
**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 6101-4:2022

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/68c43700-55b0-4bdc-ba09-0c4fc37857dd/iso-6101-4-2022>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 6101-4:2022

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/68c43700-55b0-4bdc-ba09-0c4fc37857dd/iso-6101-4-2022>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2022

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	2
5 Réactifs	2
6 Appareillage	3
7 Échantillonnage	4
8 Mode opératoire	4
8.1 Prise d'essai	4
8.2 Préparation de la solution d'essai	4
8.2.1 Destruction de la matière organique	4
8.2.2 Dissolution du résidu inorganique en utilisant de l'acide chlorhydrique	4
8.2.3 Dissolution de résidu minéral en utilisant de l'acide nitrique — Méthode alternative	4
8.3 Établissement de la courbe d'étalonnage	5
8.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage	5
8.3.2 Mesurages spectrométriques des solutions d'étalonnage	5
8.3.3 Tracé de la courbe d'étalonnage	5
8.4 Dosage	6
8.4.1 Mesurages spectrométriques de la solution d'essai	6
8.4.2 Dilution	6
8.5 Essai à blanc	6
8.6 Nombre de dosages	6
9 Expression des résultats	6
10 Fidélité	7
11 Rapport d'essai	7
Annexe A (informative) Méthode par ajouts dosés	9
Annexe B (informative) Fidélité	11
Bibliographie	13

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: www.iso.org/iso/fr/avant-propos.

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 45, *Elastomères et produits à base d'élastomères, sous-comité SC 2, Essais et analyses*.

Cette quatrième édition annule et remplace la troisième édition (ISO 6101-4:2014) dont elle constitue une révision technique.

Les principales modifications par rapport à l'édition précédente sont les suivantes:

- à l'[Article 2](#), l'[Article 4](#) et en [8.2.1](#), l'ISO 247 a été mise à jour en ISO 247-1;
- à l'[Article 4](#), en [6.3](#) et en [8.2.1](#), la température de calcination pour les produits en caoutchouc (950 °C) a été ajoutée;
- en [5.2](#), la concentration d'acide chlorhydrique dilué a été réduite à 2 %;
- en [5.8](#), la quantité d'acide nitrique pour préparer de l'acide nitrique dilué à 1,6 % a été modifiée de 11,5 cm³ à 16 cm³ pour corriger une erreur de calcul;
- en [5.9](#), [8.2.2](#), [8.3.1.1](#), [8.4.2](#) et [8.5](#), la concentration d'acide chlorhydrique dans la solution étalon, la solution d'échantillonnage et les solutions d'étalonnage ont été modifiées à environ 2 % pour éviter de salir ou d'endommager le brûleur (dans la méthode alternative donnée au [8.2.3](#), la concentration d'acide nitrique dans ces solutions est de 1,6 %);
- en [8.2.1](#), [8.2.2](#) et [8.2.3](#), la phrase «humidifier les cendres avec quelques gouttes d'eau, puis ajouter de l'acide HCl/HNO₃» a été ajoutée et la phrase «remuer soigneusement avec la tige de platine ou de verre borosilicaté» a été supprimée pour éviter les pertes en cendres;
- en [8.2.1](#), le processus de dissolution des résidus inorganiques a été aligné avec le [8.2.2](#) pour tenir compte de la concentration réduite d'acide chlorhydrique dilué.

Une liste de toutes les parties de la série ISO 6101 est disponible sur le site web de l'ISO.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse <https://www.iso.org/fr/members.html>.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 6101-4:2022](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/68c43700-55b0-4bdc-ba09-0c4fc37857dd/iso-6101-4-2022)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/68c43700-55b0-4bdc-ba09-0c4fc37857dd/iso-6101-4-2022>

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

Partie 4: Dosage du manganèse

AVERTISSEMENT 1 — Il convient que l'utilisateur du présent document connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Le présent document n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de déterminer l'applicabilité de toute autre restriction.

AVERTISSEMENT 2 — Certains modes opératoires spécifiés dans le présent document peuvent impliquer l'utilisation ou la génération de substances ou de déchets pouvant représenter un danger environnemental local. Il convient de se référer à la documentation appropriée concernant la manipulation et l'élimination après usage en toute sécurité.

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode par spectrométrie d'absorption atomique pour le dosage du manganèse dans les caoutchoucs.

La méthode est applicable aux caoutchoucs bruts et 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 procéder à des ajustements appropriés, soit de la masse de la prise d'essai, soit des concentrations des solutions utilisées, soit les deux. L'emploi de la méthode par ajouts dosés permet d'abaisser la limite inférieure de détection.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 123, *Latex de caoutchouc — Échantillonnage*

ISO 247-1, *Caoutchouc — Détermination du taux de cendres — Partie 1: Technique de combustion sèche*

ISO 648, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un volume*

ISO 835, *Verrerie de laboratoire — Pipettes graduées*

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

ISO 1772, *Creusets de laboratoire en porcelaine et en silice*

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

3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>

4 Principe

Une prise d'essai est calcinée à $550\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ pour le caoutchouc naturel brut ou à $950\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ pour les produits en caoutchouc à forte teneur en noir de carbone, conformément à l'ISO 247-1. Les cendres sont dissoutes dans l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique, 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 cuivre comme source d'émission du cuivre. Les silicates éventuellement présents sont volatilisés par l'acide sulfurique et l'acide fluorhydrique.

