

NORME
INTERNATIONALE

ISO
17234-2

IULTCS/IUC
20-2

Première édition
2011-03-15

**Cuir — Essais chimiques pour le dosage
de certains colorants azoïques dans les
cuirs teints —**

**Partie 2:
Dosage du 4-aminoazobenzène**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
*Leather — Chemical tests for the determination of certain azo colorants
in dyed leathers —
Part 2: Determination of 4-aminoazobenzene*

ISO 17234-2:2011

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2671f252-7b1b-446e-9c67-
eb0897e6e48b/iso-17234-2-2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2671f252-7b1b-446e-9c67-eb0897e6e48b/iso-17234-2-2011)



Numéro de référence
ISO 17234-2:2011(F)
IULTCS/IUC 20-2:2011(F)

© ISO 2011

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 17234-2:2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2671f252-7b1b-446e-9c67-eb0897e6e48b/iso-17234-2-2011)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2671f252-7b1b-446e-9c67-
eb0897e6e48b/iso-17234-2-2011](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2671f252-7b1b-446e-9c67-eb0897e6e48b/iso-17234-2-2011)



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2011

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

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Généralités	1
4 Principe	2
5 Précautions concernant la sécurité.....	2
6 Appareillage	2
7 Réactifs.....	3
8 Échantillonnage.....	4
9 Mode opératoire.....	4
9.1 Dégraissage	4
9.2 Coupure par réduction.....	4
9.3 Séparation et concentration du 4-aminoazobenzène	4
9.4 Solution d'étalonnage	5
9.5 Vérification du système d'analyse.....	5
9.6 Analyses chromatographiques.....	5
10 Évaluation	5
10.1 Calcul à l'aide d'un étalon interne.....	5
10.2 Calcul sans l'aide d'un étalon interne.....	6
10.3 Fiabilité de la méthode.....	6
11 Rapport d'essai.....	6
Annexe A (informative) Analyses chromatographiques	7
Annexe B (informative) Fiabilité de la méthode.....	14
Annexe C (informative) Guide d'évaluation — Interprétation des résultats d'analyse	15
Bibliographie.....	16

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 17234-2 a été élaborée par le comité technique CEN/TC 289, *Cuir*, du Comité européen de normalisation (CEN), en collaboration avec la Commission des essais chimiques de l'Union internationale des sociétés de techniciens et chimistes du cuir (commission IUC, IULTCS), conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne). Cette méthode est techniquement identique à la méthode décrite dans l'IUC 20-2.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/2671f252-7b1b-446e-9c67-e1089776e48b/iso-17234-2-2011>

L'IULTCS est une organisation mondiale de sociétés professionnelles des industries du cuir fondée en 1897 ayant pour mission de favoriser l'avancement des sciences et technologies du cuir. L'IULTCS a trois commissions, qui sont responsables de l'établissement des méthodes internationales d'échantillonnage et d'essai des cuirs. L'ISO reconnaît l'IULTCS en tant qu'organisme international à activités normatives pour l'élaboration de méthodes d'essai relatives au cuir.

L'ISO 17234 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Cuir — Essais chimiques pour le dosage de certains colorants azoïques dans les cuirs teints*:

- *Partie 1: Dosage de certaines amines aromatiques dérivées des colorants azoïques*
- *Partie 2: Dosage du 4-aminoazobenzène*

Cuir — Essais chimiques pour le dosage de certains colorants azoïques dans les cuirs teints —

Partie 2: Dosage du 4-aminoazobenzène

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 17234 est complémentaire à l'ISO 17234-1 et décrit un mode opératoire spécial permettant de détecter l'utilisation dans des produits de certains colorants azoïques, qui peuvent libérer du 4-aminoazobenzène. Le mode opératoire détecte également le 4-aminoazobenzène (Solvent Yellow 1) qui est déjà disponible comme amine libre dans les produits sans prétraitement de réduction.

