

45

# NORME INTERNATIONALE

ISO  
1656

Deuxième édition  
1988-10-15



---

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

---

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

*Rubber, raw naturel, and rubber latex, naturel — Determination of nitrogen content*

Numéro de référence  
ISO 1656:1988 (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 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 1656 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 45, *Élastomères et produits à base d'élastomères*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 1656 : 1974), dont elle constitue une révision mineure.

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

## 1 Domaine d'application

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

NOTE — Le dosage de l'azote dans le caoutchouc naturel est généralement employé 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 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 de cette norme, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur cette 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 123 : 1985, *Latex de caoutchouc — Échantillonnage*.

ISO 124 : 1985, *Latex de caoutchouc — Détermination des matières solides totales*.

ISO 1795 : 1974, *Caoutchouc brut en balles — Échantillonnage*.

ISO 1796 : 1982, *Caoutchoucs bruts — 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 séléniate de sodium, les composés de l'azote étant ainsi transformés en hydrogénosulfate d'ammonium duquel l'ammoniac est séparé par distillation, dès que le mélange est devenu alcalin.

Absorption de l'ammoniac distillé

— soit dans une solution titrée d'acide sulfurique, puis titrage de l'excès d'acide à l'aide d'une solution basique titrée;

— soit dans une solution d'acide borique, puis titrage à l'aide d'une solution acide titrée (étant donné que l'acide borique est un acide faible, il n'affecte pas l'indicateur utilisé pour ce titrage).

## 4 Macro-méthode

### 4.1 Réactifs

Toutes les précautions d'hygiène et de sécurité doivent être observées en procédant à cette méthode d'analyse.

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.

#### 4.1.1 Mélange catalyseur ou solution de catalyseur.

**AVERTISSEMENT** — Lors de l'utilisation de sélénium, éviter de respirer les vapeurs et/ou le contact avec la peau ou les vêtements. Cette utilisation ne doit avoir lieu que sous ventilation adéquate.

##### 4.1.1.1 Mélange catalyseur

Préparer un mélange intime et finement divisé de

- 30 parties, en masse, de sulfate anhydre de potassium ( $K_2SO_4$ );
- 4 parties, en masse, de sulfate de cuivre pentahydraté ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ );
- 1 partie, en masse, de poudre de sélénium, ou 2 parties, en masse, de séléniate de sodium décahydraté ( $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ ).

##### 4.1.1.2 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 séléniate de sodium,
- dans 600 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (4.1.2).

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

**4.1.3 Acide sulfurique**, solution titrée,  
 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ .

**4.1.4 Hydroxyde de sodium**, solution titrée,  
 $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ .

**4.1.5 Hydroxyde de sodium**, solution,  
 $c(\text{NaOH}) \approx 10 \text{ mol/dm}^3$ .

Dissoudre 400 g d'hydroxyde de sodium solide dans 600 cm<sup>3</sup> d'eau.

**4.1.6 Acide borique**, solution,  
 $c(\text{H}_3\text{BO}_3) \approx 0,17 \text{ mol/dm}^3$ .

Dissoudre 40 g d'acide borique solide dans 1 dm<sup>3</sup> d'eau en chauffant si nécessaire, puis refroidir la solution à température ambiante.

**4.1.7 Indicateur mixte**, solution.

Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle et 0,05 g de bleu de méthylène dans 100 cm<sup>3</sup> d'éthanol à 96 % (V/V).

Cet indicateur peut se détériorer en cours de stockage et doit donc être fraîchement préparé.

## 4.2 Appareillage

Appareil courant de laboratoire, et

**Appareil de Kjeldahl**, muni d'un ballon d'attaque de 800 cm<sup>3</sup> de capacité.

## 4.3 Échantillonnage et préparation de la prise d'essai

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

Pour le dosage de l'azote dans le latex, prélever une portion représentative de latex soigneusement mélangée et homogénéisée, contenant environ 2 g de matières solides totales, et la sécher jusqu'à masse constante selon le mode opératoire prescrit dans l'ISO 124.

## 4.4 Mode opératoire

**4.4.1** Peser, à 0,5 mg près, environ 2 g du caoutchouc ou du latex séché. Couper en petits morceaux et les introduire dans le ballon d'attaque (voir 4.2). Ajouter environ 13 g du mélange catalyseur (4.1.1.1) et 60 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (4.1.2) ou, en variante, 65 cm<sup>3</sup> de la solution du catalyseur (4.1.1.2). 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 poursuivre l'ébullition durant 1 h.

