

SPÉCIFICATION TECHNIQUE

**ISO/TS
17226**

**IULTCS/IUC
19**

Première édition
2003-08-15

Cuir — Essais chimiques — Dosage du formaldéhyde

Leather — Chemical tests — Determination of formaldehyde content

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 17226:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1fdbeb37-e3af-4f21-a246-251133bc6a59/iso-ts-17226-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1fdbeb37-e3af-4f21-a246-251133bc6a59/iso-ts-17226-2003>



Numéro de référence
ISO/TS 17226:2003(F)
IULTCS/IUC 19

© ISO 2003

PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 17226:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1fdbeb37-e3af-4f21-a246-251133bc6a59/iso-ts-17226-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1fdbeb37-e3af-4f21-a246-251133bc6a59/iso-ts-17226-2003>

© ISO 2003

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2004

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Préparation et normalisation d'une solution-mère de formaldéhyde	1
4 Méthode CLHP (Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance)	2
5 Méthode colorimétrique	4
6 Expression des résultats	8
7 Rapport d'essai	8
Annexe A (informative) Fidélité	9

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TS 17226:2003](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1fd1beb37-e3af-4f21-a246-251133bc6a59/iso-ts-17226-2003)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1fd1beb37-e3af-4f21-a246-251133bc6a59/iso-ts-17226-2003>

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

Dans d'autres circonstances, en particulier lorsqu'il existe une demande urgente du marché, un comité technique peut décider de publier d'autres types de documents normatifs:

- une Spécification publiquement disponible ISO (ISO/PAS) représente un accord entre les experts dans un groupe de travail ISO et est acceptée pour publication si elle est approuvée par plus de 50 % des membres votants du comité dont relève le groupe de travail;
- une Spécification technique ISO (ISO/TS) représente un accord entre les membres d'un comité technique et est acceptée pour publication si elle est approuvée par 2/3 des membres votants du comité.

Une ISO/PAS ou ISO/TS fait l'objet d'un examen après trois ans afin de décider si elle est confirmée pour trois nouvelles années, révisée pour devenir une Norme internationale, ou annulée. Lorsqu'une ISO/PAS ou ISO/TS a été confirmée, elle fait l'objet d'un nouvel examen après trois ans qui décidera soit de sa transformation en Norme internationale soit de son annulation.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO/TS 17226 a été élaborée par la Commission des essais chimiques de l'Union internationale des sociétés de techniciens et chimistes des industries du cuir (Commission IUC, IULTCS) en collaboration avec le Comité européen de normalisation (CEN), Comité technique CEN/TC 289, *Cuir*, dont le secrétariat est tenu par l'UNI, conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne). La présente méthode est techniquement équivalente à la méthode de l'IUC 19, déclarée méthode officielle au Congrès des délégués de l'IULTCS le 31 mai 2003 à Cancun, Mexique. Le texte de la présente édition diffère légèrement de celui de l'IUC 19.

Cuir — Essais chimiques — Dosage du formaldéhyde

1 Domaine d'application

La présente Spécification technique comporte deux méthodes permettant de doser le formaldéhyde libre et le formaldéhyde dégagé dans les cuirs. L'une des méthodes (Article 5) est relativement simple du point de vue de l'équipement de laboratoire (méthode colorimétrique), tandis que l'autre (Article 4) requiert un équipement plus sophistiqué (méthode CLHP). La seconde méthode est sélective et insensible aux extraits colorés.

La teneur en formaldéhyde se définit par hypothèse comme la quantité de formaldéhyde contenue dans un extrait d'eau provenant du cuir.

Les deux méthodes d'analyse présentent généralement des tendances similaires, mais pas nécessairement le même résultat absolu.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 2418:2002, *Cuir — Essais chimiques, physiques, mécaniques et de solidité — Emplacement de l'échantillonnage*

ISO 2419:2002, *Cuir — Essais physiques et mécaniques — Préparation et conditionnement des échantillons*

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 4044:1977, *Cuir — Préparation des échantillons pour essais chimiques*

3 Préparation et normalisation d'une solution-mère de formaldéhyde

3.1 Réactifs

Sauf spécification contraire, seuls des produits chimiques de qualité analytique doivent être utilisés. L'eau doit être déminéralisée, de qualité 3, conformément à l'ISO 3696. Toutes les solutions sont des solutions aqueuses.

