
Norme internationale



3856 / 1

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

● **Peintures et vernis — Détermination de la teneur en métaux «solubles» —
Partie 1 : Détermination de la teneur en plomb —
Méthode par spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme et méthode spectrométrique à la dithizone**

Paints and varnishes — Determination of "soluble" metal content — Part 1 : Determination of lead content — Flame atomic absorption spectroscopic method and dithizone spectrometric method

Deuxième édition — 1983-06-15

CDU 667.6 : 543.422 : 546.815

Réf. n° : ISO 3856/1-1983 (F)

Descripteurs : peinture, vernis, encre d'imprimerie, analyse chimique, dosage, produit en solution, métal, méthode par extraction, préparation de spécimen d'essai.

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 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.

La Norme internationale ISO 3856/1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 35, *Peintures et vernis*.

Cette deuxième édition fut soumise directement au Conseil de l'ISO, conformément au paragraphe 6.11.2 de la partie 1 des Directives pour les travaux techniques de l'ISO. Elle annule et remplace la première édition (ISO 3856/1-1980), qui avait été approuvée par les comités membres des pays suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	France	Norvège
Allemagne, R. F.	Inde	Pologne
Australie	Iran	Roumanie
Autriche	Irlande	Royaume-Uni
Brésil	Israël	Suède
Bulgarie	Italie	Suisse
Corée, Rép. de	Kenya	Turquie
Égypte, Rép. arabe d'	Mexique	URSS

Le comité membre du pays suivant l'avait désapprouvée pour des raisons techniques :

Canada

Peintures et vernis — Détermination de la teneur en métaux «solubles» —

Partie 1 : Détermination de la teneur en plomb —

Méthode par spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme et méthode spectrométrique à la dithizone

0 Introduction

Ce document est une partie de l'ISO 3856, *Peintures et vernis — Détermination de la teneur en métaux «solubles»*.

1 Objet et domaine d'application

La présente partie de l'ISO 3856 spécifie deux méthodes de détermination de la teneur en plomb des solutions d'essai préparées conformément à l'ISO 6713 ou à d'autres Normes internationales appropriées.

Les méthodes sont applicables aux peintures présentant des teneurs en métaux «solubles» comprises entre environ 0,05 et 5 % (m/m).

La méthode par spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme (SAAF) (chapitre 3) doit être utilisée comme méthode de référence. D'autres méthodes peuvent être utilisées par accord entre les parties intéressées. Si une méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire (SAM) fait l'objet d'un accord, la méthode spectrométrique à la dithizone (chapitre 4) doit être utilisée. En cas de litige, la méthode par SAAF doit être utilisée.

2 Références

ISO 385/1, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1 : Spécifications générales.*¹⁾

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

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

ISO 4800, *Verrerie de laboratoire — Ampoules à décanter et ampoules à introduire.*

ISO 6713, *Peintures et vernis — Préparation des extraits acides des peintures liquides ou en poudre.*²⁾

3 Méthode par spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme

3.1 Principe

Aspiration de la solution d'essai dans une flamme d'acétylène/air. Mesurage de l'absorption de la raie spectrale sélectionnée, émise par une lampe à cathode creuse au plomb aux environs de 283,3 nm.

3.2 Réactifs et produits

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.

3.2.1 Acide chlorhydrique, solution, $c(\text{HCl}) = 0,07 \text{ mol/l}$.

Utiliser une solution d'acide chlorhydrique identique à celle qui est utilisée pour la préparation des solutions d'essai.

3.2.2 Acétylène, dans une bouteille en acier.

3.2.3 Air comprimé.

1) Actuellement au stade de projet. (Révision partielle de l'ISO/R 385-1964.)

2) Actuellement au stade de projet. (Révision de l'ISO 6713-1980.)

3.2.4 Plomb, solution étalon correspondant à 1 g de Pb par litre.

Soit

a) transvaser le contenu d'une ampoule de solution étalon de plomb contenant exactement 1 g de Pb dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.1) et mélanger soigneusement,

soit

b) peser, à 1 mg près, 1,598 g de nitrate de plomb, le dissoudre dans de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.1), dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de la même solution d'acide chlorhydrique et mélanger soigneusement.

1 ml de cette solution étalon contient 1 mg de Pb.

