
**Verre et verrerie — Analyse des solutions
d'attaque —**

Partie 1:

Dosage du dioxyde de silicium par
spectrométrie d'absorption moléculaire

ISO 10136-1:1993
Glass and glassware — Analysis of extract solutions —
Part 1: Determination of silicon dioxide by molecular absorption
spectrometry



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 10136-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 48, *Verrerie de laboratoire et appareils connexes*, sous-comité SC 5, *Qualité de la verrerie*.

L'ISO 10136 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Verre et verrerie — Analyse des solutions d'attaque*:

- *Partie 1: Dosage du dioxyde de silicium par spectrométrie d'absorption moléculaire*
- *Partie 2: Dosage de l'oxyde de sodium et de l'oxyde de potassium par spectrométrie d'émission de flamme ou d'absorption dans la flamme*
- *Partie 3: Dosage de l'oxyde de calcium et de l'oxyde de magnésium par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme*
- *Partie 4: Dosage de l'oxyde d'aluminium par spectrométrie d'absorption moléculaire*
- *Partie 5: Dosage de l'oxyde de fer(III) par spectrométrie d'absorption moléculaire et par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme*
- *Partie 6: Dosage de l'oxyde de bore(III) par spectrométrie d'absorption moléculaire*

© ISO 1993

Droits de reproduction réservés. 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

Imprimé en Suisse

L'annexe A de la présente partie de l'ISO 10136 est donnée uniquement à titre d'information.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 10136-1:1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ae06c569-966c-4cdd-aff4-33c1a3519989/iso-10136-1-1993)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ae06c569-966c-4cdd-aff4-33c1a3519989/iso-10136-1-1993>

Introduction

Le dosage de la silice (SiO_2) dans les solutions d'attaque obtenues lors des essais de résistance n'était pas, jusqu'ici, pris en compte pour la classification du verre ou de la verrerie en fonction de sa résistance chimique. Pour la plupart des applications, en effet, les concentrations de silice (généralement très faibles) mises en évidence dans ces solutions d'attaque ne sont pas significatives et ne présentent qu'un intérêt mineur. Toutefois, dans certains cas, il peut être important de connaître les quantités libérées, par exemple par de la verrerie utilisée pour déterminer de faibles concentrations de silice en solutions ou, parfois, par des articles à usage médical ou pharmaceutique. Il peut également être intéressant de disposer de l'analyse complète des solutions d'attaque obtenues lors des essais de durabilité lorsqu'on étudie les propriétés de verres de nouvelle composition.

Le Comité technique 2, Résistance chimique et analyse, de la Commission internationale du verre (ICG) a étudié deux méthodes de dosage de la silice (voir [6] dans l'annexe A) par spectrométrie d'absorption moléculaire. Ces deux méthodes étaient fondées sur la formation d'un complexe coloré en présence de molybdate d'ammonium, l'une utilisant la couleur jaune du complexe et l'autre la couleur bleue obtenue par addition d'un réducteur approprié. Au cours d'une étude expérimentale circulaire, douze laboratoires ont dosé la silice contenue dans deux solutions synthétiques et dans des solutions d'attaque obtenues à l'issue de l'essai décrit dans l'ISO 4802[3][4]. La conclusion commune a été que, bien que donnant des résultats plus homogènes, le dosage à partir du complexe jaune était moins sensible que le dosage à partir du complexe bleu et que, compte tenu de la très faible concentration de silice dans les solutions d'attaque, en général, la préférence était accordée à cette seconde méthode.

Les résultats des études de turbidité, notamment dans les solutions d'essai du verre en grains, ont montré la nécessité de faire précéder l'analyse d'une acidification, afin de dissoudre les hydroxydes et/ou carbonates éventuellement présents. Ceci est réalisé au moyen de solutions tampons spectroscopiques, généralement fortement acides, ou par addition d'acides.

Verre et verrerie — Analyse des solutions d'attaque —

Partie 1:

Dosage du dioxyde de silicium par spectrométrie d'absorption moléculaire

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 10136 prescrit une méthode d'analyse quantitative du silicium, sous forme de dioxyde de silicium ou silice (SiO_2), libéré dans les solutions d'attaque au cours des essais de résistance hydrolytique, par spectrométrie d'absorption moléculaire.

