

NORME INTERNATIONALE

ISO
7780

Première édition
1987-06-01



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

Caoutchoucs et latex de caoutchoucs — Dosage du manganèse — Méthodes photométriques au periodate de sodium

Rubbers and rubber latices — Determination of manganese content — Sodium periodate photometric methods

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 normalement 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 7780 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.

Elle annule et remplace les Normes internationales ISO 1397 : 1975 et ISO 1655 : 1975, dont elle constitue une révision technique.

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.

Caoutchoucs et latex de caoutchoucs — Dosage du manganèse — Méthodes photométriques au periodate de sodium

0 Introduction

Sous certaines formes, le manganèse peut catalyser la dégradation oxydante du caoutchouc naturel, bien que le mécanisme selon lequel se produit cette dégradation ne soit pas entièrement connu. En outre, il est reconnu que d'autres formes de manganèse peuvent être présentes dans les mélanges à base de caoutchoucs même en quantités relativement importantes, sans produire de dégradation; mais dans ce dernier cas, il y a toujours la possibilité que sous l'influence de certains constituants du mélange, particulièrement celle des acides non saturés, le manganèse ait un rôle plus agressif.

Il serait donc souhaitable de distinguer analytiquement les formes catalysantes actives et inactives, mais, en règle générale, aucune méthode satisfaisante n'a pu être mise au point à cet effet. Actuellement, il n'y a donc pas d'autre possibilité que de déterminer la quantité totale de manganèse dans les caoutchoucs.

On connaît mal l'influence du manganèse sur l'oxydation catalytique des caoutchoucs de synthèse, bien qu'il soit généralement reconnu que ses effets sont moins sévères que sur le caoutchouc naturel. C'est sans doute pour cette raison que le dosage dans les caoutchoucs de synthèse et dans les mélanges à base de caoutchoucs de synthèse est moins fréquemment effectué; néanmoins, les méthodes spécifiées dans la présente Norme internationale sont applicables à tous les élastomères généralement utilisés.

La première des deux méthodes spécifiées, qui doit être considérée comme *méthode générale* (section un), est applicable à tous les caoutchoucs et mélanges à base de caoutchoucs sous toutes leurs formes. Dans cette méthode, les cendres provenant du caoutchouc sont traitées par fusion, de façon à transférer le manganèse en une forme soluble; elle convient mieux aux mélanges de caoutchouc à forte teneur en charges mortes telles que l'argile, ou contenant des matières qui peuvent former des phosphates insolubles, par exemple le dioxyde de titane. La seconde méthode, qui doit être considérée comme *méthode restreinte* (section deux), est plus courte; elle s'applique aux caoutchoucs bruts, aux latex correspondants et aux mélanges à base de caoutchoucs ne contenant pas les

fortes teneurs en charges mentionnées ci-avant. Il est à prévoir que la seconde méthode sera la plus fréquemment utilisée, à condition que le chlore soit également absent.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie des méthodes photométriques pour le dosage du manganèse, après oxydation au periodate de sodium, dans les caoutchoucs et les latex de caoutchoucs.

La **section un** spécifie une méthode pour les mélanges à base de caoutchoucs ou les caoutchoucs vulcanisés qui ne contiennent pas de chlore. Cette méthode n'est pas influencée par de fortes teneurs en charges, telles que les silicates naturels et synthétiques et le carbonate de calcium sous formes variées, ou par la présence d'ingrédients de mélange qui formeraient un phosphate insoluble dans les conditions de l'essai.

La **section deux** spécifie une méthode pour le caoutchouc brut, le latex, et les mélanges à base de caoutchoucs qui ne contiennent pas un taux élevé (pas supérieur à environ 10 %) de charges, telles que les silicates inertes ou tout ingrédient, tel que le dioxyde de titane qui, dans les conditions de l'essai, peut former un phosphate insoluble. Cette méthode est applicable aux caoutchoucs naturels et synthétiques qui ne contiennent pas de chlore.

