
Pâtes, papier et carton — Dosage du chlore total et du chlore lié aux matières organiques

Pulp, paper and board — Determination of total chlorine and organically bound chlorine

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 11480:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f53b305d-9159-4940-a05a-603345c5e52c/iso-11480-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f53b305d-9159-4940-a05a-603345c5e52c/iso-11480-1997>



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 11480 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 6, *Papiers, cartons et pâtes*.

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

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f53b305d-9159-4940-a05a-603345c5e52c/iso-11480-1997>

© 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

Pâtes, papier et carton — Dosage du chlore total et du chlore lié aux matières organiques

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode de détermination de la teneur en chlore total et du chlore organique, contenus dans les pâtes, papiers et cartons. Elle est applicable à tous les types de pâtes, papiers et cartons. La limite inférieure de détermination est d'environ 20 mg/kg.

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 Norme internationale. 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 Norme internationale 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 186:1994, *Papier et carton — Échantillonnage pour déterminer la qualité moyenne.*

ISO 287:1985, *Papier et carton — Détermination de l'humidité — Méthode par séchage à l'étuve.*

ISO 638:1978, *Pâtes — Détermination de la teneur en matières sèches.*

3 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions suivantes s'appliquent.

3.1 chlore total: Quantité totale de l'élément chlore présent dans l'échantillon.

3.2 chlore organique: Quantité totale du chlore lié aux matières organiques présent dans l'échantillon.

4 Principe

Détermination de la teneur en chlore de l'échantillon par combustion à haute température, dans des conditions contrôlées, à l'intérieur d'un tube en quartz. Les gaz de combustion passent dans une solution électrolytique où tout le chlore, une fois transformé en acide chlorhydrique, est absorbé et dosé par microcoulométrie. Pour déterminer la teneur du chlore organique, les composés chlorés inorganiques sont extraits à l'aide d'acide nitrique avant combustion.

NOTES

1 Si le dosage du chlore organique s'avère inutile, l'extraction au moyen de l'acide nitrique n'est pas nécessaire.

2 Toute présence de brome est à l'origine d'interactions et d'erreurs positives dans les mesures. Pour plus de détails, voir article 16.

5 Produits chimiques et réactifs

Il convient que tous les produits chimiques employés soient de qualité analytique. L'eau utilisée pour la préparation des solutions et au cours de l'essai doit être une eau distillée de pureté élevée ou une eau équivalente. L'obtention de valeurs à blanc élevées (voir article 11) peut être due à l'utilisation d'une eau impure. La purification de cette dernière est réalisable par traitement sur charbon actif (voir 5.4).

5.1 Solution de nitrate acide de réserve. Mettre en solution 17 g de nitrate de sodium (NaNO_3) dans de l'eau distillée. Ajouter 1,4 ml d'acide nitrique (HNO_3) de masse volumique 1,40 g/ml, et diluer à 1 l avec de l'eau distillée (cette solution est nécessaire uniquement pour le dosage du chlore organique).

5.2 Solution de nitrate acide pour essai. Diluer 50 ml de la solution de réserve (5.1) à 1 l avec de l'eau distillée (cette solution est nécessaire uniquement pour le dosage du chlore organique).

5.3 Acide sulfurique (H_2SO_4), de masse volumique 1,84 g/ml.

5.4 Charbon actif, destiné à permettre l'absorption des matières organiques solubles dans l'eau au cours du dosage du chlore organique (le charbon approprié est disponible auprès des fabricants d'appareils de combustion).

5.5 Solution électrolytique, pour utilisation dans le microcoulomètre. Diluer 75 ml d'acide acétique cristallisable à 98 % (CH_3COOH) à 100 ml, avec de l'eau.

NOTE — Certains fabricants de microcoulomètres recommandent l'ajout de perchlorate de sodium (NaClO_4) et d'acide amidosulfonique ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) dans la solution absorbante. Ces ajouts sont facultatifs.

Un fabricant recommande une solution préparée en faisant fondre 1,35 g d'acétate de sodium (NaCH_3COO) dans 850 ml d'acide acétique cristallisable pour ensuite le diluer dans 1 000 ml d'eau.

