

NORME  
INTERNATIONALE

ISO  
7725

Première édition  
1991-09-15

---

---

**Caoutchouc et produits à base de caoutchouc  
— Détermination de la teneur en brome et en  
chlore — Technique de combustion dans une  
fiolle en présence d'oxygène**

iTeh STANDARD PREVIEW

**(standards.iteh.ai)**

*Rubber and rubber products — Determination of bromine and chlorine  
content — Oxygen flask combustion technique*

ISO 7725:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ef13aa20-fb34-41f9-ba87-97227cc96e4f/iso-7725-1991>



Numéro de référence  
ISO 7725:1991(F)

## 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 7725 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.

L'annexe A de la présente Norme internationale est donnée uniquement à titre d'information.

## Introduction

La présente Norme internationale décrit une technique de combustion dans une fiole en présence d'oxygène pour la destruction du caoutchouc suivie soit par un titrage potentiométrique du chlore et du brome, qu'ils apparaissent seuls ou conjointement, soit par un titrage visuel du brome ou du chlore uniquement.

Une interférence mutuelle due à une coprécipitation peut constituer un problème dans le titrage potentiométrique au nitrate d'argent. Ce problème est en grande partie surmonté, sans être toutefois complètement éliminé, si l'on ajoute du nitrate d'aluminium. Le problème est moindre lorsqu'il y a un excès de brome. Dans le pire des cas, lorsqu'il y a un excès de chlore, la concentration de brome peut sembler élevée, dans une proportion de 5 % de la teneur en chlore. Le problème peut être réduit au minimum si l'on effectue le titrage à 60 °C et si l'on maintient le taux d'addition d'agent titrant à une valeur minimale.

Pendant la combustion des composés contenant du brome, une petite partie du brome apparaît sous forme de bromate au lieu de bromure. C'est pourquoi les résultats du brome peuvent être inférieurs d'environ 1 % à la teneur en brome. Ce problème ne peut être résolu, dans le cas de titrage potentiométrique, qu'en traitant la solution obtenue après combustion au sulfate d'hydrazine.

Le titrage potentiométrique (voir 7.2.1) a une sensibilité allant jusqu'à 6 µg de brome ou 3 µg de chlore lorsque ces deux éléments apparaissent seuls.

Les limites inférieures du titrage visuel (voir 7.2.2) sont 0,2 mg pour le brome ou 0,1 mg pour le chlore. Lorsque les deux éléments sont présents, les limites inférieures sont 60 µg pour le brome et 30 µg pour le chlore. Ces limites dépendent de la sensibilité électrique des instruments individuels (voir 5.3 à 5.5).

Page blanche

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

ISO 7725:1991

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ef13aa20-fb34-41f9-ba87-97227cc96e4f/iso-7725-1991>

# Caoutchouc et produits à base de caoutchouc — Détermination de la teneur en brome et en chlore — Technique de combustion dans une fiole en présence d'oxygène

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit des méthodes pour la détermination du chlore et/ou du brome présents dans le caoutchouc brut, les mélanges non vulcanisés ou les vulcanisats.

Les méthodes sont applicables aux caoutchoucs naturels et aux caoutchoucs synthétiques suivants: isoprène, styrène-butadiène, butadiène, chlorés, butyl, butyl halogénés, nitrile, éthylène-propylène, polychloroprène et épichlorohydrine.

## 2 Principe

On enflamme une prise d'essai dans une atmosphère d'oxygène dans une fiole de combustion en présence d'oxygène contenant de l'hydroxyde de potassium et du peroxyde d'hydrogène. Le carbone et l'hydrogène de toute matière organique s'oxydent et l'halogène se convertit en sel potassique. Ces sels potassiques sont titrés potentiométriquement avec une solution de nitrate d'argent afin de déterminer la quantité de chlore et de brome lorsque ceux-ci apparaissent conjointement dans un échantillon de caoutchouc, ou sont titrés visuellement avec une solution de nitrate de mercure afin d'avoir soit le chlore, soit le brome, lorsqu'un halogène est présent.

