

NORME  
INTERNATIONALE

**ISO**  
**11402**

Première édition  
1993-11-15

---

---

**Plastiques — Résines de condensation —  
Détermination du formaldéhyde libre**

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
*Plastics — Condensation resins — Determination of free formaldehyde*  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 11402:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fc64e832-d413-4e26-a5f9-3f26d8d315a4/iso-11402-1993>



Numéro de référence  
ISO 11402:1993(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 vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 11402 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 61, *Plastiques*, sous-comité SC 12, *Matériaux thermodurcissables*.

ISO 11402:1993

Les annexes A et B de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1993

Droits de reproduction réservés. Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation  
Case Postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

# Plastiques — Résines de condensation — Détermination du formaldéhyde libre

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit des méthodes pour la détermination du formaldéhyde libre dans les résines de condensation, comprenant les résines d'urée, les résines furanniques, les résines de mélamine et les résines phénoliques, ainsi que les combinaisons et les modifications de ces dernières.

Le but de la présente Norme internationale est d'établir des méthodes de détermination reconnues et utiles (par exemple dans le but de vérifier si les règlements officiels concernant la manipulation des produits dangereux dans les ateliers sont observés). Dans la mesure du possible, toutes les résines contenant du formaldéhyde sont à inclure dans ce propos. La quantité de formaldéhyde libre exprimée en formaldéhyde dans les résines de condensation selon la présente Norme internationale définit les conditions réelles d'essai. La valeur n'a pas de relation quantitative avec le formaldéhyde qui pourrait apparaître pendant ou après la transformation.

## 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,

les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente 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 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai.*

ISO 9020:—<sup>1)</sup>, *Liants pour peintures et vernis — Dosage du formaldéhyde libre dans les résines aminoplastes — Méthode titrimétrique au sulfite de sodium.*

ISO 9397:1989, *Plastiques — Résines phénoliques — Dosage du formaldéhyde libre.*

## 3 Définition

Pour les besoins de la présente Norme internationale, la définition suivante s'applique.

**3.1 formaldéhyde libre:** Formaldéhyde existant sous forme non liée comme formaldéhyde, dihydrate de formaldéhyde (dihydroxyméthylène) ou polyoxyméthylène dans les résines de condensation.

1) À publier.

## 4 Méthodes d'essai

Le choix de la méthode d'essai est fait conformément au tableau 1.

**Tableau 1 — Sélection du mode opératoire**

Méthode	Convenable pour
Méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine	Résines phénoliques, résines furanniques <sup>1)</sup> (non modifiées par les résines d'urée ou les résines de mélamine)
Méthode au sulfite de sodium	Résines d'urée, résines de mélamine, résines furanniques <sup>1)</sup> , résines urée-mélamine, résines urée-furanniques
Méthode au cyanure de potassium <sup>2)</sup>	Résines mélamine-phénol, résines urée-phénoliques, résines urée-mélamine-phénoliques

1) Voir annexe A, A.2.  
2) Voir annexe A, A.3.

### 4.1 Méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine

La détermination doit être effectuée conformément à l'ISO 9397.

### 4.2 Méthode au sulfite de sodium

La détermination doit être effectuée conformément à l'ISO 9020.

### 4.3 Méthode au cyanure de potassium

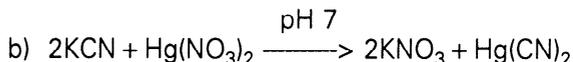
**AVERTISSEMENT — Le cyanure de potassium est un produit très toxique. Il doit être manipulé avec beaucoup de précautions. Au contact des acides, il se forme le gaz toxique HCN. Travailler sous une hotte. Éviter le contact avec la peau, les yeux et les vêtements.**

#### 4.3.1 Principe

Une prise d'essai de la résine à essayer est dissoute ou dispersée dans l'eau (si nécessaire, à l'aide de *N,N*-diméthylformamide) et le formaldéhyde libre est converti quantitativement en cyanohydrine par un excès de cyanure de potassium. Le cyanure de potassium en excès est titré en retour à l'aide d'une solution de nitrate de mercure(II) en utilisant de la diphenylcarbazone comme indicateur.

#### 4.3.2 Réactions

La méthode d'analyse est basée sur les réactions suivantes:



#### 4.3.3 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou déionisée correspondant au moins à la qualité 3 définie dans l'ISO 3696.

##### 4.3.3.1 *N,N*-Diméthylformamide.

##### 4.3.3.2 Acide nitrique, $c(\text{HNO}_3) = 2 \text{ mol/l}$ .

##### 4.3.3.3 Solution de cyanure de potassium, $c(\text{KCN}) = 0,1 \text{ mol/l}$ .

Contrôler chaque semaine la concentration de la solution de cyanure de potassium à l'aide de la solution étalon de référence de nitrate de mercure(II) (4.3.3.6).

##### 4.3.3.4 Solution tampon de phosphate.

Dissoudre 348 g de monohydrogénophosphate de potassium ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) et 136 g de dihydrogénophosphate de potassium ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) dans de l'eau et compléter à 1 000 ml.