Refroidir le ballon d'attaque et son contenu à température ambiante, ajouter avec précaution 200 cm<sup>3</sup> d'eau et mélanger en agitant le ballon.

Mettre la fiole réceptrice contenant la solution absorbante en position. Relier à l'appareil de distillation. Verser ensuite lentement 150 cm<sup>3</sup> de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1.5) dans le ballon d'attaque à l'aide d'un entonnoir à robinet.

**4.4.2** Procéder à l'absorption et au titrage de l'ammoniac libéré selon le mode opératoire prescrit en 4.4.2.1 ou 4.4.2.2. La température de la fiole réceptrice doit être maintenue au-dessous de 30 °C pour empêcher toute perte d'ammoniac.

**4.4.2.1** Dans la fiole réceptrice de l'appareil à distiller, verser 75 cm<sup>3</sup> d'eau et, à l'aide d'une pipette, 25 cm<sup>3</sup> de la solution d'acide sulfurique (4.1.3), et ajouter deux gouttes de la solution d'indicateur mixte (4.1.7). Placer la fiole réceptrice 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 du ballon d'attaque en place, remuer son contenu pour bien le mélanger. Commencer aussitôt la distillation et la poursuivre à régime stable jusqu'à ce que l'on ait recueilli 200 cm<sup>3</sup> de distillat. Si la couleur de l'indicateur vient à changer, indiquant l'alcalinité de la solution absorbante, interrompre l'essai et le recommencer en utilisant davantage d'acide sulfurique ou une prise d'essai plus petite.

Lorsque la distillation est terminée (habituellement, lorsque le volume de la solution dans la fiole réceptrice atteint 300 cm<sup>3</sup>), titrer le contenu de la fiole avec de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1.4), en lisant la burette à 0,02 cm<sup>3</sup> près.

**4.4.2.2** Introduire 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'acide borique (4.1.6) dans la fiole réceptrice de l'appareil à distiller et deux gouttes de la solution d'indicateur mixte (4.1.7). Procéder à la distillation comme prescrit en 4.4.2.1 et titrer le distillat avec de la solution d'acide sulfurique (4.1.3), en lisant la burette à 0,02 cm<sup>3</sup> près.

## 4.5 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage, un essai à blanc en utilisant les mêmes quantités de réactifs dans les mêmes conditions opératoires, mais en omettant la prise d'essai.

## 4.6 Expression des résultats<sup>1)</sup>

**4.6.1** Lorsque l'acide sulfurique est utilisé comme solution absorbante, comme prescrit en 4.4.2.1, la teneur en azote du caoutchouc, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

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

où

$V_1$  est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1.4) nécessaire pour le titrage;

1) Si les solutions titrées employées n'ont pas exactement les concentrations prévues dans la liste des réactifs, il convient d'appliquer des corrections appropriées.

$V_2$  est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.1.4) nécessaire pour le titrage dans l'essai à blanc;

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

Exprimer le résultat à 0,01 % près.

**4.6.2** Lorsque l'acide borique est utilisé comme solution absorbante, comme prescrit en 4.4.2.2, la teneur en azote du caoutchouc, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

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

où

$V_3$  est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'acide sulfurique (4.1.3) nécessaire pour le titrage;

$V_4$  est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'acide sulfurique (4.1.3) nécessaire pour le titrage dans l'essai à blanc;

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

Exprimer le résultat à 0,01 % près.

## 5 Semi-micro méthode

### 5.1 Réactifs

**Toutes les précautions d'hygiène et de sécurité doivent être observées en procédant à cette méthode d'analyse.**

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.

#### 5.1.1 Mélange catalyseur.

**AVERTISSEMENT — Lors de l'utilisation de sélénium, éviter de respirer les vapeurs et/ou le contact avec la peau ou les vêtements. Cette utilisation ne doit avoir lieu que sous ventilation adéquate.**

Préparer un mélange intime et finement divisé de

- 30 parties, en masse, de sulfate anhydre de potassium ( $K_2SO_4$ );
- 4 parties, en masse, de sulfate de cuivre pentahydraté ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ );
- 1 partie, en masse, de sélénium en poudre, ou 2 parties, en masse, de séléniat de sodium décahydraté ( $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ ).

