
Norme internationale



8053

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

Caoutchouc et latex — Dosage du cuivre — Méthode photométrique

Rubber and latex — Determination of copper content — Photometric method

Première édition — 1986-11-15

CDU 678.03 : 543.4 : 546.56

Réf. n° : ISO 8053-1986 (F)

Descripteurs : caoutchouc, latex, analyse chimique, dosage, cuivre, photométrie.

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 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.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes internationales par le Conseil de l'ISO. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 8053 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Elastomères et produits à base d'élastomères*.

Elle annule et remplace la Norme internationale ISO 1396-1975 et la Recommandation ISO/R 1654-1971, dont elle constitue une révision technique.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que toutes les Normes internationales sont de temps en temps soumises à révision et que toute référence faite à une autre Norme internationale dans le présent document implique qu'il s'agit, sauf indication contraire, de la dernière édition.

Caoutchouc et latex — Dosage du cuivre — Méthode photométrique

0 Introduction

On sait que le cuivre, sous certaines formes, catalyse la dégradation par oxydation du caoutchouc naturel, bien que le mécanisme selon lequel cette dégradation se produit ne soit pas entièrement connu. Il est également admis que d'autres formes de cuivre puissent être présentes dans le caoutchouc et même en quantités assez importantes, sans qu'il y ait dégradation, mais dans ces cas-là, il existe toujours la possibilité que, sous l'influence de certains produits chimiques et en particulier des acides non saturés, le cuivre ait une action catalytique d'oxydation plus efficace.

Il serait évidemment préférable de pouvoir faire la distinction dans l'analyse entre les formes catalytiquement actives et celles qui sont inactives, mais il n'a pas été proposé de méthode pour ce faire, qui soit acceptée d'une manière générale. Il n'y a donc pas d'autres solutions que de déterminer la quantité totale de cuivre contenue dans le caoutchouc. La méthode décrite ici constitue une combinaison de la Recommandation ISO/R 1654-1971 et de l'ISO 1396-1975.

La méthode spécifiée dans la présente Norme internationale est applicable à tous les élastomères couramment utilisés, y compris ceux contenant du chlore.

1 Objet et domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode photométrique de détermination de faibles quantités de cuivre dans le caoutchouc naturel, les latex et les caoutchoucs en mélange, aussi bien naturels que synthétiques.

Cette méthode est applicable aux caoutchoucs contenant du silicium à la condition que le traitement à l'acide fluorhydrique soit intégré dans le mode opératoire.

La méthode est sensible jusqu'à 1 mg de cuivre par kilogramme.

2 Références

ISO 123, *Latex de caoutchouc — Échantillonnage.*

ISO 124, *Latex de caoutchouc — Détermination des matières solides totales.*

ISO 247, *Caoutchouc — Détermination des cendres.*

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

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

ISO 1795, *Caoutchouc brut en balles — Échantillonnage.*

ISO 1796, *Caoutchoucs bruts — Préparation des échantillons.*

ISO 4661/2, *Caoutchouc vulcanisé — Préparation des échantillons et éprouvettes — Partie 2: Essais chimiques.*

3 Principe

L'échantillon de caoutchouc est soumis à une incinération ou une digestion dans un mélange d'acides sulfurique et nitrique concentrés; les quantités de calcium en excès (s'il y en a) sont éliminées, et toute quantité de fer présente est combinée avec du citrate d'ammonium. Après alcalinisation, la solution aqueuse est agitée avec une solution de diéthylthiocarbamate de zinc dans le trichloro-1,1,1 éthane, de manière à obtenir et extraire le complexe jaune de cuivre. Le mesurage spectrophotométrique de cette solution et la comparaison du résultat avec ceux des solutions d'étalonnage, permettent de déterminer le cuivre quantitativement.

4 Réactifs

Toutes les précautions prévues dans les cas d'analyses de traces de métaux doivent être observées. Toutes les précautions relatives à l'hygiène et à la sécurité doivent être observées lorsqu'on applique les modes opératoires spécifiés dans la présente Norme internationale.

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 Sulfate de sodium, anhydre.

