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

Partie 3:

**Dosage de l'oxyde de calcium et de l'oxyde
de magnésium par spectrométrie d'absorption
atomique dans la flamme**

[ISO 10136-3:1993](https://standards.iso.org/standards/sist/31392597-ce9f-48ce-9f34-50b8cbc7e3e/iso-10136-3-1993)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31392597-ce9f-48ce-9f34-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31392597-ce9f-48ce-9f34-50b8cbc7e3e/iso-10136-3-1993)

[50b8cbc7e3e/iso-10136-3-1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31392597-ce9f-48ce-9f34-50b8cbc7e3e/iso-10136-3-1993)

Glass and glassware — Analysis of extract solutions —

*Part 3: Determination of calcium oxide and magnesium oxide by flame
atomic 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 10136-3 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 10136-3:1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31392597-ce9f-48ce-9f34-50b8cbc7e3e/iso-10136-3-1993)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/31392597-ce9f-48ce-9f34-50b8cbc7e3e/iso-10136-3-1993>

Introduction

Les classifications du verre ou de la verrerie, dans les normes nationales ou internationales et dans les diverses pharmacopées, ont reposé pendant de nombreuses années sur le titrage de solutions d'attaque avec un acide minéral dilué. Ces solutions peuvent contenir, en plus des oxydes de métaux alcalins (sodium et potassium) des oxydes de métaux alcalino-terreux (calcium et magnésium) qui interviennent également dans le titrage à l'acide. Le résultat du titrage est donc en réalité la teneur totale en substances alcalines de la solution, qui est cependant parfois exprimée en masse équivalente d'oxyde de sodium. L'apparition de techniques plus modernes telles que la spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme a permis au cours des dernières années d'évoluer vers une analyse plus complète des solutions d'attaque et le dosage spécifique des divers éléments présents.

Le Comité technique 2, Résistance chimique et analyse de la Commission internationale du verre (ICG) a étudié des méthodes de dosage colorimétrique du calcium et du magnésium (voir [5] dans l'annexe A), mais la conclusion de cette étude a été qu'aucune de ces méthodes n'était particulièrement adaptée à l'analyse des très faibles concentrations généralement obtenues dans les solutions d'attaque. Des essais circulaires menés par dix laboratoires ont permis de mettre au point, et de recommander, une méthode d'analyse par spectrométrie d'absorption dans la flamme.

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 3:

Dosage de l'oxyde de calcium et de l'oxyde de magnésium par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 10136 prescrit une méthode d'analyse quantitative du calcium et du magnésium, sous forme d'oxydes (CaO et MgO), libérés dans les solutions d'attaque au cours des essais de résistance hydrolytique, par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme.

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

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

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 atomique dans la flamme (SAAF): Technique de dosage d'éléments chimiques fondée sur le mesurage de l'absorption de rayonnements photoniques spécifiques par des atomes en phase vapeur dans une flamme.

3.8 solution tampon spectrochimique: Solution d'une ou plusieurs substance(s) que l'on ajoute aux solutions de dosage et de référence afin de réduire les perturbations au cours des mesurages spectrochimiques dans la flamme.

3.9 domaine de mesure optimal: Domaine de concentrations d'un analyte en solution dans lequel la relation entre absorption (ou émission) et concentration est linéaire.

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

4 Principe

Nébulisation de la solution d'attaque à analyser dans la flamme d'un brûleur à mélange air/acétylène ou protoxyde d'azote/acétylène traversée par le rayonnement photonique caractéristique émis par une lampe à cathode creuse en calcium ou magnésium. Mesurage, au moyen d'un spectromètre d'absorption atomique dans la flamme, de la fraction de la raie qui est absorbée par les atomes, à 422,7 nm pour le calcium et 285,2 nm pour le magnésium, et comparaison avec l'absorption obtenue dans les mêmes conditions de nébulisation pour des solutions de référence de teneur en calcium et en magnésium connue.

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 concentration 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 Carbonate de calcium (CaCO_3), séché à au moins 110 °C et conservé dans un dessiccateur.

5.2 oxyde de calcium, solution mère.

Peser à 0,1 mg près 1,785 8 g de carbonate de calcium (5.1) et les placer dans une capsule de 150 ml. Fermer avec un couvercle en verre et ajouter avec précaution 100 ml d'acide chlorhydrique (5.5) pour dissoudre. Chauffer à la limite de l'ébullition jusqu'à dégagement complet des gaz, rincer la face inférieure du couvercle en faisant couler l'eau de lavage dans la solution, laisser refroidir et transvaser dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml (6.4). Compléter au trait repère, homogénéiser, et transférer dans un flacon de 1 000 ml avec bouchon (6.3) pour stockage.