3.2.5 Plomb, solution étalon correspondant à 100 mg de Pb par litre.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 100 ml de la solution étalon de plomb (3.2.4) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.1) et mélanger soigneusement.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

1 ml de cette solution étalon contient 100 µg de Pb.

3.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

3.3.1 Spectromètre d'absorption atomique dans la flamme, permettant des mesurages à une longueur d'onde de 283,3 nm, muni d'un brûleur alimenté par de l'acétylène et de l'air.

3.3.2 Lampe à cathode creuse au plomb.

3.3.3 Burette, de 50 ml de capacité, conforme aux spécifications de l'ISO 385/1.

3.3.4 Fioles jaugées à un trait, de 100 ml de capacité, conformes aux spécifications de l'ISO 1042.

3.4 Mode opératoire

3.4.1 Établissement de la courbe d'étalonnage

3.4.1.1 Préparation des solutions témoins

Dans une série de six fioles jaugées de 100 ml (3.3.4), introduire, à l'aide de la burette (3.3.3), les volumes de la solution étalon de plomb (3.2.5) indiqués dans le tableau suivant; diluer chacun de ceux-ci jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.1) et mélanger soigneusement.

Préparer ces solutions le jour même de leur utilisation.

Solution témoin n°	Solution étalon de plomb (3.2.5)	Concentration correspondante en Pb dans la solution témoin
	ml	µg/ml
0 *	0	0
1	2,5	2,5
2	5,0	5,0
3	10	10
4	20	20
5	30	30

* Essai à blanc sur les réactifs pour la courbe d'étalonnage.

3.4.1.2 Mesurages spectroscopiques

Monter la lampe à cathode creuse au plomb (3.3.2) dans le spectromètre (3.3.1) et laisser l'appareil sous tension durant le temps nécessaire pour obtenir sa stabilisation. Régler le courant d'alimentation de la lampe, l'atténuation et la fente, pour satisfaire aux caractéristiques de l'appareil. Régler la longueur d'onde au voisinage de 283,3 nm afin d'obtenir l'absorbance maximale. Régler les pressions de l'acétylène (3.2.2) et de l'air (3.2.3) selon les caractéristiques de l'aspirateur-brûleur. Aspirer la série des solutions témoins (3.4.1.1) dans la flamme et mesurer l'absorbance de chacune d'elles. Aspirer de l'eau à travers le brûleur après chaque mesurage. Veiller à maintenir constante la vitesse d'aspiration tout au long de l'établissement de la courbe d'étalonnage.

3.4.1.3 Tracé de la courbe

Tracer un graphique en portant, sur l'axe des abscisses, les masses, en microgrammes, de Pb contenues dans 1 ml des solutions témoins et, sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes des absorbances, diminuées de l'absorbance de la solution d'essai à blanc.

3.4.2 Solutions d'essai

3.4.2.1 Pigments et matières de charge

Utiliser la solution obtenue selon le mode opératoire spécifié dans le paragraphe 7.2.2 de l'ISO 6713.

3.4.2.2 Fraction liquide de la peinture

Utiliser la solution obtenue selon le mode opératoire spécifié dans le chapitre 8 de l'ISO 6713.

3.4.2.3 Autres solutions d'essai

Utiliser la solution obtenue selon un autre mode opératoire spécifié ou agréé.

3.4.3 Détermination

Procéder à trois mesurages de l'absorbance de chaque solution d'essai (3.4.2) dans le spectromètre, après avoir réglé l'appareil comme décrit en 3.4.1.2. Mesurer d'abord l'absorbance de la

solution d'acide chlorhydrique (3.2.1), puis celle de la solution d'essai et ensuite de nouveau celle de la solution d'acide chlorhydrique. Finalement, déterminer de nouveau les absorbances des solutions témoins (3.4.1.1), afin de vérifier que le réglage de l'appareil n'a pas changé. Si l'absorbance de l'une des solutions d'essai est plus élevée que celle de la solution témoin ayant la plus forte concentration en plomb, diluer de façon appropriée la solution d'essai avec un volume connu de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.1).

