

---

---

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

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

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 7780:1998](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23d9f23a-74af-43e6-821b-5233dcdffaeb/iso-7780-1998)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23d9f23a-74af-43e6-821b-5233dcdffaeb/iso-7780-1998>



## 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 vote. Leur publication comme Normes internationales requiert 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*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 7780:1987), dont elle constitue une révision technique.

© ISO 1998

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation  
Case postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse  
Internet iso@iso.ch

Imprimé en Suisse

## 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* 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 transformer le manganèse en une forme soluble; elle convient mieux aux mélanges de caoutchouc à forte teneur en charges inertes telles que l'argile, ou contenant des matières qui peuvent former des phosphates insolubles, par exemple de dioxyde de titane. La seconde méthode, qui doit être considérée comme *méthode restreinte*, est plus courte; elle s'applique aux caoutchoucs brut, aux latex correspondants et aux mélanges à base de caoutchouc ne contenant pas les fortes teneurs en charges mentionnées ci-avant. Il est à prévoir que la seconde méthode sera la plus fréquemment utilisée.

Pour ceux équipés d'un dispositif d'absorption atomique, l'ISO 6101-4:1997, *Caoutchouc — Dosage du métal par spectrométrie d'absorption atomique — Partie 4: Dosage du manganèse*, peut remplacer l'ISO 7780. Il convient de consulter ces deux normes car chacune peut donner des éléments d'appréciation qui pourraient être utiles avant de choisir la meilleure méthode pour le dosage du manganèse dans les caoutchoucs et latex bruts et vulcanisés.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 7780:1998

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23d9f23a-74af-43e6-821b-5233dcdffaeb/iso-7780-1998>

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

**AVERTISSEMENT** — Les utilisateurs de la présente Norme internationale doivent être familiarisés avec les pratiques d'usage en laboratoire. La présente Norme internationale n'est pas censée aborder tous les problèmes de sécurité concernés par son usage. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de consulter et d'établir les règles de sécurité et d'hygiène appropriées et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires avant utilisation.

## 1 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. Les deux méthodes comportent des dispositions pour l'analyse du caoutchouc contenant du chlore.

**L'article 3** spécifie une méthode pour les mélanges à base de caoutchoucs ou les caoutchoucs vulcanisés qui 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.

**L'article 4** spécifie une méthode pour le caoutchouc brut, les mélanges à base de caoutchouc naturel et synthétique et le latex 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.

## 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 Norme internationale. 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 Norme internationale 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:—<sup>1)</sup>, *Latex de caoutchouc — Échantillonnage.*

ISO 124:1997, *Latex de caoutchouc — Détermination des matières solides totales.*

ISO 1795:1992, *Caoutchouc brut, naturel et synthétique — Méthodes d'échantillonnage et de préparation ultérieure.*

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

1) À publier. (Révision de l'ISO 123:1985)

### 3 Méthode générale (pour les échantillons non influencés par de fortes teneurs en charges)

#### 3.1 Principe

En présence de chlore, une dissolution à l'acide sulfurique est nécessaire à laquelle succède une attaque à l'acide nitrique. Ce mode opératoire est appliqué dans un ballon de Kjeldahl. Si des silicates sont présents, la prise d'essai dissoute est attaquée par les acides sulfuriques et fluorhydrique afin de volatiliser tout silicium sous forme de tétrafluorure de silicium. En l'absence de chlore, le caoutchouc fait l'objet d'une calcination dans un creuset en platine et d'une attaque par le fluoroborate de sodium. À l'issue de l'un ou l'autre mode opératoire, le manganèse est oxydé en permanganate par ébullition en présence de periodate de sodium. La teneur en manganèse est déterminée par mesurage spectrophotométrique à 525 nm.

#### 3.2 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 (3.2.5).

##### 3.2.1 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 cm<sup>3</sup> d'eau chauffée à environ 35 °C. Après filtration sur papier, refroidir la solution à la température ambiante et lui ajouter 100 cm<sup>3</sup> d'éthanol à 96 % (V/V) 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.

##### 3.2.2 Periodate de sodium.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

##### 3.2.3 Acide sulfurique, $\rho = 1,84 \text{ Mg/m}^3$ .

[ISO 7780:1998](#)

##### 3.2.4 Acide nitrique, $\rho = 1,42 \text{ Mg/m}^3$ .

[standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23d9f23a-74af-43e6-821b-5233dcdffaeb/iso-7780-1998](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23d9f23a-74af-43e6-821b-5233dcdffaeb/iso-7780-1998)

##### 3.2.5 Eau stabilisée.

À approximativement 1 dm<sup>3</sup> 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 des gouttelettes, en écartant les premiers et les derniers 50 cm<sup>3</sup> de distillat. Recueillir et conserver le reste du distillat dans un flacon en verre à bouchon rodé.

