

---

---

**Chaussure — Substances critiques  
potentiellement présentes dans les  
chaussures et les composants de  
chaussure — Détermination des  
nitrosamines**

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

ISO 19577:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/923752bb-8f8d-49b6-be34-7f77b163f198/iso-19577-2019>



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

ISO 19577:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/923752bb-8f8d-49b6-be34-7f77b163f198/iso-19577-2019>



### DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2019

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée 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 401 • Ch. de Blandonnet 8  
CH-1214 Vernier, Genève  
Tél.: +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>Termes et définitions</b> .....	<b>1</b>
<b>4</b> <b>Principe</b> .....	<b>1</b>
<b>5</b> <b>Réactifs et matériaux</b> .....	<b>1</b>
<b>6</b> <b>Appareillage</b> .....	<b>2</b>
<b>7</b> <b>Préparation des échantillons d'essai</b> .....	<b>3</b>
<b>8</b> <b>Mode opératoire</b> .....	<b>3</b>
8.1    Extraction.....	3
8.2    Purification.....	3
8.3    Analyse chromatographique.....	4
8.3.1    Les paramètres chromatographiques pour CPG-SM.....	4
8.3.2    Analyse qualitative et quantitative par CPG-SM.....	4
<b>9</b> <b>Expression des résultats</b> .....	<b>4</b>
9.1    Calcul des résultats.....	4
9.2    Limite de quantification.....	5
<b>10</b> <b>Rapport d'essai</b> .....	<b>5</b>
<b>Annexe A</b> (informative) <b>Noms des 12 types de nitrosamines et ions sélectifs étalons CPG-SM</b> .....	<b>6</b>
<b>Annexe B</b> (informative) <b>Paramètres chromatographiques pour CPG-SM</b> .....	<b>7</b>
<b>Annexe C</b> (informative) <b>Courant ionique CPG-SM total de l'échantillon étalon de nitrosamine</b> .....	<b>8</b>
<b>Annexe D</b> (informative) <b>Confirmation des nitrosamines détectées</b> .....	<b>10</b>
<b>Annexe E</b> (normative) <b>Méthodes alternatives</b> .....	<b>11</b>
<b>Annexe F</b> (Informative) <b>Résultats des essais interlaboratoires</b> .....	<b>12</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>13</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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

L'attention est attirée 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir [www.iso.org/brevets](http://www.iso.org/brevets)).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

(standards.iteh.ai)

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC), concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir [www.iso.org/avant-propos](http://www.iso.org/avant-propos).

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 216, *Chaussure*.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse [www.iso.org/fr/members.html](http://www.iso.org/fr/members.html).

# Chaussure — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants de chaussure — Détermination des nitrosamines

**AVERTISSEMENT** — Le présent document peut impliquer l'utilisation de produits et la mise en œuvre de modes opératoires et d'appareillages à caractère dangereux. Il n'a pas pour but d'aborder tous les problèmes de sécurité ou d'environnement liés à son utilisation. Il incombe aux utilisateurs du présent document de prendre les mesures appropriées pour assurer la sécurité et protéger la santé du personnel et l'environnement avant d'appliquer le document.

## 1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode de détermination de la présence de 12 types de nitrosamines (voir [Annexe A](#)) dans les chaussures et composants de chaussure, à l'aide de l'extraction par solvant et de la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur sélectif de masse (CPG-DSM).

Le présent document s'applique au caoutchouc présent dans les matériaux de chaussure.