#### 5.1.2 Acide sulfurique, $\rho$ 1,84 g/cm<sup>3</sup>.

**5.1.3 Acide sulfurique**, solution titrée,  $c(H_2SO_4) = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ .

**5.1.4 Hydroxyde de sodium**, solution,  $c(NaOH) \approx 10 \text{ mol/dm}^3$ .

Dissoudre 400 g d'hydroxyde de sodium solide dans 600 cm<sup>3</sup> d'eau.

**5.1.5 Hydroxyde de sodium**, solution titrée,  $c(NaOH) = 0,02 \text{ mol/dm}^3$ , exempte de carbonate.

**5.1.6 Acide borique**, solution,  $c(H_3BO_3) \approx 0,17 \text{ mol/dm}^3$

Dissoudre 40 g d'acide borique solide dans 1 dm<sup>3</sup> d'eau en chauffant si nécessaire, puis refroidir la solution à température ambiante.

**5.1.7 Indicateur mixte**, solution.

Dissoudre 0,1 g de rouge de méthyle et 0,05 g de bleu de méthylène dans 100 cm<sup>3</sup> d'éthanol à 96 % (V/V).

Cet indicateur peut se détériorer en cours de stockage et doit donc être fraîchement préparé.

## 5.2 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

**5.2.1 Appareillage semi-micro Kjeldahl**, avec ballons d'attaque de 30 cm<sup>3</sup> et 10 cm<sup>3</sup> de capacité (voir figures 1, 2 et 3, à titre d'exemples).

**5.2.2 Appareil à distiller semi-micro Kjeldahl**, muni d'un tube réfrigérant en argent, en verre borosilicaté ou en étain (voir figures 4 à 9, à titre d'exemples).

**5.2.3 Semi-micro burette**, de 5 cm<sup>3</sup> à 10 cm<sup>3</sup> de capacité, graduée en 0,02 cm<sup>3</sup>.

## 5.3 Échantillonnage et préparation de la prise d'essai

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

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

## 5.4 Mode opératoire

**5.4.1 Peser**, à 0,1 mg près, 0,1 g à 0,2 g du caoutchouc ou du latex séché que l'on introduit dans un ballon d'attaque (voir 5.2.1). Ajouter environ 0,65 g du mélange catalyseur (5.1.1) et 3,0 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique (5.1.2). Porter à ébullition douce et laisser bouillir durant environ 30 min dès que le mélange a acquis une coloration claire et verte 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 ébullition l'eau contenue dans le générateur de vapeur de l'appareil à distiller (5.2.2), laisser passer la vapeur à travers l'appareil à distiller et à travers la fiole réceptrice durant au moins 2 min. Pendant toute cette opération, la chemise du réfrigérant doit être vide d'eau. En même temps, refroidir le ballon d'attaque à température ambiante ou à une température inférieure, y ajouter 10 cm<sup>3</sup> d'eau et en verser le contenu dans le ballon à distiller dès la fin de l'opération précédente. Compléter le transvasement en rinçant avec trois fois 3 cm<sup>3</sup> d'eau et bien agiter le ballon à distiller après chaque transvasement.

**5.4.2** Enlever tout le condensat qui a été obtenu dans la fiole réceptrice, puis procéder à la distillation et au titrage de l'ammoniac selon le mode opératoire prescrit en 5.4.2.1 ou 5.4.2.2. La température de la fiole réceptrice doit être maintenue au-dessous de 30 °C pour empêcher toute perte d'ammoniac.

**5.4.2.1** Dans la fiole réceptrice de l'appareil à distiller, verser, à l'aide de la semi-micro burette (5.2.3), un volume mesuré de la solution d'acide sulfurique (5.1.3) en en utilisant au moins 5 cm<sup>3</sup> (le volume exact dépend de la quantité présumée d'azote); ajouter deux gouttes de la solution d'indicateur mixte (5.1.7) et environ 5 cm<sup>3</sup> d'eau. Placer la fiole réceptrice de façon que l'extrémité du tube de sortie du réfrigérant soit en dessous de la surface de l'acide. Pour avoir une plus grande profondeur, on peut avantageusement incliner légèrement la fiole réceptrice.

