

---

---

**Résines phénoliques, aminiques et de  
condensation — Dosage du  
formaldéhyde libre**

*Phenolic, amino and condensation resins — Determination of free-  
formaldehyde content*

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

[ISO 11402:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1e528953-4ccd-416c-b380-02818ce688da/iso-11402-2004)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1e528953-4ccd-416c-b380-  
02818ce688da/iso-11402-2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1e528953-4ccd-416c-b380-02818ce688da/iso-11402-2004)



**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 11402:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1e528953-4ccd-416c-b380-02818ce688da/iso-11402-2004>

© ISO 2004

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](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

|                                                                                                                                |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Avant-propos .....</b>                                                                                                      | <b>iv</b> |
| <b>1     Domaine d'application .....</b>                                                                                       | <b>1</b>  |
| <b>2     Références normatives.....</b>                                                                                        | <b>1</b>  |
| <b>3     Termes et définitions .....</b>                                                                                       | <b>2</b>  |
| <b>4     Modes opératoires .....</b>                                                                                           | <b>2</b>  |
| <b>5     Rapport d'essai .....</b>                                                                                             | <b>10</b> |
| <b>Annexe A (informative) Adéquation des modes opératoires à divers types de résine.....</b>                                   | <b>11</b> |
| <b>Annexe B (informative) Élimination des ions Hg<sup>2+</sup> et CN<sup>-</sup> des résidus de mercure et de cyanure.....</b> | <b>12</b> |

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

ISO 11402:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1e528953-4ccd-416c-b380-02818ce688da/iso-11402-2004>

## 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.

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

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 11402:1993), ainsi que l'ISO 9020:1994 et l'ISO 9397:1995. Les trois normes ont été rassemblées en une seule, la méthode au sulfite de sodium étant prise de l'ISO 9020 et la méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine de l'ISO 9397.

# Résines phénoliques, aminiques et de condensation — Dosage du formaldéhyde libre

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit trois méthodes de dosage du formaldéhyde libre dans les produits suivants.

- a) **Les résines phénoliques**, par titrage potentiométrique en solution aqueuse ou organique (méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine). Cette méthode est applicable aux résines dont la teneur en formaldéhyde libre est inférieure ou égale à 15 % en masse. Si la teneur en formaldéhyde libre est comprise entre 15 % en masse et 30 % en masse, il peut être nécessaire d'ajuster en conséquence les concentrations des solutions titrées utilisées.
- b) **Les aminorésines et les résines furanniques** (méthode au sulfite de sodium). Cette méthode est applicable aux résines résultant de la polycondensation de l'urée et de la mélamine avec du formaldéhyde, et aux résines furanniques résultant de la polycondensation d'alcool furfurylique avec du formaldéhyde sans autre modification.
- c) **Les résines de condensation** (méthode au cyanure de potassium), comprenant les résines d'urée, les résines furanniques, les résines de mélamine et les résines phénoliques, ainsi que les combinaisons et modifications de ces résines.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1e528953-4ccd-416c-b380-028181c68476/iso-11402-2004>

La présente Norme internationale a pour objet d'établir des modes opératoires de dosage reconnus et utiles (par exemple dans le but de vérifier si les règlements officiels concernant la manipulation des produits dangereux sur les lieux de travail sont observés). Dans la mesure du possible, toutes les résines contenant du formaldéhyde sont à inclure dans ce propos.

La quantité de formaldéhyde libre déterminée dans les résines de condensation du formaldéhyde en utilisant la présente Norme internationale représente la teneur réelle au moment de l'essai. La valeur n'a pas de relation quantitative avec le formaldéhyde libre qui pourrait apparaître pendant ou après la transformation.

## 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 385-1, *Verrerie de laboratoire — Burettes — Partie 1: Spécifications générales*

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

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

ISO 15528, *Peintures, vernis et matières premières pour peintures et vernis — Échantillonnage*

### 3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

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

### 4 Modes opératoires

#### 4.1 Généralités

Le choix du mode opératoire pour la détermination de formaldéhyde libre dans les résines de condensation s'effectue conformément au Tableau 1.