## 3 Interférences

**3.1** L'iode interfère, mais pas  $Zn^{2+}$ , S,  $CN^-$  ni  $CO_3^{2-}$ .

**3.2** Le brome et le chlore contenus dans les additifs/contaminants seront déterminés selon cette méthode, à moins qu'ils n'aient été préalablement retirés par extraction.

## 4 Réactifs et produits

**AVERTISSEMENT** — Prendre toutes les précautions d'hygiène et de sécurité reconnues lors de l'exécution des opérations prescrites dans la présente Norme internationale. Un non-respect des indications contenues dans la présente Norme internationale ou de celles données par le fabricant des dispositifs utilisés peut provoquer des explosions.

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

### 4.1 Peroxyde d'hydrogène, solution à 6 % (m/m).

Diluer 20 cm<sup>3</sup> de solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène à 30 % (m/m) avec de l'eau jusqu'à 100 cm<sup>3</sup>.

**ATTENTION** — Le peroxyde d'hydrogène à 30 % (m/m) est très corrosif pour la peau. Porter des gants en caoutchouc ou en plastique et des lunettes de protection lorsqu'on utilise ce produit.

### 4.2 Hydroxyde de potassium, solution aqueuse, $c(KOH) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$ .

Dissoudre 2,8 g d'hydroxyde de potassium dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

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

#### 4.3.1 Acide nitrique, dilué, $c(HNO_3) = 2 \text{ mol/dm}^3$ .

Diluer environ 120 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique concentré (4.3) avec de l'eau jusqu'à 1 dm<sup>3</sup>.

**4.3.2 Acide nitrique**, dilué,  $c(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ mol/dm}^3$ .

Diluer 30 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique concentré (4.3) avec de l'eau jusqu'à 1 dm<sup>3</sup>.

**4.3.3 Acide nitrique**, dilué, à 0,2% (V/V).

Diluer 2 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique concentré (4.3) avec de l'eau jusqu'à 1 dm<sup>3</sup>.

**4.4 Nitrate d'argent**, solution aqueuse titrée,  $c(\text{AgNO}_3) = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ .

Préparer la solution à partir d'ampoules du commerce ou dissoudre 3,4 g de nitrate d'argent dans 1 dm<sup>3</sup> d'eau.

Étalonner la solution de nitrate d'argent comme suit.

Mettre un volume mesuré compris entre 1 cm<sup>3</sup> et 5 cm<sup>3</sup> de la solution de chlorure de sodium (4.5) dans un bécher de 50 cm<sup>3</sup>, diluer à 25 cm<sup>3</sup> avec de l'eau, ajouter 2 gouttes d'acide sulfurique (4.11) avec le barreau de l'agitateur, placer le bécher sur l'agitateur (5.8) et titrer manuellement ou à l'aide du dispositif automatique de titrage (5.9). Tracer la courbe des valeurs relevées, en millivolts, par rapport au volume de solution de nitrate d'argent pour trouver le point d'inflexion ou relever le volume sur le dispositif automatique de titrage. Effectuer l'étalonnage en double.

Outre la détermination de la concentration de la solution de nitrate d'argent, cette opération sert à alerter l'analyste sur le fonctionnement correct du millivoltmètre (5.3) et à trouver le point d'inflexion correct pour le chlore.

**4.5 Chlorure de sodium**, solution étalon de référence,  $c(\text{NaCl}) = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ .

Préparer la solution à partir d'ampoules du commerce ou dissoudre 1,17 g de chlorure de sodium dans 1 dm<sup>3</sup> d'eau.

**4.6 Méthylorange**, solution d'indicateur.

Dissoudre 0,2 g de méthylorange dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

**4.7 Nitrate d'aluminium**, avec une faible teneur en haloïde.

**4.8 Diphenylcarbazone**, solution d'indicateur.

Dissoudre 1,5 g de diphenylcarbazone dans 100 cm<sup>3</sup> d'éthanol. Chauffer pour dissoudre, si nécessaire.

**4.9 Bleu de bromophénol**, solution d'indicateur.

Diluer 5 cm<sup>3</sup> d'une solution étalonique de bleu de bromophénol à 1 g/100 cm<sup>3</sup> avec de l'éthanol jusqu'à 100 cm<sup>3</sup>.

**4.10 Nitrate de mercure(II)**, solution titrée,  $c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, 0,5\text{H}_2\text{O}) = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ .

Dissoudre 3,4 g de nitrate de mercure(II) dans 1 dm<sup>3</sup> d'eau contenant 2 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique à 0,2 % (V/V) (4.3.3). Ajuster le pH à 1,7 à l'aide d'un pH-mètre en ajoutant de l'acide nitrique dilué (4.3.3) goutte à goutte.

Étalonner la solution de nitrate de mercure(II) comme suit.

Peser et noter, à 0,1 mg près, 40 mg à 60 mg de chlorure de potassium et compléter à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau dans une fiole graduée. Transférer 10 cm<sup>3</sup> de cette solution dans une fiole conique de 250 cm<sup>3</sup>. Ajouter 20 cm<sup>3</sup> d'eau et 80 cm<sup>3</sup> d'éthanol (4.14) et agiter magnétiquement à vitesse modérée. Ajouter 5 gouttes de la solution d'indicateur au bleu de bromophénol (4.9), puis ajouter l'acide nitrique à 0,5 mol/dm<sup>3</sup> (4.3.2) goutte à goutte jusqu'à ce qu'on atteigne le point final jaune, plus 3 gouttes supplémentaires. Ajouter 5 gouttes de la solution d'indicateur à la diphenylcarbazone (4.8) et titrer avec la solution de nitrate de mercure(II) jusqu'à ce qu'apparaisse une couleur rose permanente. Effectuer l'étalonnage en double.

Effectuer un titrage à blanc du réactif en omettant le chlorure de potassium.

Calculer la concentration  $c_1$ , exprimée en moles de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2, 0,5\text{H}_2\text{O}$  par décimètre cube, à l'aide de l'équation

$$c_1 = \frac{m_1}{149,11(V_1 - V_2) \times 10}$$

où

$m_1$  est la masse, en milligrammes, de chlorure de potassium pesée;

$V_1$  est le volume, en centimètres cubes, de solution de nitrate de mercure(II) utilisé pour le titrage du chlorure de potassium;

$V_2$  est le volume, en centimètres cubes, de solution de nitrate de mercure(II) utilisé pour le titrage à blanc du réactif.

**4.11 Acide sulfurique**, concentré,  $\rho = 1,84 \text{ Mg/m}^3$ .

**4.12 Alimentation en oxygène.**

**4.13 Chlorure de potassium**, avec une faible teneur en brome.

#### 4.14 Éthanol.

Chaque fois que l'emploi d'éthanol est prescrit, on peut lui substituer l'alcool isopropylique.

**4.15 Sulfate d'hydrazine**, solution à 20 g/dm<sup>3</sup> (à utiliser uniquement en 7.2.1).

## 5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Firole de combustion en présence d'oxygène (firole de Schöniger)**, à paroi épaisse, d'une capacité de 1000 cm<sup>3</sup> avec un porte-échantillon en platine et une pince de serrage ou un dispositif de fixation puissant(e) (voir 5.2, note 1).

**5.2 Allumeur**, approprié pour enflammer le matériau inflammable utilisé pour contenir la prise d'essai dans la firole de combustion fermée hermétiquement. Les types courants sont les allumeurs électriques et les allumeurs à infrarouges, qui conviennent tous deux pour cette détermination.

NOTE 1 Il existe de nombreux types d'ensembles de fioles de combustion à oxygène complètes, avec allumeurs, qui sont disponibles dans le commerce et conviennent à cette détermination à condition qu'elles soient utilisées conformément aux instructions du fabricant.

**5.3 Millivoltmètre**, à haute impédance d'entrée, par exemple: un pH-mètre avec une échelle en millivolts.

**5.4 Électrode en argent**, à utiliser comme électrode de mesure.

**ATTENTION — Ne pas plonger l'électrode dans une solution d'ions halogénures.**

**5.5 Électrode de référence**, du type à pont de jonction: sulfate de mercure(I) ou tout autre type de sel avec un pont de jonction constitué par une solution de sulfate de potassium.