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

5.3 Oxyde de calcium, solution étalon.

Prélever avec une pipette à un trait (6.6) 25 ml de la solution mère d'oxyde de calcium (5.2), les placer dans une fiole jaugée à un trait de 250 ml (6.4) puis compléter au trait repère avec de l'eau et homogénéiser. Transvaser dans un flacon en plastique de 250 ml avec bouchon (6.3) pour stockage.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

1 ml de cette solution étalon contient 100 mg de CaO.

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

5.5 Acide chlorhydrique (HCl) dilué à 1 + 12.

5.6 Oxyde de magnésium (MgO) calciné à 1 050 °C pendant 1 h et refroidi dans un dessiccateur.

5.7 Oxyde de magnésium, solution mère.

Peser à 0,1 mg près 0,100 0 g d'oxyde de magnésium (5.6) et les placer dans un bécher de 250 ml (6.2). Ajouter 70 ml d'acide chlorhydrique (5.5) et chauffer, si nécessaire, pour dissoudre. Laisser refroidir la solution puis la transvaser dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml (6.4), compléter au trait repère avec de l'eau et homogénéiser.

Transférer dans un flacon de 1 000 ml avec bouchon (6.3) pour stockage. Ne pas conserver plus d'un mois.

1 ml de cette solution mère contient 100 µg de MgO.

5.8 Oxyde de magnésium, solution étalon.

Prélever avec une pipette à un trait (6.6) 25 ml de la solution mère d'oxyde de magnésium (5.7), les placer dans une fiole jaugée à un trait de 250 ml (6.4) puis compléter au trait repère avec de l'eau et homogénéiser.

Transvaser dans un flacon de 250 ml avec bouchon (6.3) pour stockage.

Préparer cette solution au moment de l'emploi.

1 ml de cette solution étalon contient 10 µg de MgO.

5.9 Oxyde de lanthane (La_2O_3).**5.10 Solution tampon spectrochimique**

Dissoudre, en chauffant, 11,7 g d'oxyde de lanthane (5.9) dans 100 ml d'acide chlorhydrique (5.4), dans un bécher de 250 ml (6.2), laisser refroidir et transvaser dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml (6.4). Compléter au volume avec de l'eau.

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 atomique dans la flamme, avec sources produisant les raies caractéristiques du calcium (422,7 nm) et du magnésium (285,2 nm), brûleurs et systèmes d'alimentation en mélange air/acétylène ou protoxyde d'azote/acétylène.

6.2 Bêchers, de capacité adéquate, par exemple 250 ml environ, conformes aux prescriptions de l'ISO 3819.

6.3 Flacons, avec bouchons, de capacité adéquate, par exemple 250 ml et 1 000 ml environ.

6.4 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.

6.5 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.

6.6 Pipettes à un trait, de capacité adéquate et conformes aux prescriptions de l'ISO 648 pour les pipettes à un trait de classe A.

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

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

6.9 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 Appareillage**

Régler le spectromètre d'absorption atomique dans la flamme sur les conditions de mesurage optimales, comme spécifié dans le manuel de l'utilisateur, d'après les paramètres indiqués dans le tableau 1.

Tableau 1 — Paramètres utilisés pour le dosage du calcium (Ca) et du magnésium (Mg)

Élément	Domaine de mesure optimal usuel ($\mu\text{g/ml}$)	Mélange gazeux	Raie de détection nm
Ca	1 à 5	air/acétylène ou N_2O /acétylène	422,7
Mg	0,1 à 0,5		285,2

8.2 Préparation des solutions de référence

8.2.1 Pour le calcium

Avec une pipette à un trait (6.5), transférer dans des fioles jaugées à un trait de 50 ml (6.4) des volumes de la solution étalon d'oxyde de calcium (5.3) respectivement égaux à 0 ml, 1,00 ml, 2,00 ml, 3,00 ml, 4,00 ml et 5,00 ml. Ajouter dans chacune des fioles, avec une pipette graduée (6.5) ou une burette (6.7), 5 ml de la solution tampon spectrochimique (5.10), puis compléter au trait repère avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer ces solutions au moment de l'emploi.

1 ml de la solution de référence contient 0 μg , 2 μg , 4 μg , 6 μg , 8 μg et 10 μg de CaO, respectivement.

8.2.2 Pour le magnésium

Avec une pipette à un trait (6.5), transférer dans des fioles jaugées à un trait de 50 ml (6.4) des volumes de la solution étalon d'oxyde de magnésium (5.8) respectivement égaux à 0 ml, 1,00 ml, 2,00 ml, 3,00 ml, 4,00 ml et 5,00 ml. Ajouter dans chacune des fioles, avec une pipette graduée (6.5) ou une burette (6.7), 5 ml de la solution tampon spectrochimique (5.10), puis compléter au trait repère avec de l'eau et homogénéiser.

Préparer ces solutions au moment de l'emploi.