2 Références

ISO 123, *Latex de caoutchouc — Échantillonnage.*

ISO 124, *Latex de caoutchouc — Dosage des matières solides totales.*

ISO 1795, *Caoutchouc brut en balles — Échantillonnage.*

ISO 1796, *Caoutchouc brut — Préparation des échantillons.*

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

Section un : Dosage du manganèse — Méthode générale

3 Principe

Calcination du caoutchouc dans un creuset en platine, suivie de la fusion des cendres avec du fluoroborate de sodium. Après attaque par les acides sulfurique et nitrique dilués, élimination des matières insolubles et oxydation du manganèse en permanganate par ébullition en présence d'une solution de periodate de sodium. Mesurage photométrique à approximativement 525 nm de cette solution donnant l'absorbance, qui est proportionnelle à la teneur en manganèse.

AVERTISSEMENT — Toutes les précautions usuelles d'hygiène et de sécurité doivent être observées lors de l'application de ce mode opératoire.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, si possible, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, convenant pour l'usage dans l'analyse des traces de métaux, et de l'eau stabilisée (4.5).

4.1 Fluoroborate de sodium.

Si la qualité analytique n'est pas disponible, ce réactif doit être préparé de la façon suivante. Dissoudre 110 g de fluoroborate de sodium technique dans 100 cm³ d'eau et chauffer à environ 35 °C. Après filtration sur papier filtre, refroidir la solution à la température ambiante et lui ajouter 100 cm³ d'éthanol à 96 % en agitant. Filtrer le précipité cristallin sur un papier filtre dans un entonnoir de Buchner et l'essorer entièrement sous vide léger ; le transférer ensuite dans un récipient en verre ou en porcelaine peu profond et le sécher sous vide à environ 50 °C.

4.2 Periodate de sodium.

4.3 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/cm³.

4.4 Acide nitrique, ρ 1,42 g/cm³.

4.5 Eau stabilisée.

À approximativement 1 dm³ d'eau, ajouter environ 0,1 g de permanganate de potassium avec quelques gouttes d'acide sulfurique. Distiller l'eau dans un appareil comportant une trappe empêchant l'entraînement de gouttelettes, en écartant les premiers et les derniers 50 cm³ de distillat. Recueillir et conserver le reste du distillat dans un flacon en verre à bouchon rodé.

4.6 Permanganate de potassium, solution à approximativement 0,03 g/dm³.

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

L'une des deux solutions suivantes peut être utilisée au choix :

a) Peser 0,720 g de permanganate de potassium (KMnO₄) dans un petit bécher et dissoudre cette quantité dans de l'eau contenant 2 cm³ d'acide sulfurique (4.3). Ajouter de

l'eau saturée de dioxyde de soufre jusqu'à recoloration de la solution. Faire bouillir la solution durant 15 min, la refroidir, la transvaser dans une fiole jaugée de 500 cm³ et diluer avec de l'eau jusqu'au trait repère.

b) Peser 0,770 g de sulfate de manganèse monohydraté (MnSO₄ · H₂O) dans un petit bécher et dissoudre cette quantité dans de l'eau contenant 2 cm³ d'acide sulfurique (4.3). Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 500 cm³ et diluer avec de l'eau jusqu'au trait repère. Cette solution reste stable durant au moins 1 mois.

Prélever, à l'aide d'une pipette, 10 cm³ de la solution a) ou de la solution b), les introduire dans une seconde fiole jaugée de 500 cm³ et diluer jusqu'au trait repère avec de l'eau.

1 cm³ de l'une ou l'autre de ces solutions étalons contient 0,01 mg de Mn.

Préparer l'une ou l'autre de ces solutions juste avant l'emploi.

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Photomètre ou spectrophotomètre, permettant de mesurer l'absorbance à une longueur d'onde voisine de 525 nm, et cuves appariées.

5.2 Creusets en platine, de préférence de 30 cm³ de capacité nominale.

5.3 Plaque résistante à la chaleur et isolante thermiquement, de forme carrée, d'environ 100 mm de côté et d'environ 6 mm d'épaisseur, ayant un trou central pour servir de support au creuset, de manière qu'environ les deux tiers de celui-ci dépassent en dessous de la plaque.