**5.6 Burette**, de 10 cm<sup>3</sup> ou 25 cm<sup>3</sup> de capacité.

**5.7 Balance**, précise à 0,01 mg.

**5.8 Agitateur magnétique et barreau d'agitateur.**

**5.9 Dispositif automatique de titrage.**

**5.10 Emballages** de papier noir ou blanc, ou **capsules de cellulose**, appropriées pour la combustion d'oxygène.

La figure 1 présente des configurations types de papier. On place la prise d'essai au centre de la

grande section et l'on replie le papier sur elle pour l'enfermer complètement. La bande étroite peut dépasser pour atteindre une flamme, ou le rayon d'un allumeur à infrarouges, ou une électrode d'allumage.

Dimensions approximatives en millimètres

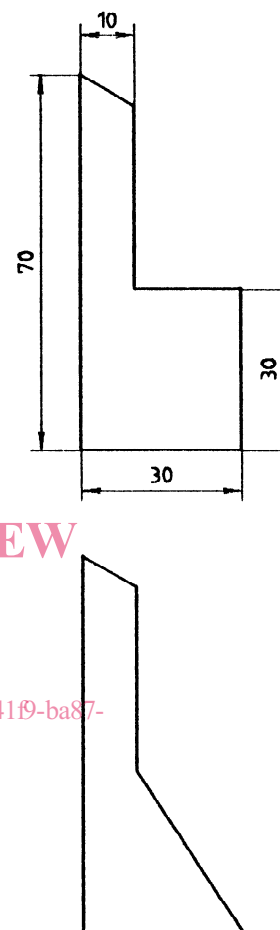


Figure 1 — Configurations types de papier pour l'emballage des prises d'essai pour la combustion en présence d'oxygène

**5.11 Armoire de sécurité.**

## 6 Prélèvement et préparation de la prise d'essai intermédiaire

### 6.1 Prélèvement

Découper sur l'échantillon une prise d'essai intermédiaire de 0,5 g à 2,0 g selon le niveau présumé d'halogène, si nécessaire en plusieurs endroits afin d'avoir une représentation correcte de tout l'échantillon.

## 6.2 Préparation

Faire passer la prise d'essai intermédiaire six fois entre les rouleaux froids d'un mélangeur de laboratoire avec un écartement ne dépassant pas 0,5 mm. S'il n'est pas possible de faire passer l'échantillon dans le mélangeur, l'échantillon peut être découpé en morceaux de moins de 1 mm de côté.

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Combustion

**7.1.1** Peser 40 mg à 50 mg de caoutchouc à  $\pm 0,1$  mg près et placer cette prise d'essai dans une capsule ou l'emballer dans du papier (5.10). De par la petite taille de la prise d'essai, le caoutchouc et le papier ou la capsule utilisés pour mettre la prise d'essai doivent être protégés de toute contamination. Manipuler avec des pinces ou des gants en plastique. La prise d'essai doit contenir au moins 0,25 mmol d'halogène. Si l'on sait que la quantité d'halogènes est faible, il est conseillé de brûler, l'une après l'autre, plusieurs (quatre au maximum) prises d'essai de 80 mg à 100 mg de caoutchouc dans le même ballon, sur la même solution absorbante (voir 7.1.8).

**7.1.2** Mettre 1,0 cm<sup>3</sup> de la solution d'hydroxyde de potassium (4.2), 5 cm<sup>3</sup> de la solution de peroxyde d'hydrogène et 10 cm<sup>3</sup> d'eau dans la fiole de combustion et y introduire la prise d'essai.

**7.1.3** Rincer la fiole à l'oxygène (4.12) durant 1 min avec un débit d'au moins 2 l/min.

**7.1.4** Fermer hermétiquement la fiole avec les pinces ou fermetures recommandées et placer la fiole dans l'armoire de sécurité (5.11).

**7.1.5** Enflammer et brûler la prise d'essai.

**ATTENTION** — Il faut laisser la fiole dans l'armoire de sécurité jusqu'à l'extinction de la dernière étincelle. À ce moment-là, on peut la retirer mais, comme un léger vide s'est formé, il faut se protéger les mains et les yeux.

**7.1.6** Après avoir retiré la fiole de l'ensemble de l'allumage (5.2), placer un bouchon et le laisser durant 1 h ou jusqu'à ce que toutes les vapeurs se soient condensées dans la solution absorbante. Si l'on note la présence de carbone résiduel noir à ce stade, refaire les mêmes opérations avec une prise d'essai plus petite.

