

---

---

**Chaussure — Substances critiques  
potentiellement présentes dans la  
chaussure et les composants de  
chaussure — Méthodes d'essai  
pour déterminer quantitativement le  
diméthylfumarate (DMFu) dans les  
matériaux de chaussure**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Test method to quantitatively determine dimethylfumarate (DMFU) in footwear materials*

ISO/TS 16186:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6419699e-a498-4504-8118-0f569a42a8a3/iso-ts-16186-2012>



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

ISO/TS 16186:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6419699e-a498-4504-8118-0f569a42a8a3/iso-ts-16186-2012>



### 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

## 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.

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 16186 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).

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

ISO/TS 16186:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6419699e-a498-4504-8118-0f569a42a8a3/iso-ts-16186-2012>

# Chaussure — Substances critiques potentiellement présentes dans la chaussure et les composants de chaussure — Méthodes d'essai pour déterminer quantitativement le diméthylfumarate (DMFu) dans les matériaux de chaussure

## 1 Domaine d'application

La présente Spécification technique spécifie une méthode d'essai visant à déterminer les quantités de diméthylfumarate (DMFu) présentes dans les matériaux, sachets anti-humidité et autres produits pour chaussure.

Cette méthode d'essai ne s'applique pas aux parties métalliques. Les matériaux pour lesquels elle s'applique sont donnés dans l'ISO/TR 16178:2012, Tableau 1.

NOTE Conformément à la Directive 98/8/CE, le DMFu est actuellement interdit dans les produits biocides en Europe. Cette substance doit être utilisée avec prudence afin d'éviter tout problème de santé dans le laboratoire de chimie. Plus récemment, la Commission européenne a arrêté la décision 2009/251/CE exigeant des États membres qu'ils veillent à ce que les produits contenant du diméthylfumarate (produit biocide) ne soient pas commercialisés ou mis à disposition sur le marché de l'Union européenne. L'interdiction du DMFu telle que spécifiée dans la décision 2009/251/CE établit une concentration maximale de DMFu de 0,1 mg/kg de produit ou d'élément de produit.

## 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 (y compris les éventuels amendements) s'applique.

ISO 4787, *Verrerie de laboratoire — Instruments volumétriques — Méthodes de vérification de la capacité et d'utilisation*

ISO/TR 16178:2012, *Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans la chaussure et les composants de chaussures*

## 3 Principe de la méthode

L'échantillon est coupé en petits morceaux et extrait à l'acétone dans une fiole hermétiquement close, à une température définie, dans un bain à ultrasons. À cette étape, deux modes opératoires sont proposés, dépendant du matériau étant soumis à essai:

- le premier mode opératoire, sans purification ni concentration de la solution extraite, est utilisé avec les échantillons qui donnent une analyse chromatographique simple, par exemple les textiles;
- le second mode opératoire, avec purification et concentration de l'extrait, est utilisé avec les échantillons associés à un complexe effet de matrice, par exemple les cuirs.

## 4 Réactifs

### 4.1 Généralités

Les substances répertoriées dans le Tableau 1 doivent être utilisées à un niveau de pureté défini (au moins 99,5 %).

Tableau 1 — Réactifs

N°	Substance	Numéro CAS <sup>a</sup>
1	Diméthylfumarate	624-49-7
2	Diméthylmaléate	624-48-6
3	Diméthylfumarate-d2	23057-98-9
4	Acétone	67-64-1

<sup>a</sup> CAS = Chemical Abstract Service.

## 4.2 Solutions mères et solutions de travail

### 4.2.1 Solution mère d'étalon interne (1 g/l)

10 mg de DMFu-d2 sont pesés dans une fiole jaugée de 10 ml, complétée au volume avec de l'acétone. Le contenu est ensuite transféré dans un flacon ambré de 10 ml équipé d'un robinet en PTFE, et conservé à 4 °C.

### 4.2.2 Solution de travail d'étalon interne diluée dans l'acétone (1 mg/l)

La solution est préparée par dilution au 1:1 000 de la solution mère d'étalon interne dans de l'acétone.

