

---

---

**Caoutchouc — Détermination de la teneur  
en métal par spectrométrie d'absorption  
atomique —**

**Partie 4:  
Dosage du manganèse**

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

*Rubber — Determination of metal content by atomic absorption  
spectrometry —*

*Part 4: Determination of manganese content*

ISO 6101-4:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66d9cc82-b4b0-440c-99c0-2609c53443dd/iso-6101-4-1997>



## 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 6101-4 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 6101-4:1988), dont elle constitue une révision technique.

L'ISO 6101 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Caoutchouc — Détermination de la teneur en 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.

© ISO 1997

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 central@iso.ch  
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

# Caoutchouc — Détermination de la teneur en métal par spectrométrie d'absorption atomique —

## Partie 4: Dosage du manganèse

**AVERTISSEMENT** — Les utilisateurs de la présente partie de l'ISO 6101 doivent être familiarisés avec les pratiques d'usage en laboratoire. La présente partie de l'ISO 6101 n'a pas la prétention d'aborder tous les problèmes de sécurité concernés par son usage. Il est de la responsabilité de l'utilisateur de consulter et d'établir des règles de sécurité et d'hygiène appropriées et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires avant utilisation.

### iTeh STANDARD PREVIEW

#### 1 Domaine d'application [standards.iteh.ai](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66d9cc82-b4b0-440c-99c0-2609c53443dd/iso-6101-4-1997)

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 par 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 247:1990, *Caoutchouc — Détermination du taux de 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 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.*

### 3 Principe

Une prise d'essai est calcinée à  $550\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$  conformément à l'ISO 247:1990, méthode A. 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.

NOTE — L'ISO 6955:1982, *Méthodes d'analyse par spectroscopie — Émission de flamme, absorption atomique et fluorescence atomique — Vocabulaire*, définit les termes de spectrométrie utilisés dans la présente partie de l'ISO 6101.

### 4 Réactifs

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**,  $\rho_{20} = 1,18\text{ Mg/m}^3$ .

**4.2 Acide chlorhydrique**, dilué 1 + 2.

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.

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).

**4.6 Manganèse**, solution étalon mère contenant 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 cm<sup>3</sup> à 80 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique dilué 1 + 3 (4.4) et environ 100 cm<sup>3</sup> 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  $100\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  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 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique dilué 1 + 3 (4.4) et environ 80 cm<sup>3</sup> d'eau. Faire bouillir la solution durant quelques minutes. Laisser refroidir et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 cm<sup>3</sup> (voir 5.5). Diluer au trait repère et bien mélanger.

1 cm<sup>3</sup> de cette solution étalon mère contient 1 000 µg de Mn.

**4.7 Manganèse**, solution étalon contenant 10 mg de Mn par décimètre cube.

Introduire soigneusement, à l'aide d'une pipette (voir 5.6) 10 cm<sup>3</sup> de la solution étalon de manganèse (4.6) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 cm<sup>3</sup> (voir 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 cm<sup>3</sup> 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 en acétylène et en air, comprimés 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.

**5.2 Balance**, précise à 0,1 mg.

**5.3 Four à moufle**, réglable à  $550\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ .

**5.4 Creuset filtrant en verre**, de porosité P 40 (dimension de pore  $16\text{ }\mu\text{m}$  à  $40\text{ }\mu\text{m}$ ; voir ISO 4793).

**5.5 Fioles jaugées à un trait**, avec bouchons en verre, de  $50\text{ cm}^3$ ,  $100\text{ cm}^3$ ,  $200\text{ cm}^3$ ,  $500\text{ cm}^3$  et  $1\ 000\text{ cm}^3$  de capacité respective, conformes aux prescriptions de l'ISO 1042, classe A.

**5.6 Pipettes jaugées**, de  $5\text{ cm}^3$ ,  $10\text{ cm}^3$ ,  $20\text{ cm}^3$  et  $50\text{ cm}^3$  de capacité respective, conformes aux prescriptions de l'ISO 648, classe A.

**5.7 Plaque chauffante électrique**, ou **bain de sable chauffé**.

**5.8 Bain d'eau bouillante**.

**5.9 Tige de platine ou de verre borosilicaté**, destinée à être utilisée comme agitateur.

**5.10 Creuset**, en platine, d'une capacité de  $50\text{ cm}^3$  à  $150\text{ cm}^3$  suivant l'importance de la prise d'essai.

**5.11 Creuset**, en silice ou en verre borosilicaté, d'une capacité de  $50\text{ cm}^3$  à  $150\text{ cm}^3$  suivant l'importance de la prise d'essai, conforme aux prescriptions de l'ISO 1772.