##### 4.3.3.5 Solution tampon de borate.

Dissoudre 76,4 g de tétraborate de potassium tétrahydraté ( $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau et compléter à 1 000 ml.

##### 4.3.3.6 Solution étalon de référence de nitrate de mercure(II), $c[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] = 0,05 \text{ mol/l}$ .

Étalonner la solution de nitrate de mercure(II) à l'aide d'une solution diluée de formaldéhyde (par exemple ayant une concentration en mass de 3,6 g/l). Pour cela, 10 ml de cette solution (correspondant à 36 mg de formaldéhyde) sont prélevés à l'aide d'une pipette (4.3.4.4). Se reporter à l'annexe A pour des informations concernant l'élimination des résidus analytiques.

##### 4.3.3.7 Solution d'indicateur: diphenylcarbazone à 10 g/l dans le méthanol.

#### 4.3.4 Appareillage

Matériel courant de laboratoire, et

##### 4.3.4.1 Balance analytique, précise à 0,1 mg.

##### 4.3.4.2 Burettes, de 25 ml.

##### 4.3.4.3 Pipette graduée, de 5 ml.

**4.3.4.4 Pipettes**, de 10 ml et 20 ml.

**ATTENTION — Défense de pipetter avec la bouche.**

**4.3.4.5 Fiоле conique à col rodé**, de 500 ml, munie d'un bouchon en verre rodé.

**4.3.4.6 Chronomètre.****4.3.5 Mode opératoire****4.3.5.1 Détermination**

Peser, à 0,1 mg près, dans la fiоле conique de 500 ml (4.3.4.5), une prise d'essai de résine contenant de 10 mg à 40 mg de formaldéhyde libre, la masse de la prise d'essai ne devant toutefois pas dépasser 1 g. Dissoudre ou disperser la prise d'essai dans 150 ml d'eau, les éprouvettes ayant une faible miscibilité à l'eau doivent être dissoutes dans 10 ml de *N,N'*-diméthylformamide (4.3.3.1) avant addition de l'eau. Ajouter 40 ml de la solution tampon de borate (4.3.3.5) à l'aide d'une éprouvette graduée, et immédiatement après, 20 ml de la solution de cyanure de potassium (4.3.3.3) à l'aide d'une pipette (4.3.4.4), ensuite, agiter légèrement le contenu de la fiоле conique. Boucher la fiоле conique et laisser le mélange réagir à la température ambiante durant 2 min. Ajouter 5 ml de la solution tampon de phosphate (4.3.3.4) à l'aide de la pipette graduée (4.3.4.3) et 8 gouttes de la solution de diphénylcarbazonе (4.3.3.7). Ajuster le pH à 7 en ajoutant de l'acide nitrique (4.3.3.2) à l'aide de la burette (4.3.4.2) jusqu'à ce que le mélange devienne presque incolore, puis titrer immédiatement la solution avec la solution nitrate de mercure(II) (4.3.3.6) jusqu'à légère coloration violette.

**4.3.5.2 Essai à blanc**

Effectuer, parallèlement à l'analyse et en suivant le même mode opératoire, un essai à blanc, en employant les mêmes réactifs que ceux utilisés pour la détermination, mais en omettant la prise d'essai.

**4.3.5.3 Essai témoin**

Dans le cas de résines contenant un agent complexant des ions mercure(II) ( $\text{Hg}^{2+}$ ), déterminer aussi une valeur de contrôle par titrage à l'aide de la solution de nitrate de mercure(II) (4.3.3.6) en suivant le même mode opératoire que celui prescrit en 4.3.5.1, mais en omettant l'addition de solution de cyanure de potassium (4.3.3.3).

**4.3.6 Expression des résultats**

Calculer la teneur en formaldéhyde libre,  $w(\text{CH}_2\text{O}$ , libre), exprimée en pourcentage en masse, à l'aide de l'équation suivante

$$w(\text{CH}_2\text{O}, \text{ libre}) = \frac{(V_0 - V_1 + V_2) \cdot \rho(\text{CH}_2\text{O})}{10m_0}$$

où

$V_0$  est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate de mercure(II) (4.3.3.6) nécessaire au titrage de 20 ml de la solution de cyanure de potassium (4.3.3.3) lors de l'essai à blanc (4.3.5.2);

$V_1$  est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate de mercure(II) (4.3.3.6) nécessaire au titrage de la prise d'essai;

$V_2$  est la valeur de contrôle, c'est-à-dire le volume, en millilitres, de la solution de nitrate de mercure(II) (4.3.3.6) nécessaire au titrage de la prise d'essai lors de l'essai témoin (4.3.5.3) éventuel;

$m_0$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai;

$\rho(\text{CH}_2\text{O})$  est la concentration en masse, exprimée en milligrammes de formaldéhyde par millilitre, de la solution de nitrate de mercure(II), donnée par l'équation

$$\rho(\text{CH}_2\text{O}) = \frac{m_1}{V_0 - V_3}$$

$m_1$  étant la masse, en milligrammes, de formaldéhyde ajoutée lors de l'étalonnage de la solution de nitrate de mercure(II),

$V_3$  étant le volume, en millilitres, de la solution de nitrate de mercure(II) utilisé.