Ajouter environ 15 cm<sup>3</sup> de la solution d'hydroxyde de sodium (5.1.4) dans le ballon à distiller à l'aide d'une éprouvette graduée. 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 cm<sup>3</sup>. Si la couleur de l'indicateur vient à changer, indiquant l'alcalinité de la solution absorbante, interrompre l'essai et le recommencer en utilisant davantage d'acide sulfurique ou une prise d'essai plus petite.

Lorsque la distillation est terminée, abaisser la fiole réceptrice de manière que l'extrémité du réfrigérant soit au-dessus du niveau de l'acide, poursuivre la distillation durant 1 min et rincer ensuite l'extrémité du réfrigérant avec quelques centimètres cubes d'eau, qui doivent être ajoutés au distillat. Titrer immédiatement le contenu de la fiole avec de la solution d'hydroxyde de sodium (5.1.5), en lisant la burette à 0,02 cm<sup>3</sup> près.

**5.4.2.2** Introduire environ 10 cm<sup>3</sup> de la solution d'acide borique (5.1.6) dans la fiole réceptrice de l'appareil à distiller et deux gouttes de la solution d'indicateur mixte (5.1.7). Procéder à la distillation comme prescrit en 5.4.2.1, mais noter qu'en présence d'acide borique, la couleur de l'indicateur change dès que la distillation de l'ammoniac commence. Titrer le distillat avec de la solution d'acide sulfurique (5.1.3), en lisant la burette à 0,02 cm<sup>3</sup> près.

## 5.5 Essai à blanc

Effectuer, parallèlement au dosage, un essai à blanc en utilisant les mêmes quantités de réactifs dans les mêmes conditions opératoires, mais en omettant la prise d'essai.

## 5.6 Expression des résultats <sup>1)</sup>

**5.6.1** Lorsque l'acide sulfurique est utilisé comme solution absorbante, comme prescrit en 5.4.2.1, la teneur en azote du caoutchouc, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

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

où

$V_1$  est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'hydroxyde de sodium (5.1.5) nécessaire pour le titrage;

$V_2$  est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'hydroxyde de sodium (5.1.5) nécessaire pour le titrage dans l'essai à blanc;

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

Exprimer le résultat à 0,01 % près.

**5.6.2** Lorsque l'acide borique est utilisé comme solution absorbante, comme prescrit en 5.4.2.2, la teneur en azote du caoutchouc, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

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

où

$V_3$  est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'acide sulfurique (5.1.3) nécessaire pour le titrage;

$V_4$  est le volume, en centimètres cubes, de la solution d'acide sulfurique (5.1.3) nécessaire pour le titrage dans l'essai à blanc;

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

Exprimer le résultat à 0,01 % près.

## 6 Rapport d'essai

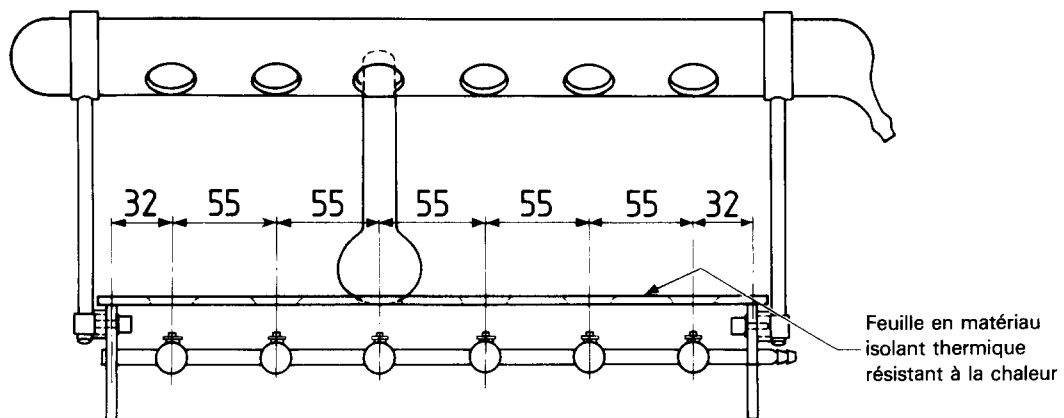
Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

a) référence à la présente Norme internationale et à la méthode utilisée;