### 4.2.3 Solution mère (1 g/l)

50 mg de diméthylfumarate et 50 mg de diméthylmaléate, sont pesés, avec une exactitude de 0,1 mg, dans une fiole jaugée de 50 ml, complétée au volume avec de l'acétone.

### 4.2.4 Solution de travail de diméthylfumarate et diméthylmaléate diluée dans l'acétone (1 mg/l)

La solution est préparée par dilution au 1:1 000 de la solution mère dans de l'acétone.

## 5 Appareillage

Matériel de laboratoire courant et verrerie de laboratoire conformément à l'ISO 4787, avec en plus:

- 5.1 **Balance analytique**, permettant de peser à 0,1 mg près.
- 5.2 **Flacon en verre**, qu'il est possible de fermer hermétiquement, de 40 ml.
- 5.3 **Bain à ultrasons**, à température réglable.
- 5.4 **Membrane filtrante en PTFE**, de porosité égale à 0,45 µm.
- 5.5 **Flacons pour échantillon**, de 1 ml, avec septum en PTFE.
- 5.6 **Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-SM)**.

Une autre technique peut être utilisée s'il est démontré que ses performances analytiques sont au moins équivalentes.

## 6 Échantillonnage

Dans la chaussure, la tige et le complexe doublure plus première de propreté doivent être soumis à essai.

L'éprouvette doit être constituée d'un matériau unique (cuir, textile ou polymère).

Les échantillons homogènes de textile, de cuir ou de polymère sont coupés en morceaux d'au plus 0,5 cm de côté. Les échantillons d'agents desséchants peuvent être utilisés sans traitement.

## 7 Modes opératoires

### 7.1 Mode opératoire standard

#### 7.1.1 Extraction

Dans un flacon en verre de 40 ml (5.2), il est pesé 1,000 g de l'échantillon puis ajouté 1 ml de la solution d'étalon interne (4.2.2) et 9 ml d'acétone. Le flacon est ensuite hermétiquement fermé. L'échantillon est extrait à 60 °C pendant 1 h dans un bain à ultrasons. Après refroidissement à température ambiante, la solution est filtrée (si nécessaire) sur une membrane filtrante en PTFE (5.4). Une partie aliquote de l'extrait est transférée dans un flacon pour GC-SM, fermé par un bouchon en PTFE.

#### 7.1.2 Solutions d'étalonnage de diméthylfumarate et diméthylmaléate

Une solution de travail (1 µg/ml) est préparée par dilution au 1:1 000 de la solution mère de diméthylfumarate et diméthylmaléate (4.2.3). À partir de cette solution, des solutions étalons mixtes de concentrations en diméthylfumarate et diméthylmaléate égales à 0,005 µg/ml, 0,01 µg/ml, 0,05 µg/ml et 0,1 µg/ml, et de concentration en étalon interne égale à 0,1 µg/ml, sont préparées.

À cet effet, 5 µl, 10 µl, 50 µl et 100 µl de la solution de travail de diméthylfumarate, respectivement diméthylmaléate (4.2.4), et 100 µl de la solution de travail d'étalon interne diluée dans l'acétone (4.2.2) sont versés dans des flacons pour échantillon complétés au volume à 1 000 µl avec de l'acétone.

Avec ce mode opératoire, la concentration correspondant au niveau maximal de 0,1 mg/kg fixé par la réglementation est égale à 10 ppb.

[ISO/TS 16186:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6419699e-a498-4504-8118-01509a42a8a5/iso-ts-16186-2012)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6419699e-a498-4504-8118-](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6419699e-a498-4504-8118-01509a42a8a5/iso-ts-16186-2012)

### 7.2 Mode opératoire applicable aux matrices complexes

#### 7.2.1 Extraction

Dans un flacon en verre de 40 ml (5.2), il est pesé 1,000 g de l'échantillon puis ajouté 100 µl de la solution d'étalon interne (4.2.2) et 9,9 ml d'acétone. Le flacon est ensuite hermétiquement fermé. L'échantillon est extrait à 60 °C pendant 1 h dans un bain à ultrasons.