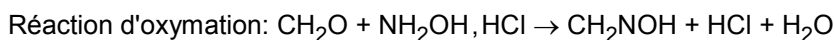
**Tableau 1 — Choix du mode opératoire**

| Mode opératoire                                                                      | Adapté pour l'essai des produits suivants                                                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Mode au chlorhydrate d'hydroxylamine                                                 | Résines phénoliques, résines furanniques <sup>a</sup> (non modifiées par les résines d'urée ou les résines de mélamine) |
| Mode au sulfite de sodium                                                            | Résines d'urée, résines de mélamine, résines furanniques <sup>a</sup> , résines urée-mélamine, résines urée-furanniques |
| Mode au cyanure de potassium <sup>b</sup>                                            | Résines mélamine-phénol, résines urée-phénoliques, résines urée-mélamine-phénoliques                                    |
| <sup>a</sup> Voir Annexe A, Article A.2.<br><sup>b</sup> Voir Annexe A, Article A.3. |                                                                                                                         |

#### 4.2 Méthode au chlorhydrate d'hydroxylamine

##### 4.2.1 Principe

Oxylation du formaldéhyde avec le chlorhydrate d'hydroxylamine. Titration en retour par potentiométrie de l'acide chlorhydrique formé pendant cette réaction, à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium.



##### 4.2.2 Réactifs

Au cours de l'analyse, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau de qualité 3 au moins, telle que définie dans l'ISO 3696.

**4.2.2.1 Chlorhydrate d'hydroxylamine**, solution à 10 % en masse, dont le pH a été réglé à 3,5 par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium.

**4.2.2.2 Hydroxyde de sodium**, solutions titrées,  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$  et  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ .

**4.2.2.3 Acide chlorhydrique**, solutions titrées,  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$  et  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ .

**4.2.2.4 Méthanol**, exempt d'aldéhydes et de cétones.

**4.2.2.5 Propanol-2**, exempt d'aldéhydes et de cétones.

### 4.2.3 Appareillage

Appareillage et verrerie courants de laboratoire, ainsi que les matériels suivants:

**4.2.3.1 Balance**, exacte à 0,1 mg près.

**4.2.3.2 pH-mètre**, sensible à 0,1 unité de pH près, équipé d'une électrode en verre et d'une électrode de calomel de référence.

**4.2.3.3 Agitateur magnétique.**

**4.2.3.4 Burettes graduées**, de capacité 10 ml et 25 ml, la dernière étant utilisée si la teneur en formaldéhyde est susceptible d'être supérieure à 5 % en masse.

### 4.2.4 Échantillonnage

Prélever un échantillon représentatif du produit à analyser, tel que décrit dans l'ISO 15528.

### 4.2.5 Mode opératoire

#### 4.2.5.1 Température d'essai

Réaliser l'essai à  $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.5.2 Prise d'essai

Peser, à 0,1 mg près, dans un bécher de 250 ml, une prise d'essai de 1 g à 5 g, selon la teneur en formaldéhyde supposée (voir Tableau 2).

ISO 11402:2004  
Tableau 2 — Masse de la prise d'essai  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1c526755-4cc0-410c-b380-02818ce688da/iso-11402-2004>

| Teneur supposée en formaldéhyde<br>% en masse | Masse de la prise d'essai<br>g |
|-----------------------------------------------|--------------------------------|
| < 2                                           | $5,0 \pm 0,2$                  |
| 2 à 4                                         | $3,0 \pm 0,2$                  |
| > 4                                           | 1 à 2                          |

#### 4.2.5.3 Détermination

Ajouter au contenu du bécher 50 ml de méthanol (4.2.2.4), ou 50 ml d'un mélange de trois volumes de propanol-2 (4.2.2.5) et un volume d'eau, enclencher l'agitateur magnétique (4.2.3.3) et agiter jusqu'à ce que la résine soit dissoute et la température stabilisée à  $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ .

Introduire les électrodes du pH-mètre (4.2.3.2) dans la solution et ajuster le pH à 3,5 à l'aide de la solution à 0,1 mol/l d'acide chlorhydrique (pour les résines neutralisées) ou de la solution à 1 mol/l (pour les résines très alcalines) (4.2.2.3).

Introduire dans la solution, à l'aide d'une pipette, environ 25 ml de la solution de chlorhydrate d'hydroxylamine (4.2.2.1) à  $(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ .

Agiter pendant  $(10 \pm 1)$  min.

Titre rapidement, à l'aide de la solution à 1 mol/l d'hydroxyde de sodium (ou de la solution à 0,1 mol/l pour les faibles teneurs en formaldéhyde) (voir 4.2.2.2) contenue dans une burette de capacité appropriée (4.2.3.4), jusqu'à ce que le pH soit de 3,5.

#### 4.2.5.4 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.

#### 4.2.6 Expression des résultats

Calculer la teneur en formaldéhyde libre,  $w(\text{CH}_2\text{O}, \text{ libre})$ , exprimée en pourcentage en masse, à partir de la formule

$$w(\text{CH}_2\text{O}, \text{ libre}) = \frac{3c(V_1 - V_0)}{m}$$

où

$c$  est la concentration réelle, en moles par litre, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.2.2.2) utilisée;

$V_0$  est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.2.2.2) utilisée pour l'essai à blanc (voir 4.2.5.4);

$V_1$  est le volume, en millilitres, de la solution d'hydroxyde de sodium (4.2.2.2) utilisée pour la détermination (voir 4.2.5.3);

$m$  est la masse, en grammes, de la prise d'essai (4.2.5.2).