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

## 2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 4787, *Verrerie de laboratoire — Instruments volumétriques — Méthodes de vérification de la capacité et d'utilisation*

## 3 Termes et définitions

Aucun terme n'est défini dans le présent document.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

## 4 Principe

Extraire les nitrosamines dans l'échantillon avec du méthanol et au moyen d'un bain à ultrasons. L'extrait est concentré dans un évaporateur rotatif sous vide, puis purifié en traversant une colonne de séparation de la phase solide C<sub>18</sub>. Les nitrosamines en solutions d'essai sont analysées par (CPG-SM). Cette analyse fait appel au mode de détection à balayage complet pour l'analyse qualitative, et au mode de mesure d'ions sélectionnés (SIM) pour l'analyse quantitative avec une solution étalon externe

## 5 Réactifs et matériaux

Sauf spécification contraire, tous les réactifs utilisés sont de qualité chromatographique.

**5.1 Méthanol**, numéro CAS: 67-56-1.

**5.2 Colonne d'extraction C<sub>18</sub> en phase solide**, 500 mg/3 ml, solution fraîchement préparée en laboratoire ou provenant du commerce.

**5.3 Solution mère étalon**, préparer des solutions mères contenant 200 mg/l de chaque type de nitrosamine (voir [Annexe A](#)) chacune dans du méthanol ([5.1](#)). Il convient de stocker ces solutions dans des flacons en verre ambré, dans un réfrigérateur à  $(-18 \pm 3)$  °C. Dans ces conditions, les solutions peuvent être utilisées pendant 15 jours.

NOTE Les nitrosamines étant sujettes à dégradation due au rayonnement ultraviolet, les solutions d'extraction ou les solutions étalons ne peuvent pas être exposées à la lumière du jour ou à des sources de lumière fluorescente. Les solutions d'essai ou les solutions étalons peuvent être enveloppées dans une feuille d'aluminium ou conditionnées dans l'obscurité dans des flacons en verre ambré, à une température de  $(-18 \pm 3)$  °C.

**5.4 Solutions de travail étalons**, fraîchement préparées en mélangeant des solutions mères étalons ([5.3](#)) et en les diluant à 10 mg/l avec du méthanol ([5.1](#)). Il convient de stocker cette solution à l'abri de la lumière à  $(-18 \pm 3)$  °C.

**5.5 Étalon interne pour analyse chromatographique**, voir [8.3.2](#).

## 6 Appareillage

Le matériel courant de laboratoire et des flacons de laboratoire en verre ambré, conformément à l'ISO 4787, doivent être utilisés, en plus des éléments suivants.

**6.1 Balance analytique**, d'une lisibilité minimale de 0,1 mg.

**6.2 Fiole conique**, de couleur ambrée, pouvant être fermée hermétiquement, (par exemple d'un volume de 100 ml).

**6.3 Bain à ultrasons**, fonctionnant à la fréquence de 40 kHz  $\pm$  5 kHz.

**6.4 Ballon à fond rond**, de couleur ambrée, (par exemple d'un volume de 25 ml, 100 ml).

**6.5 Évaporateur rotatif sous vide ou évaporateur à azote**, à température réglable, adapté à un fonctionnement jusqu'à 40 °C.

**6.6 Agitateur vortex**.

**6.7 Fiole jaugée**, de couleur ambrée, (par exemple d'un volume de 2 ml, 5 ml).

**6.8 Dispositif d'extraction en phase solide**, doté d'une pompe à vide.

**6.9 Tube centrifuge**, de couleur ambrée, (par exemple d'un volume de 2 ml).

**6.10 Centrifugeuse**, 2 000  $\times$  g.

**6.11 Filtre à seringue**, 0,45  $\mu$ m, par exemple en PTFE.

**6.12 Flacon CPG**, de couleur ambrée, (par exemple d'un volume de 2 ml).

### 6.13 Chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur sélectif de masse (CPG-SM).

D'autres techniques peuvent être utilisées à condition d'avoir été validées pour cette analyse.

## 7 Préparation des échantillons d'essai

Prendre un échantillon représentatif, découper une longueur inférieure à 3 mm à l'aide d'outils appropriés.