4.2 Acide sulfurique, concentré, $\rho = 1,84 \text{ g/cm}^3$.¹⁾

1) Le terme millilitre (ml) est couramment utilisé pour le centimètre cube (cm^3), conformément à la décision de la 12^{ème} Conférence Générale des Poids et Mesures. La verrerie graduée selon l'une ou l'autre des désignations est appropriée pour l'emploi dans la présente Norme internationale.

4.3 Acide nitrique, concentré, $\rho = 1,42 \text{ g/cm}^3$.

4.4 Mélange acide chlorhydrique/acide nitrique, préparé de la façon suivante:

Mélanger

2 volumes d'acide chlorhydrique, $\rho = 1,18 \text{ g/cm}^3$

1 volume d'acide nitrique, $\rho = 1,42 \text{ g/cm}^3$

3 volumes d'eau

4.5 Eau oxygénée, à 30 %.

4.6 Ammoniaque, solution, $\rho = 0,890 \text{ g/cm}^3$.

4.7 Acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/l}$.

4.8 Acide fluorhydrique, $\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$.

4.9 Acide citrique, solution.

Dissoudre 50 g d'acide citrique dans 100 cm³ d'eau.

4.10 Réactif au diéthylthiocarbamate de zinc.

Dissoudre 1 g de diéthylthiocarbamate de zinc dans 1 000 cm³ de trichloro-1,1,1 éthane. Au cas où l'on ne dispose pas de diéthylthiocarbamate de zinc, le réactif peut être préparé de la façon suivante: Dissoudre 1 g de diéthylthiocarbamate de sodium dans de l'eau et ajouter 2 g de sulfate de zinc heptahydraté. Extraire le diéthylthiocarbamate de zinc obtenu en agitant avec 100 cm³ de trichloro-1,1,1 éthane dans une ampoule à décanter. Laisser la couche de trichloro-1,1,1 éthane se séparer et diluer à 1 000 cm³ avec du trichloro-1,1,1 éthane.

Ce réactif restera stable durant au moins 6 mois s'il est conservé dans une bouteille en verre inactinique.

4.11 Cuivre, solution étalon contenant 0,01 g de Cu par décimètre cube.

Peser 0,393 g de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans un petit bécher et dissoudre dans de l'eau. Ajouter 3 cm³ d'acide sulfurique concentré (4.2), transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1 000 cm³ (5.6) et diluer jusqu'au trait repère avec de l'eau pour avoir la solution mère. Introduire, à l'aide d'une pipette, 10 cm³ de cette solution mère dans une fiole jaugée de 100 cm³ (5.6) et diluer jusqu'au trait repère avec de l'eau.

1 cm³ de cette solution contient 0,01 mg de Cu.

À préparer chaque fois que l'on en a besoin à partir de la solution mère.

4.12 Oxyde de magnésium.

4.13 Papier de tournesol.

4.14 Papier filtre (papier durci résistant aux acides).

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.1 Photomètre ou spectrophotomètre, susceptible de mesurer l'absorbance à environ 435 nm, avec des cuves appropriées, habituellement de 10 mm de parcours optique.

5.2 Ballon de Kjeldahl, de 100 cm³ de capacité, en silice ou en verre borosilicaté.

5.3 Creusets ou capsules en porcelaine, silice ou platine, de 50 cm³ de capacité pour les échantillons de faibles dimensions, et de plus grande capacité pour les échantillons plus importants.

Le matériel de laboratoire en porcelaine ou en silice, en particulier s'il est rayé, doit être enduit à l'intérieur à l'aide de 0,1 g d'oxyde de magnésium (4.12), réparti sur le fond et en partie sur les parois. Ceci résout la possibilité d'absorber le cuivre sur les parois rayées et les charges (s'il y en a), le cuivre étant de préférence absorbé, dans ce cas, par l'oxyde de magnésium. Il n'est pas nécessaire de traiter le matériel de laboratoire en platine à l'oxyde de magnésium.

5.4 Pipette, de 25 cm³, conforme aux spécifications de l'ISO 648.

5.5 Balance, précise à 0,1 mg.

5.6 Fioles jaugées, de 100 cm³ et 1 000 cm³, conformes aux spécifications de l'ISO 1042.

5.7 Plaque chauffante électrique, ou brûleur à gaz et bain de sable.

5.8 Tige de platine, servant d'agitateur.

6 Échantillonnage, préparation de l'échantillon et choix de la prise d'essai

6.1 Pour le caoutchouc naturel, procéder à l'échantillonnage conformément à l'ISO 1795 et à la préparation de l'échantillon conformément à l'ISO 1796.

