35

Norme internationale ISO 3856/2

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

Peintures et vernis — Détermination de la teneur en métaux «solubles» — Partie 2 : Détermination de la teneur en antimoine — Méthode par spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme et méthode spectrophotométrique à la rhodamine B

Paints and varnishes — Determination of "soluble" metal content — Part 2 : Determination of antimony content — Flame atomic absorption spectroscopic method and Rhodamine B spectrophotometric method

Première édition — 1980-10-01

CDU 667.6 : 543.422 : 546.86 **Réf. nº : ISO 3856/2-1980 (F)**

Descripteurs : peinture, vernis, encre d'imprimerie, analyse chimique, dosage, produit en solution, métal, antimoine, méthode spectroscopique d'absorption atomique.

Prix basé sur 6 pages

ISO 3856/2-1980 (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 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 3856/2 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 35, *Peintures et vernis*, et a été soumise aux comités membres en avril 1978.

Les comités membres des pays suivants l'ont approuvée :

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'a désapprouvée pour des raisons techniques :

Canada

© **Organisation internationale de normalisation, 1980** ●

Imprimé en Suisse

Peintures et vernis — Détermination de la teneur en métaux «solubles» — Partie 2 : Détermination de la teneur en antimoine — Méthode par spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme et méthode spectrophotométrique à la rhodamine B

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 antimoine des solutions d'essai préparées conformément à l'ISO 6713 ou à d'autres Normes internationales appropriées.[1)]

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 (AAS) (chapitre 3) doit être utilisée comme méthode de référence. D'autres méthodes peuvent être utilisées par accord entre les parties intéressées. Si une méthode photométrique est agréée, la méthode spectrophotométrique à la rhodamine B (chapitre 4) doit être utilisée. En cas de litige, la méthode AAS doit être utilisée.

2 Références

ISO/R 385, *Burettes.*

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.*[1)]

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 sélectionnée émise par une lampe à cathode creuse à l'antimoine ou par une lampe à décharge à l'antimoine.

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 à environ 37 % (m/m), ϱ approximativement 1,18 g/ml.

3.2.2 Acide chlorhydrique, solution à 1 mol/l.

3.2.3 Acétylène, dans une bouteille en acier.

3.2.4 Air comprimé.

3.2.5 Antimoine, solution étalon correspondant à 1 g de Sb par litre.

Peser, à 0,1 mg près, 119,7 mg de trioxyde d'antimoine séché, les dissoudre dans 40 ml de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.1), dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de l'eau et mélanger soigneusement.

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

1) La préparation des extraits acides des feuils secs et des peintures en poudre fera l'objet de Normes internationales ultérieures.

3.2.6 Antimoine, solution étalon correspondant à 100 mg de Sb par litre.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon d'antimoine (3.2.5) dans une fiole jaugée de 100 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.2) et mélanger soigneusement.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

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

3.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

3.3.1 Spectromètre d'absorption atomique dans la flamme, muni d'un brûleur alimenté par de l'acétylène et de l'air.

3.3.2 Lampe à cathode creuse à l'antimoine, ou **lampe à décharge à antimoine.**

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

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 cinq fioles jaugées de 100 ml (3.3.4), introduire, à l'aide de la burette (3.3.3), les volumes de la solution étalon d'antimoine (3.2.6) indiqués dans le tableau suivant. Diluer chacun de ceux-ci jusqu'au trait repère avec de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.2) et mélanger soigneusement.

Préparer ces solutions le jour même de leur utilisation.

Solution témoin n°	Solution étalon d'antimoine (3.2.6)	Concentration correspondante en Sb dans la solution témoin
	ml	µg/ml
0*	0	0
1	5	5
2	10	10
3	20	20
4	40	40

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

3.4.1.2 Mesurages spectroscopiques

Monter la lampe à cathode creuse ou à décharge à l'antimoine (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 217,6 nm (voir aussi 3.5) afin d'obtenir l'absorbance maximale. Régler les pressions de l'acétylène (3.2.3) et de l'air (3.2.4) 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. Prendre soin de 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 Sb contenues dans 1 ml de solution témoin 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

Mélanger soigneusement 9 parties en volumes de la solution obtenue selon le mode opératoire spécifié dans le paragraphe 7.2.1 de l'ISO 6713 avec 1 partie en volume de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.1).

3.4.2.2 Fraction liquide de la peinture

Mélanger soigneusement 9 parties en volume de la solution obtenue selon le mode opératoire spécifié dans le chapitre 8 de l'ISO 6713 avec 1 partie en volume de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.1).

3.4.2.3 Autres solutions d'essai

Utiliser la solution d'essai obtenue selon un autre mode opératoire spécifié ou agréé. Veiller à ce que l'acidité des solutions soit d'environ 1 mol/l.

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 spécifié en 3.4.1.2. Mesurer d'abord l'absorbance de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.2), 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 d'une solution d'essai est plus élevée que celle de la solution témoin ayant la plus forte concentration en antimoine, diluer de façon appropriée la solution d'essai avec un volume connu de la solution d'acide chlorhydrique (3.2.2).

