SPÉCIFICATION TECHNIQUE

ISO/TS 16181

Première édition
2011-07-15

Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des chaussures — Détermination des phtalates dans les matériaux des chaussures

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Determination of phthalates in footwear materials

ISO/TS 16181:2011
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da6100a5-21a4-4659-8710-43a994d2c79c/iso-ts-16181-2011

Numéro de référence
ISO/TS 16181:2011(F)

© ISO 2011

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 16181:2011
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da6100a5-21a4-4659-8710-43a994d2c79c/iso-ts-16181-2011

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

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:

— 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.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO/TS 16181:2011
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da6100a5-21a4-4659-8710-43a994d2e79c/iso-ts-16181-2011

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 16181 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).

© ISO 2011 – Tous droits réservés

Introduction

Les phtalates sont communément utilisés comme plastifiants dans les polymères. Des inquiétudes sont survenues quant à leur effet toxicologique potentiel comme perturbateurs endocriniens et certains des phtalates énumérés sont toxiques pour la reproduction. Le niveau de publicité dont ils font l'objet dans les médias garantit que leur utilisation continuera à poser problème aux consommateurs.

Les phtalates font l'objet de controverses car des études ont montré qu'à dose élevée beaucoup d'entre eux engendraient une activité hormonale chez les rongeurs. Des études réalisées sur les rongeurs impliquant de grandes quantités de phtalates ont démontré l'apparition de dégâts sur le foie, les reins, les poumons et le système reproducteur mâle (testicules en gestation).

La présente Spécification technique implique l'usage de substances et/ou la mise en œuvre de modes opératoires pouvant être nocifs pour la santé si les précautions appropriées ne sont pas prises. Elle ne traite que de l'aptitude à l'emploi technique et ne dégage pas l'utilisateur de ses obligations légales concernant la santé et la sécurité, quel que soit le stade.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 16181:2011
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da6100a5-21a4-4659-8710-43a994d2c79c/iso-ts-16181-2011

 © ISO 2011 – Tous droits réservés

Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des chaussures — Détermination des phtalates dans les matériaux des chaussures

PRÉCAUTIONS DE SÉCURITÉ — Il convient que l'utilisateur de la présente Spécification technique soit familier avec les pratiques courantes de laboratoire. La présente Spécification technique n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur.

IMPORTANT — Il est absolument essentiel que les essais menés conformément à la présente Spécification technique soient réalisés par du personnel formé à cet effet.

1 Domaine d'application

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

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

NOTE 1 Cette méthode d'essai peut également être utilisée pour le dosage de plastifiants autres que ceux énumérés en 3.2, sous réserve de validation.

ISO/TS 16181:2011
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da6100a5-21a4-4659-8710-

NOTE 2 L'ISO/TR 16178 définit les matériaux concernés par cette détermination.

2 Principe

Le but de la méthode est l'extraction des phtalates des matériaux de la chaussure, par exemple le cuir, le textile, le polymère, les matériaux revêtus ou autres. Cette méthode utilise un appareil d'extraction et un mélange de *n*-hexane/acétone comme solvant.

La teneur totale en plastifiants à base de phtalates extractibles au *n*-hexane/acétone est calculée en masse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) de façon à identifier les différents phtalates et à les quantifier.

3 Appareillage et réactifs

3.1 Appareillage

3.1.1 Balance, exacte à 1 mg près.

3.1.2 Ballon, d'un volume de 50 ml.

3.1.3 Réfrigérant à eau.

3.1.4 Chauffe-ballon anti-étincelles ou **bain-marie**.

3.1.5 Bain à ultrasons.

© ISO 2011 – Tous droits réservés

3.1.6 Appareil d'extraction par micro-ondes.

3.1.7 Bain de vapeur ou **évaporateur rotatif**.

3.1.8 Fioles jaugées calibrées, de volume adapté.

Éviter le contact direct entre les échantillons et la verrerie et/ou le matériel utilisés, de manière à réduire le plus possible la contamination croisée. Il convient, après lavage, de rincer également la verrerie à l'acide nitrique 0,1 N puis à l'acétone, à un mélange acétone/méthanol et/ou au cyclohexane. La sécher à 110 °C pendant 1 h.

ATTENTION — Les vapeurs de solvants organiques sont extrêmement inflammables, en particulier à température élevée. Laisser la verrerie refroidir avant emploi.

3.1.9 Chromatographe en phase gazeuse à détecteur par spectrométrie de masse (GC-MS).

3.2 Réactifs

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

3.2.1 Eau, distillée uniquement ou de pureté équivalente.

3.2.2 *n*-Hexane, n° CAS[1)] 110-54-3.

