

NORME INTERNATIONALE

ISO
6101-4

Première édition
1988-12-15



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

Caoutchouc — Dosage du métal par spectrométrie d'absorption atomique —

Partie 4: Dosage du manganèse

Rubber — Determination of metal content by atomic absorption spectrometry —

Part 4: Determination of manganese content

Numéro de référence
ISO 6101-4: 1988 (F)

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 en général 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. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

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 6101-4 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.

L'ISO 6101 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Caoutchouc — Dosage du métal par spectrométrie d'absorption atomique*:

- *Partie 1: Dosage du zinc*
- *Partie 2: Dosage du plomb*
- *Partie 3: Dosage du cuivre*
- *Partie 4: Dosage du manganèse*
- *Partie 5: Dosage du fer*

L'annexe A fait partie intégrante de la présente partie de l'ISO 6101.

Caoutchouc — Dosage du métal par spectrométrie d'absorption atomique —

Partie 4: Dosage du manganèse

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 6101 prescrit une méthode par spectrométrie d'absorption atomique pour le dosage du manganèse dans les caoutchoucs.

La méthode est applicable aux caoutchoucs bruts ainsi qu'aux produits en caoutchouc dont la teneur en manganèse est supérieure à 0,5 ppm. Des teneurs en manganèse inférieures à cette limite peuvent être déterminées, à condition de modifier de manière appropriée la masse de la prise d'essai et/ou les concentrations des solutions utilisées. L'emploi de la méthode des ajouts dosés permet également d'abaisser la limite inférieure de détection.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente partie de l'ISO 6101. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente partie de l'ISO 6101 sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 123 : 1985, *Latex de caoutchouc — Échantillonnage.*

ISO 247 : 1978, *Caoutchouc — Détermination des cendres.*

ISO 648 : 1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042 : 1983, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

ISO 1772 : 1975, *Creusets de laboratoire en porcelaine et en silice.*

ISO 4793 : 1980, *Filtres frittés de laboratoire — Échelle de porosité — Classification et désignation.*

ISO 6955 : 1982, *Méthodes d'analyse par spectroscopie — Émission de flamme, absorption atomique et fluorescence atomique — Vocabulaire.*

ISO 6956 : —¹⁾, *Spectrométrie d'absorption atomique — Introduction à son emploi.*

3 Principe

NOTE — En ce qui concerne la terminologie employée, voir ISO 6955, et pour avoir des informations supplémentaires en ce qui concerne l'emploi de la spectrométrie d'absorption atomique, voir ISO 6956.

Une prise d'essai est calcinée à $550 \text{ °C} \pm 25 \text{ °C}$ conformément à l'ISO 247, méthode A ou B. Les cendres sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique, la solution est aspirée dans un spectromètre d'absorption atomique et l'absorbance est mesurée à une longueur d'onde de 279,5 nm, en utilisant une lampe à cathode creuse au manganèse comme source d'émission du manganèse. Les silicates éventuellement présents sont volatilisés par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique.

4 Réactifs

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

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

4.1 Acide chlorhydrique, $\rho_{20} = 1,19 \text{ Mg/m}^3$.

4.2 Acide chlorhydrique, dilué 1 + 2 (V/V).

Diluer 1 volume d'acide chlorhydrique concentré (4.1) avec 2 volumes d'eau.

4.3 Acide sulfurique, $\rho_{20} = 1,84 \text{ Mg/m}^3$.

4.4 Acide sulfurique, dilué 1 + 3 (V/V).

Verser, avec précaution, 1 volume d'acide sulfurique concentré (4.3) dans 3 volumes d'eau.

4.5 Acide fluorhydrique, $\rho_{20} = 1,13 \text{ Mg/m}^3$, 38 % (m/m) à 40 % (m/m).

1) À publier.

4.6 Manganèse, solution étalon correspondant à 1 g de Mn par décimètre cube.

Soit utiliser une solution étalon de manganèse disponible dans le commerce, soit la préparer de la façon suivante.