#### 7.2.2 Étape de purification

Un volume de 5 ml de l'extrait est transféré dans un tube conique et réduit à environ 0,2 ml sous un léger courant d'azote.

L'extrait est complété à 1 ml avec du *n*-hexane.

L'extrait est purifié sur une cartouche de Florisil (2 g/6 ml) conformément au mode opératoire suivant:

##### a) Conditionnement

6 ml de *n*-hexane

Ajouter la solution échantillon sur la cartouche.

##### b) Purification

2 ml de *n*-hexane

2 ml de *n*-hexane/acétone 80/20 (fraction volumique)

Ces deux fractions sont éliminées.

**c) Éluion**

4 ml de *n*-hexane/acétone 80/20 (fraction volumique)

L'extrait est réduit à 0,5 ml sous un léger courant d'azote, filtré (si nécessaire) sur une membrane filtrante en PTFE et transféré dans un flacon pour GC-SM.

**7.2.3 Solutions d'étalonnage de diméthylfumarate et diméthylmaléate**

Le Tableau 2 indique la méthode à appliquer pour préparer les solutions d'étalonnage de diméthylfumarate et diméthylmaléate.

**Tableau 2 — Solutions d'étalonnage de diméthylfumarate et diméthylmaléate**

Étalon	L1	L2	L3	L4	L5
Volume de la solution de travail de diméthylfumarate et diméthylmaléate diluée dans l'acétone (4.2.4)	50 µl	100 µl	150 µl	200 µl	250 µl
Volume de la solution de travail d'étalon interne diluée dans l'acétone (4.2.2)	100 µl				
Volume d'acétone (volume d'acétone requis pour obtenir un total de 1 ml)	850 µl	800 µl	750 µl	700 µl	650 µl
Concentration de diméthylfumarate et diméthylmaléate	50 µg/l	100 µg/l	150 µg/l	200 µg/l	250 µg/l
Concentration de l'étalon interne dans l'étalon correspondant	100 µg/l				

Avec ce mode opératoire, la concentration correspondant au niveau maximal de 0,1 mg/kg fixé par la réglementation est égale à 100 ppb.

[ISO/TS 16186:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6419699e-a498-4504-8118-0f569a42a8a3/iso-ts-16186-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6419699e-a498-4504-8118-0f569a42a8a3/iso-ts-16186-2012>

**8 Détermination par GC-SM****8.1 Méthode de mesure**

Il est admis d'utiliser des méthodes d'essai validées autres que la méthode décrite dans la présente Spécification technique, à condition que leur fidélité et leur limite de détection (voir 8.3 et 8.4) soient comparables.

Une autre exigence est une séparation du diméthylfumarate et du diméthylmaléate suffisante pour éviter les faux positifs dus au diméthylmaléate.

Des exemples sont donnés dans l'Annexe A.

**8.2 Fidélité**

Une étude de corrélation menée par 11 laboratoires participants (voir Annexe B) a montré que l'analyse complète, la préparation des échantillons et la détermination par GC-SM incluses, a une répétabilité (VK) de 10 % à une gamme de concentrations comprise entre 0,7 mg/kg et 0,8 mg/kg (agent desséchant, cuir et textile).

**8.3 Limite de détection**

Il convient que la limite de détection soit inférieure à la limite légale de 0,1 mg/kg. Il est possible de l'abaisser en concentrant la solution échantillon ou en réduisant le volume d'extraction.

**9 Rapport d'essai**

Le rapport d'essai doit comporter au moins les indications suivantes:

- a) une référence à la présente méthode d'essai et à l'ISO/TS 16186:2012;

- b) tous les détails nécessaires à l'identification complète de l'échantillon soumis à essai;
- c) le mode opératoire utilisé (méthode standard ou matrices complexes);
- d) la détermination du diméthylfumarate extrait;
- e) tout écart, conformément à un accord ou pour toute autre raison, par rapport au mode opératoire d'essai spécifié.

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

[ISO/TS 16186:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6419699e-a498-4504-8118-0f569a42a8a3/iso-ts-16186-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6419699e-a498-4504-8118-0f569a42a8a3/iso-ts-16186-2012>