5.6 Acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 0,0100 \text{ mol/l}$

5.7 Solution d'acide 2-chlorobenzoïque de référence

Mettre en solution 110,3 mg de $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ dans de l'eau distillée et diluer à 100 ml dans une fiole jaugée. Cette solution contient 250 mg de chlore organique par litre. Diluer la solution avant usage selon les besoins.

5.8 Gaz comprimés

L'usage d'oxygène est nécessaire à la combustion. Le contrôle de cette dernière peut nécessiter l'usage d'autres gaz. Il est primordial que tout gaz utilisé soit exempt de chlore ou de brome sous quelque forme que ce soit.

NOTE — Il a été signalé que des solvants chlorés ont été utilisés pour nettoyer les récipients contenant les gaz.

6 Précautions

Les composés chlorés sont présents presque partout, dans les substances chimiques, à la surface des équipements ou de la peau, ou dans l'atmosphère du laboratoire d'essai. Il est donc absolument indispensable de prendre toute disposition nécessaire pour éviter la contamination des échantillons ou des solutions. Il convient en particulier d'être attentif aux risques de contamination par l'atmosphère du laboratoire, contamination pouvant être provoquée aussi bien par des réactifs (solvants) entreposés dans le laboratoire, que par des facteurs externes, tels que la proximité d'une installation de blanchiment.

Procéder au nettoyage de l'ensemble de l'équipement avant usage, au moyen d'acide nitrique dilué et rincer à l'eau pure.

7 Appareillage

Parmi la liste des articles mentionnés ci-dessous, les paragraphes 7.1 et 7.4 sont uniquement nécessaires au dosage du chlore organique; le paragraphe 7.7 est uniquement nécessaire au dosage du chlore total.

7.1 Fioles coniques, de 250 ml, en verre résistant aux substances chimiques, équipées de bouchons coniques normalisés en verre ou de capuchons vissés en PTFE.

7.2 Agitateur de fioles (7.1), permettant une agitation du contenu par mouvement circulaire. La puissance doit être réglable de manière à ce que le contenu des fioles soit agité sans atteindre les bouchons.

7.3 Dispositif de filtration, permettant le filtrage sous vide sur filtres d'un diamètre de 25 mm environ.

7.4 Filtres, en polycarbonate, de largeur de pores nominale égale à 0,4 µm, de diamètre adapté au dispositif de filtration (7.3), et de teneur en chlore maximale égale 0,5 µg.

Il est également possible d'utiliser des récipients de filtration de conception spéciale, en verre thermorésistant ou en matériau céramique.

NOTE — L'obtention de valeurs à blanc élevées (11) peut être due à une contamination des filtres. Procéder au nettoyage des ces derniers avant usage, au moyen de la solution de réserve (5.1), puis avec de l'eau.

7.5 Appareil de combustion, constitué d'un tube en quartz relié à une cuve de titrage microcoulométrique (7.6). Il est possible, au moyen du four à zones multiples, de porter la partie médiane du tube à une température minimale de 950 °C, ou de préférence 1 000 °C. Une nacelle en quartz, ou tout autre matière thermorésistante, est introduite dans le tube. Elle peut être déplacée à l'intérieur du tube, de l'extrémité froide vers la partie chauffée. La largeur du tube doit être suffisante pour permettre l'utilisation d'une nacelle chargée d'un filtre (7.4). L'appareil doit être équipé d'une alimentation en oxygène ainsi que d'un dispositif permettant le maintien d'un débit d'oxygène constant à travers le tube. Il est possible de diluer le flux d'oxygène à l'aide d'un gaz inerte tel que l'argon ou l'azote. L'alimentation en gaz de combustion est assurée à travers la cuve microcoulométrique afin de réaliser le titrage en continu des ions chlorure.

En cas de nécessité, il est possible d'insérer, entre l'extrémité du tube à combustion et la cuve, un dispositif de nettoyage chauffant contenant de l'acide sulfurique (5.3), destiné au nettoyage et au séchage du courant gazeux.

7.6 Microcoulomètre, permettant d'effectuer le dosage de 2 µg d'ions chlorure, dont le coefficient de variation est inférieur à 10 %, en répétant un nombre de dosages d'ions chlorure.