6.2 Pour le latex, procéder à l'échantillonnage conformément à l'une des méthodes spécifiées dans l'ISO 123 et à la préparation de l'échantillon conformément à l'ISO 124.

6.3 Pour les mélanges de caoutchouc, procéder à l'échantillonnage de manière à obtenir un échantillon aussi représentatif du mélange que possible (voir ISO 4661/2).

6.4 Peser, à 0,001 g près, une prise d'essai de 2 à 10 g, choisie à partir de l'échantillon prélevé selon 6.1, 6.2 ou 6.3.

NOTE — L'importance de la prise d'essai dépend de la quantité de cuivre présente. Elle doit être choisie de manière que l'indication d'absorbance obtenue soit située entre 0,3 et 0,8 unité d'absorbance, ou

qu'elle soit, pour les très faibles quantités de cuivre, égale à au moins 10 fois l'indication d'absorbance donnée par un blanc. L'importance appropriée de la prise d'essai dépendra beaucoup de l'expérience acquise.

7 Dosage

Les dosages doivent être effectués en double.

7.1 Pour la préparation, la prise d'essai peut être broyée (7.1.1) et/ou divisée en petits fragments (7.1.2).

7.1.1 Broyer l'échantillon en le faisant passer six fois à froid entre les rouleaux d'un broyeur de laboratoire dont l'écartement a été réglé à 0,5 mm, en enroulant le caoutchouc en forme de cylindre après chaque passe et en présentant l'extrémité du cylindre aux rouleaux pour la prochaine passe.

7.1.1.2 Couper l'échantillon en petits morceaux dont la masse individuelle ne dépasse pas 0,1 g.

7.2 La dissolution de la prise d'essai en vue du dosage du cuivre peut se faire par incinération (7.2.1) ou par digestion acide (7.2.2). Au cas où le caoutchouc contient du chlore, il faut utiliser la méthode par digestion acide (7.2.2).

7.2.1 Incinérer la prise d'essai conformément aux méthodes A ou B de l'ISO 247. Après incinération, humidifier le contenu du creuset à l'aide de 0,5 à 1 cm³ d'eau, ajouter ensuite 10 cm³ du mélange acide (4.4), recouvrir avec un verre de montre et chauffer à environ 100 °C durant 30 à 60 min. Si les cendres sont complètement dissoutes, transvaser quantitativement la solution dans une petite fiole conique et procéder conformément à 7.3.

Si les cendres ne sont pas complètement dissoutes, ou bien si l'on sait que l'on est en présence de silicates, procéder de la façon suivante.

Recommencer l'incinération conformément à la méthode A ou la méthode B de l'ISO 247 en utilisant une nouvelle prise d'essai et un creuset en platine. Après incinération, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique (4.2) et chauffer jusqu'à production de fumées. Refroidir et ajouter encore 3 gouttes d'acide sulfurique et 5 cm³ d'acide fluorhydrique (4.8). Chauffer sur la plaque chauffante électrique ou sur le bain de sable (5.7) et évaporer jusqu'à siccité en remuant avec la tige de platine (5.8). Répéter ces opérations deux fois ou bien jusqu'à élimination des silicates, laquelle est signalée par la disparition des fumées blanches de tétrafluorure de silicium.

Refroidir, humidifier le contenu du creuset à l'aide de 0,5 à 1 cm³ d'eau, ajouter 10 cm³ du mélange acide (4.4), recouvrir avec un verre de montre et chauffer à 100 °C environ durant 30 à 60 min. Transvaser quantitativement la solution dans une petite fiole conique et procéder conformément à 7.3.

7.2.2 Digérer la prise d'essai à l'aide de 4 cm³ d'acide sulfurique (4.2) et 3 cm³ d'acide nitrique (4.3), dans le ballon de Kjeldahl (5.2). Chauffer le ballon pour amorcer la réaction.

NOTE — Les quantités de réactifs indiquées en 7.2.2 sont prévues pour une prise d'essai de 2 g. Au cas où l'on utilise une prise d'essai plus importante, il faudra des quantités proportionnellement plus importantes d'acide.

