
**Chaussures — Substances critiques
potentiellement présentes dans
la chaussure et les composants
de chaussure — Méthodes d'essai
pour déterminer quantitativement
le diméthylformamide dans les
matériaux de chaussure**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

*Footwear — Critical substances potentially present in footwear and
footwear components — Test method to quantitatively determine
dimethylformamide in footwear materials*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7938365-508c-4a9a-9337-36a8de385935/iso-ts-16189-2013>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TS 16189:2013

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7938365-508c-4a9a-9337-36a8de385935/iso-ts-16189-2013>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2013

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au 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 Principe de la méthode	1
4 Réactifs et solvants	1
4.1 Réactifs.....	1
4.2 Solutions mères.....	2
5 Matériel	2
6 Préparation de l'échantillon	2
6.1 Échantillonnage.....	2
6.2 Extraction.....	2
7 Détermination par CG-SM	3
7.1 Solution d'étalonnage.....	3
7.2 Exemple de méthode instrumentale.....	3
8 Quantification	3
8.1 Courbe d'étalonnage.....	3
9 Performance de la méthode	4
10 Rapport d'essai	4
Annexe A (informative) Paramètres recommandés pour la détermination par CG-SM du DMF.....	5
Bibliographie	6

[ISO/TS 16189:2013](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7938365-508c-4a9a-9337-36a8de385935/iso-ts-16189-2013)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7938365-508c-4a9a-9337-36a8de385935/iso-ts-16189-2013>

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 16189 a été élaborée par le comité technique CEN/TC 309, *Chaussures* du Comité européen de normalisation (CEN) en collaboration avec le comité technique ISO/TC 216, *Chaussures*, conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans la chaussure et les composants de chaussure — Méthodes d'essai pour déterminer quantitativement le diméthylformamide dans les matériaux de chaussure

1 Domaine d'application

La présente Spécification technique spécifie une méthode pour déterminer la quantité de diméthylformamide (DMF) dans les chaussures et les composants de chaussures contenant un matériau enduit de polyuréthane (PU).

NOTE Dans l'industrie de la chaussure, lorsque du PU est injecté (moulage par réaction), ce procédé ne nécessite pas l'emploi de DMF. Pour les matériaux enduits de PU, l'utilisation de DMF est possible.

2 Références normatives

Les documents ci-après, dans leur intégralité ou non, sont des références normatives 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/TR 16178:2012, *Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans la chaussure et les composants de chaussures*
<http://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7938365-508c-4a9a-9337-36a8de385935/iso-ts-16189-2013>

3 Principe de la méthode

L'échantillon est découpé en petits morceaux et extrait au méthanol dans un flacon hermétiquement fermé placé dans un bain à ultrasons à une température de 70 °C. Une aliquote de l'extrait est analysée par CG-SM en mode de suivi d'ions sélectionnés (SIM).

L'ISO/TR 16178:2012, Tableau 1, définit les matériaux qui sont concernés par cette détermination.

4 Réactifs et solvants

4.1 Réactifs

Les substances sont indiquées dans le [Tableau 1](#).

Tableau 1 — Réactifs

N°	Substances	N° CAS ^a	Pureté
1	Diméthylformamide (DMF)	68-12-2	Étalon certifié
2	Diméthylformamide-d7 (DMF-d7)	4472-41-7	Étalon certifié
3	Méthanol	67-56-1	Qualité analytique

^a CAS: Chemical Abstracts Service.

4.2 Solutions mères

4.2.1 Étalon interne — Solution mère (1 000 mg/l).

Peser 10 mg de DMF-d7 avec une exactitude de 0,1 mg dans une fiole jaugée de 10 ml et compléter au volume avec du méthanol. Transférer le contenu dans un flacon ambré de 10 ml à robinet d'arrêt en PTFE et conserver à 4 °C.

4.2.2 Étalon interne — Solution préparée (200 mg/l).

Préparer la solution par une dilution 1:5 de la solution mère (4.2.1) avec du méthanol.

4.2.3 Composé cible — Solution mère (1 000 mg/l).

Peser 10 mg de DMF avec une précision de 0,1 mg dans une fiole jaugée de 10 ml et compléter au volume avec du méthanol. Transférer le contenu dans un flacon ambré de 10 ml à robinet d'arrêt en PTFE et conserver à 4 °C.

4.2.4 Composé cible — Solution préparée (200 mg/l).

Préparer la solution par une dilution 1:5 de la solution mère (4.2.3) avec du méthanol.

5 Matériel

Matériel courant de laboratoire, plus le suivant:

- iTeh STANDARD PREVIEW**
(standards.iteh.ai)
ISO/TS 16189:2013
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7938365-508c-4a9a-9337-16189-2013>
- 5.1 **Balance analytique**, d'une exactitude d'au moins 0,1 mg.
 - 5.2 **Flacon en verre**, pouvant être hermétiquement fermé, de 20 ml.
 - 5.3 **Bain à ultrasons**, dont la température est réglable.
 - 5.4 **Filtre à membrane en PTFE**, d'une porosité de 0,45 µm.
 - 5.5 **Flacons pour échantillons de 2 ml**, à bouchon en PTFE.
 - 5.6 **Fiole jaugée**, de 10 ml.
 - 5.7 **Réipients ambrés**.
 - 5.8 **Micropipettes**, de 20 µl à 10 ml.
 - 5.9 **Chromatographe en phase gazeuse à détecteur sélectif de masse (CG-SM)**.

6 Préparation de l'échantillon

6.1 Échantillonnage

Découper les échantillons de matériaux enduits de PU en morceaux dont la longueur des côtés ne dépasse pas 3 mm.