**4.3.7 Fidélité**

La fidélité de la méthode a été déterminée par essai interlaboratoire auquel 9 laboratoires ont participé.

**4.3.7.1 Répétabilité**

Pour une teneur en formaldéhyde libre inférieure à 2 % ( $m/m$ ),  $r = 0,08$  % ( $m/m$ ).

Pour une teneur en formaldéhyde libre égale ou supérieure à 2 % ( $m/m$ ), ( $r$ ) = 4 %.

**4.3.7.2 Reproductibilité**

Pour une teneur en formaldéhyde libre inférieure à 2 % ( $m/m$ ),  $R = 0,16$  % ( $m/m$ ).

Pour une teneur en formaldéhyde libre égale ou supérieure à 2 % ( $m/m$ ), ( $R$ ) = 8 %.

## 5 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les indications suivantes:

- a) référence à la présente Norme internationale;
- b) type, désignation et date de fabrication de la résine de condensation soumise à l'essai;
- c) date de prélèvement des échantillons;
- d) désignation de la méthode utilisée;
- e) teneur en formaldéhyde libre (valeurs individuelles et moyenne);
- f) date de l'essai.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 11402:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fc64e832-d413-4e26-a5f9-3f26d8d315a4/iso-11402-1993>

## Annexe A (informative)

### Adéquation des modes opératoires à divers types de résine

#### A.1 Composés carbonylés

Si une résine de condensation contient des aldéhydes et/ou des cétones, leurs homologues (hémi-acétals, hydrates) ou leurs dimères ou oligomères, en plus du formaldéhyde libre, ces composés peuvent être partiellement ou quantitativement détectés conjointement avec le formaldéhyde.

#### A.2 Résines furanniques

Les résines furanniques sont des produits de condensation de l'alcool furfurylique et du formaldéhyde. La modification des résines furanniques peut avoir lieu par transformation chimique ou par distribution physique de l'agent de modification. Les résines furanniques peuvent contenir jusqu'à 90 % d'alcool furfurylique libre. Si les résines d'urée et de mélamine sont utilisées pour la modification, seule la méthode au sulfite de sodium doit être utilisée (voir aussi A.3). La méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine peut

être utilisée pour les résines furanniques modifiées par de la résine phénolique.

#### A.3 Méthode au cyanure de potassium

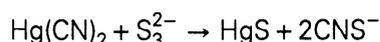
Actuellement, c'est la seule méthode qui convienne pour les résines mixtes contenant à la fois des résines phénoliques et des résines d'urée ou de mélamine. Les résines d'urée s'hydrolysent partiellement lorsque la méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine est utilisée; les résines phénoliques donnent des réactions secondaires si la méthode au sulfite de sodium est employée. En outre, les résines phénoliques pures, les résines furanniques et les résines d'urée et de mélamine complètement éthérifiées peuvent être essayées à l'aide de cette méthode, mais, en raison de la toxicité du cyanure de potassium, il faut limiter cette méthode aux résines de types UF/PF, MF/PF et UF/MF/PF, pour lesquelles l'application s'avère effectivement nécessaire pour arriver à un optimum de résultats répétables et reproductibles.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fc64e832-d413-4e26-a5f9-3f26d8d315a4/iso-11402-1993>

## Annexe B (informative)

### Élimination des ions mercure(II) ( $\text{Hg}^{2+}$ ) et cyanure ( $\text{CN}^-$ ) des résidus analytiques

#### B.1 Réaction



#### B.2 Préparation de la solution de détoxication

Dissoudre 30 g de sulfure de sodium nonahydraté ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) dans environ 100 ml d'eau, ajouter 8 g de soufre finement pulvérisé, recouvrir la suspension et la porter à l'ébullition. Le soufre est dissous après 30 min à 60 min. Diluer la solution jusqu'à environ

1 litre avec de l'eau. La solution contient environ 0,125 mol de trisulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_3$ ) par litre.

#### B.3 Traitement des solutions de titrage

Ajouter environ 10 ml de la solution de détoxication à chaque solution de titrage — y compris celles provenant de l'essai à blanc (4.3.5.2) et de l'essai témoin (4.3.5.3) — dans un récipient collecteur étanche. Le jour suivant, ni les ions  $\text{Hg}^{2+}$  et ni les ions  $\text{CN}^-$  ne peuvent être détectés dans la solution claire. Après filtration ou décantation de la solution, l'évacuer à l'égout.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 11402:1993](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fc64e832-d413-4e26-a5f9-3f26d8d315a4/iso-11402-1993)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fc64e832-d413-4e26-a5f9-3f26d8d315a4/iso-11402-1993>

Page blanche

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 11402:1993

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fc64e832-d413-4e26-a5f9-3f26d8d315a4/iso-11402-1993>