
Norme internationale



3856/4

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

**Peintures et vernis — Détermination de la teneur en métaux «solubles» —
Partie 4 : Détermination de la teneur en cadmium —
Méthode par spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme et méthode polarographique**

Paints and varnishes — Determination of "soluble" metal content — Part 4 : Determination of cadmium content — Flame atomic absorption spectroscopic method and polarographic method

Première édition — 1980-08-01



CDU 667.6 : 543.422 : 546.48

Réf. n° : ISO 3856/4-1980 (F)

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

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 3856/4 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	Pologne
Allemagne, R. F.	Inde	Roumanie
Australie	Iran	Royaume-Uni
Autriche	Irlande	Suède
Brésil	Israël	Suisse
Bulgarie	Italie	Turquie
Canada	Kenya	URSS
Corée, Rép. de	Mexique	
Égypte, Rép. arabe d'	Norvège	

Aucun comité membre ne l'a désapprouvée.

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

Partie 4 : Détermination de la teneur en cadmium —

Méthode par spectroscopie d'absorption atomique dans la flamme et méthode polarographique

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 cadmium 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. Une méthode polarographique est indiquée dans le chapitre 4. 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 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 sélection-

née (228,8 nm) émise par une lampe à cathode creuse au cadmium.

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 0,07 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.

3.2.4 Cadmium, solution étalon correspondant à 1 g de Cd par litre.

Préparer la solution selon l'une des méthodes suivantes :

a) Transvaser le contenu d'une ampoule de solution étalon de cadmium contenant exactement 1 g de Cd 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.

b) Peser, à 1 mg près, une masse de sel de cadmium soluble dans l'eau et de pureté définie et contenant exactement 1 g de Cd, la 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 la même solution d'acide chlorhydrique et mélanger soigneusement.

c) Peser, à 1 mg près, exactement 1 g de cadmium métal, le dissoudre dans le minimum d'acide chlorhydrique concentré ($\rho = 1,18$ g/ml), 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.

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

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

3.2.5 Cadmium, solution étalon correspondant à 10 mg de Cd par litre.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon de cadmium (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 10 µg de Cd.

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 au cadmium.

3.3.3 Burette, de 10 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 de cadmium (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 cadmium (3.2.5)	Concentration correspondante en Cd dans la solution témoin
	ml	µg/ml
0*	0	0
1	0,5	0,05
2	1,0	0,1
3	2,0	0,2
4	4,0	0,4

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

3.4.1.2 Mesurages spectroscopiques

Monter la lampe à cathode creuse au cadmium (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 228,8 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. 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 Cd 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

Utiliser la solution obtenue selon le mode opératoire spécifié dans le paragraphe 7.2.1 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 d'essai 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 spécifié 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 d'une solution d'essai est plus élevée que celle de la solution témoin ayant la plus forte concentration en cadmium, 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 cadmium «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

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

où

a_0 est la concentration en cadmium, 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 cadmium, 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, de cadmium «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 de 77 ml).

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

$$c_{Cd_1} = m_0 \times \frac{10^2}{m_1} \times \frac{P}{10^2}$$

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

où

c_{Cd_1} est la teneur en cadmium «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.

3.5.1.2 Fraction liquide de la peinture

La masse de cadmium 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

b_0 est la concentration en cadmium, 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 microgrammes par millilitre, en cadmium 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, de cadmium 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 cadmium de la fraction liquide de la peinture est donnée par l'équation

$$c_{Cd_2} = \frac{m_2}{m_3} \times 10^2$$

où

c_{Cd_2} est la teneur en cadmium 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 cadmium «soluble» de la peinture est donnée par la somme des résultats obtenus suivant 3.5.1.1 et 3.5.1.2, soit :

$$c_{Cd_3} = c_{Cd_2} + c_{Cd_1}$$

où c_{Cd_3} est la teneur totale en cadmium «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 pour le calcul de la teneur en cadmium 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 polarographique

4.1 Principe

Électrolyse de la solution d'essai dans une cellule polarographique et mesurage de la hauteur de vague de potentiel correspondante.

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

4.2.2 Peroxyde d'hydrogène, solution à 30 % (m/m).

4.2.3 Solution tampon.

Dissoudre 27 g de chlorure d'ammonium et 0,05 g de gélatine dans de l'eau, et ajouter 32 ml d'une solution d'ammoniaque à environ 33 % (m/m), ρ approximativement 0,880 g/ml. Diluer la solution à 500 ml avec de l'eau et mélanger soigneusement.

4.2.4 Azote, dans une bouteille en acier.

4.2.5 Cadmium, solution étalon correspondant à 1 g de Cd par litre.

Préparer la solution selon l'une des méthodes suivantes :

a) Transvaser le contenu d'une ampoule de solution étalon de cadmium contenant exactement 1 g de Cd dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de l'eau et mélanger soigneusement.

b) Peser, à 1 mg près, une masse de sel de cadmium soluble dans l'eau et de pureté définie et contenant exactement 1 g de Cd, la dissoudre dans de l'eau, dans une fiole jaugée de 1 000 ml, diluer jusqu'au trait repère avec de l'eau et mélanger soigneusement.

c) Peser, à 1 mg près, exactement 1 g de cadmium métal, le dissoudre dans le minimum d'acide chlorhydrique concentré ($\rho = 1,18$ g/ml), 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 1 mg de Cd.