3.5 Expression des résultats

3.5.1 Calculs

3.5.1.1 Pigments et matières de charge

La masse de plomb «soluble» contenue dans l'extrait à l'acide chlorhydrique, obtenu selon la méthode spécifiée dans le paragraphe 7.2.2 de l'ISO 6713, est donnée par l'équation

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^6} \times V_1 \times F_1$$

où

m_0 est la masse, en grammes, de plomb «soluble» contenue dans l'extrait à l'acide chlorhydrique;

a_1 est la concentration en plomb, en microgrammes par millilitre, de la solution d'essai, obtenue à partir de la courbe d'étalonnage;

a_0 est la concentration en plomb, en microgrammes par millilitre, de la solution d'essai à blanc préparée selon la méthode spécifiée dans le paragraphe 7.3 de l'ISO 6713;

V_1 est la somme du volume, en millilitres, de la solution d'acide chlorhydrique et du volume d'éthanol utilisés pour l'extraction comme spécifié dans le paragraphe 7.2.2 de l'ISO 6713 (supposé être 502 ml);

F_1 est le facteur de dilution comme indiqué en 3.4.3.

La teneur en plomb «soluble» du pigment et des matières de charge de la peinture est donnée par l'équation

$$c_{Pb1} = m_0 \times \frac{10^2}{m_1} \times \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 \times P}{m_1}$$

où

c_{Pb1} est la teneur en plomb «soluble», du pigment et des matières de charge de la peinture, exprimée en pourcentage en masse de la peinture;

P est la teneur en pigment et matière de charge de la peinture, exprimée en pourcentage en masse, obtenue selon la méthode spécifiée dans le chapitre 6 de l'ISO 6713;

m_1 est la masse, en grammes, de la prise d'essai prélevée en vue de la préparation de la solution spécifiée dans le paragraphe 7.2.2 de l'ISO 6713.

3.5.1.2 Fraction liquide de la peinture

La masse de plomb contenue dans la solution (extrait), obtenue selon la méthode spécifiée dans le chapitre 8 de l'ISO 6713, est donnée par l'équation

$$m_2 = \frac{b_1 - b_0}{10^6} \times V_2 \times F_2$$

où

m_2 est la masse, en grammes, de plomb contenue dans la fraction liquide de la peinture;

b_1 est la concentration en plomb, en microgrammes par millilitre, de la solution d'essai, obtenue à partir de la courbe d'étalonnage;

b_0 est la concentration en plomb, en microgrammes par millilitre, de la solution d'essai à blanc préparée selon la méthode spécifiée dans le paragraphe 6.5 de l'ISO 6713;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution (100 ml) obtenue selon la méthode spécifiée dans le chapitre 8 de l'ISO 6713;

F_2 est le facteur de dilution comme indiqué en 3.4.3.

La teneur en plomb de la fraction liquide de la peinture est donnée par l'équation

$$c_{Pb2} = \frac{m_2}{m_3} \times 10^2$$

où

c_{Pb2} est la teneur en plomb de la fraction liquide de la peinture, exprimée en pourcentage en masse de la peinture;

m_3 est la masse totale, en grammes, de la peinture introduite dans le jeu de tubes, comme spécifié dans le paragraphe 6.4 de l'ISO 6713.

3.5.1.3 Peinture

La teneur totale en plomb «soluble» de la peinture est donnée par la somme des résultats obtenus suivant 3.5.1.1 et 3.5.1.2, soit :

$$c_{Pb3} = c_{Pb1} + c_{Pb2}$$

où c_{Pb3} est la teneur totale en plomb «soluble» de la peinture, exprimée en pourcentage en masse.

3.5.1.4 Autres solutions d'essai

Si les solutions d'essai ont été préparées selon des méthodes différentes de celles qui sont décrites dans l'ISO 6713 (voir 3.4.2.3), il est nécessaire de modifier les équations de calcul de la teneur en plomb données en 3.5.1.1 et 3.5.1.2.

3.5.2 Fidélité

Aucune donnée de fidélité n'est actuellement disponible.

4 Méthode spectrométrique à la dithizone

4.1 Principe

Extraction du plomb de la solution d'essai avec une solution de dithizone dans du trichloro-1,1,1 éthane. Mesurage spectrométrique de la coloration rouge du dithizonate de plomb à une longueur d'onde d'environ 520 nm.

4.2 Réactifs

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.

