
NORME INTERNATIONALE



1656

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

Caoutchouc naturel brut et latex de caoutchouc naturel — Dosage de l'azote — *Méthodes de Kjeldahl modifiées*

Raw natural rubber and natural rubber latex — Determination of nitrogen

Première édition — 1974-02-01

45

CDU 678.031/.032 : 543.846

Réf. N° : ISO 1656-1974 (F)

Descripteurs : élastomère, caoutchouc naturel, latex, analyse chimique, dosage, azote.

Prix basé sur 4 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 1656 et est d'avis qu'elle peut, du point de vue technique, être transformée en Norme Internationale. Celle-ci remplace donc la Recommandation ISO/R 1656-1971.

La Recommandation ISO/R 1656 avait été approuvée par les Comités Membres des pays suivants :

Allemagne	Grèce	Sri Lanka
Australie	Hongrie	Suède
Autriche	Inde	Suisse
Brésil	Iran	Tchécoslovaquie
Canada	Israël	Thaïlande
Colombie	Italie	Turquie
Corée, Rép. de	Nouvelle-Zélande	U.R.S.S.
Egypte, Rép. arabe d'	Pays-Bas	U.S.A.
Espagne	Pologne	
France	Royaume-Uni	

Le Comité Membre du pays suivant a approuvé ultérieurement cette Recommandation :

Afrique du Sud, Rép. d'

Aucun Comité Membre n'avait désapprouvé la Recommandation.

Aucun Comité Membre n'a désapprouvé la transformation de la Recommandation ISO/R 1656 en Norme Internationale.

Caoutchouc naturel brut et latex de caoutchouc naturel — Dosage de l'azote

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie une macro-méthode et une semi-micro méthode pour le dosage de l'azote dans le caoutchouc naturel brut et dans le latex de caoutchouc naturel, selon des variantes du procédé de Kjeldahl.

NOTE — La détermination de l'azote dans le caoutchouc naturel est généralement employée pour obtenir un ordre de grandeur de la teneur en protéines. Cependant, certaines substances présentes en faible quantité, bien que contenant de l'azote, ne sont pas des protéines et peuvent représenter une part importante de l'azote total dans les composés obtenus à partir de latex de caoutchouc naturel.

2 RÉFÉRENCES

ISO 124, *Latex d'élastomère — Détermination des matières solides totales.*¹⁾

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

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

3 PRINCIPE

Attaque d'une masse connue de l'échantillon par un mélange d'acide sulfurique et de sulfate de potassium en présence d'un catalyseur constitué de sulfate de cuivre et de sélénium ou de sélénate de sodium, les composés de l'azote étant ainsi transformés en sulfate acide d'ammonium duquel l'ammoniac est séparé par distillation, après que le mélange ait été rendu alcalin.

Absorption de l'ammoniac distillé,

- soit dans l'acide sulfurique titré, puis titrage de l'excès d'acide à l'aide d'une base titrée;
- soit dans une solution d'acide borique, puis titrage à l'aide d'un acide titré.

4 MACRO-MÉTHODE

4.1 Réactifs

Tous les réactifs doivent être de qualité analytique reconnue et l'eau distillée doit être employée toutes les fois que l'emploi de l'eau est spécifié.

4.1.1 Zinc, en granules.

4.1.2 Mélange catalyseur ou solution de catalyseur

a) mélange catalyseur : préparer un mélange intime et finement divisé de :

- 30 parties, en masse, de sulfate anhydre de potassium;
- 4 parties, en masse, de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- 1 partie, en masse, de poudre de sélénium, ou 2 parties, en masse, de sélénate de sodium.

b) solution de catalyseur : dissoudre, en chauffant :

- 110 g de sulfate anhydre de potassium;
 - 14,7 g de sulfate de cuivre pentahydraté;
 - 3,7 g de sélénium, ou 7,49 g de sélénate de sodium;
- dans 600 ml d'acide sulfurique (ρ 1,84 g/ml).