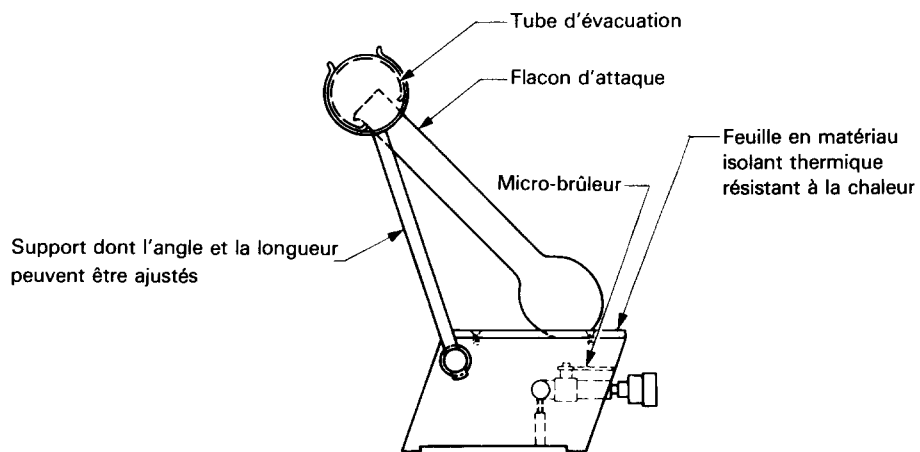
1) Si les solutions titrées employées n'ont pas exactement les concentrations prévues dans la liste des réactifs, il convient d'appliquer des corrections appropriées.

- b) type et identification du matériau soumis à l'essai;
- c) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- d) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- e) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale ou dans les Normes internationales auxquelles il est fait référence, ou de toutes opérations facultatives;
- f) date de l'essai.