En utilisant du manganèse électrolytique (pureté minimale 99,9 %), débarrasser la surface des oxydes de manganèse éventuellement présents en plaçant quelques grammes du métal dans un bécher contenant 60 cm³ à 80 cm³ d'acide sulfurique dilué 1 + 3 (4.4) et environ 100 cm³ d'eau. Agiter et, après quelques minutes, décanter la solution acide et verser de l'eau dans le bécher. Répéter la décantation et le lavage avec de l'eau, plusieurs fois. Mettre le métal de manganèse dans de l'acétone et agiter. Décanter l'acétone, sécher le métal dans l'étuve à air chaud (5.13) réglée à 100 °C ± 5 °C durant environ 2 min et laisser refroidir dans un dessiccateur.

Dans un bécher forme haute, peser, à 0,1 mg près, 1 g de ce métal de manganèse purifié et dissoudre dans 40 cm³ d'acide sulfurique dilué 1 + 3 (4.4) et environ 80 cm³ d'eau. Faire bouillir la solution durant quelques minutes. Laisser refroidir et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 cm³ (5.5). Diluer au trait repère et bien mélanger.

1 cm³ de cette solution étalon contient 1 000 µg de Mn.

4.7 Manganèse, solution étalon correspondant à 10 mg de Mn par décimètre cube.

Introduire soigneusement, à l'aide d'une pipette (5.6), 10 cm³ de la solution étalon de manganèse (4.6) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 cm³ (5.5), diluer au trait repère avec de l'acide chlorhydrique dilué 1 + 2 (4.2) et bien mélanger.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

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

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Spectromètre d'absorption atomique, équipé d'un brûleur alimenté à l'acétylène et à l'air comprimé respectivement à au moins 60 kPa et 300 kPa, ainsi que d'une lampe à cathode creuse au manganèse comme source d'émission du manganèse. L'instrument doit être utilisé conformément aux instructions du fabricant pour obtenir la performance optimale.

On peut utiliser, en variante, un appareil à atomisation électrothermique (four à graphite). Il doit être utilisé par une personne compétente conformément aux instructions du fabricant pour obtenir la performance optimale, en utilisant la solution d'essai préparée en 7.2.

5.2 Balance, précise à 0,1 mg.

5.3 Four à moufle, réglable à 550 °C ± 25 °C.

5.4 Creuset filtrant en verre, de porosité P 40 (dimension de pore 16 µm à 40 µm; voir ISO 4793).

5.5 Fioles jaugées à un trait, avec bouchons en verre, de 50 cm³, 100 cm³, 200 cm³, 500 cm³ et 1 000 cm³ de capacité respective, conformes aux prescriptions de l'ISO 1042, classe A.

5.6 Pipettes jaugées, de 5 cm³, 10 cm³, 20 cm³ et 50 cm³ de capacité respective, conformes aux prescriptions de l'ISO 648, classe A.

5.7 Plaque chauffante électrique, ou bain de sable chauffé par brûleur à gaz.

5.8 Bain de vapeur.

5.9 Tige de platine, destinée à être utilisée comme agitateur.

5.10 Creuset, en platine, d'une capacité de 50 cm³ à 150 cm³ suivant l'importance de la prise d'essai.

5.11 Creuset, en silice ou en verre borosilicaté, d'une capacité de 50 cm³ à 150 cm³ suivant l'importance de la prise d'essai, conforme aux prescriptions de l'ISO 1772.

5.12 Papier filtre, sans cendres.

5.13 Étuve, réglable à 100 °C ± 5 °C.

6 Échantillonnage

Procéder à l'échantillonnage de la façon suivante:

- pour un caoutchouc brut, conformément à l'ISO 247;
- pour un latex, conformément à l'ISO 123;
- pour des produits, de manière que l'échantillon soit représentatif de la totalité du lot.

7 Mode opératoire

7.1 Prise d'essai

Peser, à 0,1 mg près, environ 10 mg de caoutchouc broyé et finement haché dans un creuset approprié (5.10 ou 5.11). L'importance de la prise d'essai doit être jugée d'après la connaissance que l'on a, au préalable, de la quantité approximative de manganèse en présence.

7.2 Préparation de la solution d'essai

7.2.1 Destruction de la matière organique

Procéder à la calcination de la prise d'essai (7.1) conformément à la méthode A ou à la méthode B de l'ISO 247, dans le four à moufle (5.3) réglé à 550 °C ± 25 °C. Si les cendres sont noires, en raison de la présence de petites quantités de noir de carbone, agiter soigneusement à l'aide de la tige de platine (5.9) et poursuivre le chauffage.