4.1.3 Acide sulfurique concentré, ρ 1,84 g/ml.

4.1.4 Acide sulfurique, solution 0,1 N.

4.1.5 Hydroxyde de sodium, solution 0,1 N.

1) Actuellement au stade de projet (révision de l'ISO/R 124).

4.1.6 Hydroxyde de sodium, solution.

Dissoudre 400 g d'hydroxyde de sodium solide dans 600 ml d'eau.

4.1.7 Acide borique, solution.

Dissoudre 40 g d'acide borique solide (H₃BO₃) dans l'eau, en chauffant si nécessaire, puis refroidir à la température ambiante et diluer à 1 l.

4.1.8 Indicateur.

Dissoudre 0,1 g de rouge méthyle et 0,05 g de bleu de méthylène dans 100 ml d'éthanol à 96 % (V/V).

Cet indicateur pouvant se détériorer avec le temps, doit donc être fraîchement préparé.

4.2 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

4.2.1 Appareil de Kjeldahl, muni d'un ballon de 800 ml.

4.3 Préparation de la prise d'essai

Pour le dosage de l'azote dans le caoutchouc brut, prélever la prise d'essai sur l'échantillon conformément aux prescriptions de l'ISO 1795 et de l'ISO/R 1796.

Pour le dosage de l'azote dans le latex, prélever une portion de latex soigneusement mélangée et homogénéisée, contenant environ 2 g des solides totaux et la sécher jusqu'à masse constante durant le mode opératoire spécifié dans l'ISO 124.

4.4 Mode opératoire

Peser, à 0,5 mg près, 2 g environ de l'échantillon. Couper en petits morceaux et les introduire dans le ballon de Kjeldahl de 800 ml. Ajouter environ 13 g du mélange catalyseur (4.1.2 a)) et 60 ml d'acide sulfurique (4.1.3) ou, en variante, 65 ml de solution de catalyseur (4.1.2 b)) dans l'acide sulfurique. Agiter le ballon jusqu'à ce que le contenu soit bien mélangé. Porter à ébullition douce jusqu'à ce que la solution devienne claire et continuer l'ébullition durant 1 h.

Refroidir le ballon et son contenu à la température ambiante, ajouter avec précaution 200 ml d'eau et mélanger en agitant le ballon. Ajouter ensuite 150 ml de solution d'hydroxyde de sodium (4.1.6) en versant lentement le long du col du ballon de façon que le contenu ne se mélange pas, les phases acide et alcaline devant rester distinctes. Introduire avec précaution un ou deux morceaux de zinc (4.1.1) dans le ballon et relier rapidement ce dernier à l'appareil de distillation.

Procéder à la distillation et au titrage de l'ammoniac, selon l'une des deux méthodes suivantes :

a) Dans la fiole réceptrice de l'appareil de distillation, verser 75 ml d'eau et 25 ml d'acide sulfurique (4.1.4), mesurés à la pipette, et ajouter deux gouttes de solution

d'indicateur (4.1.8). Placer la fiole de façon que l'extrémité du tube de sortie du réfrigérant soit en dessous de la surface de la solution absorbante. Tout en maintenant le bouchon de la fiole de Kjeldahl en place, remuer son contenu pour bien le mélanger. Commencer aussitôt la distillation et la continuer vivement jusqu'à ce que l'on ait recueilli 200 ml de distillat. Si la couleur de l'indicateur vient à changer, indiquant l'alcalinité de la solution absorbante, ajouter une petite quantité supplémentaire mesurée d'acide sulfurique (4.1.4) pour rendre le milieu acide. Titrer le contenu de la fiole avec de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1.5) lorsque la distillation est terminée (quand le volume de la solution dans la fiole atteint 300 ml).

b) Introduire 100 ml de solution d'acide borique (4.1.7) dans la fiole réceptrice de l'appareil de distillation et deux gouttes de solution d'indicateur (4.1.8). Procéder à la distillation comme indiqué en a) et titrer le distillat avec l'acide sulfurique (4.1.4).

Effectuer, parallèlement au dosage, un essai à blanc, en utilisant les mêmes quantités de réactifs avec les mêmes conditions d'essais.

