

---

---

**Chaussures — Substances critiques  
potentiellement présentes dans les  
chaussures et les composants de  
chaussures — Détermination des  
composés organostanniques dans les  
matériaux de chaussures**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)  
*Footwear — Critical substances potentially present in footwear and  
footwear components — Determination of organotin compounds in  
footwear materials*

[ISO/TS 16179:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1b165756-3923-4462-b586-4aef5c42577/iso-ts-16179-2012)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1b165756-3923-4462-  
b586-4aef5c42577/iso-ts-16179-2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1b165756-3923-4462-b586-4aef5c42577/iso-ts-16179-2012)



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

ISO/TS 16179:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1b165756-3923-4462-b586-4aef5c42577/iso-ts-16179-2012>



### DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2012

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

Avant-propos .....	iv
<b>1</b> <b>Domaine d'application</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b> <b>Références normatives</b> .....	<b>1</b>
<b>3</b> <b>Principe</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Réactifs</b> .....	<b>2</b>
<b>5</b> <b>Appareillage et matériaux</b> .....	<b>3</b>
<b>6</b> <b>Préparation de l'éprouvette</b> .....	<b>3</b>
<b>7</b> <b>Mode opératoire</b> .....	<b>3</b>
7.1 <b>Préparation de la solution de tétraéthyle borate de sodium</b> .....	<b>4</b>
7.2 <b>Préparation des solutions étalons</b> .....	<b>4</b>
7.3 <b>Préparation de la solution de tropolone</b> .....	<b>6</b>
7.4 <b>Préparation de la solution tampon</b> .....	<b>6</b>
7.5 <b>Étalonnage</b> .....	<b>6</b>
7.6 <b>Préparation de l'échantillon</b> .....	<b>7</b>
7.7 <b>Préparation de la solution à blanc</b> .....	<b>7</b>
7.8 <b>Chromatographie en phase gazeuse</b> .....	<b>7</b>
7.9 <b>Quantification</b> .....	<b>8</b>
7.10 <b>Limite de détection et limite de quantification</b> .....	<b>9</b>
<b>8</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>9</b>
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Proposition de conditions de chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) pour l'analyse des organo-étains</b> .....	<b>10</b>
<b>Annexe B</b> (informative) <b>Fiabilité de la méthode</b> .....	<b>11</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>12</b>

## 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 16179 a été élaborée par le comité technique CEN/TC 309, *Chaussure*, du Comité européen de normalisation (CEN) en collaboration avec le comité technique ISO/TC 216, *Chaussure*, conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

# Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants de chaussures — Détermination des composés organostanniques dans les matériaux de chaussures

## 1 Domaine d'application

La présente Spécification technique spécifie une méthode d'essai permettant de déterminer la présence de composés organostanniques dans les matériaux de chaussures. Cette méthode s'applique à tous les types de matériaux de chaussures.

NOTE L'ISO/TR 16178 définit les matériaux concernés par cette détermination.

## 2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables à 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 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

[ISO/TS 16179:2012](https://standards.iso.org/standards/std/16179/iso-16179-2012)

<https://standards.iso.org/standards/std/16179/iso-16179-2012>

## 3 Principe

Les substances organostanniques sont extraites des matériaux de chaussures à l'aide d'un mélange de méthanol et d'éthanol, présentant une acidité moyenne, en utilisant de la tropolone comme agent complexant.

L'organo-étain, composé polaire à point d'ébullition élevé, est ensuite transformé en dérivé tétra-alkyle volatil correspondant par réaction avec du tétraéthyle borate de sodium,  $\text{NaB}(\text{Et})_4$ . Enfin, il est détecté à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur par spectrométrie de masse (GC-MSD).

Le Tableau 1 donne la liste des composés cibles qui peuvent être analysés en utilisant la présente Spécification technique.

Tableau 1 — Liste des composés cibles qui peuvent être analysés en utilisant la présente Spécification technique

Type de composé	Composé	CAS <sup>a</sup>
Monosubstitué	Trichlorure de <i>n</i> -butylétain	1118-46-3
	Trichlorure de <i>n</i> -octylétain	3091-25-6
Disubstitué	Dichlorure de di- <i>n</i> -butylétain	683-18-1
	Dichlorure de di- <i>n</i> -octylétain	3542-36-7
Trisubstitué	Chlorure de tri- <i>n</i> -butylétain	1461-22-9
	Chlorure de triphénylétain (ou chlorure de fentine)	639-58-7
	Chlorure de tricyclohexylétain	3091-32-5
Tétrasubstitué	Tétra- <i>n</i> -butylétain	1461-25-2
<sup>a</sup> Chemical Abstract Service.		