## 8 Mode opératoire

**AVERTISSEMENT — La plupart des nitrosamines sont de puissants cancérigènes et il convient de prendre toutes les précautions possibles pour éviter toute exposition humaine.**

### 8.1 Extraction

Peser 5,0 g (à 0,01 g près) d'échantillons dans une fiole conique (6.2). Ajouter 30 ml de méthanol (5.1) et extraire dans un bain à ultrasons (6.3) pendant  $(30 \pm 2)$  min. à température ambiante. La température ne doit pas dépasser 40 °C. Si l'échantillon pour essai n'est pas suffisamment immergé dans le solvant d'extraction, ajouter plus de solvant et consigner le volume final pour le calcul de la quantité de nitrosamines.

Filtrer l'extrait dans un ballon à fond rond (6.4).

Ajouter 20 ml de méthanol (5.1) dans la fiole conique (6.2) et répéter à nouveau l'extraction. Combiner les extraits.

Concentrer l'extrait de méthanol à moins de 2 ml à l'aide de l'évaporateur rotatif à 40°C avec un vide de 21,3 kPa à 16,3 kPa ou de l'évaporateur à azote (6.5).

Retirer le ballon à fond rond (6.4) de l'évaporateur (6.5) et faire une vigoureuse agitation au vortex (6.6) pendant 1 min (de manière que la substance collante qui adhère à la paroi du flacon puisse se dissoudre dans le méthanol).

Après évaporation, transvaser le reste du liquide et le résidu quantitativement dans une fiole jaugée de couleur ambrée de 5 ml (6.7) en utilisant du méthanol (5.1) comme solvant de rinçage. Remplir la fiole de méthanol jusqu'au trait (5.1).

### 8.2 Purification

Pré-rincer la colonne C<sub>18</sub> (5.2) avec du méthanol (5.1). Transvaser de manière précise 2,0 ml de la solution d'essai (voir 8.1) dans la colonne C<sub>18</sub> (5.2), puis recueillir l'éluat. Lorsque la solution est complètement écoulee (la surface de la solution échantillon descend jusqu'à la surface de la charge solide), ajouter deux fois 2 ml de méthanol (5.1) dans la colonne C<sub>18</sub> (5.2). Recueillir et combiner la totalité de l'éluat dans un ballon à fond rond (6.4).

Concentrer cette solution à environ 1 ml (ne pas faire sécher complètement) dans un évaporateur rotatif sous vide ou un évaporateur à azote (6.5) à une température maximale de 40 °C. Retirer ensuite le reste de méthanol jusqu'au séchage complet à l'aide d'un faible débit de gaz inerte. Dissoudre le résidu avec du méthanol (5.1) puis le transvaser dans une fiole jaugée de couleur ambrée (6.7) et compléter le volume avec du méthanol (5.1).

Transvaser cette solution dans un flacon à échantillon de couleur ambrée (6.12) après filtrage au moyen d'un filtre à seringue de 0,45 µm (6.11) puis effectuer l'analyse chromatographique. En cas de nécessité (solution visqueuse), centrifuger cette solution dans un tube centrifuge (6.9) avant de la transvaser.

### 8.3 Analyse chromatographique

#### 8.3.1 Les paramètres chromatographiques pour CPG-SM

Voir un exemple à l'[Annexe B](#).

#### 8.3.2 Analyse qualitative et quantitative par CPG-SM

Injecter une aliquote de solution de travail étalon ([5.4](#)) et la solution d'essai (voir [8.2](#)) séparément dans la colonne pour la détermination des nitrosamines. Analyser qualitativement par une méthode externe étalon pour les ions caractéristiques sélectionnés (voir [Tableau A.1](#)).

Dans le domaine linéaire, utiliser au moins cinq mesures à différentes concentrations. Exemple pour les solutions d'étalonnage, voir [Tableau 1](#).