- 3.1.1 Solution de formaldéhyde, à environ 37 %;
- 3.1.2 Solution d'iode 0,05 M (c'est-à-dire 12,68 g/l d'iode);
- 3.1.3 Solution d'hydroxyde de sodium 2 M;
- 3.1.4 Solution d'acide sulfurique 1,5 M;
- 3.1.5 Solution de thiosulfate de sodium 0,1 M;
- 3.1.6 1 % d'empois d'amidon (c'est-à-dire 1 g dans 100 ml d'eau).

3.2 Mode opératoire pour le dosage du formaldéhyde dans la solution-mère

À l'aide d'une pipette, verser 5 ml de la solution de formaldéhyde (3.1.1) dans une fiole jaugée de 1 000 ml contenant approximativement 100 ml d'eau déminéralisée puis compléter la fiole jaugée au volume avec de l'eau déminéralisée. Cette solution est la solution-mère de formaldéhyde.

À l'aide d'une pipette, verser 10 ml de cette solution dans une fiole conique de 250 ml, mélanger avec 50 ml de solution d'iode (3.1.2) et ajouter de l'hydroxyde de sodium (3.1.3) jusqu'à obtenir une coloration jaune. Laisser décanter 15 min ± 1 min à une température comprise entre 18 °C et 26 °C puis ajouter 50 ml d'acide sulfurique (3.1.4) en remuant.

Après avoir ajouté 2 ml d'empois d'amidon (3.1.6), titrer l'excès d'iode avec du thiosulfate de sodium (3.1.5) jusqu'à obtenir un changement de couleur. Il est tenu d'effectuer trois dosages individuels. Titrer une solution à blanc de la même manière.

$$C_{FA} = \frac{(V_0 - V_1) \times C_1 \times M_{FA}}{2}$$

C_{FA} concentration de la solution-mère de formaldéhyde, en mg/10 ml;

V_0 titre de la solution de thiosulfate pour la solution à blanc, en ml;

V_1 titre de la solution de thiosulfate pour la solution échantillon, en ml;

M_{FA} masse moléculaire du formaldéhyde, 30,08 g/mol;

C_1 concentration de la solution de thiosulfate, M.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

4 Méthode CLHP (Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance)

ISO/TS 17226:2003
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sis/1fdbeb37-e3af-4f21-a246-251133bc6a59/iso-ts-17226-2003>

4.1 Principe

Le processus est sélectif. Le formaldéhyde est séparé et quantifié, comme un dérivé d'autres aldéhydes et d'autres cétones, par chromatographie en phase liquide. Le formaldéhyde libre est détecté, ainsi que le formaldéhyde qui est hydrolysé pendant l'extraction pour produire du formaldéhyde libre.

L'échantillon est élué avec de l'eau à 40 °C. L'éluat est mélangé avec de la 2,4-dinitrophénylhydrazine, ce qui provoque la réaction des aldéhydes et des cétones qui produisent les hydrazines respectives. Celles-ci sont séparées en employant une méthode CLHP en phase inverse, puis détectées à 350 nm et quantifiées.

4.2 Produits chimiques

Sauf spécification contraire, seuls des produits chimiques de qualité analytique doivent être utilisés. L'eau doit être déminéralisée, de qualité 3, conformément à l'ISO 3696. Toutes les solutions sont des solutions aqueuses.

4.2.1 0,1 % de dodécylsulfonate de sodium (détergent), 1 g dans 1 000 ml d'eau;

4.2.2 0,3 % de DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) dans de l'acide o-phosphorique concentré (85 %). (DNPH recristallisé à partir de 25 % d'acétonitrile dans de l'eau);

4.2.3 Acétonitrile.

4.3 Appareillage

4.3.1 Crépine avec filtre en fibre de verre, GF8 (ou crépine filtrante en verre G 3, diamètre de 70 mm à 100 mm);

- 4.3.2 Bain-marie, réglé par thermostat à $40\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$, équipé d'un agitateur ou d'un mélangeur de fiole;
- 4.3.3 Thermomètre, gradué de 20 °C à 50 °C avec des graduations de $0,1\text{ °C}$;
- 4.3.4 Système CLHP à détection UV, 350 nm ;
- 4.3.5 Filtre à membrane, polyamide, $0,45\text{ }\mu\text{m}$;
- 4.3.6 Balance analytique d'une exactitude de $0,1\text{ mg}$.

4.4 Mode opératoire pour le dosage du formaldéhyde dans le cuir

4.4.1 Échantillonnage et préparation des échantillons

Si possible, effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 2418:2002 et broyer le cuir conformément à l'ISO 4044:1977. S'il est impossible d'effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 2418 (par exemple, avec des cuirs de produits finis comme les chaussures, les vêtements), des détails sur l'échantillonnage doivent être fournis avec le rapport d'essai.