## 4 Réactifs

Sauf spécification contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

- 4.1 **Eau**, qualité 3 selon l'ISO 3696.
- 4.2 **Éthanol absolu**, de qualité GPR ou éthanol dénaturé (IMS), n° CAS: 64-17-5.
- 4.3 **Acide acétique glacial**, n° CAS: 64-19-7.
- 4.4 **Tétraéthyle borate de sodium**, n° CAS: 15523-24-7.
- 4.5 **Tétrahydrofurane (THF)**, stabilisé, n° CAS: 109-99-9.
- 4.6 **Trichlorure de *n*-heptylétain**, n° CAS: 59344-47-7 (étalon interne).
- 4.7 **Dichlorure de di-*n*-heptylétain**, n° CAS: 74340-12-8 (étalon interne).
- 4.8 **Monochlorure de tri-*n*-propylétain**, n° CAS: 2279-76-7 (étalon interne).
- 4.9 **Tétra-*n*-propylétain**, n° CAS: 2176-98-9 (étalon interne).
- 4.10 **Isooctane**, n° CAS: 540-84-1.
- 4.11 **Gaz inerte**, par exemple azote, hélium ou argon.
- 4.12 **Tropolone**, (2-hydroxy-2,4,6-cycloheptatriènone), de qualité laboratoire, n° CAS: 533-75-5.
- 4.13 **Méthanol**, de qualité analytique, n° CAS: 67-56-1.
- 4.14 **Acétate de sodium**, n° CAS: 127-09-3.
- 4.15 **Composés organostanniques** figurant dans le Tableau 1.

## 5 Appareillage et matériaux

- 5.1 **Chromatographe en phase gazeuse**, équipé d'un détecteur par spectrométrie de masse (MSD).
- 5.2 **Balance analytique**, capable de mesurer la masse avec une exactitude de 0,1 mg.
- 5.3 **Sac, boîte ou enceinte d'isolation** à gants incorporés permettant d'effectuer des travaux dans un environnement parfaitement isolé et contrôlé, pourvu(e) d'ouvertures sur les côtés et sur le devant et de moyens de fermeture des ouvertures, tel un ruban adhésif.
- 5.4  **Tubes échantillons**, en polypropylène, munis de bouchons à vis, d'un volume de 50 ml.
- 5.5 **Micropipettes**, couvrant la plage de 10 µl à 500 µl, munies d'orifices de prélèvement à usage unique.
- 5.6 **Pipette**, d'une capacité de 1 ml à 10 ml.
- 5.7 **pH-mètre étalonné**, équipé d'une électrode combinée en verre, couvrant la plage de 0 à 14.
- 5.8 **Fioles jaugées**, d'une capacité de 10 ml, 25 ml et 100 ml.
- 5.9 **Bain à ultrasons**, thermorégulé.
- 5.10 **Pipettes Pasteur**, en verre, à usage unique.
- 5.11 **Bécher en verre.**
- 5.12 **Centrifugeuse.**
- 5.13 **Agitateur mécanique**, réglé à la fréquence minimale de 50 min<sup>-1</sup>.  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1b165756-3923-4462-b586-4aacef5c42577/iso-ts-16179-2012>

## 6 Préparation de l'éprouvette

L'éprouvette consiste en un seul matériau prélevé sur la chaussure, par exemple cuir, textile, polymère, matériau revêtu ou autre. Il convient que la préparation de l'échantillon implique l'enlèvement des différents matériaux de la chaussure et la préparation d'une éprouvette constituée de morceaux d'un diamètre inférieur ou égal à 4 mm.

## 7 Mode opératoire

**PRÉCAUTIONS DE SÉCURITÉ** — La solution de tétraéthyle borate de sodium doit être préparée dans une atmosphère inerte, car ce matériau est sensible à l'air et peut entrer en combustion en présence de l'air. Il convient de préparer cette solution sous une hotte aspirante vide en utilisant la méthode fournie afin de réduire au maximum le risque d'incendie. Les organo-étains sont toxiques et connus pour être des perturbateurs endocriniens; il convient donc de les manipuler avec le plus grand soin.

**NOTE** Il convient d'attendre que toutes les substances chimiques conservées au frais aient atteint la température ambiante avant de prélever une aliquote.

## 7.1 Préparation de la solution de tétraéthyle borate de sodium

7.1.1 La préparation doit se dérouler dans un environnement inerte.

7.1.2 Placer la balance à l'intérieur de l'environnement inerte, en passant le cordon d'alimentation à travers l'une des petites ouvertures situées sur le côté et en appliquant du ruban adhésif afin de rendre étanche l'espace autour du cordon.

7.1.3 Introduire les éléments suivants dans l'environnement inerte:

- un petit bécher (5.11);
- un flacon de tétraéthyle borate de sodium (4.4) fermé hermétiquement;
- une grande spatule, une petite spatule et un petit bécher contenant du tétrahydrofurane (4.5);
- une pipette à usage unique (5.10).

7.1.4 À l'aide d'une alimentation en gaz inerte (4.11) raccordée sur le côté de l'environnement inerte, remplir le sac de gaz, en laissant le mélange d'air et de gaz inerte sortir par l'ouverture de devant pendant plusieurs minutes. Cela garantit que l'oxygène résiduel éventuellement présent aura une concentration suffisamment faible pour ne pas favoriser la combustion.