7.2.2 Dissolution du résidu inorganique

Après calcination, laisser refroidir le creuset et son contenu jusqu'à température ambiante. Ajouter 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (4.1), chauffer le mélange sur le bain de vapeur (5.8) durant au moins 10 min. Ne pas laisser bouillir le mélange réactionnel. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante et transvaser la solution à l'aide d'eau, dans une fiole jaugée à un trait de 50 cm³ (5.5). Si les cendres ne sont pas complètement dissoutes, procéder de la façon suivante.

Transférer la solution et les cendres non dissoutes à l'aide d'eau, dans le creuset en platine (5.10). Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (4.3) et 5 cm³ d'acide fluorhydrique (4.5). Chauffer sur la plaque chauffante électrique ou le bain de sable (5.7) sous une hotte à fumées et évaporer jusqu'à siccité en remuant avec la tige de platine (5.9). Répéter cette digestion avec les mêmes quantités d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique, deux fois encore.

Laisser refroidir jusqu'à température ambiante, ajouter 20 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (4.1), chauffer durant 10 min et transférer à l'aide d'eau, dans une fiole jaugée à un trait de 50 cm³ (5.5).

Diluer au trait repère avec de l'eau et bien mélanger. Si des matières insolubles se déposent, filtrer celles-ci au travers du creuset filtrant (5.4) immédiatement avant de procéder conformément à 7.4.

Il convient que les solutions d'essai contiennent approximativement 12 % d'acide chlorhydrique. Si l'évaporation, etc., a réduit ou augmenté cette concentration, l'ajuster en conséquence en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré (4.1) ou de l'eau.

7.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage

7.3.1.1 Dans une série de cinq fioles jaugées à un trait de 100 cm³ (5.5), introduire, à l'aide de pipettes (5.6), les volumes de la solution étalon de manganèse (4.7) indiqués dans le tableau 1, diluer au trait repère avec de l'acide chlorhydrique dilué 1 + 2 (4.2) et bien mélanger.

Tableau 1 — Gamme des solutions d'étalonnage

Volume de la solution étalon de manganèse (4.7) cm ³	Masse de manganèse contenue dans 1 cm ³ µg
25	2,5
10	1,0
5	0,5
2	0,2
0	0

7.3.1.2 Préparer chaque jour les solutions d'étalonnage (7.3.1.1).

7.3.2 Mesurages spectrométriques

Mettre en marche le spectromètre (5.1) assez longtemps à l'avance afin d'assurer la stabilisation. La lampe à cathode creuse au manganèse étant orientée de manière appropriée, régler la longueur d'onde à 279,5 nm et la sensibilité ainsi que 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, appropriée aux caractéristiques du spectromètre particulier utilisé.

Aspirer la série de solutions d'étalonnage (7.3.1.1) successivement dans la flamme, mesurer l'absorbance de chaque solution deux fois et faire la moyenne des lectures. Veiller à ce que la vitesse d'aspiration demeure constante au cours de cette opération. S'assurer qu'au moins une des solutions d'étalonnage corresponde au niveau du caoutchouc soumis à l'essai ou lui soit inférieure.

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

7.3.3 Tracé de la courbe d'étalonnage

Tracer une courbe en portant, par exemple, les masses, en microgrammes, de manganèse contenues dans 1 cm³ des solutions d'étalonnage en abscisses, et les valeurs correspondantes d'absorbance, corrigées d'après l'absorbance du terme zéro de la gamme des solutions d'étalonnage (7.3.1.1), en ordonnées. Représenter les points sur la courbe par la meilleure ligne droite appréciée visuellement ou calculée selon les moindres carrés.

7.4 Dosage

7.4.1 Mesurages spectrométriques

Effectuer en double les mesurages spectrométriques à une longueur d'onde de 279,5 nm sur la solution d'essai (7.2.2), en suivant le mode opératoire prescrit en 7.3.2.

7.4.2 Dilution

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 manganèse la plus élevée (voir 7.3.1.1), diluer, selon les besoins, avec de l'acide chlorhydrique dilué 1 + 2 (4.2), de la façon suivante.