4.2.1 Acide chlorhydrique, solution, $c(\text{HCl}) = 0,07 \text{ mol/l}$.

Utiliser une solution d'acide chlorhydrique identique à celle qui est utilisée pour la préparation des solutions d'essai.

4.2.2 Solution tampon.

Dissoudre 3 g de cyanure de potassium, 6 g de métabisulfite de sodium et 5 g de citrate d'ammonium dans environ 200 ml d'eau, ajouter 325 ml de solution d'ammoniaque ($\rho \approx 0,880 \text{ g/ml}$) et diluer à 1 litre avec de l'eau.

AVERTISSEMENT — Prendre garde à l'extrême toxicité du cyanure de potassium et de ses solutions.

4.2.3 Chlorure d'hydroxylammonium, solution à 20 % (m/m).

Dissoudre 20 g de chlorure d'hydroxylammonium dans environ 75 ml d'eau et diluer à 100 ml.

AVERTISSEMENT — Le chlorure d'hydroxylammonium est toxique, corrosif et irritant. Éviter le contact avec les yeux et la peau.

4.2.4 Trichloro-1,1,1 éthane, exempt d'inhibiteurs.

4.2.5 Dithizone, solution mère.

Dissoudre 40 mg de dithizone dans 100 ml du trichloro-1,1,1 éthane (4.2.4).

Conserver dans le réfrigérateur, à 4 °C ou en dessous. Ne pas utiliser plus de 7 jours après la préparation.

4.2.6 Dithizone, solution de travail.

Diluer 10 ml de la solution mère de dithizone (4.2.5) à 100 ml avec du trichloro-1,1,1 éthane (4.2.4).

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

4.2.7 Plomb, solution étalon correspond à 1 g de Pb par litre.

Soit

a) transvaser le contenu d'une ampoule de solution étalon de plomb contenant exactement 1 g de Pb dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.2.1) et mélanger soigneusement,

soit

b) peser, à 1 mg près, 1,598 g de nitrate de plomb, le dissoudre dans de la solution d'acide chlorhydrique (4.2.1), dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de la même solution d'acide chlorhydrique et mélanger soigneusement.

1 ml de cette solution étalon contient 1 mg de Pb.

4.2.8 Plomb, solution étalon correspondant à 20 mg de Pb par litre.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution étalon de plomb (4.2.7) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.2.1) et mélanger soigneusement.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

1 ml de cette solution étalon contient 20 µg de Pb.

4.2.9 Plomb, solution étalon correspondant à 2 mg de Pb par litre.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 25 ml de la solution étalon de plomb (4.2.8) dans une fiole jaugée de 250 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (4.2.1) et mélanger soigneusement.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

1 ml de cette solution étalon contient 2 µg de Pb.

4.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

4.3.1 Spectromètre, permettant des mesurages à une longueur d'onde d'environ 520 nm, muni de cuves de 10 ou 20 mm d'épaisseur.

4.3.2 Ampoules à décanter, de 50 ml de capacité, conformes aux spécifications de l'ISO 4800.

4.3.3 Pipette, de 10 ml de capacité, conforme aux spécifications de l'ISO 648.

4.3.4 Burette, de 10 ml de capacité, conforme aux spécifications de l'ISO 385/1.

4.3.5 Fioles jaugées à un trait, de 100 ml de capacité, conformes aux spécifications de l'ISO 1042.

4.4 Mode opératoire

4.4.1 Établissement de la courbe d'étalonnage

4.4.1.1 Préparation des solutions témoins, se rapportant à des mesurages spectrométriques effectués dans des cuves de 10 ou 20 mm d'épaisseur

Dans une série de six ampoules à décanter de 50 ml (4.3.2), introduire des fractions de 15 ml de la solution tampon (4.2.2), puis 5 ml de la solution de dithizone (4.2.6). Boucher les ampoules et agiter vigoureusement durant environ 30 s. Laisser reposer jusqu'à séparation des phases, puis soutirer et rejeter les phases inférieures. Sécher l'intérieur des tiges des ampoules à décanter à l'aide de «fidibus» de papier filtre.