##### 3.2.6 Permanganate de potassium, solution à environ 30 g/dm<sup>3</sup>.

##### 3.2.7 Manganèse, solution étalon, correspondant à 10 mg de manganèse par décimètre cube.

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

- Peser 0,720 g de permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>) dans un petit bécher et dissoudre cette quantité dans de l'eau contenant 2 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (3.2.3). Ajouter de l'eau saturée de dioxyde de soufre jusqu'à décoloration de la solution. Faire bouillir la solution durant 15 min, la refroidir, la transvaser dans une fiole jaugée de 500 cm<sup>3</sup> et diluer avec de l'eau jusqu'au trait repère.
- Peser 0,770 g de sulfate de manganèse monohydraté (MnSO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) dans un petit bécher et dissoudre cette quantité dans de l'eau contenant 2 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (3.2.3). Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 500 cm<sup>3</sup> 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 cm<sup>3</sup> de la solution a) ou de la solution b), les introduire dans une seconde fiole jaugée de 500 cm<sup>3</sup> et diluer avec de l'eau jusqu'au trait repère.

1 cm<sup>3</sup> de cette solution étalon contient 0,01 mg de manganèse.

Préparer la solution juste avant l'emploi.

**3.2.8 Peroxyde d'hydrogène**, solution aqueuse à 30 % (V/V).

**3.2.9 Acide fluorhydrique**,  $\rho = 1,12 \text{ Mg/m}^3$ .

### 3.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

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

**3.3.2 Creuset en platine**, de préférence de  $30 \text{ cm}^3$  de capacité nominale.

**3.3.3 Plaque résistant 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.

**3.3.4 Four à moufle**, pouvant être maintenu à une température de  $550 \text{ °C} \pm 25 \text{ °C}$ .

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

**3.3.6 Plaque chauffante électrique**, ou brûleur à gaz à bain de sable.

**3.3.7 Ballon de Kjeldhal**, d'une capacité de  $250 \text{ cm}^3$ .

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/23d9f23a-74af-43e6-821b-5233dcdffaeb/iso-7780-1998>

**3.3.8 Baguette en platine**, comme agitateur.

### 3.4 Échantillonnage

À tous les stades de l'échantillonnage et de la préparation de l'échantillon, prendre soin d'éviter toute contamination du caoutchouc.

#### 3.4.1 Caoutchouc brut

Effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 1795.

#### 3.4.2 Latex

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

#### 3.4.3 Mélange à base de caoutchouc et caoutchouc vulcanisé.

Prélever un échantillon de 50 g, en plusieurs endroits si nécessaire, de manière qu'il soit représentatif du produit.

### 3.5 Mode opératoire

#### 3.5.1 Préparation de la prise d'essai

##### 3.5.1.1 Caoutchouc brut

À partir de l'échantillon prélevé en 3.4.1, peser une prise d'essai de 10 g à 10 mg près.

##### 3.5.1.2 Latex

Prélever un volume de latex, soigneusement mélangé (3.4.2), contenant environ 10 g de matières solides totales, sécher jusqu'à masse constante comme spécifié dans l'ISO 124, et couper en petits morceaux.

##### 3.5.1.3 Mélange à base de caoutchouc et caoutchouc vulcanisé

À partir de l'échantillon prélevé en 3.4.3, peser une prise d'essai de 10 g à 10 mg près.

#### 3.5.2 Préparation de la solution d'essai

##### 3.5.2.1 Calcination de la prise d'essai en l'absence de chlore

Déposer la prise d'essai dans un creuset en platine (3.3.2) pesé et placé dans le trou ménagé sur la plaque résistant à la chaleur et isolante thermiquement (3.3.3).

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 (3.3.4) maintenu à une température de  $550\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$  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 (3.2.3) 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  $550\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$  durant quelques minutes.

Répéter le traitement des cendres par l'acide sulfurique en ajoutant l'acide comme précédemment à l'aide de la pipette fine, en chauffant doucement jusqu'à cessation des fumées, puis à environ  $550\text{ °C}$  durant quelques minutes. Après refroidissement à la température ambiante, ajouter dans le creuset, pour chaque partie de cendre, 8 parties de fluoroborate de sodium (3.2.1) 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.