3.2.3 Phthalate de diisononyle (DINP), n° CAS 28553-12-0 ou 68515-48-0.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

3.2.4 Phtalate de di-(2-éthylhexyle) (DEHP), n° CAS 117-81-7.

3.2.5 Phtalate de di-*n*-octyle (DNOP), n° CAS 117-84-0.

ISO/TS 16181:2011
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/de6100a5-21a4-4659-8710-43a994d2c79c/iso-ts-16181-2011

3.2.6 Phtalate de diisodécyle (DIDP), n° CAS 26761-40-0 or 68515-49-1.

3.2.7 Phtalate de butylebenzyle (BBP), n° CAS 85-68-7.

3.2.8 Phthalate de dibutyle (DBP), n° CAS 84-74-2.

3.2.9 Phthalate de dicyclohexyle (DCHP), n° CAS 84-61 -7, étalon interne.

3.2.10 Acétone, n° CAS 67-64-1.

3.2.11 Mélange de *n*-hexane/acétone à 80 %/20 %, en fraction volumique.

3.2.12 Phthalate de diisobutyle (DIBP), n° CAS 84-69-5.

4 Échantillonnage

L'éprouvette consiste en un seul matériau prélevé sur la chaussure, par exemple le cuir, le textile, le polymère, les matériaux revêtus ou autres. 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 aussi petits que possible (mais d'au moins 4 mm).

NOTE Il est possible de broyer l'échantillon.

---

1) CAS: Chemical Abstract Service.

 © ISO 2011 – Tous droits réservés

5 Mode opératoire d'essai

5.1 Préparation des solutions

5.1.1 Préparation de la solution mère d'étalon interne

Préparer une solution mère de 500 µg/ml d'étalon interne dans du *n*-hexane.

5.1.2 Solution mère étalon

Préparer une série de solutions mères étalons des différents phtalates dans du n-hexane, comme indiqué dans le Tableau 1.

Tableau 1 — Solutions mères

Phthalate	DIDP	DINP	DBP	BBP	DNOP	DEHP	DIBP
Concentration, µg/ml	1 000	1 000	200	200	200	200	200

À partir des solutions mères étalons, préparer des solutions appropriées d'étalonnage des phtalates dans du *n*-hexane.

Utiliser au moins cinq dilutions appropriées des séries d'étalonnage pour obtenir des courbes d'étalonnage, ajouter à chacune une quantité appropriée d'étalon interne et procéder à l'analyse par GC-MS.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

NOTE Le DIDP et le DINP se chevauchant sur le chromatogramme, choisir parmi les ions cibles indiqués dans l'Annexe A.

ISO/TS 16181:2011
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da6100a5-21a4-4659-8710-
[illegible]d2c79c/iso-ts-16181-2011

5.2 Modes opératoires d'extraction

5.2.1 Généralités

Préparer la quantité appropriée de solution d'étalon interne.

5.2.2 Blanc

Préparer un blanc pour chaque série d'essais. Pour la préparation du blanc, le mode opératoire (extraction selon 5.2.3 ou 5.2.4 et analyse par GC-MS) doit être effectué dans un ballon de 50 ml (3.1.2) sans l'échantillon.

5.2.3 Extraction par ultrasons

Peser avec exactitude (2,0 ± 0,1) g des morceaux d'une éprouvette représentative dans un ballon de 50 ml (3.1.2) muni d'un robinet d'arrêt en polytétrafluoréthylène (PTFE). Ajouter 40 ml du mélange de *n*-hexane/acétone (3.2.11) afin de mouiller complètement l'éprouvette.

Procéder à l'extraction du phtalate dans le bain à ultrasons (3.1.5) pendant 1 h à 50 °C et transférer l'extrait dans une fiole jaugée (3.1.8) de 50 ml après filtration et centrifugation.

Compléter au trait avec du *n*-hexane.

Transférer un volume connu de phase organique dans un tube de GC convenable, ajouter un volume approprié de solution d'étalon interne et procéder à l'analyse par GC-MS. Si nécessaire, préparer d'autres solutions diluées de la solution d'origine et répéter l'analyse après avoir ajouté le volume approprié de solution d'étalon interne.

© ISO 2011 – Tous droits réservés

5.2.4 Appareil d'extraction par micro-ondes

Peser avec exactitude (2,0 ± 0,1) g des morceaux d'une éprouvette représentative dans un récipient en polytétrafluoréthylène (PTFE). Ajouter une quantité suffisante du mélange de *n*-hexane/acétone (3.2.11) afin de mouiller complètement l'éprouvette.