4.2.6 Cadmium, solution étalon correspondant à 10 mg de Cd par litre.

Introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon de cadmium (4.2.5) dans une fiole jaugée de 1 000 ml, 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 10 μ g de Cd.

4.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

4.3.1 Polarographe approprié avec enregistreur.

4.3.2 Électrode de mesure : électrode à goutte de mercure.

4.3.3 Électrode de référence : électrode de platine ou au calomel saturé.

4.3.4 Électrode auxiliaire : électrode de tungstène ou de platine.

4.3.5 Flacon laveur.

4.3.6 Pipette, de capacité appropriée, conforme aux spécifications de l'ISO 648.

4.3.7 Burette, de 10 ml de capacité, conforme aux spécifications de l'ISO/R 385.

4.3.8 Fioles jaugées à un trait, de 25 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

Dans une série de sept béchers, introduire, à l'aide de la burette (4.3.7), les volumes de la solution étalon de cadmium (4.2.6) indiqués dans le tableau suivant.

Solution témoin n°	Solution étalon de cadmium (4.2.6)	Concentration correspondante en Cd dans la solution témoin
	ml	μ g/ml
0*	0	0
1	1,0	0,4
2	2,0	0,8
3	4,0	1,6
4	6,0	2,4
5	8,0	3,2
6	10	4,0

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

Traiter le contenu de chaque bécher de la façon suivante :

Ajouter 2 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2.1) et évaporer jusqu'à dégagement de fumées blanches. Si le résidu est coloré, l'oxyder avec de la solution de peroxyde d'hydrogène (4.2.2) jusqu'à décoloration. Évaporer complètement l'acide sulfurique et dissoudre le résidu dans de la solution tampon (4.2.3). Transvaser dans une fiole jaugée de 25 ml (4.3.8), diluer jusqu'au trait repère avec de la solution tampon et mélanger soigneusement.

Préparer ces solutions le jour même de leur utilisation.

4.4.1.2 Mesurages polarographiques

Transvaser séparément les solutions témoins (4.4.1.1) dans la cellule polarographique. Désaérer chacune des solutions par

passage d'azote (4.2.4), après avoir d'abord fait passer l'azote dans le flacon laveur (4.3.5) contenant de la solution tampon (4.2.3).

Électrolyser la solution dans la cellule sous une tension comprise entre $-0,5$ et $-2,5$ V, à une sensibilité de 2×10^{-8} A/mm. La demi-hauteur de vague de potentiel est comprise entre $-1,45$ et $-1,50$ V. Mesurer la hauteur de vague.

4.4.1.3 Tracé de la courbe

Tracer un graphique en portant, sur l'axe des abscisses, les masses, en microgrammes, de Cd contenues dans 1 ml de solution témoin et, sur l'axe des ordonnées, les hauteurs de vague correspondantes, diminuées de la valeur obtenue avec la solution d'essai à blanc.

Cette courbe d'étalonnage convient pour des teneurs en cadmium «soluble», de la fraction solide du produit essayé, comprises entre 0,015 et 0,15 % (m/m). Si la teneur en cadmium est comprise entre 0,001 5 et 0,015 % (m/m), une courbe d'étalonnage différente est nécessaire. Les teneurs en cadmium inférieures à 0,001 5 % (m/m) ne peuvent pas être déterminées selon la méthode polarographique.

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 agrégé.

4.4.3 Détermination

Dans des béchers, introduire des volumes mesurés avec précision de chaque solution d'essai (4.4.2) tels que la hauteur de vague résultante se situe dans le domaine d'étalonnage. Ajouter 2 ml de la solution d'acide sulfurique (4.2.1) et évaporer jusqu'à dégagement de fumées blanches. Si le résidu est coloré, l'oxyder avec de la solution de peroxyde d'hydrogène (4.2.2) jusqu'à décoloration. Évaporer complètement l'acide sulfurique et dissoudre le résidu dans de la solution tampon (4.2.3). Transvaser dans une fiole jaugée de 25 ml (4.3.8), diluer jusqu'au trait repère avec de la solution tampon et mélanger soigneusement. Transvaser la solution dans la cellule polarographique, désaérer et électrolyser comme 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 cadmium «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

$$m_0 = \frac{a_1 - a_0}{10^6} \times \frac{V_1}{V_3} \times 25$$

où

a_0 , a_1 , m_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 plus l'éthanol prélevée pour l'essai.

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

$$c_{Cd_1} = m_0 \times \frac{10^2}{m_1} \times \frac{P}{10^2} \\ = \frac{m_0 \times P}{m_1}$$

où c_{Cd_1} , m_1 et P sont définis en 3.5.1.1.

4.5.1.2 Fraction liquide de la peinture

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

$$m_2 = \frac{b_1 - b_0}{10^6} \times \frac{V_2}{V_4} \times 25$$

où

b_0 , b_1 , m_2 et V_2 sont définis en 3.5.1.2;

V_4 est le volume, en millilitres, de la partie aliquote de la solution prélevée pour l'essai.

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

$$c_{Cd_2} = \frac{m_2}{m_3} \times 10^2$$

où c_{Cd_2} et m_3 sont définis en 3.5.1.2.

4.5.1.3 Peinture

La teneur totale en cadmium «soluble» de la peinture est donnée par la somme des résultats obtenus suivant 4.5.1.1 et 4.5.1.2, soit :

$$c_{Cd_3} = c_{Cd_1} + c_{Cd_2}$$

où c_{Cd_3} est défini en 3.5.1.3.