7.2.2.1 Au cas où la réaction devient trop forte, refroidir le ballon dans un bécher d'eau froide. Dès que la réaction initiale s'est calmée, chauffer doucement le mélange jusqu'à ce que la réaction violente cesse, et ensuite plus fort jusqu'à ce que le mélange noircisse. Ajouter de l'acide nitrique par portions de 1 cm³, en chauffant après chaque ajout jusqu'à ce que le produit noircisse. Poursuivre ce traitement jusqu'à ce que la solution devienne incolore ou jaune pâle et ne noircisse plus lorsqu'on continue à chauffer. Si la digestion est prolongée, il peut être nécessaire d'ajouter environ 1 cm³ d'acide sulfurique pour éviter que le contenu du ballon ne se solidifie. Pour faire disparaître les dernières traces de matières organiques, refroidir le mélange et ajouter 0,5 cm³ d'eau oxygénée (4.5) et 2 gouttes d'acide nitrique. Chauffer ensuite la solution jusqu'à production de fumées, en renouvelant les ajouts et le chauffage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus affaiblissement de la couleur de la solution. Refroidir la solution, diluer à l'aide de 10 cm³ d'eau et évaporer jusqu'à production de fumées. Enfin refroidir la solution et ajouter 5 cm³ d'eau.

7.2.2.2 Si la solution d'essai à ce stade ne contient pas de matières insolubles, transférer le produit de la digestion par l'acide dans une fiole conique et rincer le ballon de Kjeldahl à l'aide de trois portions de 5 cm³ d'eau, lesquelles sont ajoutées aussi au contenu de la fiole conique. Au cas, cependant, où la solution d'essai contient des matières insolubles, filtrer le liquide surnageant sur un petit papier filtre (4.14) dans une fiole conique, en retenant la plus grande partie possible du résidu insoluble dans le ballon de Kjeldahl. Ajouter 5 cm³ d'acide chlorhydrique (4.7) au contenu du ballon de Kjeldahl, chauffer la solution jusqu'à ce qu'elle commence à bouillir et brasser vigoureusement en faisant tourbillonner de manière à rincer la paroi du ballon. Vider ensuite le contenu du ballon sur le filtre et le recueillir dans la fiole conique. Rincer le ballon de Kjeldahl à l'aide de trois portions de 5 cm³ d'eau, lesquelles sont ajoutées aussi au contenu de la fiole conique.

7.3 Ajouter 5 cm³ de la solution d'acide citrique (4.9) au contenu de la fiole conique et si, lorsqu'elle refroidit, la solution demeure limpide, la neutraliser en ajoutant goutte à goutte de la solution d'ammoniaque (4.6) en utilisant un petit morceau de papier de tournesol (4.13) comme indicateur. Au cas, cependant, où le sulfate de calcium se sépare à l'état cristallin de la solution lorsqu'elle refroidit, refroidir le ballon et son contenu à environ 10 °C, filtrer dans une seconde fiole conique et rincer le filtre et le contenu à l'aide de trois portions de 2 cm³ d'eau refroidie par de la glace avant de neutraliser à l'aide de la solution d'ammoniaque. Refroidir la solution, par exemple en plongeant la fiole dans l'eau courante, transvaser dans une ampoule à décanter, ajouter encore 2 cm³ de la solution d'ammoniaque et ensuite diluer à 40 cm³ avec de l'eau. À l'aide de la pipette (5.4) ajouter à la solution 25 cm³ du réactif au diéthylthiocarbamate de zinc (4.10) et agiter l'ampoule durant 2 min. Immédiatement après décantation, soutirer la couche de trichloro-1,1,1 éthane dans un flacon contenant environ 0,1 g de sulfate de sodium anhydre (4.1). Au cas où la turbidité persiste après avoir laissé la solution reposer durant environ 30 min, procéder à de nouveaux ajouts de sulfate de sodium anhydre jusqu'à ce que la solution devienne limpide.

7.4 Filtrer la solution de trichloro-1,1,1 éthane sur un tampon de laine de verre ou un petit papier filtre dans la cuve du photomètre ou du spectrophotomètre (5.1), et mesurer l'absorbance à la longueur d'onde utilisée pour l'établissement de la courbe