La présente partie de l'ISO 10136 s'applique à l'analyse des solutions d'attaque obtenues à partir des verres ou articles en verre de toutes natures, notamment les articles pour laboratoire ou à usage pharmaceutique constitués par exemple de verre borosilicaté (tel que le verre borosilicaté 3.3 selon l'ISO 3585), de verre neutre ou de verre silico-sodocalcique tel que défini dans l'ISO 4802[3][4], les emballages pour boissons et produits alimentaires, la vaisselle et les articles de cuisson. La solution d'attaque peut être obtenue soit à partir d'articles en verre, par la méthode décrite dans l'ISO 4802 par exemple, soit à partir du verre en tant que matériau, par la méthode décrite dans l'ISO 719[1] ou l'ISO 720[2] par exemple. La méthode d'essai est en outre applicable aux solutions d'attaque obtenues par toute méthode de détermination de la résistance hydrolytique du verre ou de la verrerie.

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 10136. 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 10136

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 385-2:1984, *Verrerie de laboratoire — Burettes* — Partie 2: *Burettes sans temps d'attente.*

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

ISO 835-1:1981, *Verrerie de laboratoire — Pipettes graduées — Partie 1: Spécifications générales.*

ISO 835-2:1981, *Verrerie de laboratoire — Pipettes graduées — Partie 2: Pipettes sans temps d'attente.*

ISO 835-3:1981, *Verrerie de laboratoire — Pipettes graduées — Partie 3: Pipettes avec temps d'attente de 15 s.*

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

ISO 3585:1991, *Verre borosilicaté 3.3 — Propriétés.*

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai.*

ISO 3819:1985, *Verrerie de laboratoire — Bêchers.*

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

ISO 7056:1981, *Matériel de laboratoire en plastique — Bêchers.*

3 Définitions

Pour les besoins de la présente partie de l'ISO 10136, les définitions suivantes s'appliquent.

3.1 solution d'attaque: Solution aqueuse obtenue en faisant réagir du verre avec de l'eau dans des conditions spécifiques.

3.2 solution de dosage: Solution effectivement utilisée pour mesurer la concentration de l'analyte. Il peut s'agir de la solution d'attaque non diluée, diluée, ou modifiée.

3.3 analyte: Élément ou constituant à doser.

3.4 solution mère: Solution de composition appropriée contenant l'analyte, sous forme d'oxyde, à une concentration connue et élevée.

3.5 solution étalon: Solution contenant l'analyte, sous forme d'oxyde, à une concentration connue convenable pour la préparation des solutions de référence (d'étalonnage).

3.6 gamme d'étalonnage: Série de solutions de référence simples ou synthétiques contenant l'analyte à des concentrations diverses. Le terme zéro de la série est, en principe, la solution dans laquelle la concentration de l'analyte est nulle. [ISO 6955]

3.7 spectrométrie d'absorption moléculaire (SAM): Technique de dosage d'un analyte en solution par mesurage de la densité optique d'un complexe coloré de cet analyte.

3.8 solution d'essai à blanc: Solution préparée de la même manière que la solution de dosage mais ne contenant pas l'analyte.

4 Principe

Conditionnement de la solution d'attaque à analyser et formation du complexe silicomolybdate bleu au moyen de molybdate d'ammonium et d'une solution réductrice. Mesurage de la densité optique du complexe coloré (pour la solution de dosage) avec un spectromètre d'absorption moléculaire, à 800 nm et dans des cuves optiques de 10 mm d'épaisseur.

5 Réactifs

Sauf spécification contraire, utiliser au cours de l'analyse, uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau de qualité 1 ou 2 selon l'ISO 3696.

Lorsque les acides ou l'hydroxyde d'ammonium sont simplement désignés par leur nom ou leur formule chimique, il est entendu qu'il s'agit des réactifs concentrés. Dans des solutions diluées, leur concen-

tration est exprimée sous la forme d'un rapport indiquant le nombre de volumes de réactif concentré à ajouter à un nombre donné de volumes d'eau. L'expression 1 + 3, par exemple, signifie qu'il faut diluer un volume de réactif concentré dans trois volumes d'eau.