Avant de le peser, conditionner l'échantillon pour essai broyé conformément à l'ISO 2419:2002.

4.4.2 Extraction du formaldéhyde

Peser $2\text{ g} \pm 0,1\text{ g}$ de cuir dans une fiole conique de 100 ml . Ajouter 50 ml de la solution de détergent (4.2.1) (préchauffée à 40 °C), puis fermer la fiole avec un bouchon en verre (voir Note). Mélanger ou agiter doucement le contenu de la fiole à $40\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ dans un bain-marie (4.3.2) pendant $60\text{ min} \pm 2\text{ min}$. Filtrer immédiatement dans une fiole la solution d'extrait chaude, sous vide à travers un filtre en fibre de verre (4.3.1). Laisser refroidir le filtrat dans une fiole fermée, à température ambiante (entre 18 °C et 26 °C).

NOTE Le rapport cuir/solution ne doit pas être modifié. Il convient d'effectuer l'extraction et l'analyse le même jour ouvrable.

4.4.3 Réaction avec le DNPH

À l'aide d'une pipette, verser dans une fiole jaugée de 10 ml , $4,0\text{ ml}$ d'acétonitrile (4.2.3), $5,0\text{ ml}$ de partie aliquote de l'éluat filtré, et $0,5\text{ ml}$ de solution de DNPH (4.2.2). Compléter la fiole jaugée au volume avec de l'eau déminéralisée et agiter brièvement à la main pour mélanger les constituants. Laisser reposer au moins 60 min , mais pas plus de 180 min . Après l'avoir filtré avec un filtre à membrane (4.3.5), chromatographier l'échantillon. Si la concentration est en dehors de la gamme d'étalonnage, il faut prendre des parties aliquotes plus petites (le mode opératoire d'ajouts normalisé est recommandé).

4.4.4 Conditions de la CLHP (recommandations)

Débit: $1,0\text{ ml/min}$

Phase mobile: acétonitrile/eau, 60:40

Colonne de séparation: Merck 100, CH 18,2 (hautement garnie, 12% C) + précolonne (1 cm , RP18)

Longueur d'onde de détection UV: 350 nm

Volume d'injection: $20\text{ }\mu\text{l}$

4.4.5 Étalonnage de la CLHP

Dans une fiole jaugée de 500 ml préalablement remplie avec environ 100 ml d'eau, verser, à l'aide d'une pipette, $0,5\text{ ml}$ de la solution-mère de formaldéhyde (3.2), dont la teneur en formaldéhyde est connue avec

précision, mélanger, compléter au volume avec de l'eau, et remuer de nouveau. (Teneur approximative: 2 µg de formaldéhyde/ml.)

Cette solution est la solution étalon.

Dans six fioles jaugées de 10 ml, ajouter individuellement 4 ml d'acétonitrile (4.2.3) puis ajouter une série de concentrations respectives de 0,5 ml, 1,0 ml, 2,0 ml, 3,0 ml, 4,0 ml, 5,0 ml de la solution étalon. Immédiatement après l'ajout de la solution de formaldéhyde, mélanger chaque fiole et y ajouter 0,5 ml de solution DNPH (4.2.2). Compléter les fioles au volume avec de l'eau déminéralisée et mélanger. Après au moins 60 min et au plus 180 min, il est tenu de chromatographier les échantillons après les avoir filtrés avec un filtre à membrane. L'étalonnage s'effectue en traçant une courbe représentant la surface des pics dérivés du formaldéhyde en fonction de la concentration en µg/10 ml.

4.4.6 Calcul de la teneur en formaldéhyde dans les échantillons de cuir

$$C_F = \frac{C_S \times F}{E_W}$$

C_F concentration de formaldéhyde dans l'échantillon, en mg/kg arrondie à 0,01 mg/kg;

C_S concentration de formaldéhyde obtenue à partir de la courbe d'étalonnage, en µg/10 ml;

F facteur de dilution;

E_W quantité pesée de cuir, en g.

4.4.7 Dopage — détermination du taux de récupération

Commencer par verser 4 ml d'acétonitrile dans une fiole jaugée de 10 ml, puis ajouter une partie aliquote de 2,5 ml du filtrat, obtenu tel que décrit en 4.4.2. Ajouter ensuite un volume précisément déterminé de solution étalon de formaldéhyde, pour donner une concentration quasiment égale à celle trouvée dans l'échantillon.