Les colorants azoïques qui sont capables de former du 4-aminoazobenzène génèrent, dans les conditions de l'ISO 17234-1, les amines aniline et 1,4-phénylènediamine. La présence de ces colorants 4-aminoazobenzène ne peut pas être établie de façon fiable sans information complémentaire (par exemple la structure chimique du colorant utilisé) ou sans un mode opératoire spécial.

L'emploi de certains colorants azoïques qui peuvent libérer, par coupure par réduction d'un ou de plusieurs de leurs groupes azoïques, une ou plusieurs des autres amines aromatiques répertoriées dans l'Annexe XVII du Règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), à l'exception du 4-aminoazobenzène, ne peut être déterminé quantitativement avec cette méthode.

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, *Cuir — Essais chimiques, physiques, mécaniques et de solidité — Emplacement de l'échantillonnage*

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

3 Généralités

Certains colorants azoïques peuvent libérer, par coupure par réduction d'un ou de plusieurs groupes azoïques, du 4-aminoazobenzène, qui est interdit par l'Annexe XVII du Règlement (CE) n° 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH).

Tableau 1 — 4-Aminoazobenzène interdit par l'Annexe XVII du Règlement REACH 1907/2006

N°	N° CAS	N° d'indice	N° CE	Substance
22	60-09-3	611-008-00-4	200-453-6	4-aminoazobenzène

4 Principe

Une fois dégraissé, l'échantillon de cuir est traité par une solution alcaline de dithionite de sodium à 40 °C dans un vase clos. Le 4-aminoazobenzène libéré pendant le processus est transféré en phase éther *t*-butylméthylque par extraction liquide/liquide. Une aliquote de la phase éther *t*-butylméthylque est utilisée pour analyse.

La détection et le dosage du 4-aminoazobenzène sont réalisés par chromatographie en phase liquide haute performance avec un détecteur à barrette de diodes (CLHP/UV) ou avec un détecteur sélectif de masse (CLHP/SM), par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire avec détecteur sélectif de masse (CG/SM) ou par électrophorèse capillaire avec détecteur à barrette de diodes (EC/UV), ou qualitativement par chromatographie sur couche mince (CCM, CCMHP).

En cas de détection du 4-aminoazobenzène par une méthode de chromatographie, une confirmation doit être effectuée en utilisant une ou plusieurs autres méthodes. La quantification des amines est effectuée par CLHP/UV.

5 Précautions concernant la sécurité

5.1 Le 4-aminoazobenzène est classé en tant que substance susceptible d'être carcinogène pour l'homme.

Toute manipulation et toute élimination de cette substance doivent se faire en stricte conformité avec les réglementations nationales appropriées en matière de santé et de sécurité.

5.2 Il incombe à l'utilisateur d'appliquer des techniques sûres et appropriées lors de la manipulation des produits indiqués dans la présente méthode d'essai. S'adresser aux fabricants afin d'obtenir des informations spécifiques, telles que les fiches de données de sécurité et autres recommandations.

5.3 Il convient de respecter les bonnes pratiques de laboratoire. Porter des lunettes de sécurité dans toutes les zones du laboratoire ainsi qu'un masque anti-poussière jetable et des gants jetables lors de la manipulation des colorants en poudre et du 4-aminoazobenzène.

5.4 Il convient que les utilisateurs se conforment à toutes les réglementations locales et nationales en matière de sécurité.

6 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et, en particulier, ce qui suit.

6.1 **Flacon de réaction approprié**, en verre résistant à la chaleur avec bouchon étanche.

6.2 **Source de chaleur**, produisant une température de (40 ± 2) °C.

6.3 **Séparateur**, ayant une vitesse de rotation supérieure à 3 000 r/min.

6.4 **Évaporateur rotatif sous vide**.

6.5 **Pipettes**, de tailles requises ou variables.

6.6 **Bain à ultrasons**, au moins 160 W, avec chaleur contrôlable.

6.7 **Agitateur horizontal**, avec une fréquence suffisante de 5 s^{-1} , trajet de 2 cm à 5 cm.