7.1.5 Rendre étanche l'ouverture de devant de l'environnement inerte et couper l'alimentation du gaz inerte.

7.1.6 À l'aide des gants disponibles sur le côté du sac, introduire par pesée 2,0 g de tétraéthyle borate de sodium (4.4) dans le bécher (5.11), puis ajouter une quantité suffisante de tétrahydrofurane (4.5) afin de dissoudre le borate (moins de 10 ml).

7.1.7 Reboucher hermétiquement le flacon de tétraéthyle borate de sodium.

7.1.8 Ouvrir le devant du sac et retirer tous les éléments, en les laissant à l'intérieur de la hotte aspirante en vue d'un nettoyage ultérieur.

7.1.9 Transférer la solution de tétraéthyle borate de sodium du bécher (5.11) dans une fiole jaugée de 10 ml (5.8) et compléter au trait avec du tétrahydrofurane (4.5). Conserver le réactif au réfrigérateur (trois mois au maximum) lorsqu'il n'est pas employé afin de réduire au maximum l'évaporation du solvant.

NOTE Des solutions pré-pesées de tétraéthyle borate de sodium ou des solutions commerciales sont disponibles sur le marché.

## 7.2 Préparation des solutions étalons

### 7.2.1 Généralités

Les composés organostanniques sont disponibles sur le marché sous leur forme chlorure, mais la concentration pour la courbe d'étalonnage et le résultat sont exprimés en mg/kg de cations organostanniques.

EXEMPLE 1 Avec le dichlorure de dibutylétain,  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  (dichlorure de dibutylétain) est la forme chlorure et  $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$  est la forme cation.

Le Tableau 2 indique la quantité de chlorure de composé organostannique et le facteur de pondération pour recalculer les cations organostanniques (pour une forme chlorure pure à 100 %).

**Tableau 2 — Quantité de chlorure de composé organostannique et facteur de pondération pour recalculer les cations organostanniques**

Composé	Facteur de pondération	Quantité de chlorure de composé organostannique requise pour obtenir une solution de 1 000 mg/l de cations organostanniques (dans une fiole de 100 ml) mg
<b>Composés cibles</b>		
Trichlorure de <i>n</i> -butylétain	0,623	160,5
Trichlorure de <i>n</i> -octylétain	0,686	145,8
Dichlorure de di- <i>n</i> -butylétain	0,767	130,4
Dichlorure de di- <i>n</i> -octylétain	0,830	120,5
Chlorure de tri- <i>n</i> -butylétain	0,891	112,2
Chlorure de triphénylétain	0,908	110,1
Chlorure de tricyclohexylétain	0,912	109,6
Tétra- <i>n</i> -butylétain	1,000	100,0
<b>Étalons internes</b>		
Trichlorure de <i>n</i> -heptylétain	0,672	148,8
Dichlorure de di- <i>n</i> -heptylétain	0,817	122,4
Monochlorure de tri- <i>n</i> -propylétain	0,875	114,3
Tétra- <i>n</i> -propylétain	1,000	100,0

EXEMPLE 2 En pesant 160,5 mg de trichlorure de monobutylétain ( $\text{BuSnCl}_3$ ), on obtient une solution de 1 605 mg/l de trichlorure de monobutylétain, ce qui correspond à une concentration de:  $1\,605 \times 0,623 = 1\,000$  mg/l de monobutylétain cation ( $\text{BuSn}^{3+}$ ).

EXEMPLE 3 En pesant 110,4 mg de dichlorure de dioctylétain [ $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnCl}_2$ ], on obtient une solution de 1 104 mg/l de dichlorure de dioctylétain, ce qui correspond à une concentration de:  $1\,104 \times 0,830 = 916$  mg/l de dioctylétain cation [ $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}^{2+}$ ].

La concentration du cation organostannique est habituellement calculée à l'aide de l'Équation(1):

$$C_{\text{Sn}} = C_{\text{Cl}} \times WF \quad (1)$$

où

$C_{\text{Sn}}$  est la concentration du cation organostannique (mg/l);

$C_{\text{Cl}}$  est la concentration du chlorure organostannique (mg/l);

$WF$  est le facteur de pondération.

### 7.2.2 Étalons internes – solution mère (1 000 mg/l de cation organostannique)

À l'aide de la balance analytique (5.2), peser la quantité appropriée d'hydrochlorure de tripropylétain (4.8), de trichlorure de monoheptylétain (4.6), de dichlorure de diheptylétain (4.7) et de tétrapropylétain (4.9). Dissoudre ces quatre composés ensemble dans du méthanol (4.13) dans une fiole jaugée unique (5.8) d'au moins 100 ml pour obtenir la concentration de 1 000 mg/l pour chaque substance.

Conserver la solution étalon au réfrigérateur (un an au maximum) lorsqu'elle n'est pas employée afin de réduire au maximum l'évaporation du solvant.