1 ml de la solution de référence contient 0 μg , 0,2 μg , 0,4 μg , 0,6 μg , 0,8 μg et 1,0 μg de MgO, respectivement.

8.3 Établissement des courbes d'étalonnage

8.3.1 Pour le dosage de l'oxyde de calcium (CaO)

Nébuliser dans la flamme du brûleur la solution de référence (8.2.1) qui contient 10 $\mu\text{g/ml}$ de CaO et régler l'instrument sur la sensibilité optimale. Nébuliser ensuite les autres solutions de la série par ordre de concentration croissante, en utilisant exactement les mêmes conditions de fonctionnement, et noter les valeurs indiquées par l'instrument. Répéter le réglage et la série de nébulisations au moins trois fois et noter

les valeurs lues. Calculer la moyenne des valeurs obtenues pour chacune des solutions et tracer la courbe d'étalonnage en portant en abscisse la concentration de CaO et en ordonnée ces valeurs moyennes.

8.3.2 Pour le dosage de l'oxyde de magnésium (MgO)

Nébuliser dans la flamme du brûleur la solution de référence (8.2.2) qui contient 1,0 $\mu\text{g/ml}$ de MgO et régler l'instrument sur la sensibilité optimale. Nébuliser ensuite les autres solutions de la série par ordre de concentration croissante, en utilisant exactement les mêmes conditions de fonctionnement, et noter les valeurs indiquées par l'instrument. Répéter le réglage et la série de nébulisations au moins trois fois et noter les valeurs lues. Calculer la moyenne des valeurs obtenues pour chacune des solutions et tracer la courbe d'étalonnage en portant en abscisse la concentration de MgO et en ordonnée ces valeurs moyennes.

8.4 Préparation des solutions d'essai à blanc et de dosage

8.4.1 Solution de dosage

Prélever avec une pipette à un trait (6.6) une partie aliquote de 25 ml de la solution d'attaque, la placer dans un bécher (6.2) et ajouter 5 ml de la solution tampon spectrochimique (5.10). Porter à ébullition, laisser refroidir et filtrer la solution à travers le papier (6.9) approprié dans une fiole jaugée à un trait de 50 ml (6.4). Compléter au volume en lavant soigneusement le filtre avec de petites quantités d'eau chaude.

NOTE 1 Si les concentrations de CaO ou de MgO mesurées sont trop faibles ou trop élevées, ajuster la concentration par évaporation ou dilution. Veiller à ce que le volume de tampon spectrochimique ajouté soit égal à 10 % du volume de la fiole jaugée.

8.4.2 Solution d'essai à blanc

Préparer une solution d'essai à blanc en utilisant un volume d'eau égal au volume de solution d'attaque employé pour préparer la solution de dosage.

8.5 Dosage du CaO et du MgO

8.5.1 Dosage du CaO

Nébuliser dans la flamme du brûleur la solution de référence (8.2.1) qui contient 1,0 µg/ml de CaO et régler l'instrument sur la sensibilité optimale. Nébuliser ensuite les solutions de dosage (8.4.1) et d'essai à blanc (8.4.2), en utilisant exactement les mêmes conditions de fonctionnement, et noter les valeurs indiquées par l'instrument. Répéter au moins trois fois le réglage et l'analyse des solutions de dosage et d'essai à blanc et calculer la moyenne des valeurs obtenues pour chacune des solutions.

8.5.2 Dosage du MgO

Nébuliser dans la flamme du brûleur la solution de référence (8.2.2) qui contient 1,0 µg/ml de MgO et régler l'instrument sur la sensibilité optimale. Nébuliser ensuite les solutions de dosage (8.4.1) et d'essai à blanc (8.4.2), en utilisant exactement les mêmes conditions de fonctionnement, et noter les valeurs indiquées par l'instrument. Répéter au moins trois fois le réglage et l'analyse des solutions de dosage et d'essai à blanc et calculer la moyenne des valeurs obtenues pour chacune des solutions.

9 Expression des résultats

À partir des courbes d'étalonnage 8.3.1 et 8.3.2, respectivement, déterminer pour le calcium et le ma-

gnésium les masses d'oxyde (CaO et MgO) contenues dans les solutions de dosage (8.4.1) et d'essai à blanc (8.4.2). Soustraire et calculer les concentrations d'oxyde de calcium et d'oxyde de magnésium dans la solution d'attaque, et les exprimer en microgrammes de CaO ou de MgO 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'attaque;
- référence à la méthode d'essai de résistance hydrolytique (voir annexe A) utilisée pour obtenir la solution d'attaque;
- référence à la méthode d'analyse utilisée (utilisation d'un mélange air/acétylène ou protoxyde d'azote/acétylène);
- résultats obtenus, exprimés en microgrammes de CaO et/ou de MgO par millilitre de solution d'attaque;
- tout détail inhabituel noté au cours du dosage.