6.8 **Seringue en polypropylène ou en polyéthylène**, 2 ml.

6.9 **Équipement d'analyse**

6.9.1 Appareil de chromatographie en phase gazeuse (CG), avec détecteur sélectif de masse (SM).

6.9.2 Système de chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP), avec pompe à gradient et détecteur à barrette de diodes (UV) ou avec détecteur sélectif de masse (SM).

6.9.3 Système pour chromatographie sur couche mince (CCM) ou pour chromatographie sur couche mince haute performance (CCMHP) comprenant un mode de détection approprié.

6.9.4 Appareil d'électrophorèse capillaire (EC), avec détecteur à barrette de diodes (UV).

NOTE Une description de l'équipement est fournie dans l'Annexe A.

7 Réactifs

Sauf spécification contraire, utiliser des produits chimiques de qualité analytique reconnue.

7.1 Hydroxyde de sodium.

7.2 Solution aqueuse de dithionite de sodium, $\rho = 200 \text{ mg/ml}^1$, fraîchement préparée pour une utilisation immédiate après un repos de 1 h dans un vase clos.

7.3 Solution d'hydroxyde de sodium, $w = 2 \text{ \%}^2$.

7.4 *n*-Hexane.

7.5 Éther *t*-butylméthylique.

7.6 Chlorure de sodium.

7.7 4-Aminoazobenzène, de la plus grande pureté.

7.8 Étalons internes pour la chromatographie en phase gazeuse (IS), par exemple:

— IS1: naphtalène-d8 (n° CAS: 1146-65-2);

— IS2: 2,4,5-trichloroaniline (n° CAS: 636-30-6);

— IS3: benzidine-d8 (n° CAS: 92890-63-6);

— IS4: anthracène-d10 (n° CAS: 1719-06-8).

7.9 Solutions étalons

7.9.1 Solution étalon interne (IS), dans de l'éther *t*-butylméthylique, $\rho = 10,0 \text{ µg/ml}$.

7.9.2 Solution d'étalonnage de 4-aminoazobenzène, pour la vérification du mode opératoire expérimental et la préparation de solutions d'étalonnage de 4-aminoazobenzène dans du méthanol, $\rho = 500 \text{ µg/ml}$.

1) ρ = concentration massique

2) w = fraction massique (pourcentage en masse)

8 Échantillonnage

Prélever un échantillon conformément à l'ISO 2418 et broyer le cuir conformément à l'ISO 4044. Si l'échantillonnage n'est pas possible conformément à l'ISO 2418 (par exemple dans le cas de cuirs de produits finis comme les chaussures, les vêtements, etc.), des précisions relatives au prélèvement des échantillons doivent figurer dans le rapport d'essai. Toute trace de colle doit être éliminée par voie mécanique.

Dans le cas de tissus constitués de pièces de cuirs avec des motifs multicolores, les différentes couleurs doivent être prises en compte séparément, dans la mesure du possible. Pour les produits constitués de diverses qualités de cuir, des éprouvettes des diverses qualités doivent être analysées séparément.

9 Mode opératoire

9.1 Dégraissage

Traiter dans un bain à ultrasons (6.6) à $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ pendant 20 min plus de 1,0 g d'échantillon de cuir découpé en morceaux (25 mm^2) ou broyé dans un vase clos de 50 ml (6.1) contenant 20 ml de *n*-hexane (7.4).

Laisser décanter la couche de *n*-hexane imprégnant l'échantillon de cuir. Durant la décantation, il faut éviter toute perte de particule de cuir. Immédiatement après décantation, retraiter l'échantillon de la même manière que précédemment avec 20 ml de *n*-hexane. Laisser évaporer le *n*-hexane résiduel au moins une nuit dans le vase ouvert.

9.2 Coupure par réduction

Ajouter 9 ml d'hydroxyde de sodium (7.3) à l'échantillon. Fermer le flacon de réaction hermétiquement et agiter vigoureusement. Il convient que toutes les fibres de cuir soient humidifiées.