Dimensions en millimètres



Élévation



Vue de côté

Figure 1 — Assemblage de l'appareil d'attaque — Semi-micro méthode

Dimensions en millimètres<sup>1)</sup>

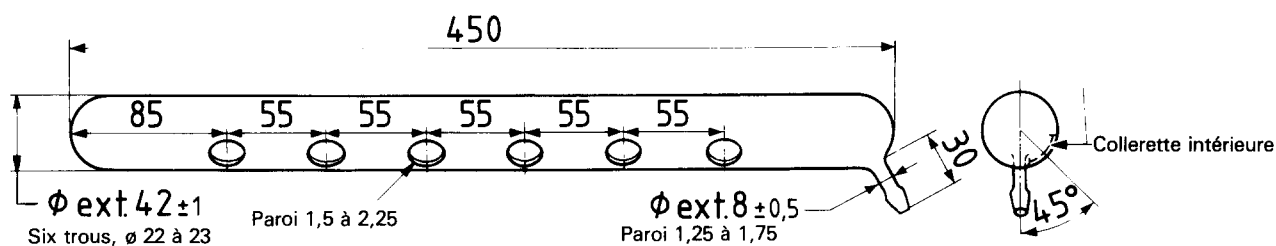


Figure 2 — Tube pour évacuation — Semi-micro méthode

Dimensions en millimètres<sup>1)</sup>

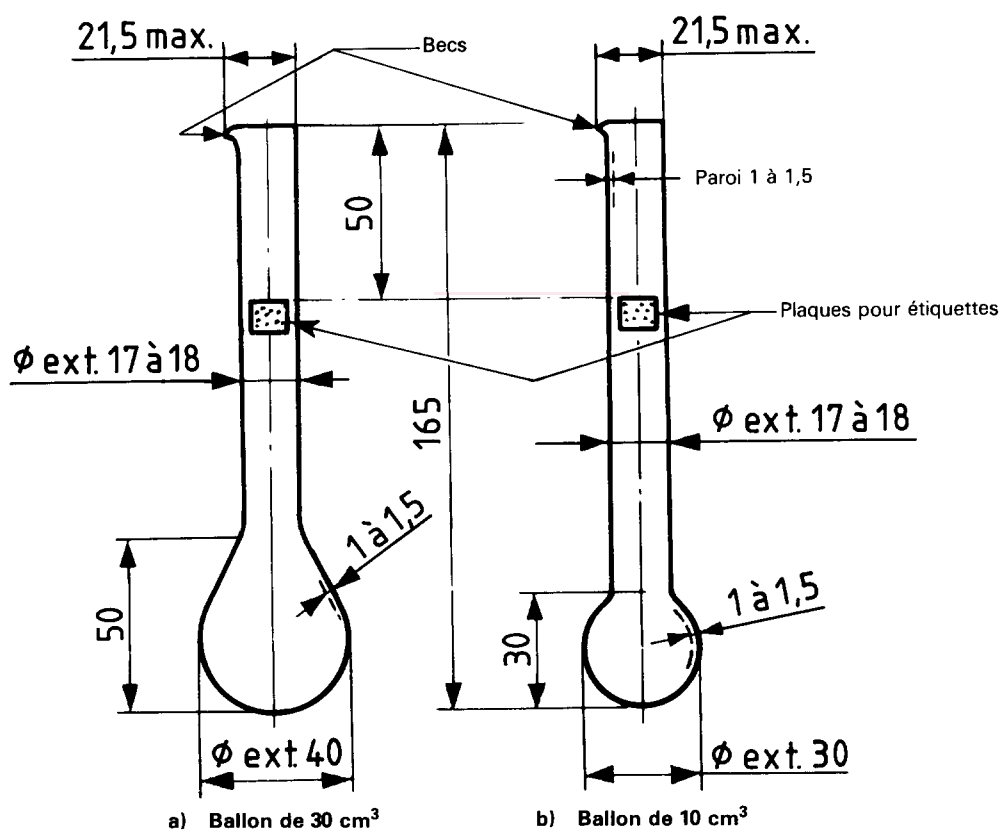
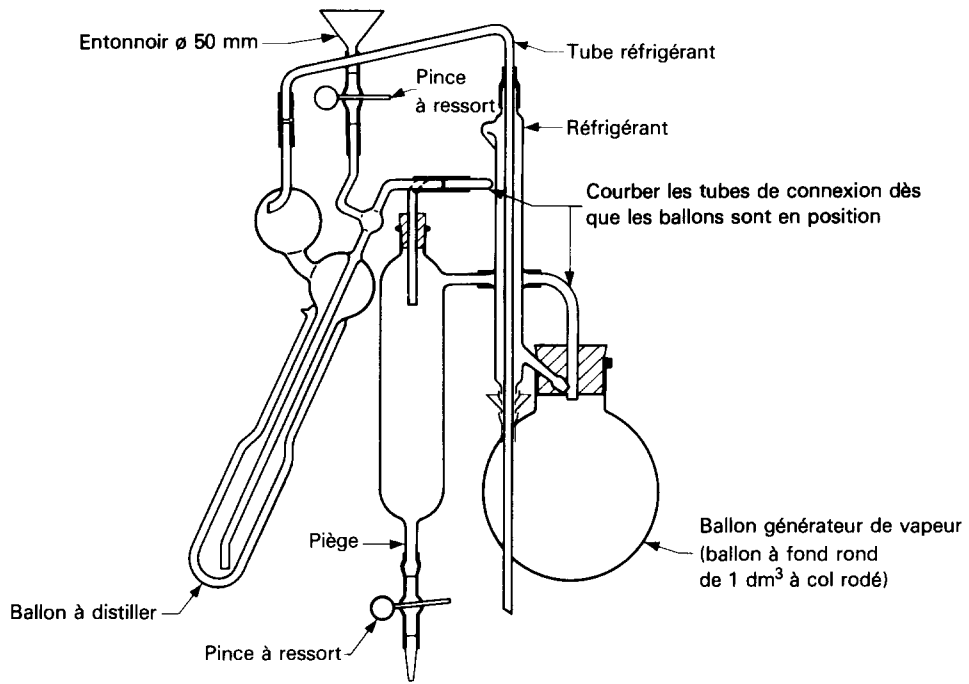


Figure 3 — Ballons d'attaque — Semi-micro méthode

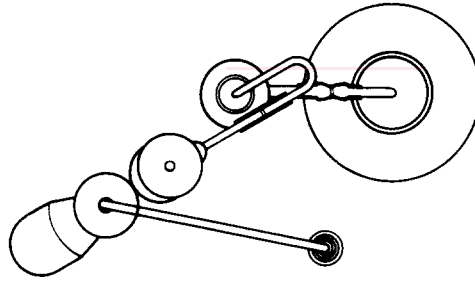
1) Lorsqu'aucune tolérance n'est indiquée, on peut utiliser les tolérances courantes.





