

---

# NORME INTERNATIONALE 1396

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

---

## Mélanges à base de caoutchoucs vulcanisés et non vulcanisés — Dosage du cuivre — Méthode photométrique au diéthyl- dithiocarbamate de zinc

*Vulcanized and unvulcanized compounded rubber — Determination of copper content — Zinc diethyldithiocarbamate photometric method*

Première édition — 1975-05-15

---

CDU 678.4/.8.033 : 543.849 : 546.56

Réf. n° : ISO 1396-1975 (F)

**Descripteurs** : élastomère, élastomère synthétique, caoutchouc naturel, analyse chimique, dosage, cuivre, méthode photométrique.

Prix basé sur 3 pages

## AVANT-PROPOS

L'ISO (Organisation Internationale de Normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (Comités Membres ISO). L'élaboration de Normes Internationales est confiée aux Comités Techniques ISO. Chaque Comité Membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du Comité Technique correspondant. 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.

Avant 1972, les résultats des travaux des Comités Techniques étaient publiés comme Recommandations ISO; maintenant, ces documents sont en cours de transformation en Normes Internationales. Compte tenu de cette procédure, le Comité Technique ISO/TC 45 a examiné la Recommandation ISO/R 1396 et est d'avis qu'elle peut, du point de vue technique, être transformée en Norme Internationale. La présente Norme Internationale remplace donc la Recommandation ISO/R 1396-1970 à laquelle elle est techniquement identique.

La Recommandation ISO/R 1396 avait été approuvée par les Comités Membres des pays suivants :

Australie	Iran	Royaume-Uni
Autriche	Irlande	Suède
Égypte, Rép. arabe d'	Israël	Suisse
Espagne	Italie	Tchécoslovaquie
France	Japon	U.S.A.
Grèce	Nouvelle-Zélande	Yougoslavie
Hongrie	Pays-Bas	
Inde	Pologne	

Le Comité Membre du pays suivant avait désapprouvé la Recommandation pour des raisons techniques :

Allemagne

Le Comité Membre du pays suivant a désapprouvé la transformation de la Recommandation ISO/R 1396 en Norme Internationale :

Allemagne

# Mélanges à base de caoutchoucs vulcanisés et non vulcanisés — Dosage du cuivre — Méthode photométrique au diéthyl-dithiocarbamate de zinc

## 0 INTRODUCTION

Sous certaines formes, le cuivre peut catalyser la dégradation oxydante des caoutchoucs naturels, bien que le mécanisme selon lequel se produit cette dégradation ne soit pas entièrement connu. En outre, il est reconnu que d'autres formes de cuivre peuvent être présentes dans les mélanges à base de caoutchoucs, même en quantités relativement importantes, sans produire de dégradation; mais, dans ce dernier cas, il y a toujours la possibilité que, sous l'influence de certains constituants du mélange, particulièrement celle des acides non saturés, le cuivre ait un rôle plus agressif.

Il serait donc souhaitable de distinguer analytiquement les formes catalysantes actives et inactives, mais, en règle générale, aucune méthode satisfaisante n'a pu être mise au point à cet effet. Actuellement, il n'y a donc pas d'autre possibilité que de déterminer la quantité totale de cuivre dans les mélanges à base de caoutchoucs.

On connaît mal l'influence du cuivre sur l'oxydation catalytique des caoutchoucs de synthèse, bien qu'il soit généralement reconnu que ses effets sont moins sévères que sur les caoutchoucs naturels. C'est sans doute pour cette raison que le dosage du cuivre dans les mélanges à base de caoutchoucs de synthèse est moins fréquemment effectué; néanmoins, la méthode spécifiée dans la présente Norme Internationale est applicable à tous les caoutchoucs généralement utilisés. De plus, cette méthode étant insensible au chlore, elle peut être appliquée aux polymères bruts qui contiennent du chlore.

## 1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie une méthode photométrique au diéthyl-dithiocarbamate de zinc pour le dosage du cuivre aux faibles teneurs dans les mélanges à base de caoutchoucs naturels et de synthèse. Elle peut également être utilisée pour le dosage du cuivre dans les polymères bruts et dans les latex qui contiennent du chlore, mais n'est pas applicable aux polymères ayant une chaîne polymérisée saturée ou contenant du caoutchouc butyle.