Les solutions titrées pour spectrométrie vendues dans le commerce peuvent être utilisées pour préparer les solutions mères ou étalons.

5.1 Acide 4-amino-3-hydroxynaphtalène-1-sulfonique ou acide 1-amino-2-hydroxynaphtalène-4-sulfonique [$\text{NH}_2\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$].

5.2 Molybdate d'ammonium [$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$], solution aqueuse à 60 g/l.

5.3 Acide borique (H_3BO_3), solution à 50 g/l.

5.4 2,4-dinitrophénol [$2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$], indicateur en solution à 1 g/l.

5.5 Acide chlorhydrique (HCl), $\rho = 1,19$ g/ml.

5.5.1 Acide chlorhydrique (HCl) dilué à 1 + 5.

5.5.2 Acide chlorhydrique (HCl) dilué à 1 + 24.

5.6 Acide fluorhydrique (HF) en solution, $\rho = 1,13$ g/ml.

5.7 Solution réductrice

Dissoudre 0,7 g de sulfite de sodium (5.15) dans 20 ml d'eau, ajouter 0,15 g d'acide 4-amino-3-hydroxynaphtalène-1-sulfonique ou 1-amino-2-hydroxynaphtalène-4-sulfonique (5.1) et agiter jusqu'à dissolution. Dissoudre 9 g de métabisulfite de sodium (5.14) dans 160 ml d'eau. Transvaser les deux solutions dans la même fiole jaugée à un trait de 200 ml (6.7). Compléter au trait repère avec de l'eau et homogénéiser.

Jeter cette solution si une coloration bleue, même très légère, apparaît.

5.8 Dioxyde de silicium (silice) (SiO_2). Sable silicieux finement broyé contenant au moins 99,9 % (*m/m*) de SiO_2 , séché à 110 °C au moins.

5.9 Silice, solution mère

Peser à 0,1 mg près environ 1 g de silice (5.8) dans une capsule en platine (6.6). Ajouter 4,5 g de carbonate de sodium (5.11) et mélanger intimement à l'aide d'une baguette sèche (ne pas utiliser de baguette en verre). Rassembler le mélange au centre de la capsule et l'étaler sur une surface de 30 mm de diamètre environ. Recouvrir le mélange, aussi uniformément que

possible, avec 0,5 g de carbonate de sodium (5.11), puis brosser la baguette avec précaution pour faire tomber dans la capsule les particules résiduelles.

Couvrir la capsule avec un couvercle en platine (6.6) et la placer dans un four à moufle à température comprise entre 300 °C et 400 °C. Porter progressivement la température à 1 100 °C et la maintenir pendant environ 10 min, ou jusqu'à fusion complète. Retirer la capsule du four et remuer doucement le mélange en fusion pour y incorporer toutes les particules résiduelles. Laisser refroidir, laver à l'eau chaude la face inférieure du couvercle pour entraîner dans la capsule les particules résiduelles, puis dissoudre le mélange fondu dans de l'eau chaude. Laisser refroidir, transvaser la solution dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml (6.7), compléter au trait repère avec de l'eau et homogénéiser. Transvaser la solution dans des flacons en plastique (6.3) pour le stockage.

1 ml de cette solution mère contient 1 mg de SiO₂.

5.10 Silice, solution étalon

Transférer avec une pipette à un trait (6.10) 10,00 ml de la solution mère de silice (5.9) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml (6.7), compléter au trait repère avec de l'eau et homogénéiser. Préparer cette solution au moment de l'emploi.

1 ml de cette solution étalon contient 10 µm de SiO₂.