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, sauf indications contraires, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

5.1 Acide chlorhydrique, $\rho_{20} = 1,18\text{ Mg/m}^3$, avec une fraction massique de 37 %.

5.2 Acide chlorhydrique dilué, avec une fraction massique de 2 %, préparé en ajoutant 64 cm³ d'acide chlorhydrique concentré (5.1) dans une fiole jaugée de 1 000 cm³, en complétant avec de l'eau jusqu'au trait de jauge et en mélangeant soigneusement.

5.3 Acide sulfurique, $\rho_{20} = 1,84\text{ Mg/m}^3$, avec une fraction massique de 95 % à 97 %.

5.4 Acide sulfurique, dilué 1 + 3, ajouter, avec précaution, 1 volume d'acide sulfurique concentré (5.3) dans 3 volumes d'eau.

5.5 Acide fluorhydrique, $\rho_{20} = 1,13\text{ Mg/m}^3$, avec une fraction massique de 38 % à 40 %.

5.6 Acide nitrique concentré, $\rho_{20} = 1,41\text{ Mg/m}^3$, avec une fraction massique de 65 %.

5.7 Acide nitrique dilué, avec une fraction massique de 1,6 %, préparé en ajoutant 16 cm³ d'acide nitrique concentré (5.6) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 cm³, remplir jusqu'au trait avec de l'eau et bien mélanger.

5.8 Solution étalon mère de manganèse contenant 1,0 g de Mn par 1 000 cm³.

Utiliser soit une solution étalon de manganèse disponible dans le commerce, ou la préparer comme suit.

En utilisant du manganèse électrolytique de pureté $\geq 99,9\%$, débarrasser la surface des oxydes de manganèse éventuellement présents en plaçant quelques grammes du métal dans un bécher contenant 60 cm³ à 80 cm³ d'acide sulfurique dilué 1 + 3 (5.4) et environ 100 cm³ d'eau. Agiter et, après quelques minutes, décantier 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. Décantier l'acétone, sécher le métal dans l'étuve à air chaud (6.13) réglée à $100\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ durant environ 2 min, et laisser refroidir dans un dessiccateur.

Dans un bécher de 600 cm³ de forme haute, peser, à 0,1 mg près, 1 g de ce métal de manganèse purifié, et dissoudre dans 40 cm³ d'acide sulfurique dilué 1 + 3 (5.4) et environ 80 cm³ d'eau. Faire bouillir la solution durant quelques minutes. Laisser refroidir et transvaser quantitativement dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 cm³ (6.5). Diluer au trait repère et bien mélanger.

1 cm³ de cette solution étalon mère contient 1 000 µg de Mn.

5.9 Solution étalon de manganèse, contenant 10,0 mg de Mn par 1 000 cm³.

Introduire soigneusement, à l'aide d'une pipette 10 cm³ de la solution étalon mère de manganèse (5.8) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 cm³ (6.5), diluer jusqu'au trait repère avec de l'acide chlorhydrique dilué (5.2) ou de l'acide nitrique dilué (5.7), et bien mélanger.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

1 cm³ de cette solution étalon contient 10 µg de Mn.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, ainsi que les suivants.

6.1 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.

6.2 Balance, précise à 0,1 mg.

6.3 Four à moufle, pouvant être maintenu à une température de 550 °C ± 25 °C ou de 950 °C ± 25 °C.

6.4 Creuset filtrant en verre, dimension de pore de 16 µm à 40 µm (classe de porosité P 40 conformément à l'ISO 4793).

6.5 Fioles jaugées à un trait, avec bouchons en verre, de capacités de 50 cm³, 100 cm³, 200 cm³, 500 cm³, et 1 000 cm³, conformes aux exigences de l'ISO 1042:1998, classe A.

6.6 Pipettes jaugées, de capacité de 5 cm³, 10 cm³, 20 cm³, et 50 cm³, conformes aux exigences de l'ISO 648:2008, classe A.

6.7 Pipette graduée, d'une capacité de 1 cm³, conforme aux exigences de l'ISO 835:2007, classe A.

6.8 Plaque chauffante électrique ou **bain de sable chauffé**.

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

6.10 Creuset (en platine), d'une capacité de 50 cm³ à 150 cm³ suivant l'importance de la prise d'essai.

6.11 Creuset (en silice, en porcelaine, ou en verre borosilicaté), d'une capacité de 50 cm³ à 150 cm³ suivant l'importance de la prise d'essai, satisfaisant aux exigences de l'ISO 1772.

6.12 Papier filtre, sans cendre.

6.13 Étuve à air, pouvant être maintenu à une température de 100 °C ± 5 °C.

7 Échantillonnage

Procéder à l'échantillonnage de la façon suivante:

- caoutchouc brut: conformément à l'ISO 1795;
- latex: conformément à l'ISO 123;
- produits: de manière à être représentatif de la totalité du lot.