## 2 RÉFÉRENCES

ISO 123, *Latex d'élastomère — Échantillonnage.*

ISO 124, *Latex d'élastomère — Détermination des matières solides totales.*

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

ISO 1796, *Caoutchouc brut — Préparation des échantillons.*

## 3 PRINCIPE

Attaque du latex séché ou du caoutchouc brut par un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentrés. Élimination de l'excès de calcium sous forme de sulfate et traitement par le citrate d'ammonium avec lequel le fer forme un complexe. Après alcalinisation de la solution aqueuse, mélangeage, par agitation, à un volume mesuré de solution chloroformique de diéthyl-dithiocarbamate de zinc pour former et extraire le complexe jaune du cuivre. Mesurage photométrique de l'absorbance de cette solution, qui est proportionnelle à la teneur en cuivre.

## 4 RÉACTIFS

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue pour usage dans l'analyse des éléments-trace. Utiliser de l'eau distillée toutes les fois que l'emploi de l'eau est mentionné.

4.1 Sulfate de sodium, anhydre.

4.2 Acide sulfurique, concentré,  $\rho$  1,84 g/cm<sup>3</sup>\*

4.3 Acide nitrique, concentré,  $\rho$  1,42 g/cm<sup>3</sup>.

4.4 Peroxyde d'hydrogène, 300 g/dm<sup>3</sup>.

4.5 Hydroxyde d'ammonium, solution,  $\rho$  0,890 g/cm<sup>3</sup>.

4.6 Acide chlorhydrique, solution 5 N.

4.7 Acide citrique, solution à 500 g/dm<sup>3</sup>.

Dissoudre 50 g d'acide citrique (solide) dans 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

4.8 Diéthyl-dithiocarbamate de zinc, réactif.

Dissoudre 1 g de diéthyl-dithiocarbamate de zinc solide dans 1 dm<sup>3</sup> de chloroforme. Si l'on ne dispose pas de diéthyl-dithiocarbamate de zinc, le réactif peut être préparé comme suit : Dissoudre 1 g de diéthyl-dithiocarbamate de sodium dans de l'eau et ajouter 2 g de sulfate de zinc.

\* Le terme millilitre (ml) est couramment utilisé comme nom spécial du centimètre cube (cm<sup>3</sup>), conformément à la décision de la Douzième Conférence Générale des Poids et Mesures. Le terme millilitre est généralement admis pour désigner les capacités de la verrerie volumétrique et les volumes de liquide dans les Normes Internationales.

Extraire le diéthylthiocarbamate de zinc résultant en mélangeant, par agitation, 100 cm<sup>3</sup> de chloroforme, puis séparer la solution de chloroforme. Diluer à 1 000 cm<sup>3</sup>.

Ce réactif, conservé dans une bouteille en verre ambré, reste stable durant au moins 6 mois.

#### 4.9 Solution étalon de cuivre.

Peser 0,393 g de sulfate de cuivre pentahydraté (CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) dans un petit bécher et dissoudre cette quantité dans de l'eau. Ajouter 3 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré. Transvaser la solution dans une fiole jaugée de 1 000 cm<sup>3</sup> et diluer jusqu'au trait de jauge. Prélever, à la pipette, 10 cm<sup>3</sup> de cette solution mère, les introduire dans une fiole jaugée de 100 cm<sup>3</sup> et diluer jusqu'au trait de jauge.

Cette solution diluée contient l'équivalent de 0,01 mg de cuivre par centimètre cube et doit être préparée au moment de l'emploi à partir de la solution mère.

### 5 APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire, et

**5.1 Électrophotomètre** ou **spectrophotomètre**, permettant de mesurer l'absorbance à une longueur d'onde voisine de 435 nm, et **cellules jaugées**.

**5.2 Fiole de Kjeldahl**, de capacité 100 cm<sup>3</sup>, en silice ou en verre au borosilicate.

### 6 ÉCHANTILLONNAGE

Pour les caoutchoucs bruts, effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 1795. Pour le latex, effectuer l'échantillonnage conformément à l'une des méthodes spécifiées dans l'ISO 123.