5.11 Carbonate de sodium (Na₂CO₃), anhydre.

5.12 Hydroxyde de sodium, en solution c(NaOH) ≈ 2 mol/l, conservée dans des flacons en plastique (6.3).

5.13 Hydroxyde de sodium, solution c(NaOH) ≈ 0,1 mol/l, conservée dans des flacons en plastique (6.3).

5.14 Métabisulfite de sodium (Na₂S₂O₅).

5.15 Sulfite de sodium (Na₂SO₃) anhydre.

5.16 Acide tartrique [(CHOH·COOH)₂] solution à 200 g/l.

6 Appareillage

Toute la verrerie de laboratoire utilisée, sauf les pipettes et les burettes, doit être en verre borosilicaté et de préférence en verre borosilicaté 3.3 selon l'ISO 3585.

Matériel courant de laboratoire, et

6.1 Spectrophotomètre d'absorption moléculaire, permettant de mesurer la densité optique à 800 nm.

6.2 cuves optiques, de parcours optique égal à 10 mm.

6.3 Flacons en plastique, avec bouchons, de capacité adéquate, par exemple 1 000 ml environ.

6.4 Bécher, de capacité 100 ml conforme aux prescriptions de l'ISO 3819.

6.5 Bêchers en plastique, de capacité adéquate, par exemple 200 ml environ, et conformes aux prescriptions de l'ISO 7056.

6.6 Capsules en platine avec couvercles, de capacité adéquate, par exemple égale à 75 ml environ.

6.7 Fioles jaugées à un trait, de capacité adéquate et conformes aux prescriptions de l'ISO 1042 pour les fioles jaugées à un trait de classe A.

6.8 Pipette graduée en plastique, de capacité 1 ml.

6.9 Pipette graduée, de capacité 5 ml et conforme aux prescriptions de l'ISO 835-1, ISO 835-2 ou ISO 835-3, pour les pipettes graduées de classe A.

6.10 Pipette à un trait, de capacité adéquate et conforme aux prescriptions de l'ISO 648 pour les pipettes à un trait de classe A.

6.11 Burettes, de capacité adéquate, par exemple 10 ml, et conformes aux prescriptions de l'ISO 385-2 pour les burettes de classe A.

6.12 Balance, permettant la lecture à 0,1 mg près.

6.13 pH-mètre, avec électrodes en verre et en calomel, ou électrodes mixtes.

6.14 Agitateur magnétique, avec baguette revêtue de plastique.

6.15 Papier filtre, du type sans cendres lavé deux fois à l'acide et désigné comme suit:

papier dit «ouvert» ou «grossier» de porosité généralement utilisée pour la filtration de l'hydroxyde d'aluminium;

papier dit «moyen», de porosité généralement utilisée pour la filtration de l'oxalate de calcium;

papier dit «fermé» ou «fin», de porosité généralement utilisée pour la filtration du sulfate de baryum.

7 Échantillonnage et échantillons

Prendre comme échantillon pour analyse la solution d'attaque obtenue au cours d'un essai de résistance hydrolytique quelconque.

8 Mode opératoire

8.1 Préparation et dosage de la solution de dosage et de la solution d'essai à blanc

8.1.1 Solution de dosage

Transférer, avec une pipette à un trait (6.10), une partie aliquote de 20 ml de la solution d'attaque dans un bécher (6.4), et acidifier jusqu'à pH 3 environ avec de l'acide chlorhydrique (5.5.2) sous contrôle d'un pH-mètre (6.13). Porter à ébullition, laisser refroidir et ramener le pH à environ 5 avec la solution d'hydroxyde de sodium (5.13). Filtrer la solution à travers le papier (6.15) approprié dans un bécher en plastique de 200 ml (6.5) et mettre en marche l'agitateur magnétique (voir 6.14). Laver soigneusement le filtre avec de petites quantités d'eau chaude (10 ml maximum) en faisant s'écouler l'eau dans le bécher. Il est important de laisser l'agitateur en marche pendant toute la durée de ces additions et jusqu'au transfert de la solution dans la fiole jaugée à un trait de 100 ml (6.7).