Cette solution est ensuite traitée suivant le procédé décrit en 4.4.5, et C_{S2} déterminé de la même façon qu'en 4.4.3. Effectuer la détermination deux fois et noter les valeurs moyennes et individuelles dans le rapport d'essai.

$$RR = \frac{2 \times (C_{S2} - C_S) \times 100}{2 \times C_{FA1}}$$

C_{S2} concentration de formaldéhyde obtenue à partir de la courbe d'étalonnage, en µg/10 ml;

C_S concentration de formaldéhyde dans l'échantillon non dopé, en µg/10 ml;

C_{FA1} quantité dopée de formaldéhyde, en µg/10 ml;

RR taux de récupération en pourcentage, arrondi à 0,1 %.

5 Méthode colorimétrique

5.1 Domaine d'application

La teneur en formaldéhyde se définit par hypothèse comme la quantité de formaldéhyde contenue dans l'extrait d'eau provenant du cuir, dans les conditions décrites plus bas, se référant à la quantité pesée de cuir.

Ce processus n'est pas absolument sélectif. Ce n'est pas seulement le formaldéhyde libre qui est détecté, mais aussi le formaldéhyde qui est hydrolysé pendant l'extraction pour produire du formaldéhyde libre.

5.2 Principe

L'échantillon de cuir est élué avec de l'eau à 40 °C. L'éluat est traité à la 2,4-pentanedione (acétylacétone), ce qui provoque la réaction du formaldéhyde pour donner un composé jaune (3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine). L'absorbance de ce composé est mesurée à 412 nm. La quantité de formaldéhyde correspondant à la valeur d'absorbance de l'échantillon pour essai est obtenue à partir d'une courbe d'étalonnage établie dans les mêmes conditions.

5.3 Produits chimiques

Sauf spécification contraire, seuls les produits chimiques analytiquement purs doivent être utilisés. L'eau doit être déminéralisée, de qualité 3, conformément à l'ISO 3696. Toutes les solutions sont des solutions aqueuses.

5.3.1 0,1 % de dodécylsulfonate de sodium (détergent), 1 g dans 1 000 ml d'eau;

5.3.2 150 g d'acétate d'ammonium + 3 ml d'acide acétique glacial + 2 ml de 2,4-pentanedione (acétylacétone) (pentane-2,4-dione, N° CAS 123-54-6) dans 1 000 ml d'eau. Préparer le jour même et conserver à l'abri de la lumière (la solution est sensible à la lumière);

5.3.3 150 g d'acétate d'ammonium + 3 ml d'acide acétique glacial dans 1 000 ml d'eau;

5.3.4 5 g de dimédone dans 1 000 ml d'eau (dimédone = méthone = 5,5'-diméthyl-1,3-cyclohexanedione, N° CAS 126-81-8).

NOTE La dimédone peut ne pas se dissoudre systématiquement dans de l'eau pure. Si tel est le cas, elle peut être dissoute dans une petite quantité d'éthanol, en complétant au volume avec de l'eau.

5.4 Appareillage

Même appareillage qu'en 4.3.

5.4.1 Un spectrophotomètre avec des cellules appropriées pouvant mesurer l'absorbance à 412 nm. La longueur de trajectoire de cellule recommandée est de 20 mm.

5.5 Préparation et normalisation de la solution-mère de formaldéhyde

Même mode opératoire qu'à l'Article 3.

5.6 Mode opératoire pour le dosage du formaldéhyde dans le cuir

5.6.1 Échantillonnage et préparation des échantillons

Si possible, effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 2418, et broyer le cuir conformément à l'ISO 4044:1977. S'il est impossible d'effectuer l'échantillonnage conformément à l'ISO 2418 (par exemple, pour des cuirs de produits finis comme les chaussures, les vêtements), des détails sur l'échantillonnage doivent être fournis avec le rapport d'essai.

Conditionner l'échantillon pour essai broyé conformément à l'ISO 2419, avant de le peser.

5.6.2 Extraction du formaldéhyde

Peser $2 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ de cuir dans une fiole conique de 100 ml. Ajouter 50 ml de la solution de détergent (5.3.1) (préchauffée à 40 °C), puis fermer la fiole avec un bouchon en verre (voir Note). Mélanger ou agiter doucement le contenu de la fiole à $40 \text{ °C} \pm 0,5 \text{ °C}$ dans un bain-marie (4.3.2) pendant $60 \text{ min} \pm 2 \text{ min}$. Filtrer immédiatement dans une fiole la solution d'extrait chaude, sous vide à travers un filtre en fibre de verre (4.3.1). Laisser refroidir le filtrat dans une fiole fermée, à température ambiante (entre 18 °C et 26 °C).

NOTE Le rapport cuir/solution ne doit pas être modifié. Il convient d'effectuer l'extraction et l'analyse le même jour ouvrable.