3.5 Interférences

Des interférences spectrales se produisent en présence de plomb, de calcium ou de cuivre, sur la raie de résonance à 217,6 nm. En présence de plomb, utiliser la raie de résonance

de l'antimoine à 206,8 nm ou 231,1 m. En présence de calcium, mesurer l'absorbance à 217,0 nm, et soustraire le résultat de l'absorbance à 217,6 nm. En présence de cuivre, utiliser la raie de résonance de l'antimoine à 231,1 nm.

Utiliser un correcteur d'absorption non spécifique au deutérium pour corriger l'absorption non spécifique. En variante, les solutions peuvent être réaspirées en utilisant une raie non absorbante voisine pour la correction d'absorption non spécifique (voir la note).

NOTE — Certaines lampes à cathode creuse pour l'antimoine ont une raie non absorbante à 216,9 nm.

3.6 Expression des résultats

3.6.1 Calculs

3.6.1.1 Pigments et matières de charge

La masse d'antimoine «soluble» contenue dans l'extrait à l'acide chlorhydrique, obtenu selon la méthode spécifiée dans le paragraphe 7.2.1 de l'ISO 6713, est donnée par l'équation

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^6} \times V_1 \times \frac{10}{9} \times F_1$$

$$= (a_1 - a_0) \times V_1 \times F_1 \times \frac{10^{-5}}{9}$$

où

a_0 est la concentration en antimoine, 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;

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

F_1 est le facteur de dilution comme indiqué en 3.4.3;

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

V_1 est la somme du volume, en millilitres, de la solution d'acide chlorhydrique et du volume d'éthanol utilisés pour l'extraction spécifiée dans le paragraphe 7.2.1 de l'ISO 6713 (supposée être 77 ml).

La teneur en antimoine «soluble» de la partie de pigment et de matière de charge de la peinture est donnée par l'équation

$$c_{Sb_1} = m_0 \times \frac{10^2}{m_1} \times \frac{P}{10^2}$$

$$= \frac{m_0 \times P}{m_1}$$

où

c_{Sb_1} est la teneur en antimoine «soluble» de la partie de pigment et de matière de charge de la peinture, exprimée en pourcentage en masse de la peinture;

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 7.2.1 de l'ISO 6713;

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

3.6.1.2 Fraction liquide de la peinture

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

$$m_2 = \frac{b_1 - b_0}{10^6} \times V_2 \times \frac{10}{9} \times F_2$$

$$= (b_1 - b_0) \times V_2 \times F_2 \times \frac{10^{-5}}{9}$$

où

b_0 est la concentration en antimoine, 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;

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

F_2 est le facteur de dilution comme indiqué en 3.4.3;

m_2 est la masse, en grammes, d'antimoine contenue dans la solution obtenue selon la méthode spécifiée dans le chapitre 8 de l'ISO 6713;

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

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

$$c_{Sb_2} = \frac{m_2}{m_3} \times 10^2$$

où

c_{Sb_2} est la teneur en antimoine 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.

3.6.1.3 Peinture

La teneur totale en antimoine «soluble» de la peinture est donnée par la somme des résultats obtenus suivant 3.6.1.1 et 3.6.1.2, soit :

$$c_{Sb_3} = c_{Sb_1} + c_{Sb_2}$$

où c_{Sb_3} est la teneur totale en antimoine «soluble» de la peinture, exprimée en pourcentage en masse.

3.6.1.4 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 pour le calcul de la teneur en antimoine données en 3.6.1.1 et 3.6.1.2.

3.6.2 Fidélité

Aucune donnée de fidélité n'est actuellement disponible.

4 Méthode spectrophotométrique à la rhodamine B

4.1 Principe

Après oxydation, extraction de l'antimoine à partir d'une solution dans de l'acide chlorhydrique concentré avec du di-*iso*propyléther. Formation d'un complexe rouge avec une solution de rhodamine B et mesurage spectrophotométrique de la coloration à une longueur d'onde d'environ 553 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 à environ 37 % (m/m), ϱ approximativement 1,18 g/ml.

4.2.2 Acide nitrique, solution à environ 65 % (m/m), ϱ approximativement 1,42 g/ml.

4.2.3 Acide sulfurique, solution à environ 98 % (m/m), ϱ approximativement 1,84 g/ml.

4.2.4 Di-*iso*propyléther.

4.2.5 Rhodamine B, solution.

Dissoudre 150 mg de rhodamine B (nom commercial de la tétraéthylrhodamine) dans 1 000 ml d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,8 mol/l et mélanger soigneusement.

4.2.6 Sulfate de cérium(IV).

4.2.7 Antimoine, solution étalon correspondant à 200 mg de Sb par litre.

Peser, à 0,1 mg près, 239,4 mg de trioxyde d'antimoine séché, les dissoudre dans 100 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.2.1), dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de l'eau et mélanger soigneusement.

1 ml de cette solution étalon contient 200 µg de Sb.

4.2.8 Antimoine, solution étalon correspondant à 4 mg de Sb par litre.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution étalon d'antimoine (4.2.7) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, ajouter 50 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.2.1), diluer jusqu'au trait repère avec de l'eau et mélanger soigneusement.