NOTE – Si une quantité additionnelle d'acide sulfurique (4.1.4) a été ajoutée à la solution absorbante, ajouter la même quantité pour l'essai à blanc.

4.5 Expression des résultats

4.5.1 Lorsque l'acide sulfurique est utilisé comme solution absorbante, comme spécifié en 4.4 a), la teneur en azote du caoutchouc est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$\frac{0,14 (V_2 - V_1)}{m}$$

où

V₁ est le volume, en millilitres, de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N nécessaire pour le titrage du distillat du dosage;

V₂ est le volume, en millilitres, de solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N nécessaire pour le titrage du distillat de l'essai à blanc;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

4.5.2 Lorsque l'acide borique est utilisé comme solution absorbante, comme spécifié en 4 b), la teneur en azote du caoutchouc est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$\frac{0,14 (V_3 - V_4)}{m}$$

où

V₃ est le volume, en millilitres, d'acide sulfurique 0,1 N nécessaire pour le titrage du distillat du dosage;

V_4 est le volume, en millilitres, d'acide sulfurique 0,1 N nécessaire pour le titrage du distillat de l'essai à blanc;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

5 SEMI-MICRO MÉTHODE

5.1 Réactifs

Tous les réactifs doivent être de qualité micro-analytique reconnue, et l'eau distillée doit être employée toutes les fois que l'utilisation d'eau est spécifiée.

5.1.1 Mélange catalyseur.

Préparer un mélange intime et finement divisé de :

- 30 parties, en masse, de sulfate anhydre de potassium;
- 4 parties, en masse, de sulfate de cuivre pentahydraté ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- 1 partie, en masse, de sélénium en poudre, ou 5 parties, en masse, de sélénate de sodium décahydraté ($\text{Na}_2\text{SeO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

5.1.2 Acide sulfurique, ρ 1,84 g/ml.

5.1.3 Acide sulfurique, solution 0,02 N.

5.1.4 Hydroxyde de sodium, solution 10 N.

5.1.5 Hydroxyde de sodium, solution 0,02 N, exempte de carbonate.

5.1.6 Acide borique, solution 0,5 N.

5.1.7 Indicateur.

Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle et 0,05 g de bleu de méthylène dans 100 ml d'éthanol à 96 % (V/V).

Cet indicateur pouvant se détériorer avec le temps, doit donc être fraîchement préparé.

5.2 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

5.2.1 Fioles de Kjeldahl «semi-micro», de capacité 30 ml.

5.2.2 Appareil à distiller Kjeldahl «semi-micro», muni d'un tube de réfrigérant en argent, en verre borosilicaté ou en étain.

5.2.3 Burette, de 5 ml, graduée en 0,02 ml.

5.3 Préparation de la prise d'essai

Pour le dosage de l'azote dans le caoutchouc brut, prélever la prise d'essai sur l'échantillon conformément aux prescriptions de l'ISO 1795 et de l'ISO/R 1796.

Pour le dosage de l'azote dans le latex, prélever une portion de latex soigneusement mélangée et homogénéisée, contenant environ 0,1 g de solides totaux, et la sécher jusqu'à masse constante selon le mode spécifié dans l'ISO 124.

5.4 Mode opératoire

Peser, à 0,5 mg près, 0,1 g environ de caoutchouc que l'on introduit dans une fiole de Kjeldahl de 30 ml (5.2.1). Y ajouter environ 0,65 g de mélange catalyseur (5.1.1) et 3,0 ml d'acide sulfurique (5.1.2). Porter à ébullition douce et laisser bouillir durant environ 30 min après que le mélange ait acquis une coloration vert clair sans trace de teinte jaune.

NOTE — Éviter un chauffage excessif qui se manifesterait par une tendance à la solidification au cours du refroidissement et qui risquerait d'entraîner une perte d'azote.