5.4 Four à moufle, pouvant être maintenu à une température de 550 ± 25 °C.

5.5 Filtre en verre fritté, série de porosité P 40 (voir ISO 4793).

6 Échantillonnage

6.1 Caoutchouc brut

Effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 1795.

6.2 Latex

Effectuer l'échantillonnage conformément à l'une des méthodes spécifiées dans l'ISO 123.

6.3 Mélange à base de caoutchouc

Prélever sur l'échantillon une prise d'essai de 10 g, en plusieurs endroits si nécessaire, de manière qu'elle soit représentative de tout l'échantillon.

7 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — Observer les précautions et soins nécessaires à l'analyse de traces de métaux.

7.1 Préparation de la prise d'essai

7.1.1 Caoutchouc brut

Préparer une prise d'essai à partir de la ou des pièces (6.1) conformément à l'ISO 1796 ou en coupant le caoutchouc en petits morceaux d'environ 0,1 g chacun. Peser une prise d'essai de 10 g à 10 mg près.

7.1.2 Latex

Prélever un volume de latex, soigneusement mélangé (6.2), contenant environ 10 g de matières solides totales, sécher jusqu'à masse constante comme spécifié dans l'ISO 124, et couper en petits morceaux.

7.1.3 Caoutchouc vulcanisé

Une prise d'essai de 10 g (6.3) doit être mise en feuille ou émietée sur cylindres, ou coupée à la main en petits morceaux.

NOTE — À tous stades de la préparation de l'échantillon, prendre soin d'éviter toute contamination du caoutchouc.

7.2 Préparation de la solution d'essai

7.2.1 Calcination de la prise d'essai

Choisir la masse de la prise d'essai de manière qu'elle ne contienne pas plus de 1 g de dioxyde de titane. Déposer la prise d'essai dans un creuset en platine (5.2) pesé et placé dans le trou ménagé sur la plaque résistante à la chaleur et isolante thermiquement (5.3).

Commencer en même temps la préparation d'une solution d'essai à blanc en utilisant un creuset identique (5.2) mais en omettant la prise d'essai et continuer en traitant de manière semblable le contenu des deux creusets.

Chauffer doucement le creuset et son contenu sur une petite flamme de gaz jusqu'à l'obtention d'un résidu charbonneux sec. Mettre ensuite le creuset dans le four à moufle (5.4) maintenu à une température de 550 ± 25 °C et le chauffer jusqu'à ce que tout le carbone soit oxydé.

Retirer le creuset du four et le laisser refroidir dans un dessiccateur, le peser pour déterminer la masse de cendre, puis, à l'aide d'une pipette fine, ajouter de l'acide sulfurique concentré (4.3) goutte à goutte sur les parois du creuset en quantité juste suffisante pour humidifier les cendres. Chauffer doucement jusqu'à cessation des fumées et de nouveau à environ 550 °C durant

quelques minutes. Répéter le traitement des cendres par l'acide sulfurique (4.3) en ajoutant l'acide comme précédemment à l'aide de la pipette fine, en chauffant doucement jusqu'à cessation des fumées, puis à environ 550 °C durant quelques minutes. Après refroidissement à la température ambiante, ajouter dans le creuset, pour chaque partie de cendre, 8 parties de fluoroborate de sodium (4.1) qui doivent représenter 8 g au maximum. Chauffer doucement le creuset sous une hotte à fumées jusqu'à fusion complète, puis plus énergiquement jusqu'à ce que les matières fondues deviennent transparentes ou qu'il n'y ait plus de réaction et que toutes les matières insolubles soient dispersées dans le mélange fondu.

7.2.2 Dissolution

Refroidir le creuset à la température ambiante et ajouter 12 cm³ d'eau stabilisée (4.5) et 4 cm³ d'acide sulfurique (4.3). Après chauffage très doux pour dissoudre la masse solidifiée, transvaser le contenu du creuset dans une fiole conique de 100 cm³ et traiter le contenu du creuset en platine par 10 cm³ d'eau stabilisée (4.5) et 2 cm³ d'acide sulfurique (4.3) qui doivent également être ajoutés dans la fiole conique.