Trois matériaux enduits de PU peuvent être mélangés ensemble au maximum (même poids).

6.2 Extraction

Peser ($1 \pm 0,001$) g d'échantillon d'essai (m_S) sur la balance analytique (5.1) dans un flacon en verre de 20 ml (5.2), ajouter 9 ml de méthanol et 1 ml de solution préparée d'étalon interne (4.2.2) et fermer hermétiquement le flacon.

Extraire l'échantillon à 70 °C pendant 1 h dans un bain à ultrasons.

Après refroidissement à la température ambiante, filtrer la solution (si nécessaire) au moyen d'un filtre à membrane en PTFE (5.4). Transférer une aliquote de l'extrait dans un flacon de CG-SM et le fermer hermétiquement avec un bouchon en PTFE (5.5).

7 Détermination par CG-SM

7.1 Solution d'étalonnage

Utiliser six points d'étalonnage pour établir la courbe d'étalonnage. Préparer tous les étalons dans des fioles jaugées de 10 ml, comme indiqué dans le [Tableau 2](#).

Tableau 2 — Préparation de l'étalonnage

Étalon	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Volume de solution préparée du composé cible (4.2.4)	25 µl	50 µl	100 µl	250 µl	500 µl	1 000 µl
Concentration du composé cible dans les solutions d'étalonnage (mg/l)	0,5	1	2	5	10	20
Volume de solution préparée d'étalon interne au méthanol (4.2.2)	1 000 µl					
Concentration de l'étalon interne (mg/l)	20	20	20	20	20	20
NOTE Complété au volume avec du méthanol						

7.2 Exemple de méthode instrumentale

Un exemple est fourni dans l'[Annexe A](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7938365-508c-4a9a-9337-36ade385935/iso-ts-16189-2013) de l'ISO/TS 16189:2013.

8 Quantification

8.1 Courbe d'étalonnage

Établir une fonction de régression linéaire en utilisant les rapports (A_e/A_{is}) et (C_e/C_{is}) à l'aide de la formule:

$$\left(\frac{A_e}{A_{is}}\right) = a \times \left(\frac{C_e}{C_{is}}\right) + b$$

où

A_e est l'aire de pic du diméthylformamide;

A_{is} est l'aire de pic du diméthylformamide-d7;

C_e est la concentration du diméthylformamide dans la solution d'étalonnage, en milligrammes par litre (mg/l);

C_{is} est la concentration du diméthylformamide-d7 dans la solution d'étalonnage, en milligrammes par litre (mg/l);

a est la pente de la fonction linéaire;

b est l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage (les unités dépendent de l'évaluation).

La teneur en DMF est calculée au moyen de l'équation suivante, sous forme de fraction massique, w , en mg/kg:

$$W = (V/m) \times \frac{\left(\frac{A_{\text{ech}}}{A_{\text{is}}} - b \right)}{a} \times C_{\text{is}}$$

- où
- W est la teneur en diméthylformamide dans l'échantillon (mg/kg);
 - V est le volume de solvant utilisé pour l'extraction (ml) (dans la plupart des cas, cette valeur est égale à 10 ml);
 - m est la masse de l'échantillon (g);
 - A_{ech} est l'aire de pic du diméthylformamide dans l'échantillon;
 - A_{is} est l'aire de pic du diméthylformamide-d7 dans l'échantillon;
 - C_{is} est la concentration du diméthylformamide-d7 dans l'échantillon, en milligrammes par litre (mg/l);
 - a est la pente de la fonction linéaire;
 - b est l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage (les unités dépendent de l'évaluation).

iTeh STANDARD PREVIEW

9 Performance de la méthode

(standards.iteh.ai)

La limite de quantification de cette méthode d'essai est de 5 mg/kg de DMF dans les matériaux enduits de PU.

[ISO/TS 16189:2013](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7938365-508c-4a9a-9337-36a8de385935/iso-ts-16189-2013)

10 Rapport d'essai

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b7938365-508c-4a9a-9337-36a8de385935/iso-ts-16189-2013>

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

- a) une référence à la présente méthode d'essai;
- b) la date de l'essai;
- c) tous les détails nécessaires à l'identification complète de l'échantillon soumis à essai;
- d) les conditions de stockage avant l'essai, si ces données sont disponibles;
- e) la quantité déterminée de diméthylformamide extrait, en mg/kg;
- f) tout écart par rapport à la présente Norme internationale.

Annexe A (informative)

Paramètres recommandés pour la détermination par CG-SM du DMF

A.1 Méthode de mesure

A.1.1 Paramètre de mesure

Le DMF est analysé par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse au moyen d'un spectromètre de masse à simple quadripôle en mode SIM/SCAN.

A.1.2 Conditions chromatographiques

Colonne:

Phase stationnaire polaire à base de polyéthylène glycol

Longueur: 30 m

Diamètre intérieur: 250 μm

Épaisseur de film: 0,5 μm

Gaz vecteur: hélium

Four:

60 °C pendant 2 min

Augmentation jusqu'à 250 °C à raison de 20 °C/min

250 °C pendant 2 min

Injecteur: 240 °C en mode splitless avec un volume d'injection de 1 μl .

A.1.3 Conditions de détection

Ligne de transfert: 240 °C

Le spectromètre de masse à simple quadripôle fonctionne en mode SIM/SCAN.

La plage de balayage de la masse (SCAN) est comprise entre 40 uma et 200 uma.

Le mode SIM détecte les ions suivants:

Composés	Ions
DMF	73 (quantifiant)
	44 (qualifiant)
DMF-d7	80 (quantifiant)