### 7 MODE OPÉRATOIRE

#### 7.1 Préparation de la prise d'essai

Pour le dosage du cuivre dans les caoutchoucs bruts, prélever une prise d'essai de 2 g au moins dans l'échantillon, en plus d'un endroit si nécessaire, de manière qu'elle soit représentative de tout l'échantillon. Traiter le morceau ou les morceaux constituant la prise d'essai conformément à l'ISO 1796 de façon à produire une feuille mince. En variante, préparer la prise d'essai en découpant le caoutchouc en petits morceaux pesant chacun 0,1 g environ.

Pour le dosage du cuivre dans le latex, prélever une portion de latex soigneusement mélangée et homogénéisée, contenant 2 g de solides totaux, et la sécher jusqu'à masse constante suivant le mode opératoire spécifié dans l'ISO 124. La digestion de cette portion peut être facilitée

en la passant six fois entre les rouleaux froids d'un malaxeur de laboratoire, en roulant le caoutchouc sous la forme d'un cylindre après chaque passage et en présentant l'extrémité du cylindre aux rouleaux à chaque nouveau passage.

À tous les stades de la préparation de l'échantillon, prendre soin d'éviter toute contamination du caoutchouc.

#### 7.2 Établissement de la courbe d'étalonnage

Préparer une série de solutions témoins contenant chacune 5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (4.2) dilué à 10 cm<sup>3</sup>. À ces solutions, ajouter des volumes de la solution étalon de cuivre (4.9) échelonnés de 0 à 10 cm<sup>3</sup>, suivis chacun d'une addition de 5 cm<sup>3</sup> de solution d'acide citrique (4.7). Ajouter de la solution d'hydroxyde d'ammonium (4.5) goutte à goutte jusqu'à ce que les solutions soient juste alcalines au papier tournesol. Refroidir ces solutions, verser chacune d'elles dans une ampoule à décanter et ajouter à chacune 2 cm<sup>3</sup> de solution d'hydroxyde d'ammonium (4.5). Verser, dans chaque solution, à l'aide d'une pipette, 25 cm<sup>3</sup> de diéthylthiocarbamate de zinc (4.8), puis agiter durant 2 min. Après séparation, recueillir immédiatement la couche chloroformique dans un flacon bouché contenant 0,1 g environ de sulfate de sodium anhydre (4.1). Si un trouble subsiste après repos durant 30 min environ, procéder à de petites additions supplémentaires de sulfate de sodium anhydre jusqu'à ce que la solution devienne transparente.

Verser, en filtrant chaque solution chloroformique à travers un tampon en laine de verre ou un petit papier filtre, dans la cellule de l'électrophotomètre ou du spectrophotomètre (5.1) et mesurer l'absorbance à la longueur d'onde du maximum d'absorption (435 nm environ). Corriger la lecture en soustrayant l'absorbance de la solution de compensation. Si l'absorbance est mesurée à l'aide d'un instrument à double faisceau ou d'un instrument à point nul, placer la cellule contenant la solution de compensation dans le faisceau de référence et mesurer l'absorbance de chacune des solutions témoins par rapport à celle de la solution de compensation. Porter sur un graphique les lectures ainsi obtenues pour chaque solution en fonction de la concentration correspondante du cuivre, pour obtenir la courbe d'étalonnage qui devra être contrôlée périodiquement selon les conditions d'essai et le type d'instrument utilisé.

#### 7.3 Dosage<sup>1)</sup>

Découper le caoutchouc homogénéisé en petits morceaux ne pesant pas plus de 0,1 g; en peser, à 2 mg près, une prise d'essai de 2 g et la déposer dans la fiole de Kjeldahl (5.2). Ajouter 4 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (4.2) et 3 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique (4.3), chauffer la fiole pour faire démarrer la réaction. Commencer en même temps une détermination à blanc en utilisant une fiole identique et les mêmes quantités d'acide. Procéder ensuite de façon identique pour l'essai et la détermination à blanc.

1) Observer les précautions et les soins nécessaires à l'analyse des éléments-trace.