Ensuite, ajouter 1,0 ml de solution aqueuse de dithionite de sodium (7.2) à l'aide d'une seringue (6.8). Agiter vigoureusement la solution de réduction contenant l'échantillon et la maintenir immédiatement à $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ durant exactement 30 min. La laisser ensuite refroidir à température ambiante (de 20°C à 25°C) durant 1 min avec de l'eau, ou si nécessaire au moyen d'un mélange réfrigérant de glace, d'eau et de sel.

9.3 Séparation et concentration du 4-aminoazobenzène

Ajouter 5 ml d'éther *t*-butylméthyle (7.5) ou 5 ml de solution étalon interne (7.9.1) à la solution de réaction. Ajouter ensuite 7 g de chlorure de sodium (7.6) et agiter le mélange de façon constante durant 45 min; la fréquence d'agitation est de $f = 5\text{ s}^{-1}$ (6.7). Pour terminer la séparation de phase, centrifuger le mélange après agitation.

Il convient que le temps écoulé entre le refroidissement et l'agitation ne soit pas supérieur à 5 min.

Pour l'analyse, transférer une aliquote de la phase éther *t*-butylméthyle dans un flacon approprié, qui est immédiatement clos. Procéder à la détection et au dosage du 4-aminoazobenzène au moyen des techniques de chromatographie répertoriées en 6.9.

RECOMMANDATION — Pour certaines techniques d'analyse, il peut s'avérer nécessaire de concentrer l'extrait obtenu en 9.3 ou de le transférer dans un autre solvant approprié (par exemple le méthanol). Il est recommandé de concentrer l'extrait d'éther *t*-butylméthyle à environ 1 ml (pas jusqu'à siccité) dans un évaporateur rotatif sous vide léger à une température maximale de 50°C . Éliminer le reste de solvant avec précaution sans vide en faisant passer un léger courant de gaz inerte.

NOTE 1 L'élimination du solvant (concentration dans l'évaporateur rotatif sous vide, évaporation à siccité) peut aboutir à une perte substantielle de 4-aminoazobenzène s'il n'est pas réalisé dans des conditions contrôlées.

NOTE 2 Si possible, éviter le changement de solvant, d'importantes pertes d'analytes pouvant en résulter au cours du mode opératoire analytique en raison des effets de matrice.

9.4 Solution d'étalonnage

Ajouter 5 ml d'éther *t*-butylméthylique (7.5) ou 5 ml de solution étalon interne (7.9.1) à 100 µl de solution d'étalonnage à base de 4-aminoazobenzène (7.9.2). Utiliser le mélange pour l'étalonnage, la récupération du 4-aminoazobenzène via la séparation de phase selon ce mode opératoire étant de 95 % à 100 %.

9.5 Vérification du système d'analyse

Pour contrôler le mode opératoire, traiter 100 µl de solution d'étalonnage à base de 4-aminoazobenzène (7.9.2) conformément à 9.2 et 9.3. Le taux de récupération de 4-aminoazobenzène doit être au minimum de 60 %.

9.6 Analyses chromatographiques

La détection du 4-aminoazobenzène peut être réalisée en utilisant les techniques chromatographiques répertoriées en 6.9. D'autres méthodes validées peuvent également être utilisées. La quantification du 4-aminoazobenzène est réalisée par CLHP/UV ou CG/SM; si la chromatographie en phase gazeuse est utilisée, des étalon internes appropriés (7.8) doivent être employés.

10 Évaluation

La quantité de 4-aminoazobenzène est traditionnellement calculée à l'aide d'un programme informatique. Le calcul peut être effectué manuellement d'après les surfaces de pics.