**7.1.7** Enlever le bouchon de la fiole et rincer toutes les surfaces à l'eau dans la fiole de combustion.

**7.1.8** Si plus d'une prise d'essai doit être brûlée dans la même fiole, emballer la prise d'essai suivante, la mettre dans la fiole et refaire les opérations décrites en 7.1.3 à 7.1.7.

**7.1.9** Faire bouillir le contenu de la fiole pendant quelques instants afin de décomposer le peroxyde d'hydrogène, mais ne pas laisser la fiole bouillir jusqu'à siccité.

### 7.2 Titrage

**7.2.1 Titrage potentiométrique du brome et/ou du chlore** (présents individuellement ou conjointement)

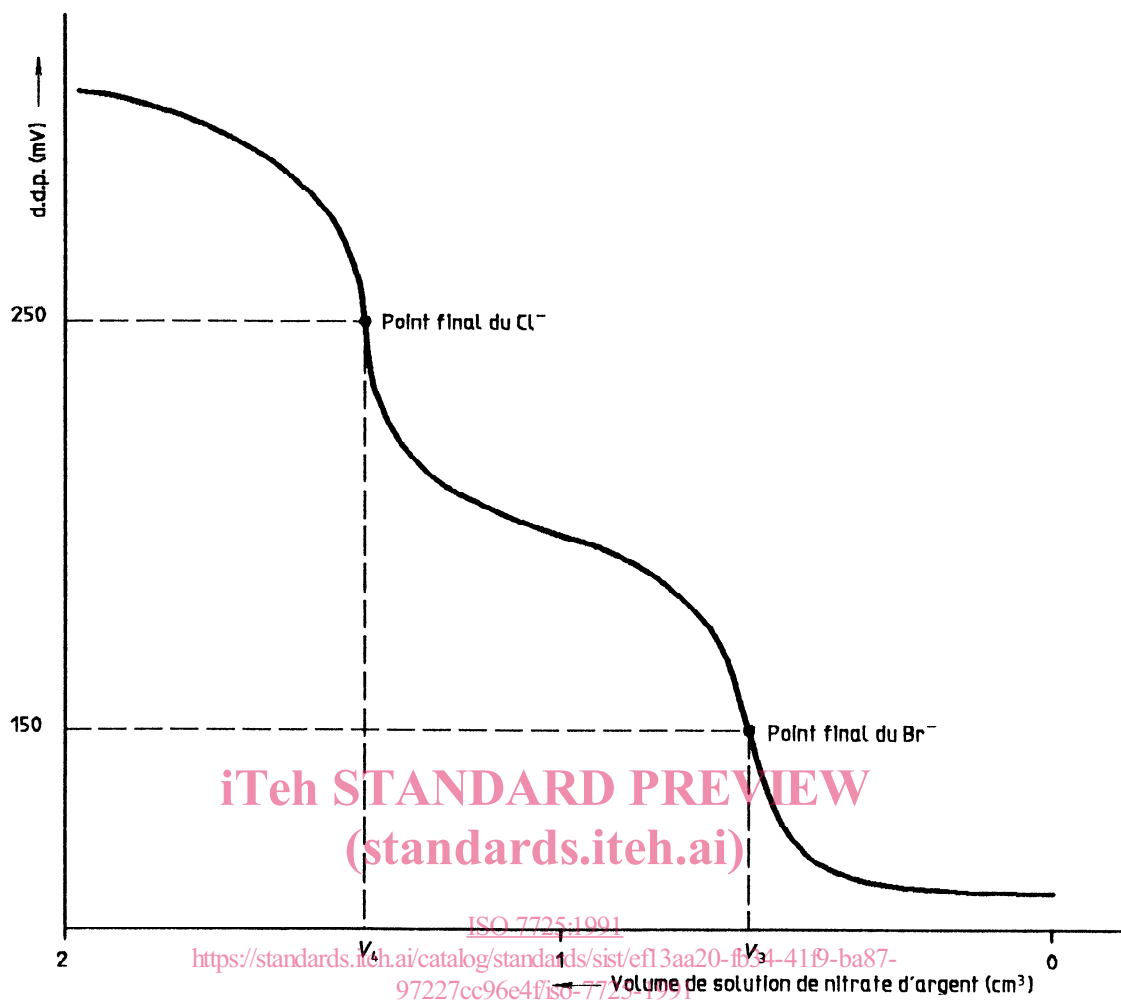
**7.2.1.1** Transférer quantitativement la solution obtenue conformément à 7.1.9 dans un bécher de 50 cm<sup>3</sup> avec plusieurs quantités d'eau de rinçage. Il convient que le volume final soit d'environ 20 cm<sup>3</sup>. Ajouter le barreau d'agitateur magnétique dans le bécher et placer l'ensemble sur l'agitateur magnétique (5.8). Lorsqu'il y a du brome, ajouter 5 gouttes de la solution de sulfate d'hydrazine (4.15).