Ajouter 5 cm³ d'acide nitrique (4.4) dans la fiole, puis verser le contenu sur le filtre en verre fritté (5.5) et laver celui-ci une fois avec 5 cm³ d'eau stabilisée (4.5) chaude. Transvaser le filtrat dans une autre fiole conique en lavant avec de l'eau stabilisée et en complétant le volume à un total de 40 cm³. Ajouter 0,3 g de periodate de sodium (4.2) et porter la solution à l'ébullition. Poursuivre une douce ébullition durant 10 min afin d'assurer le plein développement de la couleur. Après refroidissement, un éventuel trouble peut se former par suite d'une précipitation du periodate de potassium. Ce trouble peut être éliminé par centrifugation ou par filtration sur le filtre en verre fritté.

Transvaser quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 50 cm³ et diluer avec de l'eau stabilisée (4.5) à 20 °C, jusqu'au trait repère. Après homogénéisation, la coloration reste stable durant plusieurs heures. Une tendance à un affaiblissement de la coloration indique que les matières organiques ou les chlorures ne sont pas complètement éliminés. Si ceci est le cas, répéter la détermination mais avec un traitement supplémentaire à l'acide sulfurique en 7.2.1.

Procéder conformément à 7.4.

7.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

7.3.1 Préparation des solutions témoins

Préparer une série de solutions témoins contenant chacune 25 cm³ d'eau stabilisée (4.5), 6 cm³ d'acide sulfurique (4.3) et 5 cm³ d'acide nitrique (4.4). À ces solutions, ajouter des volumes de la solution étalon de manganèse (4.7) échelonnés de 0 (solution de compensation) à 10 cm³, puis 0,3 g de periodate de sodium (4.2). Porter ces solutions à l'ébullition et les y maintenir durant 10 min afin d'assurer le plein développement de la couleur; refroidir, puis diluer avec de l'eau stabilisée (4.5) à 50 cm³ dans des fioles jaugées.

7.3.2 Mesurages spectrométriques

Rincer une cuve du photomètre ou du spectrophotomètre (5.1), d'abord avec de la solution de permanganate de potassium (4.6), puis avec de l'eau stabilisée (4.5) et finalement avec de la

solution témoin appropriée. Remplir ensuite la cuve avec la solution témoin et mesurer l'absorbance à la longueur d'onde du maximum d'absorption (approximativement 525 nm).

Corriger la lecture en soustrayant l'absorbance de la solution de compensation.

7.3.3 Tracé de la courbe d'étalonnage

Porter sur un graphique les lectures ainsi obtenues pour chaque solution témoin en fonction de la concentration correspondante du manganèse, pour obtenir la courbe d'étalonnage. Cette courbe doit être contrôlée périodiquement selon les conditions d'essai et le type d'appareil utilisé.

7.4 Dosage

Rincer ensuite la cuve du photomètre ou du spectrophotomètre (5.1), d'abord avec de la solution de permanganate de potassium (4.6), puis avec de l'eau stabilisée et finalement avec de la solution d'essai. Remplir ensuite la cuve avec la solution d'essai et mesurer l'absorbance à la longueur d'onde utilisée lors de l'établissement de la courbe d'étalonnage.

Corriger la lecture en soustrayant l'absorbance de la solution d'essai à blanc (voir 7.2.1) traitée de manière semblable.

Au moyen de la courbe d'étalonnage, déterminer la concentration du manganèse correspondant à la lecture corrigée et, à partir de celle-ci, calculer la teneur en manganèse de la prise d'essai.

8 Expression des résultats

Prendre comme résultat la valeur moyenne des résultats individuels de deux déterminations.

Exprimer le résultat en milligrammes de manganèse par kilogramme d'échantillon.

9 Procès-verbal d'essai

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

- a) type et identification de l'échantillon ;
- b) référence à la méthode utilisée, c'est-à-dire : ISO 7780, méthode générale ;
- c) résultat comme décrit dans le chapitre 8 ;
- d) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai ;
- e) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou facultatives.