7.7 Coupelles à échantillons, de contenance approximative 1 ml, en quartz ou autre matière thermorésistante, et de conception adaptée à la nacelle à échantillons. L'usage de ces coupelles est facultatif.

8 Traitement préalable de l'échantillon

Utiliser des gants de protection lors de toute manipulation des échantillons. Conserver ces derniers à l'abri de l'air ambiant dans des sacs en polyéthylène ou en les emballant dans des feuilles d'aluminium. Vérifier qu'aucun matériel contenant du chlore n'a été transféré par les gants à l'échantillon.

Sécher les pâtes humides à l'air, à une température n'excédant pas 40 °C. Déterminer la teneur en matière sèches, à l'aide d'un échantillon distinct, conformément à l'ISO 638 ou à l'ISO 287, selon le cas.

Déchirer ou découper l'échantillon en petits morceaux, à l'aide d'une pince ou d'une paire de ciseaux. La taille des morceaux doit être adaptée à la nature de l'échantillon, ainsi qu'aux dimensions de l'appareil de combustion.

Cliver les échantillons de pâte de papier ou de carton, afin de garantir leur imprégnation complète lors de la phase d'extraction. En cas d'imprégnation incomplète, les valeurs relevées lors du dosage du chlore organique peuvent être trop élevées.

Broyer les échantillons de papier et de carton couché ou multijets à l'aide d'un microbroyeur de type Wiley ou autre. Ce dernier ne doit pas être utilisé à d'autres fins, de façon à éviter tout risque de contamination des échantillons. Nettoyer soigneusement le broyeur après chaque utilisation.

La quantité totale d'échantillon nécessaire dépend de la teneur en chlore et est limitée par les dimensions de l'appareil de combustion. Normalement, la quantité d'échantillon nécessaire à chaque dosage est comprise entre 10 mg et 60 mg.

Pour effectuer la détermination des deux paramètres, il est nécessaire d'utiliser quatre prises d'essai. Peser chaque prise d'essai à 0,1 mg près. Il convient de veiller à ce que tous les échantillons soient de masse à peu près identique.

Parmi les quatre échantillons, deux sont utilisés pour le dosage du chlore total, les deux autres étant extraits au moyen de la solution de nitrate acide.

NOTE — S'il n'est pas nécessaire de réaliser le dosage du chlore organique, passer directement à l'article 10.

9 Extraction à l'aide de la solution de nitrate acide

Transvaser les deux échantillons dans deux fioles de 250 ml munies de bouchons en verre. Ajouter dans chaque fiole 100 ml de solution de nitrate acide (5.2) et 15 mg de charbon actif (5.4). Au même moment, démarrer deux essais à blanc sans échantillons. Obturer les fioles, puis les agiter vigoureusement jusqu'à provoquer un mouillage total de l'échantillon. Disposer les fioles sur l'agitateur mécanique et les soumettre à une agitation d'une durée d'au moins 1 h.

Dans le cas d'essais menés sur papier couché ou papier chargé de grandes quantités de carbonates, vérifier que le mélange contenu dans la fiole est toujours acide. Dans le cas contraire, acidifier le mélange en ajoutant davantage de solution de nitrate acide (5.2).

Au moyen de l'appareil de filtration (7.3), filtrer le contenu des fioles sur un filtre en polycarbonate ou dans un récipient de filtration (7.4).

Rincer la fiole et les parois de l'entonnoir de filtration à l'aide de petites quantités de solution de nitrate acide (5.2), d'environ 25 ml chacune. Procéder au rinçage final avec une petite quantité d'eau. Aspirer l'excédent de liquide jusqu'à l'élimination de celui-ci.

NOTE — Éviter que de grandes quantités d'air traversent le filtre, car il peut en résulter une contamination par les composés halogénures présents dans l'air ambiant. Par ailleurs, toute présence excessive de solution de rinçage dans le filtre peut avoir pour conséquence une condensation d'eau à l'intérieur du tube à combustion. La présence de condensation dans le tube à combustion peut interférer avec la combustion (voir article 10). Si le filtre est trop sec, il peut s'enflammer dès son passage dans la zone de séchage du four, d'où un résultat faible.