Introduire soigneusement, à l'aide d'une pipette graduée, un volume *V*, en centimètres cubes, de la solution d'essai (7.2.2) dans une fiole jaugée à un trait de 100 cm³ (5.5) de manière que la concentration de manganèse se situe dans la gamme couverte par les solutions d'étalonnage. Diluer au trait repère avec de l'acide chlorhydrique dilué 1 + 2 (4.2). Procéder au mesurage spectrométrique conformément à 7.4.1.

NOTE — Pour accroître la fiabilité de la méthode d'essai, on peut utiliser la méthode des ajouts dosés. (Voir annexe A.)

7.4.3 Essai à blanc

Procéder à un essai à blanc en parallèle avec le dosage, en utilisant l'acide chlorhydrique dilué 1 + 2 (4.2), mais en omettant la prise d'essai.

Si l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique ont été utilisés pour la préparation de la solution d'essai, les mêmes quantités de ces acides doivent être utilisées pour la préparation de la solution d'essai à blanc.

8 Expression des résultats

8.1 Lire la teneur en manganèse de la solution d'essai directement sur la courbe d'étalonnage (7.3.3).

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

$$\frac{\varrho(\text{Mn})_t - \varrho(\text{Mn})_b}{200 m} \times f$$

où

$\varrho(\text{Mn})_t$ est la teneur en manganèse, en microgrammes par centimètre cube, de la solution d'essai (7.2.2), lue sur la courbe d'étalonnage;

$\varrho(\text{Mn})_b$ est la teneur en manganèse, en microgrammes par centimètre cube, de la solution d'essai à blanc (7.4.3), lue sur la courbe d'étalonnage;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.1);

f est le facteur de dilution, si nécessaire (voir 7.4.2), de la solution d'essai:

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

V étant le volume, en centimètres cubes, de la solution d'essai pipeté en 7.4.2.

8.2 En variante, à condition que l'absorbance de la solution d'essai soit dans les limites de la partie rectiligne de la courbe d'étalonnage, la teneur en manganèse, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{\varrho(\text{Mn})_t - \varrho(\text{Mn})_b}{200 m} \times f$$

où

$\varrho(\text{Mn})_t$ est la teneur en manganèse, en microgrammes par centimètre cube, de la solution d'essai:

$$\varrho(\text{Mn})_t = \frac{A_t \times \varrho(\text{Mn})_n}{A_n}$$

$\varrho(\text{Mn})_b$ est la teneur en manganèse, en microgrammes par centimètre cube, de la solution d'essai à blanc:

$$\varrho(\text{Mn})_b = \frac{A_b \times \varrho(\text{Mn})_n}{A_n}$$

où

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 présentant la teneur en manganèse la plus voisine de celle de la solution d'essai;

$\varrho(\text{Mn})_n$ est la teneur en manganèse, en microgrammes par centimètre cube, de la solution d'étalonnage présentant l'absorbance la plus voisine de celle de la solution d'essai;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai (7.1);

f est le facteur de dilution, si nécessaire (voir 7.4.2), de la solution d'essai:

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

V étant le volume, en centimètres cubes, de la solution d'essai pipeté en 7.4.2.

8.3 Procéder à deux dosages en utilisant des prises d'essai séparées prélevées sur le même échantillon homogénéisé. Un résultat d'essai est constitué par la moyenne de deux dosages acceptables arrondie à la deuxième décimale lorsque les concentrations sont exprimées en pourcentage, et au nombre entier le plus proche lorsque les concentrations sont exprimées en milligrammes par kilogramme.

8.4 Indiquer la teneur en manganèse en pourcentage si elle est supérieure ou égale à 0,1 %, ou en milligrammes par kilogramme si elle est inférieure à 0,1 %.

9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- a) type et identification du produit soumis à l'essai;
- b) méthode d'échantillonnage;
- c) référence à la présente partie de l'ISO 6101;
- d) méthode de calcination et méthode de dissolution utilisées;
- e) type d'instrument utilisé: flamme ou four à graphite;
- f) résultats obtenus et mode d'expression utilisé;
- g) toutes particularités inhabituelles notées au cours de l'essai;
- h) toutes opérations non prévues dans la présente partie de l'ISO 6101 ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, susceptibles d'avoir eu une influence sur les résultats.