8 Mode opératoire

8.1 Prise d'essai

Peser, à 0,1 mg près, environ 1 g à 5 g de produit caoutchouc ou 5 g à 10 g de caoutchouc brut, broyé ou finement haché dans un creuset approprié. Envelopper l'échantillon dans du papier sans cendre et le placer dans un creuset approprié (6.10 ou 6.11). 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.

8.2 Préparation de la solution d'essai

8.2.1 Destruction de la matière organique

Procéder à la calcination de la prise d'essai conformément à l'ISO 247-1, dans le four à moufle (6.3), maintenu à $550\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ pour le caoutchouc naturel brut ou à $950\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ pour les produits en caoutchouc. Après calcination, laisser le creuset et son contenu refroidir à la température ambiante.

Si les cendres sont noires, en raison de la présence de petites quantités de noir de carbone, humidifier les cendres en ajoutant soigneusement quelques gouttes d'eau puis ajouter 1 cm^3 d'acide nitrique concentré (5.6) aux cendres, évaporer jusqu'à siccité sur une plaque chauffante électrique ou dans un bain de sable (6.8) et les remettre dans le four à moufle et calciner pendant 10 min à 15 min.

8.2.2 Dissolution du résidu inorganique en utilisant de l'acide chlorhydrique

Après calcination, laisser refroidir le creuset et son contenu jusqu'à température ambiante. Ajouter quelques gouttes d'eau distillée pour humidifier les cendres, puis ajouter 10 cm^3 d'acide chlorhydrique dilué (5.2). Recouvrir d'un verre de montre et chauffer le mélange sur la plaque chauffante électrique ou le bain de sable (6.8) pendant au moins 30 min. Ne pas laisser bouillir le mélange réactionnel. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Filtrer le contenu du creuset dans une fiole jaugée à un trait de 50 cm^3 (6.5), en rinçant le creuset et en complétant avec de l'acide chlorhydrique dilué (5.2). Si les cendres ne sont pas totalement dissoutes, procéder comme suit.

- Transférer quantitativement la solution et les cendres non dissoutes, à l'aide d'eau, dans le creuset en platine (6.10). Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (5.3) et 5 cm^3 d'acide fluorhydrique (5.5). Chauffer sur la plaque chauffante électrique ou le bain de sable (6.8) sous une hotte à fumées et évaporer jusqu'à siccité en remuant avec la tige de platine ou de verre borosilicaté (6.9). Répéter cette digestion avec les mêmes quantités d'acide sulfurique et d'acide fluorhydrique, deux fois encore.
- Laisser refroidir jusqu'à température ambiante, humidifier les cendres avec quelques gouttes d'eau puis ajouter 10 cm^3 d'acide chlorhydrique dilué (5.2), chauffer pendant 30 min. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Filtrer le contenu du creuset dans une fiole jaugée à un trait de 50 cm^3 (6.5), rincer le creuset et remplir jusqu'au repère avec de l'acide chlorhydrique dilué (5.2).

8.2.3 Dissolution de résidu minéral en utilisant de l'acide nitrique — Méthode alternative

Ajouter quelques gouttes d'eau distillée pour humidifier les cendres, puis ajouter 10 cm^3 d'acide nitrique dilué (5.7) au résidu refroidi. Couvrir avec un verre de montre et chauffer sur la plaque chauffante

électrique ou le bain de sable (6.8) pendant au moins 30 min. Laisser refroidir jusqu'à température ambiante. Filtrer le contenu du creuset dans une fiole jaugée à un trait de 50 cm³, rincer le creuset et remplir jusqu'au repère avec de l'acide nitrique dilué (5.7).

8.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

8.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage

8.3.1.1 Dans une série de cinq fioles jaugées à un trait de 100 cm³ (6.5), introduire à l'aide de pipettes (6.6) les volumes de la solution étalon de manganèse (5.9) indiqués dans le Tableau 1. Diluer jusqu'au trait repère avec de l'acide chlorhydrique dilué (5.2) ou de l'acide nitrique dilué (5.7) et bien mélanger.

Tableau 1 — Gamme des solutions d'étalonnage

Volume de solution étalon de manganèse cm ³	Masse de manganèse contenue dans 1 cm ³ µg
25,0	2,5
10,0	1,0
5,0	0,5
2,0	0,2
0	0

8.3.1.2 Préparer la série de solutions d'étalonnage immédiatement avant la détermination.

8.3.2 Mesurages spectrométriques des solutions d'étalonnage

Mettre en marche le spectromètre (6.1) assez longtemps à l'avance afin d'assurer la stabilisation. La lampe à cathode creuse au cuivre 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 et mesurer l'absorbance de chaque solution deux fois, 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 essai ou lui soit inférieure.

Aspirer de l'eau par le brûleur après chaque mesurage.

8.3.3 Tracé de la courbe d'étalonnage

Tracer une courbe en portant, par exemple, les masses de manganèse, en microgrammes, contenues dans 1 cm³ 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.