Section deux : Dosage du manganèse — Méthode restreinte

10 Principe

Calcination du caoutchouc dans un creuset en silice. Attaque des cendres par l'acide sulfurique et le monohydrogénosulfate de potassium en vue de la transformation du manganèse en une forme soluble. Après dissolution des cendres sulfatées dans l'acide sulfurique dilué, formation d'un complexe par l'acide orthophosphorique du fer présent et oxydation du manganèse en permanganate par ébullition en présence d'une solution de periodate de sodium. Mesurage photométrique à approximativement 525 nm de cette solution donnant l'absorbance, qui est proportionnelle à la teneur en manganèse.

AVERTISSEMENT — Toutes les précautions usuelles d'hygiène et de sécurité doivent être observées lors de l'application de ce mode opératoire.

11 Réactifs

Au cours de l'analyse, si possible, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, convenant pour l'usage dans l'analyse des traces de métaux, et de l'eau stabilisée (4.5).

11.1 Monohydrogénosulfate de potassium.

11.2 Periodate de sodium.

11.3 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/cm³.

11.4 Acide sulfurique, dilué 1 + 19.

Mélanger 1 volume d'acide sulfurique concentré (11.3) avec 19 volumes d'eau stabilisée (11.6).

11.5 Acide orthophosphorique, 85 à 90 % (V/V) de H₃PO₄.

11.6 Eau stabilisée.

Voir 4.5.

11.7 Permanganate de potassium, solution, $c(1/5 \text{ KMnO}_4) \approx 0,001 \text{ mol/dm}^3$.

Dissoudre 0,15 g de permanganate de potassium dans de l'eau et diluer à 1 dm³.

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

Voir 4.7.

12 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

12.1 Photomètre ou spectrophotomètre, permettant de mesurer l'absorbance à une longueur d'onde voisine de 525 nm, et cuves appariées.

12.2 Creusets en silice, de 50 ou 80 cm³ de capacité nominale, selon la méthode de calcination utilisée.

12.3 Plaque résistante à la chaleur et isolante thermiquement, de forme carrée, d'environ 100 mm de côté et d'environ 6 mm d'épaisseur, ayant un trou central pour servir de support au creuset, de manière qu'environ les deux tiers de celui-ci dépassent en dessous de la plaque.

12.4 Four à moufle, pouvant être maintenu à une température de 550 ± 25 °C.

12.5 Filtre en verre fritté, série de porosité P 40 (voir ISO 4793).

13 Échantillonnage

Voir chapitre 6.

14 Mode opératoire

AVERTISSEMENT — Observer les précautions et soins nécessaires à l'analyse de traces de métaux.

14.1 Préparation de la prise d'essai

Voir 7.1.

14.2 Préparation de la solution d'essai

14.2.1 Calcination de la prise d'essai

Couper la prise d'essai en petits morceaux ne pesant pas plus de 0,1 g et la déposer dans un creuset en silice (12.2) d'environ 50 cm³ de capacité nominale, qui est placé dans le trou ménagé sur la plaque résistante à la chaleur et isolante thermiquement (12.3).

Commencer en même temps la préparation d'une solution d'essai à blanc en utilisant un creuset identique mais en omettant la prise d'essai et continuer en traitant de manière semblable le contenu des deux creusets.

Chauffer doucement le creuset et son contenu sur une petite flamme de gaz jusqu'à l'obtention d'un résidu charbonneux sec. Mettre ensuite le creuset dans le four à moufle (12.4) maintenu à une température de 550 ± 25 °C et le chauffer jusqu'à ce que le carbone soit oxydé.

Retirer le creuset du four et le laisser refroidir. À l'aide d'une pipette fine, ajouter de l'acide sulfurique concentré (11.3) goutte à goutte sur les parois du creuset en quantité juste suffisante pour humidifier les cendres. Chauffer doucement jusqu'à cessation des fumées et mettre à nouveau le creuset dans le four à moufle maintenu à 550 ± 25 °C pour éliminer les dernières traces de carbone.

Répéter le traitement des cendres par l'acide sulfurique (11.3) en ajoutant l'acide comme précédemment à l'aide de la pipette fine, mais en chauffant seulement jusqu'à cessation des fumées afin de retenir, dans toute la mesure du possible, les cendres sous la forme de sulfate. Laisser refroidir le creuset, ajouter