10 Combustion

En principe, les échantillons extraits ou non sont soumis à un mode opératoire identique. Dans la pratique, il s'avère nécessaire d'adapter le mode opératoire à l'état des échantillons. Les échantillons extraits (pour le dosage du chlore organique) sont à l'état humide, tandis que les échantillons destinés au dosage du chlore total sont normalement à l'état sec.

Utiliser l'appareil de combustion (7.5) conformément aux instructions du fabricant. Plusieurs types d'appareils sont disponibles sur le marché. Ils se distinguent par des détails et le mode opératoire à suivre doit être adapté au type d'appareil utilisé (voir annexe A).

Vérifier le fonctionnement du microcoulomètre (7.6) en ajoutant des quantités définies d'acide chlorhydrique (5.6) dans la cuve. Il convient d'obtenir des résultats se situant à 5 % au plus de la valeur théorique.

Vérifier régulièrement l'appareil en opérant de la même manière qu'avec des échantillons, mais sans utiliser ces derniers.

NOTE 1 Des effets de mémoire peuvent être provoqués par la corrosion des tubes de combustion (on obtient des mesures erronées sans échantillon, en particulier, après avoir soumis à l'essai un échantillon à haute teneur en chlore).

Si l'échantillon est un tampon fibreux humide disposé sur un filtre en polycarbonate, plier ce dernier à l'aide d'une paire de brucelles et le placer dans la nacelle.

Si l'échantillon est à l'état sec, le placer dans une coupelle à échantillons (7.7) et charger la nacelle avec cette coupelle.

NOTE 2 Il se peut que l'usage des coupelles ne soit pas possible avec tous les types d'appareils. Modifier le mode opératoire en conséquence.

Déplacer la nacelle contenant l'échantillon jusqu'à la zone de séchage du four et laisser l'eau s'évaporer. Le temps requis pour cette opération varie non seulement en fonction de la quantité d'eau à éliminer, mais également en fonction de la conception de l'appareil utilisé. Il convient d'empêcher toute formation de condensation d'eau au niveau des parties froides du tube à combustion.

Il est primordial de réaliser une combustion lente afin que le four ne s'encombre pas de suie ou de condensation en amont. Dans le cas contraire, prendre les dispositions nécessaires pour évacuer la suie ou la condensation en aval, avant d'effectuer tout relevé de mesures.

Déplacer la nacelle en direction de la partie chaude du tube. Suivre le déroulement de la combustion sur le dispositif d'enregistrement de l'appareil. Veiller à ce que la combustion soit complète, en respectant le mode opératoire approprié à l'appareil.

Si l'on détecte la présence de suie en aval du four, la combustion est incomplète et le résultat doit être écarté.

Il convient de veiller à ce que l'acide sulfurique introduit dans le dispositif de nettoyage chauffant (7.5) ne contienne pas de suie. Si l'on observe la présence de suie, procéder au nettoyage de l'appareil, ajouter de l'acide sulfurique récent et recommencer le dosage.

11 Essais à blanc

Au cours de chaque journée de réalisation des essais, vérifier l'appareil de combustion (7.5) et le microcoulomètre (7.6), en procédant à au moins deux essais à blanc en se référant au même mode opératoire que pour les échantillons. La valeur à blanc ne doit pas excéder 2 µg.

12 Contrôles

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Contrôler régulièrement le mode opératoire dans son intégralité, en procédant à un essai de référence sur un échantillon de teneur en chlore connue. Il est recommandé de réaliser l'essai de référence à l'aide d'un échantillon de même type (pâte, papier, carton, etc.) que ceux qui sont soumis à l'essai.

NOTE — Si aucun échantillon de référence n'est disponible, déterminer la teneur en chlore d'un échantillon sélectionné en appliquant la méthode des ajouts normalisés, qui spécifie l'ajout de solution d'acide 2-chlorobenzoïque de référence (5.7) en quantités connues. Utiliser cet échantillon comme échantillon de référence.

Il convient que le résultat correspondant à cette vérification soit supérieur ou égal à 91 % et inférieur ou égal à 110 % de la valeur spécifiée. Dans le cas où la valeur se situe en dehors de ces limites, procéder à une deuxième vérification. Si l'écart persiste, vérifier que l'appareil ne présente pas de défauts d'étanchéité ou autres. Il convient que les instructions relatives à cette procédure de vérification soient fournies dans la notice d'utilisation.