Procéder à l'extraction du phtalate dans l'appareil d'extraction par micro-ondes. Les paramètres suivants pourraient être utilisés en vue d'optimiser l'extraction:

— puissance: 600 W;

— durée: 15 min;

— température: 100 °C;

— pression: 10 bars (1 MPa).

Transférer l'extrait dans une fiole jaugée de 50 ml. Compléter au trait avec du *n*-hexane.

Transférer un volume connu dans un tube de GC convenable, ajouter un volume approprié de solution d'étalon interne et procéder à l'analyse par GC-MS. Si nécessaire, préparer d'autres solutions diluées de la solution d'origine et répéter l'analyse après avoir ajouté le volume approprié de solution d'étalon interne.

5.3 Calcul des résultats

Déterminer sur la courbe d'étalonnage la teneur de chaque phtalate, P, en pourcentage, la corriger pour tenir compte de l'aire du pic de l'étalon interne et interpoler la concentration du phtalate en microgrammes par millilitre pour tenir compte des dilutions éventuelles. Soustraire la concentration du blanc (voir 5.2.2) de celle de l'éprouvette, en utilisant l'Équation (1):

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO/TS 16181:2011
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/da6100a5-21a4-4659-8710-43a994d2c79c/iso-ts-16181-2011

$$P = \frac{V \times (c_s - c_b)}{(m \times 1\,000)} \qquad (1)$$

où

V est le volume de la fiole jaugée, en millilitres;

m est la masse corrigée de l'éprouvette, en grammes;

c_b est la concentration de chaque phtalate de la solution de blanc, en microgrammes par millilitre;

c_s est la concentration de chaque phtalate de la solution éprouvette, corrigée pour tenir compte des dilutions éventuelles, en microgrammes par millilitre.

6 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit inclure au moins les informations suivantes:

a) une référence à la présente Spécification technique, c'est-à-dire l'ISO/TS 16181:2011;

b) tous les détails nécessaires à l'identification complète de l'échantillon soumis à essai;

c) la description de l'appareil d'extraction;

d) le pourcentage en masse de chaque phtalate mentionné dans la liste et présent dans le matériau plastifié ou le matériau soumis à essai;

e) tout écart par rapport au mode opératoire spécifié, conformément à un accord ou autre.

 © ISO 2011 – Tous droits réservés

Annexe A
(informative)

Appareillage et méthode de chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) jugés adéquats pour le dosage des plastifiants à base de phthalates et données de fidélité correspondantes

A.1 Généralités

L'équipement, la colonne et les conditions opératoires suivants ont été jugés adéquats:

Appareil: chromatographe pour phase gazeuse (GC) 6890 associé à un détecteur par spectrométrie de masse (MS) de type analyseur quadripolaire.

Colonne: remplie de siloxane de phénylméthyle à 5 % pour spectrométrie de masse; longueur: 30 m; 0,32 mm de diamètre intérieur et 0,25 µm d'épaisseur de film.

Gaz vecteur: hélium, débit 2,0 ml/min.

Température de l'injecteur: 250 °C, avec ou sans division.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Volume d'injection: 1,0 µl.

Programme de température: 150 °C pendant 1 min.
jusqu'à 250 °C à 8 °C/min.
jusqu'à 290 °C à 3 °C/min.
isotherme 5,00 min.
Durée totale du cycle: 34 min.

ISO/TS 16181:2011
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/bb100a5-21a4-4659-8710-
42a904d2a7ac/iso-ts-16181-2011

Températures de l'analyseur: Ligne de transfert: 290 °C.

Mode de MS: Impact d'électrons.

Les ions types de quantification des plastifiants à base de phtalates sont indiqués dans le Tableau A.1.

Tableau A.1 — Ions types de quantification des plastifiants à base de phthalates

Plastifiants à base de phthalates	Ion cible	Q1	Q2
Phthalate de dibutyle (DBP)	149	223	205
Phthalate de butylebenzyle (BBP)	149	206	238
Phthalate de di-(2-éthylhexyle) (DEHP)	149	167	279
Phthalate de di-*n*-octyle (DNOP)	149	279	261
Phthalate de diisononyle (DINP)	293	149	127
Phthalate de diisodécyle (DIDP)	307	149	141
Phthalate de dicyclohexyle (DCHP) (étalon interne)	149	167	249
Phthalate de diisobutyle (DIBP)	149	223	205

Selon le type d'équipement utilisé, les conditions opératoires appropriées peuvent nécessiter une adaptation.

© ISO 2011 – Tous droits réservés