**5.12 Papier filtre**, sans cendres.

**5.13 Étuve à air**, réglable à  $100\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ .

## 6 Échantillonnage

Procéder à l'échantillonnage de la façon suivante:

pour un caoutchouc brut, conformément à l'ISO 1795;

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 ou 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 de l'ISO 247:1990, dans le four à moufle (5.3) réglé à  $550 \text{ °C} \pm 25 \text{ °C}$ . 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 ou de verre borosilicaté (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  $20 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique concentré (4.1), chauffer le mélange sur le bain d'eau bouillante (5.8) durant au moins 10 min. Ne pas laisser bouillir le mélange réactionnel. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante et transvaser quantitativement la solution à l'aide d'eau, dans une fiole jaugée à un trait de  $50 \text{ cm}^3$  (voir 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  $5 \text{ cm}^3$  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 ou de verre borosilicaté (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  $20 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique concentré (4.1), chauffer durant 10 min et transférer quantitativement à l'aide d'eau, dans une fiole jaugée à un trait de  $50 \text{ cm}^3$  (voir 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

ISO 6101-4:1997  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66d9cc82-b4b0-440c-99c0-2609c53443dd/iso-6101-4-1997>

### 7.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage

7.3.1.1 Dans une série de cinq fioles jaugées à un trait de  $100 \text{ cm}^3$  (voir 5.5) introduire, à l'aide de pipettes (voir 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 solution étalon de manganèse<br>$\text{cm}^3$ | Masse de manganèse contenue dans $1 \text{ cm}^3$<br>$\mu\text{g}$ |
|---|--|
| 25  | 2,5  |
| 10  | 1  |
| 5   | 0,5  |
| 2   | 0,2  |
| 0   | 0  |

7.3.1.2 Préparer la série des solutions d'étalonnage le jour même de leur utilisation.

### 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 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 de l'analyte trouvé dans le 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 cm<sup>3</sup> 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, en ordonnées. Représenter les points sur la courbe par la meilleure ligne droite appréciée visuellement ou calculée selon la méthode des 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 préparée en 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 concentration de manganèse la plus élevée, 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 dans une fiole jaugée à un trait de 100 cm<sup>3</sup> (voir 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). Répéter les mesurages spectrométriques.

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

### 7.5 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 la préparation de la solution d'essai nécessite l'utilisation d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique, préparer la solution à blanc en répétant le mode opératoire mais en omettant la prise d'essai.

### 7.6 Nombre de dosages

Procéder à deux dosages en utilisant des prises d'essai séparées prélevées sur le même échantillon homogénéisé.

## 8 Expression des résultats

8.1 Lire la concentration de manganèse de la solution d'essai directement sur la courbe d'étalonnage tracée en 7.3.3.

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

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

où

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

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

$m$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

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

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

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

**8.2** En variante, la teneur en manganèse, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

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

où

$\rho(\text{Mn})_t$  est la concentration de manganèse, en microgrammes par centimètre cube, dans la solution d'essai, donnée par

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

$\rho(\text{Mn})_b$  est la concentration de manganèse, en microgrammes par centimètre cube, dans la solution d'essai à blanc, donnée par

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

$A_t$  étant l'absorbance de la solution d'essai,

$A_b$  étant l'absorbance de la solution d'essai à blanc,

$A_n$  étant l'absorbance de la solution d'étalonnage présentant la teneur en manganèse la plus voisine de celle dans la solution d'essai,

$\rho(\text{Mn})_n$  étant 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;

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

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

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

**8.3** Le résultat d'essai est constitué par la moyenne de deux dosages acceptables, arrondie à la deuxième décimale lorsque la teneur en manganèse est exprimée en pourcentage, et au nombre entier le plus proche lorsque la teneur est exprimée 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) référence à la présente partie de l'ISO 6101;
- b) tous renseignements nécessaires à l'identification du produit soumis à l'essai;
- c) méthode d'échantillonnage;
- d) type d'instrument utilisé: flamme ou four à graphite;
- e) résultats obtenus et mode d'expression utilisé;
- f) toutes particularités inhabituelles notées au cours du dosage;
- g) toutes opérations non prévues dans la présente partie de l'ISO 6101 ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ainsi que tous incidents susceptibles d'avoir eu une répercussion sur les résultats.

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

[ISO 6101-4:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66d9cc82-b4b0-440c-99c0-2609c53443dd/iso-6101-4-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/66d9cc82-b4b0-440c-99c0-2609c53443dd/iso-6101-4-1997>