10.1 Calcul à l'aide d'un étalon interne

La teneur en 4-aminoazobenzène de l'éprouvette est calculée en fraction massique, w , en milligrammes par kilogramme (mg/kg), selon l'équation suivante:

$$w = \rho_c \times \frac{A_s \times A_{ISC} \times V}{A_c \times A_{ISS} \times m_E}$$

où

ρ_c est la concentration de 4-aminoazobenzène dans la solution d'étalonnage, en microgrammes par millilitres (µg/ml);

A_s est la surface de pic du 4-aminoazobenzène dans la solution de l'éprouvette, en unités de surface;

A_c est la surface de pic du 4-aminoazobenzène dans la solution d'étalonnage, en unités de surface;

A_{ISS} est la surface de pic de l'étalon interne dans la solution de l'éprouvette, en unités de surface³⁾;

A_{ISC} est la surface de pic de l'étalon interne dans la solution d'étalonnage en unités de surface⁴⁾;

V est le volume de l'éprouvette défini conformément à 9.3 (volume d'éprouvette final), en millilitres (ml); ici: 5 ml;

m_E est la masse de l'éprouvette de cuir, en grammes (g).

3) Pour quantification par CG/SM.

4) Pour quantification par CG/SM.

10.2 Calcul sans l'aide d'un étalon interne

La teneur en 4-aminoazobenzène de l'éprouvette est calculée en fraction massique, w , en milligrammes par kilogramme (mg/kg), selon l'équation suivante:

$$w = \rho_c \times \frac{A_s \times V}{A_c \times m_E}$$

où

ρ_c est la concentration de 4-aminoazobenzène dans la solution d'étalonnage, en microgrammes par millilitres (µg/ml);

A_s est la surface de pic du 4-aminoazobenzène dans la solution de l'éprouvette, en unités de surface;

A_c est la surface de pic du 4-aminoazobenzène dans la solution d'étalonnage, en unités de surface;

V est le volume de l'éprouvette défini conformément à 9.3 (volume d'éprouvette final), en millilitres (ml); ici: 5 ml;

m_E est la masse de l'éprouvette de cuir, en grammes (g).

10.3 Fiabilité de la méthode

Pour la fiabilité de la méthode, voir l'Annexe B.

11 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit faire référence à la présente méthode officielle et fournir au moins les informations suivantes:

- une référence à la présente Norme internationale;
- la nature, l'origine et la désignation de l'éprouvette (de la partie d'éprouvette analysée, le cas échéant);
- la date de réception et la date de l'analyse;
- le mode opératoire d'échantillonnage;
- la méthode de détection et la méthode de quantification;
- les résultats consignés en tant que teneur et limite de détection du 4-aminoazobenzène, en milligrammes par kilogramme (mg/kg). Il convient d'être prudent dans l'interprétation de teneurs inférieures à 30 mg/kg de 4-aminoazobenzène (voir l'Annexe C).

Annexe A (informative)

Analyses chromatographiques

A.1 Remarque préliminaire

L'équipement d'analyse (6.9) des laboratoires pouvant varier, aucune instruction applicable de manière générale ne peut être donnée pour les analyses chromatographiques. Les paramètres suivants ont fait l'objet d'essais et se sont avérés satisfaisants.

A.2 Chromatographie en phase liquide haute performance (CLHP) (mode opératoire quantitatif)

A.2.1 Chromatographie en phase liquide haute performance/détecteur à barrette de diodes (CLHP/UV)

Éluant 1: méthanol

Éluant 2: 0,575 g de dihydrogénophosphate d'ammonium + 0,7 g d'hydrogénophosphate de disodium dans 1 000 ml d'eau pH = 6,9

Phase stationnaire: Zorbax SB-Phenyl^{®5)} (5 µm); (250 × 4,6) mm

Débit: 0,7 ml/min à 1,0 ml/min

Gradient: voir le Tableau A.1

Tableau A.1 — Programme de gradient

Durée min	Éluant 1 %	Éluant 2 %
0	0	100
5	10	90
10	10	90
27	68	32
29	100	0

Température de la colonne: 30 °C

Volume d'injection: 10,0 µl

Détection: UV, spectrographe

Quantification: à 240 nm, 280 nm, 305 nm et 380 nm

5) Zorbax SB-Phenyl[®] est un exemple de produit approprié disponible sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.