Porter à l'ébullition l'eau contenue dans le générateur de vapeur de l'appareil à distiller, laisser passer la vapeur à travers l'appareillage et à travers la fiole réceptrice durant 2 min au moins. Pendant toute cette opération, la chemise du réfrigérant doit être vide d'eau. En même temps, refroidir la fiole de Kjeldahl à la température ambiante ou à une température inférieure, y ajouter 10 ml d'eau et verser le contenu dans la fiole à distiller dès la fin de l'opération précédente. Compléter le transvasement en rinçant avec trois portions de 3 ml d'eau et bien agiter la fiole après chaque transvasement pour éviter toute goutte résiduelle. Enlever tout le condensat qui a été obtenu dans la fiole réceptrice, puis procéder à la distillation et au titrage de l'ammoniac par l'un des procédés suivants :

a) Verser, à l'aide d'une semi-micro burette (5.2.3), 5 ml (ou un volume supérieur approprié variant selon la quantité d'azote présumée) d'acide sulfurique (5.1.3) dans le récipient recueillant les vapeurs de distillat; ajouter deux gouttes d'indicateur (5.1.7) et environ 5 ml d'eau puis placer le récipient sous le réfrigérant de façon que l'extrémité du tube de sortie du réfrigérant soit plongée dans l'acide. Pour avoir une profondeur plus grande, on peut avantageusement incliner légèrement la fiole réceptrice.

À l'aide d'une éprouvette graduée, ajouter 15 ml environ d'hydroxyde de sodium (5.1.4) dans la fiole à distiller. La vapeur provenant du générateur de vapeur doit passer autour du ballon à distiller durant 10 à 12 min à un débit tel que le volume final de la solution dans la fiole réceptrice soit d'environ 70 ml. Si la couleur de l'indicateur vient à changer indiquant l'alcalinité de la solution absorbante, ajouter une petite quantité supplémentaire mesurée d'acide sulfurique (5.1.3) pour rendre le milieu acide. À la fin de la distillation, abaisser le récipient de manière que l'extrémité réfrigérant soit au-dessus du niveau de l'acide, continuer la distillation pendant 1 min et rincer ensuite l'extrémité du réfrigérant avec quelques millilitres d'eau. Le contenu de la fiole doit être titré immédiatement avec la solution d'hydroxyde de sodium (5.1.5).

24
b) Introduire environ 10 ml de solution d'acide borique (5.1.6) dans la fiole réceptrice de l'appareil de distillation et ~~deux~~ gouttes d'indicateur (5.1.7). Procéder à la distillation comme indiqué en a) et titrer le distillat avec l'acide sulfurique (5.1.3).

Effectuer parallèlement au dosage, un essai à blanc, en utilisant les mêmes quantités de réactifs avec les mêmes conditions d'essais.

NOTE — Si une quantité additionnelle d'acide sulfurique (5.1.3) a été ajoutée à la solution absorbante, ajouter la même quantité pour l'essai à blanc.

5.5 Expression des résultats

5.5.1 Lorsque l'acide sulfurique est utilisé comme solution absorbante comme spécifié en 5.4 a), la teneur en azote dans le caoutchouc est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$\frac{0,028 (V_2 - V_1)}{m}$$

où

V_1 est le volume, en millilitres, de solution d'hydroxyde de sodium 0,02 N nécessaire pour le titrage du distillat du dosage;

V_2 est le volume, en millilitres, de solution d'hydroxyde de sodium 0,02 N nécessaire pour le titrage du distillat de l'essai à blanc;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

5.5.2 Lorsque l'acide borique est utilisé comme solution absorbante, comme spécifié en 5.4 b), la teneur en azote dans le caoutchouc est donnée, en pourcentage en masse, par la formule

$$\frac{0,028 (V_3 - V_4)}{m}$$

où

V_3 est le volume, en millilitres, d'acide sulfurique 0,02 N nécessaire pour le titrage du distillat du dosage;

V_4 est le volume, en millilitres, d'acide sulfurique 0,02 N nécessaire pour le titrage du distillat de l'essai à blanc;

m est la masse, en grammes, de la prise d'essai.

NOTE — Si les solutions ne sont pas de la normalité exacte indiquée, des facteurs de correction appropriés doivent être utilisés dans les calculs.

6 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.