Préparer cette solution le jour même de son utilisation.

1 ml de cette solution étalon contient 4 µg de Sb.

4.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

4.3.1 Spectrophotomètre, permettant des mesurages à une longueur d'onde d'environ 553 nm, muni de cuves de 10 ou 20 mm de parcours optique.

4.3.2 Ampoules à décanter, de 100 ml de capacité, conformes aux spécifications de l'ISO 4800.

4.3.3 Pipettes, de 20 ml de capacité, conformes aux spécifications de l'ISO 648.

4.3.4 Burette, de 25 ml de capacité, conforme aux spécifications de l'ISO/R 385.

4.3.5 Fioles jaugées à un trait, de 50 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 spectrophotométriques effectués dans des cuves de 10 ou 20 mm de parcours optique

Dans une série de cinq béchers de 100 ml, introduire, à l'aide de la burette (4.3.4), les volumes de la solution étalon d'antimoine (4.2.8) indiqués dans le tableau suivant.

Solution colorimétrique n°	Solution étalon d'antimoine (4.2.8)	Concentration correspondante en Sb dans la solution colorimétrique
	ml	µg/ml
0*	0	0
1	5	0,4
2	10	0,8
3	15	1,2
4	20	1,6

* Solution de compensation.

Traiter le contenu de chaque bécher de la façon suivante :

Ajouter quelques millilitres de la solution d'acide nitrique (4.2.2) et 2 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2.3) et évaporer jusqu'à presque siccité. Ajouter, au mélange, 20 ml de la solution d'acide chlorhydrique (4.2.1) et, pour oxyder l'antimoine, environ 2 mg de sulfate de cérium(IV) (4.2.6). La solution doit être légèrement jaune, en raison de la présence d'un excès de sulfate de cérium(IV). Au cours de l'oxydation, la température ne doit pas dépasser 30 °C. Laisser reposer durant plusieurs minutes, ajouter 20 ml de di-*iso*propyléther (4.2.4) et mélanger soigneusement. Transvaser le mélange, en le lavant avec 30 ml d'eau, dans une ampoule à décanter (4.3.2) et agiter vigoureusement. Laisser reposer durant 5 min, transvaser la phase aqueuse inférieure dans une deuxième ampoule à décanter de 100 ml, ajouter 7 ml de di-*iso*propyléther, agiter vigoureusement et éliminer la phase aqueuse.

Ajouter 20 ml de la solution de rhodamine B (4.2.5) dans l'ampoule à décanter contenant 20 ml de di-*iso*propyléther et agiter le mélange soigneusement. Après séparation des phases, transférer la solution aqueuse de rhodamine B dans l'ampoule à décanter contenant 7 ml de di-*iso*propyléther et agiter soigneusement. Décanter et rejeter la solution de rhodamine B.

Réunir les deux extraits au di-*iso*propyléther, ainsi que les solutions de lavage, dans une fiole jaugée de 50 ml (4.3.5), diluer jusqu'au trait repère avec du di-*iso*propyléther et mélanger soigneusement.

Préparer ces solutions le jour même de leur utilisation.

4.4.1.2 Mesurages spectrophotométriques

Mesurer les absorbances des solutions témoins (4.4.1.1) à l'aide du spectrophotomètre (4.3.1) à la longueur d'onde d'absorption maximale (environ 553 nm), en fonction du di-*iso*propyléther 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 Sb contenues dans 1 ml de solution témoin 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.

NOTE — Il est essentiel que l'oxydation soit effectuée dans une solution d'acide chlorhydrique concentrée. Toute dilution de l'acide chlorhydrique avant l'addition de di-*iso*propyléther conduit à l'obtention de résultats plus faibles. Au cours de l'extraction, la concentration en acide chlorhydrique de la solution aqueuse doit être d'environ 5 mol/l.

Les solutions de di-isopropyléther du complexe ne sont stables que durant un temps limité et leurs absorbances doivent être mesurées dans les 3 h qui suivent.

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 7.2.1 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 d'essai obtenue selon un autre mode opératoire spécifié ou agréé.

4.4.3 Détermination

Dans une série de trois béchers de 100 ml, procéder au développement de la couleur selon le mode opératoire spécifié en 4.4.1.1, en utilisant des volumes des solutions d'essai (4.4.2) tels que leurs absorbances se situent dans le domaine d'étalonnage. Mesurer les absorbances comme spécifié en 4.4.1.2.

NOTE — En cas de présence de fer dans l'extrait à l'acide chlorhydrique, il peut être nécessaire de procéder au préalable à une séparation par extraction de l'iodure d'antimoine(III) dans une solution d'acide sulfurique avec du toluène.

4.5 Expression des résultats

4.5.1 Calculs

4.5.1.1 Pigments et matières de charge

La masse d'antimoine «soluble» contenue dans l'extrait à l'acide chlorhydrique, obtenu selon la méthode spécifiée dans le paragraphe 7.2.1 de l'ISO 6713, est donnée par l'équation

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^6} \times \frac{V_1}{V_3} \times 50$$

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