevées et variables de matériaux matriciels, qu'il est difficile de reproduire dans des essais à blanc ou bien dans les cas où l'analyste désire abaisser la limite inférieure de détection.

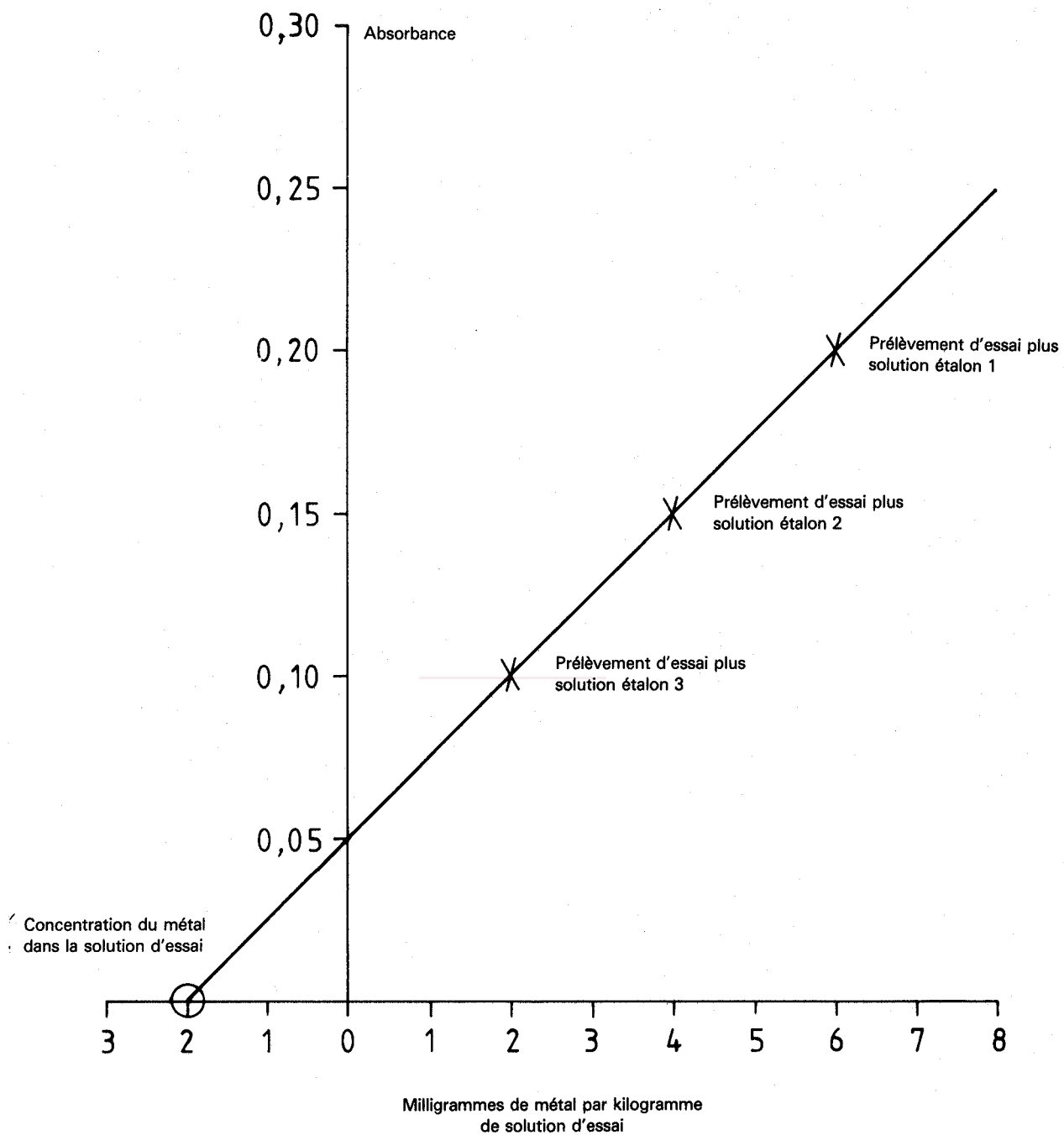
On peut trouver la méthode par ajouts dosés dans n'importe quel manuel courant d'absorption atomique et cette méthode est généralement décrite dans les manuels destinés aux utilisateurs qui sont équipés de spectromètres d'absorption atomique.

L'exemple suivant donne une idée de la méthode.

Effectuer quatre prélèvements de même importance d'une solution préparée à partir d'une prise d'essai. À chacun de trois de ces prélèvements de solution d'essai, ajouter un volume connu d'une solution étalon du métal. Amener les volumes au même total pour les quatre prélèvements d'essai. Utiliser les concentrations qui se situent dans la partie rectiligne de la courbe d'étalonnage.

Porter l'absorbance sur l'axe des y et la concentration, en milligrammes de métal par kilogramme, de la solution d'essai sur l'axe des x .

Extrapoler la ligne droite de manière à couper l'axe des x à l'absorbance zéro. À ce point, lire la concentration du métal dans la solution d'essai. Voir la figure qui constitue l'illustration de la méthode.



Figure