**7.2.1.2** Ajouter quelques gouttes de la solution d'indicateur au méthylorange (4.6) et, tout en agitant, ajouter de l'acide nitrique à 0,5 mol/dm<sup>3</sup> (4.3.2) jusqu'à ce qu'on note un changement de couleur indiquant que la solution est neutralisée. Ajouter encore 2 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique (4.3.2) et 2 g de nitrate d'aluminium (4.7). Poursuivre l'agitation pour dissoudre le nitrate d'aluminium<sup>[1]</sup>, puis ajouter 160 cm<sup>3</sup> d'éthanol (4.14).

**7.2.1.3** Plonger la paire d'électrodes (5.4 et 5.5) dans la solution et titrer avec la solution de nitrate d'argent (4.4) en contrôlant le changement de millivolts par rapport au volume de réactif de titrage ajouté, soit manuellement en effectuant des relevés pour obtenir une courbe des millivolts par rapport au volume de réactif de titrage, soit à l'aide du dispositif automatique de titrage (5.9).

**7.2.1.4** Le premier point d'inflexion sur la courbe de titrage représente le point final du bromure et le second, le point final du chlorure. Si du brome ou du chlore sont présents individuellement, le point d'inflexion pour le bromure se manifeste à environ 150 mV, celui pour le chlorure, à environ 250 mV. La figure 2 donne une courbe de titrage type.





NOTE — Si l'on ne sait pas quel haloïde est présent dans l'échantillon, on peut utiliser le point d'inflexion pour identifier s'il s'agit du brome ou du chlore.

Figure 2 — Courbe de titrage type

**7.2.1.5** Déterminer le volume de la solution de nitrate d'argent nécessaire au titrage d'un blanc aux mêmes points d'inflexion, à l'aide des mêmes quantités de réactifs que pour la solution d'essai, mais en omettant la solution d'essai.

## 7.2.2 Titrage visuel du brome ou du chlore (présent seul)

**7.2.2.1** Transférer quantitativement la solution obtenue conformément à 7.1.9 dans un bécher de 150 cm<sup>3</sup> avec de petites quantités d'eau de rinçage. Il convient que le volume final soit environ 20 cm<sup>3</sup>. Ajouter suffisamment d'éthanol (4.14) pour rendre la solution alcoolique à environ 80 % (V/V). Ajouter le barreau d'agitateur magnétique dans le bécher et placer l'ensemble sur l'agitateur magnétique (5.8). Titrer comme pour l'étalonnage de la solution de nitrate de mercure(II) (4.10), en commençant par «Ajouter 5 gouttes de la solution d'indicateur au bleu...» jusqu'à «couleur rose permanente».

**7.2.2.2** Déterminer le volume de la solution de nitrate de mercure(II) nécessaire au titrage d'un blanc, à l'aide des mêmes quantités de réactifs que pour la solution d'essai, mais en omettant la solution d'essai.

## 8 Expression des résultats

**8.1** Pour le brome et/ou le chlore (présents individuellement ou conjointement) déterminé(s) par titrage potentiométrique, la teneur en brome,  $w(\text{Br})$ , exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'équation

$$w(\text{Br}) = \frac{V_3 c_2 \times 79,9 \times 100}{m_2}$$

et la teneur en chlore  $w(\text{Cl})$ , exprimée en pourcentage en masse, est donnée par l'équation