Si la réaction devient trop forte, refroidir la fiole dans un bécher rempli d'eau froide. Dès que la réaction initiale s'est arrêtée, chauffer doucement le mélange jusqu'à ce que la réaction forte s'arrête, puis plus énergiquement jusqu'à ce que le mélange s'assombrisse. Ajouter des volumes de 1 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique en chauffant après chaque addition jusqu'à l'assombrissement. Continuer ce traitement jusqu'à ce que la solution devienne incolore ou jaune pâle et ne s'assombrisse plus lorsqu'on la chauffe de nouveau. Si l'attaque est prolongée, il peut être nécessaire d'ajouter 1 cm<sup>3</sup> environ d'acide sulfurique pour empêcher le contenu de la fiole de se solidifier. Pour éliminer les dernières traces de matières organiques, refroidir le mélange et ajouter 0,5 cm<sup>3</sup> de peroxyde d'hydrogène (4.4) et 2 gouttes d'acide nitrique. Chauffer ensuite la solution jusqu'à formation des fumées et répéter ces additions et le chauffage jusqu'à ce que l'on n'observe plus d'affaiblissement de la coloration de la solution. Refroidir la solution, la diluer par addition de 10 cm<sup>3</sup> d'eau et faire évaporer. Refroidir encore une fois la solution et ajouter 5 cm<sup>3</sup> d'eau.

Si, à ce stade, la solution à doser ne renferme pas de matières insolubles, transvaser le produit de l'attaque acide dans une fiole conique, rincer la fiole Kjeldahl avec trois volumes de 5 cm<sup>3</sup> d'eau qui sont ajoutés dans la fiole conique. Si, cependant, la solution d'essai contient des matières insolubles, verser, en filtrant le liquide surnageant à travers un petit papier filtre dans une fiole conique en retenant le plus possible le résidu insoluble dans la fiole Kjeldahl. Ajouter 5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique (4.6) dans la fiole Kjeldahl, chauffer la solution jusqu'au début de l'ébullition et agiter en tournant vigoureusement pour laver les parois de la fiole. Verser ensuite le contenu de la fiole sur le filtre et recevoir dans la fiole conique.

Ajouter 5 cm<sup>3</sup> d'acide citrique (4.7) à la solution dans la fiole conique et si, en refroidissant, la solution reste transparente, la neutraliser par addition, goutte à goutte, de solution d'hydroxyde d'ammonium (4.5) en utilisant un petit morceau de papier tournesol comme indicateur. Si, cependant, le sulfate de calcium cristallise au cours du refroidissement de la solution, refroidir la fiole et son contenu à 10 °C environ, filtrer dans une seconde fiole conique et laver le filtre et son contenu avec trois volumes de 2 cm<sup>3</sup> d'eau froide glacée avant neutralisation par la solution d'hydroxyde d'ammonium. Refroidir la solution, par exemple en trempant la fiole conique dans de l'eau courante, la transvaser dans une ampoule à décanter et ajouter encore 2 cm<sup>3</sup> de solution d'hydroxyde d'ammonium, puis diluer jusqu'à 40 cm<sup>3</sup> environ.

Ajouter, à l'aide d'une pipette, 25 cm<sup>3</sup> de diéthyldithiocarbamate de zinc (4.8) à la solution, puis agiter durant 2 min. Après séparation, recueillir immédiatement la couche chloroformique dans un flacon bouché contenant 0,1 g environ de sulfate de sodium anhydre (4.1). Si un trouble subsiste après repos durant 30 min environ, procéder à de petites additions supplémentaires de sulfate de sodium anhydre jusqu'à ce que la solution devienne transparente.

Verser, en filtrant la solution chloroformique à travers un tampon en laine de verre ou un petit papier filtre, dans la cellule de l'électrophotomètre ou du spectrophotomètre et mesurer l'absorbance à la longueur d'onde utilisée lors de l'établissement de la courbe d'étalonnage. Corriger la lecture en soustrayant l'absorbance de la solution à blanc.

Si l'absorbance est mesurée à l'aide d'un instrument à double faisceau ou d'un instrument à point nul, placer la cellule contenant la solution à blanc dans le faisceau de référence et mesurer l'absorbance de la solution à doser par rapport à celle de la solution à blanc.

## 8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Au moyen de la courbe d'étalonnage, déterminer la concentration du cuivre correspondant à la lecture corrigée et, à partir de celle-ci, calculer la teneur en cuivre de la prise d'essai.

Exprimer les résultats en parties par million (ppm) de cuivre (Cu) calculées en masse.

## 9 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) référence de la méthode utilisée;
- b) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- c) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- d) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme Internationale, ou facultatives.



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

ISO 1396:1975

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4d788256-c7f0-437e-b6eb-ec4d1910ffff/iso-1396-1975>