#### 4.2.7 Fidélité

Répétabilité: 0,2 % en masse de formaldéhyde.

Reproductibilité: 0,4 % en masse de formaldéhyde.

[ISO 11402:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1e528953-4ccd-416c-b380-02818ce688da/iso-11402-2004)

### 4.3 Méthode au sulfite de sodium

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1e528953-4ccd-416c-b380-02818ce688da/iso-11402-2004>

#### 4.3.1 Principe

La méthode est basée sur les réactions suivantes:

- a)  $\text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ (en excès)} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[15 \text{ min}]{\text{pH} = 9,2 \text{ à } 9,4} \text{HOCH}_2\text{—SO}_3\text{Na} + \text{NaOH}$
- b)  $\text{ROCH}_2\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ (en excès)} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[15 \text{ min}]{\text{pH} = 9,2 \text{ à } 9,4} \text{HOCH}_2\text{—SO}_3\text{Na} + \text{ROH} + \text{NaOH}$
- c)  $>\text{N—CH}_2\text{OH} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{ aucune réaction dans les conditions d'essai}$
- d)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \text{ (en excès)} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{pH} \approx 4,5} \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$
- e)  $\text{HOCH}_2\text{—SO}_3\text{Na} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{pH} \approx 4,5} \text{ aucune réaction dans les conditions d'essai}$
- f)  $\text{HOCH}_2\text{—SO}_3\text{Na} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{\text{pH} = 9 \text{ à } 10} \text{CH}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHCO}_3$
- g)  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$

Le formaldéhyde libre et les hémiacétals d'alcool et de formaldéhyde présents dans une prise d'essai réagissent avec un excès d'une solution de sulfite de sodium à une température de 0 °C et formation de sulfonate d'hydroxyméthane. L'excès de sulfite de sodium est titré avec une solution d'iode. Le sulfonate d'hydroxyméthane est décomposé par une solution de carbonate de sodium et le sulfite de sodium libéré est titré avec une solution d'iode.

### 4.3.2 Réactifs

Au cours de l'analyse, n'utiliser que des réactifs de qualité analytique reconnue et que de l'eau d'au moins qualité 3 telle que définie dans l'ISO 3696.

**4.3.2.1 Solution de sulfite de sodium**,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ .

**4.3.2.2 Acide acétique**,  $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1 \text{ mol/l}$ .

**4.3.2.3 Solution de carbonate de sodium**,  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) \approx 100 \text{ g/l}$ .

**4.3.2.4 Solution tampon.**

Dissoudre 12,37 g d'acide borique dans de l'eau dans une fiole jaugée à un trait d'une capacité de 1 000 ml, ajouter 100 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol/l, compléter jusqu'au trait repère avec de l'eau et bien mélanger.

Refroidir la solution à 0 °C avant l'utilisation.

**4.3.2.5 Iode**, solution titrée,  $c(\text{I}_2) = 0,05 \text{ mol/l}$ , c'est-à-dire 12,690 g/l. Si nécessaire, étalonner la solution par rapport à une solution étalon de référence de thiosulfate de sodium,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$ .

**4.3.2.6 Dichlorométhane**, neutre (pH = 7).

Refroidir le dichlorométhane à 0 °C avant l'utilisation.

**4.3.2.7 Amidon dissous** dans l'eau chaude pour obtenir une solution à 10 g/l, ou **amidon en poudre**, soluble dans l'eau froide (l'amidon Zulkovsky est approprié).

**4.3.2.8 Eau contenant de la glace**, préparée avec de l'eau de qualité 3 au moins telle que définie dans l'ISO 3696.

**4.3.2.9 Glace**, finement pilée, préparée avec de l'eau de qualité 3 au moins telle que définie dans l'ISO 3696.

### 4.3.3 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et verrerie de laboratoire conforme aux exigences de l'ISO 385-1 (burettes) ou de l'ISO 648 (pipettes), ainsi que les matériels suivants:

**4.3.3.1 Mixeur à grande vitesse.**

**4.3.3.2 Agitateur magnétique.**

**4.3.3.3 Bain de glace.**

**4.3.3.4 Burettes** ou, de préférence, **microburettes**, d'une capacité appropriée.

**4.3.3.5 Pipettes**, de 10 ml et de 25 ml de capacité.

### 4.3.4 Mode opératoire

#### 4.3.4.1 Généralités

Effectuer la détermination en double.