Annexe A (normative)

Méthode des ajouts dosés

La méthode des 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 de détection.

On peut trouver la méthode des 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 donnera une idée de la méthode.

Effectuer quatre prélèvements de la même importance d'une

solution d'essai préparée comme décrit en 7.2. À chacun de trois de ces prélèvements d'essai, ajouter un volume connu d'une solution étalon de manganèse (voir 7.3.1.1). Amener les volumes au même total pour tous les quatre. Utiliser les concentrations qui entrent dans les limites de la partie linéaire de la courbe d'étalonnage.

Mesurer l'absorbance de chacune des quatre solutions ainsi obtenues.

Indiquer l'absorbance sur l'axe des y et la concentration, en microgrammes de manganèse par centimètre cube de solution, 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 de manganèse dans la solution d'essai. Un exemple est donné à la figure A.1.

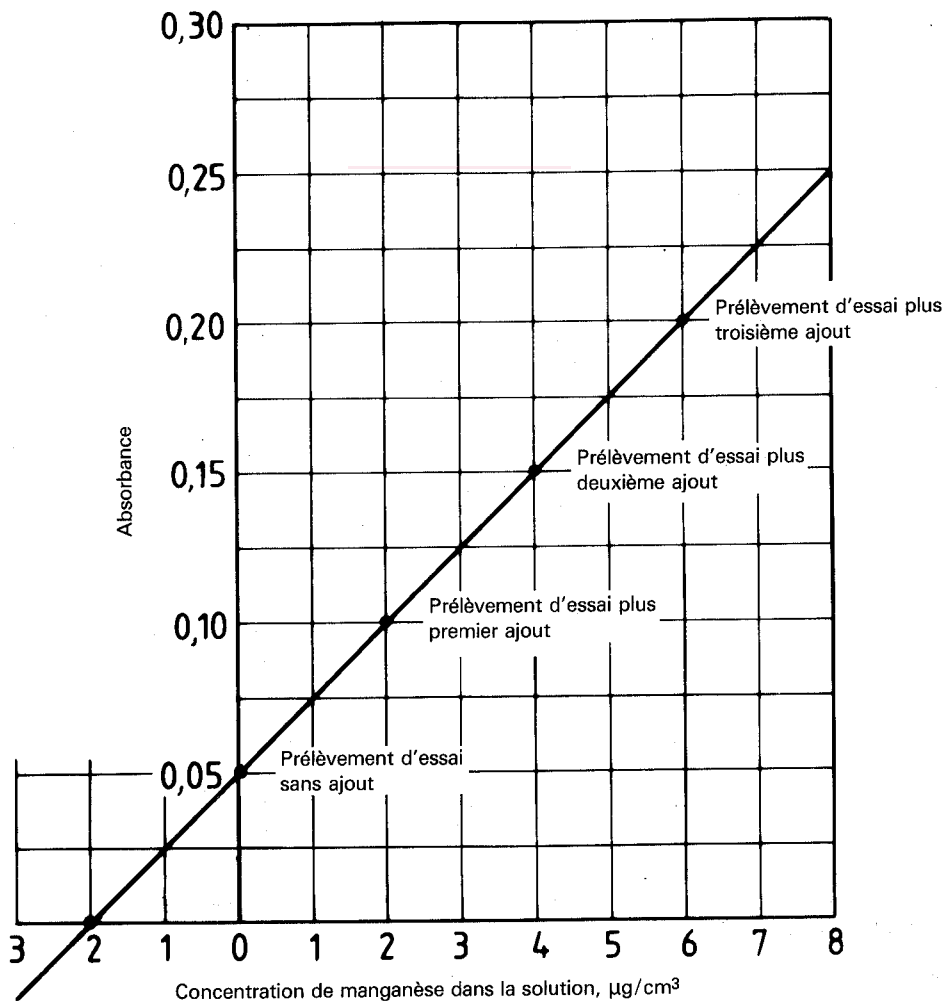


Figure A.1 — Exemple de courbe obtenue en utilisant la méthode des ajouts dosés