**Tableau 1 — Solutions d'étalonnage (exemples)**

Norme	L1	L2	L3	L4	L5
Volume de la solution de travail étalon (µl) ( <a href="#">5.4</a> )	50	100	250	500	1 000
Volume de solution (µl) ( <a href="#">5.1</a> )	950	900	750	500	0
<b>Concentration en nitrosamine (mg/l)</b>	<b>0,5</b>	<b>1,0</b>	<b>2,5</b>	<b>5,0</b>	<b>10,0</b>

Si la valeur de la réponse de la solution d'essai est en dehors du domaine linéaire du détecteur, diluer la solution comme il convient avant d'effectuer le mesurage.

NOTE Dans les conditions d'analyse ci-dessus, le chromatogramme de courant ionique total CPG-SM de 12 types d'étalons de nitrosamine est donné à l'[Annexe C](#).

Pour N-nitroso-N-méthylaniline, N-nitroso-N-éthylaniline et N-nitroso-diphénylamine, ces derniers se décomposent à la température de l'injecteur. Si des pics de leurs ions caractéristiques sont trouvés dans le chromatogramme, ces nitrosamines doivent être confirmées conformément aux [Annexes D](#) et [E](#) et consignées dans un rapport d'essai.

Il convient également d'effectuer l'analyse à l'aide d'un étalon interne pour la quantification. Les deux qui suivent se sont avérés utilisables:

- N-nitroso-N,N-diméthylamine-d6, numéro CAS: 17829-05-9;
- N-nitroso-N,N-di-n-propylamine-d14, numéro CAS: 93951-96-3.

## 9 Expression des résultats

### 9.1 Calcul des résultats

Chacune des teneurs en nitrosamines de l'échantillon est calculée au moyen de la [Formule \(1\)](#):

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \quad (1)$$

où

$X_i$  est la teneur en nitrosamine  $i$  de l'échantillon;

$A_i$  est la surface de pic de la nitrosamine  $i$  de la solution d'essai, en unités de surface;

$A_{is}$  est la surface de pic de la nitrosamine  $i$  de la solution de travail étalon, en unités de surface;

$c_i$  est la concentration de nitrosamine  $i$  dans la solution de travail étalon, en  $\mu\text{g/ml}$ ;

$V$  est le volume de la solution d'essai (voir 8.1), en ml;

$m$  est la masse de l'échantillon (voir 8.1), en g.

Les résultats sont arrondis au dixième de mg/kg. Si le résultat dépasse les 100 mg/kg, l'exprimer en arrondissant au mg/kg le plus proche.

Pour détermination à l'aide d'une méthode faisant appel à un étalon interne. Définir la fonction de régression linéaire en utilisant le ratio suivant ( $A_i/A_{is}$ ) et ( $C_i/C_{is}$ ) à l'aide de la [Formule \(2\)](#):

$$\frac{A_i}{A_{is}} = a \times \frac{C_i}{C_{is}} + b \quad (2)$$

où

$A_i$  est la surface de pic de la nitrosamine  $i$  de la solution d'essai, en unités de surface;

$A_{is}$  est la surface de pic de l'étalon interne dans la solution de travail, en unités de surface;

$c_i$  est la concentration de nitrosamine  $i$  dans la solution de travail étalon, en  $\mu\text{g/ml}$ ;

$c_{is}$  est la concentration de l'étalon interne dans la solution de travail, en  $\mu\text{g/ml}$ ;

$a$  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.

## 9.2 Limite de quantification ISO 19577:2019

Cette méthode permet de détecter les nitrosamines répertoriées dans le [Tableau A.1](#) avec une limite de quantification de 0,5 mg/kg ou moins. Il convient de signaler les résultats inférieurs à 0,5 mg/kg comme étant en dessous de la limite de quantification (LQ).

Voir les résultats des essais interlaboratoires à l'[Annexe F](#).

## 10 Rapport d'essai

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

- une référence au présent document, à savoir l'ISO 19577:2019;
- tous les renseignements nécessaires à l'identification complète de l'échantillon soumis à essai;
- les résultats d'essai;
- les informations de confirmation et la méthode utilisée;
- tout écart par rapport au présent document.