##### 3.5.2.2 Calcination de la prise d'essai en présence de chlore

Dépasser la prise d'essai dans le ballon de Kjeldhal (3.3.7), ajouter  $10\text{ cm}^3$  d'acide sulfurique (3.2.3) et chauffer modérément jusqu'à ce que la prise d'essai se désagrège. Ajouter avec précaution  $5\text{ cm}^3$  d'acide nitrique (3.2.4). Si la réaction devient trop vive, refroidir le ballon dans un béccher d'eau froide et conserver à température ambiante pendant au moins 2 h avant de réchauffer.

Dès le ralentissement de la réaction initiale, chauffer doucement jusqu'à cessation de la réaction vive, puis plus énergiquement jusqu'à ce que le mélange fonce. Ajouter  $1\text{ cm}^3$  d'acide nitrique et chauffer jusqu'à faire à nouveau foncer. Renouveler l'addition d'acide nitrique et chauffer jusqu'à ce que la solution se décolore ou devienne jaune pâle et ne fonce plus en continuant de chauffer.

Si l'attaque se prolonge, il peut être nécessaire d'ajouter environ  $1\text{ cm}^3$  d'acide sulfurique pour empêcher le contenu du ballon de se solidifier.



Si le produit de l'attaque est exempt de matières insolubles, refroidir, ajouter 0,5 cm<sup>3</sup> de peroxyde d'hydrogène (3.2.8) et 2 gouttes d'acide nitrique, puis chauffer jusqu'à production de fumées. Renouveler l'addition et le chauffage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'atténuation de couleur de la solution. Refroidir, diluer avec 10 cm<sup>3</sup> d'eau et chauffer jusqu'à production de fumées.

Transvaser la solution et tout résidu, s'il y en a, dans le creuset, faire évaporer jusqu'à siccité et enflammer pour brûler tout le carbone.

Si le produit de l'attaque contient des matières insolubles à ce stade, refroidir, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique et 5 cm<sup>3</sup> d'acide fluorhydrique (3.2.9). Faire évaporer jusqu'à siccité sur le dispositif de chauffage (3.3.6) tout en agitant avec la baguette en platine (3.3.8). Répéter le mode opératoire deux fois.

En l'absence de matières insolubles, faire évaporer jusqu'à siccité sur le dispositif de chauffage.

### 3.5.2.3 Dissolution

Refroidir (3.2.5) à la température ambiante et ajouter 12 cm<sup>3</sup> d'eau stabilisée (3.2.5) et 4 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (3.2.5). Après chauffage très doux pour dissoudre la masse solidifiée, transvaser le contenu du creuset dans une fiole conique de 100 cm<sup>3</sup>. Ajouter encore 10 cm<sup>3</sup> d'eau stabilisée et 2 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique en transvasant à nouveau dans la fiole conique.

Ajouter 5 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique (3.2.4) dans la fiole, puis verser le contenu sur le filtre en verre fritté (3.3.5) et laver celui-ci une fois avec 5 cm<sup>3</sup> d'eau stabilisée 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 cm<sup>3</sup>. Ajouter 0,3 g de periodate de sodium (3.2.2) 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 cm<sup>3</sup> et diluer avec de l'eau stabilisée à 20 °C, jusqu'au trait repère. Après homogénéisation, la coloration devrait rester 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 c'est le cas, répéter la détermination mais avec un traitement supplémentaire à l'acide sulfurique en 3.5.2.1.

Procéder conformément à 3.5.4.

## 3.5.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

### 3.5.3.1 Préparation des solutions témoins

Préparer une série de solutions témoins contenant chacune 25 cm<sup>3</sup> d'eau stabilisée (3.2.5), 6 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (3.2.3) et 5 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique (3.2.4). À ces solutions, ajouter des volumes de la solution étalon de manganèse (3.2.7) échelonnés de 0 (solution de compensation) à 10 cm<sup>3</sup>, puis 0,3 g de periodate de sodium (3.2.2). 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 à 50 cm<sup>3</sup> dans des fioles jaugées.

### 3.5.3.2 Mesurages spectrométriques

Rincer une cuve du photomètre ou du spectrophotomètre (3.3.1), d'abord avec de la solution de permanganate de potassium (3.2.6), puis avec de l'eau stabilisée 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.