Ajouter, à l'aide de la burette de 10 ml (4.3.4), les volumes de la solution étalon de plomb (4.2.9) indiqués dans le tableau suivant au contenu des ampoules, puis, à l'aide de la pipette (4.3.3), 10 ml du trichloro-1,1,1 éthane (4.2.4). Boucher les ampoules et agiter vigoureusement durant 30 s. Laisser les phases se séparer et transvaser les phases inférieures dans de petits entonnoirs garnis de papiers filtres secs pour retenir les gouttelettes d'eau, en recueillant les solutions dans différentes cuves du spectromètre (4.3.1).

Solution témoin n°	Solution étalon de plomb (4.2.9)	Concentration correspondante en Pb dans la solution témoin
	ml	µg/ml
0 *	0	0
1	1	0,2
2	2	0,4
3	3	0,6
4	4	0,8
5	5	1,0

* Solution de compensation.

4.4.1.2 Mesurages spectrométriques

Mesurer les absorbances des solutions témoins (4.4.1.1) à l'aide du spectromètre (4.3.1) à la longueur d'onde correspondant à l'absorption maximale (environ 520 nm), en fonction du trichloro-1,1,1 éthane (4.2.4) contenu dans la cuve de référence. Avant chaque mesurage, rincer les cuves avec de la solution témoin. Déduire l'absorbance de la solution de compensation de celles des autres solutions témoins.

4.4.1.3 Tracé de la courbe

Tracer un graphique en portant, sur l'axe des abscisses, les masses, en microgrammes, de Pb contenues dans 1 ml des solutions colorimétriques témoins et, sur l'axe des ordonnées, les valeurs correspondantes des absorbances. Si le mode opératoire a été correctement appliqué, la courbe d'étalonnage doit être une droite.

4.4.2 Solutions d'essai

4.4.2.1 Pigments et matières de charge

Utiliser la solution obtenue selon le mode opératoire spécifié dans le paragraphe 7.2.2 de l'ISO 6713.

4.4.2.2 Fraction liquide de la peinture

Utiliser la solution obtenue selon le mode opératoire spécifié dans le chapitre 8 de l'ISO 6713.

4.4.2.3 Autres solutions d'essai

Utiliser la solution obtenue selon un autre mode opératoire spécifié ou agréé.

4.4.3 Détermination

Introduire, à l'aide de la burette de 10 ml (4.3.4), un volume de la solution d'essai (4.4.2), contenant 0,5 à 1,0 µg de Pb, dans une ampoule à décanter de 50 ml (4.3.2), ajouter 1 ml de la solution de chlorure d'hydroxylammonium (4.2.3), imprimer à l'ampoule un mouvement de rotation et laisser reposer durant quelques minutes. Ajouter 15 ml de la solution tampon (4.2.2), puis 5 ml de la solution de dithizone (4.2.6). Boucher l'ampoule et agiter vigoureusement durant 30 s. Laisser les phases se séparer et transvaser la phase inférieure dans un petit entonnoir garni d'un papier filtre sec pour retenir les gouttelettes d'eau, en recueillant la solution dans une cuve du spectromètre (4.3.1).

Mesurer l'absorbance selon le mode opératoire spécifié en 4.4.1.2.

4.5 Expression des résultats

4.5.1 Calculs

4.5.1.1 Pigments et matières de charge

La masse de plomb «soluble» contenue dans l'extrait à l'acide chlorhydrique, obtenu selon la méthode spécifiée dans le paragraphe 7.2.2 de l'ISO 6713, est donnée par l'équation

$$m_0 = \frac{10(a_1 - a_0)}{10^6} \times \frac{V_1}{V_3} = \frac{(a_1 - a_0)V_1}{V_3} \times 10^{-5}$$

où

m_0 , a_1 , a_0 et V_1 sont définis en 3.5.1.1;

V_3 est le volume, en millilitres, de la partie aliquote de l'extrait à l'acide chlorhydrique et de l'éthanol prélevée pour l'essai.

La teneur en plomb «soluble» du pigment et des matières de charge de la peinture est donnée par l'équation

$$c_{Pb_1} = m_0 \times \frac{10^2}{m_1} \times \frac{P}{10^2} = \frac{m_0 \times P}{m_1}$$

où c_{Pb_1} , P et m_1 sont définis en 3.5.1.1.

4.5.1.2 Fraction liquide de la peinture

La masse de plomb contenue dans la solution (extrait), obtenue selon la méthode spécifiée dans le chapitre 8 de l'ISO 6713, est donnée par l'équation