Ajouter une goutte de 2,4-dinitrophénol (5.4) et neutraliser à l'hydroxyde de sodium (5.12) ou à l'acide chlorhydrique (5.5.1) en arrêtant dès apparition d'une coloration jaune. Ajouter 0,5 ml d'acide fluorhydrique (5.6) avec la pipette graduée (6.8) et laisser reposer 3 min. Ajouter 40 ml d'acide borique (5.3) et laisser reposer 3 min, puis ajouter encore 5 ml de molybdate d'ammonium (5.2). Laisser reposer 10 min, ajouter 5 ml d'acide tartrique (5.16) et 5 ml de solution réductrice (5.7). Homogénéiser soigneusement, retirer le bécher de l'agitateur magnétique et transvaser la solution dans une fiole jaugée à un trait de 100 ml (6.7). Compléter avec de l'eau jusqu'au trait repère et laisser reposer jusqu'à développement complet de la coloration (il suffit en général de 2 h environ).

8.1.2 Solution d'essai à blanc

Préparer la solution d'essai à blanc avec 20 ml d'eau et suivant exactement le même mode opératoire que pour la solution de dosage.

8.1.3 Mesurage de la densité optique

Mesurer la densité optique de la solution de dosage à 800 nm (voir 6.1) dans les cuves de 10 mm (6.2), et celle de la solution à blanc en prenant la solution zéro de la gamme d'étalonnage (voir 3.6) comme référence.

8.2 Établissement de la courbe d'étalonnage

Avec une burette (6.11), transférer séparément dans des béchers en plastique de 200 ml (6.5) différents volumes de la solution étalon de silice (5.10) mesurés avec exactitude de façon à ce qu'ils contiennent des quantités de silice allant de 0 à 150 µg, puis compléter ces volumes à 20 ml environ. Placer sur l'agitateur magnétique (6.14), ajouter une goutte de 2,4-dinitrophénol, puis 5 ml de molybdate d'ammonium (5.2) et laisser se développer la coloration bleue de l'acide silicomolybdénique réduit comme décrit en 8.1.1.

Mesurer la densité optique des différentes solutions à 800 nm (voir 6.1) dans des cuves optiques de 10 mm (voir 6.2) en prenant la solution zéro comme référence. Tracer la courbe d'étalonnage en portant en abscisse la masse de silice et en ordonnée la densité optique.

9 Expression des résultats

À partir de la courbe d'étalonnage (8.2), déterminer les masses de dioxyde de silicium (SiO_2) contenues dans la solution de dosage (8.1.1) et dans la solution d'essai à blanc (8.1.2), soustraire la seconde valeur à la première, calculer la concentration du dioxyde de silicium dans la solution d'attaque et l'exprimer en microgrammes de SiO_2 par millilitre de solution d'attaque.

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- référence à la présente partie de l'ISO 10136;
- identification des échantillons soumis à l'extraction;
- référence à la méthode d'essai de résistance hydrolytique (voir annexe A) utilisée pour obtenir la solution d'attaque;
- résultats obtenus, exprimés en microgrammes de SiO_2 par millilitre de solution d'attaque;
- tout détail inhabituel noté au cours du dosage.

Annexe A (informative)

Bibliographie

- [1] ISO 719:1985, *Verre — Résistance hydrolytique du verre en grains à 98 °C — Méthode d'essai et classification.*
- [2] ISO 720:1985, *Verre — Résistance hydrolytique du verre en grains à 121 °C — Méthode d'essai et classification.*
- [3] ISO 4802-1:1988, *Verrerie — Résistance hydrolytique des surfaces internes des récipients en verre — Partie 1: Détermination par analyse titrimétrique et classification.*
- [4] ISO 4802-2:1988, *Verrerie — Résistance hydrolytique des surfaces internes des récipients en verre — Partie 2: Détermination par spectrométrie de flamme et classification.*
- [5] ISO 6286:1982, *Spectrométrie d'absorption moléculaire — Vocabulaire — Généralités — Appareillage.*
- [6] The chemical durability of glass: the determination of silica in extract solutions. (A report by Sub Committee A2 of the International Commission on Glass.) *Glass technology*, 1975, vol. **16**, No. 4, pp. 80-83.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 10136-1:1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ae06c569-966c-4cdd-aff4-33c1a3519989/iso-10136-1-1993)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ae06c569-966c-4cdd-aff4-33c1a3519989/iso-10136-1-1993>