13 Mode de calcul

Le choix du mode opératoire à respecter dans le cadre du dosage de la teneur en chlore des échantillons dépend de la conception du microcoulomètre. Consulter la notice d'utilisation fournie par le fabricant.

Lors des calculs, veiller à tenir compte de la valeur à blanc et à corriger le résultat en fonction de la teneur en humidité de l'échantillon.

Calculer la valeur moyenne des déterminations effectuées en parallèle. Il convient que chacun des résultats ne s'écarte pas de plus de 10 % de la valeur moyenne. Pour des valeurs moyennes inférieures à 50 mg/kg, on admet un écart allant jusqu'à 5 mg/kg. En cas de non satisfaction de ce critère, il est possible que l'échantillon soit hétérogène.

Répéter les opérations de préparation de l'échantillon et de dosage.

Consigner, à deux décimales près, la valeur du chlore total et du chlore organique, selon les cas, en exprimant le résultat en milligrammes par kilogramme.

14 Fidélité

14.1 Répétabilité

Les résultats suivants ont été obtenus à la suite d'analyses répétées (5 dosages).

Tableau 1

Valeur moyenne mg/kg	Écart-type mg/kg	Coefficient de variation %
Chlore total		
66	3,3	5
310	3,1	1
650	13	2
970	19	2
Chlore organique		
17	0,6	3,7
31	1,5	4,9
120	3,7	3,1
290	7,3	2,5
1 600	89	5,6

14.2 Reproductibilité

Une étude interlaboratoire, faisant intervenir 14 laboratoires situés dans 8 pays, a donné les résultats décrits dans le tableau ci-dessous. Les laboratoires avaient pour tâche d'effectuer des analyses en triples sur des échantillons. Les moyennes et écarts-types indiqués se rapportent à la valeur moyenne obtenue par chaque laboratoire.

iTeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 11480:1997
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f53b305d-9159-4940-a05a-603345c5c926/iso-11480-1997>
Tableau 2

Échantillon n°	Nombre de laboratoires	Valeur moyenne mg/kg	Écart-type mg/kg
Chlore total			
1	14	560	28,3
2	14	367	25,3
3	14	207	10,2
4	13	347	20,8
Chlore organique			
1	14	224	25,3
2	14	339	27,1
3	14	193	18,5
4	11	26	10,3

Nature des échantillons utilisés:

- 1 Papier pour copies
- 2 Pâte de bouleau ECF
- 3 Pâte de pin ECF
- 4 Papier pour copies à base de pâte TCF

Pâte ECF signifie pâte résultant d'un procédé ayant éliminé le chlore gazeux du blanchiment.

Pâte TCF signifie pâte résultant d'un procédé n'utilisant ni chlore gazeux ni bioxyde de chlore dans la chaîne de blanchiment.

15 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- a) référence à la présente Norme internationale;
- b) date et lieu de l'essai;
- c) identification de l'échantillon soumis à l'essai;
- d) moyenne des résultats obtenus, exprimée en milligrammes par kilogramme;
- e) tout écart par rapport au mode opératoire normalisé, susceptible d'influer sur les résultats.

16 Interférences avec les composés au brome

Le brome réagit chimiquement de façon identique au chlore lorsque les analyses sont conduites dans les conditions de la présente Norme internationale. Il en résulte que toute présence de brome dans l'échantillon provoque une erreur positive dans le résultat obtenu. L'importance de cette erreur est proportionnelle, mais non égale, à la quantité de brome présent dans l'échantillon. Les coulomètres utilisés sont programmés pour effectuer des mesurages du chlore. Le coulomètre doit être réétalonné pour les dosages de brome, du fait que cet élément se caractérise par une masse atomique nettement supérieure à celle du chlore.

Les quantités de brome présentes dans les pâtes et papiers sont théoriquement négligeables. Des quantités de brome significatives ont été relevées de façon occasionnelle dans des produits à base de fibres recyclées, provenant de papiers de récupération contenant des fongicides au brome.

ITEH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 11480:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f53b305d-9159-4940-a05a-603345c5e52c/iso-11480-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f53b305d-9159-4940-a05a-603345c5e52c/iso-11480-1997>