**Élévation**

(Vue de trois-quarts, comme indiqué par le plan ci-dessous)



**Plan**

**Figure 4 – Assemblage de l'appareil à distiller – Semi-micro méthode**

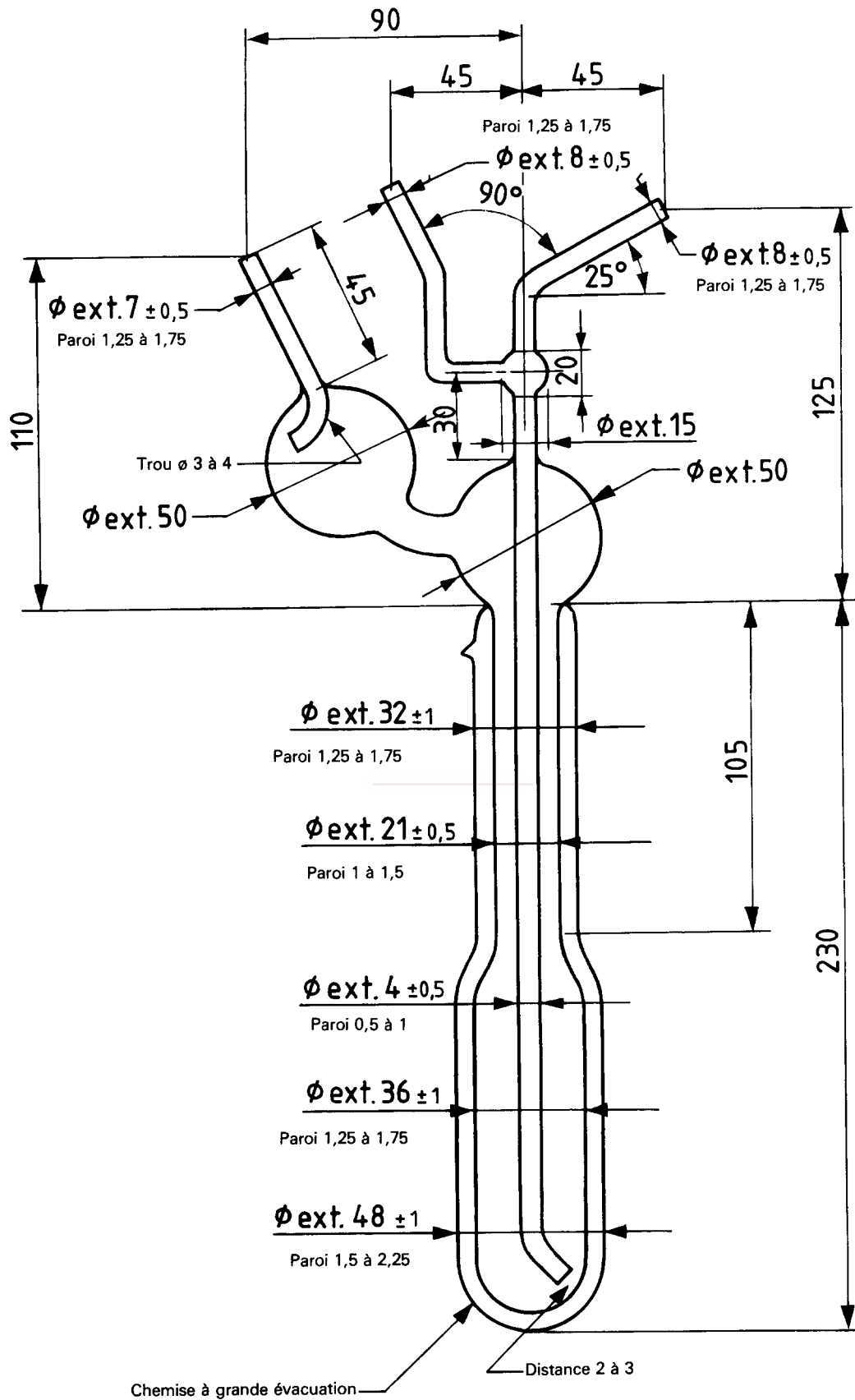


Figure 5 — Ballon à distiller — Semi-micro méthode

1) Lorsqu'aucune tolérance n'est indiquée, on peut utiliser les tolérances courantes.