

NORME
INTERNATIONALE

ISO
22517

IULTCS/IUC 38

Première édition
2019-05

**Cuir — Essais chimiques —
Détermination de la teneur en résidus
de pesticides**

*Leather — Chemical tests — Determination of pesticide residues
content*

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

ISO 22517:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a5d1b66-8b48-4196-906b-b61d106ff91e/iso-22517-2019>



Numéros de référence
ISO 22517:2019(F)
IULTCS/IUC 38:2019(F)

© ISO 2019

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 22517:2019

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/a5d1b66-8b48-4196-906b-b61d106ff91e/iso-22517-2019>



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
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	1
5 Précautions de sécurité	1
6 Réactifs	2
7 Appareillage	2
8 Mode opératoire	3
8.1 Échantillon.....	3
8.2 Extraction.....	3
8.3 Purification.....	4
8.4 Solutions d'étalonnage.....	4
8.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage.....	4
8.4.2 Préparation du mélange d'étalonnage pour le taux de récupération.....	4
8.5 Préparation de l'échantillon à blanc.....	4
8.6 Analyse par CG-SM.....	4
8.7 Vérification du système d'analyse.....	5
9 Évaluation des résultats	5
9.1 Calcul des résultats.....	5
9.2 Fiabilité de la méthode.....	5
10 Rapport d'essai	6
Annexe A (normative) 24 types de composés pesticides	7
Annexe B (informative) Conditions opératoires de CG-SM et paramètres	8
Annexe C (informative) Temps de rétention, ions pour la détermination quantitative et pour l'identification qualitative, et rapports d'abondance des ions	9
Annexe D (informative) Temps de démarrage et temps de séjour de chaque groupe d'ions de détection	10
Annexe E (informative) Chromatogramme et ion sélectionné des 24 pesticides étalons obtenus par CG-SM	11
Annexe F (informative) Plage de récupération des pesticides dans le cuir ($n = 6$)	12
Annexe G (informative) Fidélité	14
Bibliographie	16

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).

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).

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.

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.

Le présent document a été élaboré par la Commission des essais chimiques de l'Union internationale des sociétés de techniciens et chimistes du cuir (commission IUC, IULTCS) en collaboration avec le comité technique du Comité européen de normalisation (CEN) CEN/TC 289, *Cuir*, dont le secrétariat est tenu par l'UNI, conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

L'IULTCS est une organisation mondiale de sociétés professionnelles des industries du cuir fondée en 1897 ayant pour mission de favoriser l'avancement des sciences et technologies du cuir. L'IULTCS a trois commissions, qui sont responsables de l'établissement de méthodes internationales d'échantillonnage et d'essai des cuirs. L'ISO reconnaît l'IULTCS en tant qu'organisme international à activités normatives pour l'élaboration de méthodes d'essai relatives au cuir.

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/members.html.

Cuir — Essais chimiques — Détermination de la teneur en résidus de pesticides

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode d'essai quantitative visant à déterminer 24 types de résidus de pesticides dans le cuir, par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM).

Il est applicable à tous les types de cuir susceptibles de libérer des pesticides.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte 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 2418, *Cuir — Essais chimiques, physiques, mécaniques et de solidité — Emplacement de l'échantillonnage*

ISO 4044, *Cuir — Essais chimiques - Préparation des échantillons pour essais chimiques*

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

L'extraction à laquelle est soumis l'échantillon de cuir s'effectue avec un mélange en solution de *n*-hexane et d'acétate d'éthyle (1 volume + 1 volume), dans un bain à ultrasons. L'extraction est détectée et confirmée par CG-SM, et quantifiée par la méthode de l'étalon externe.

5 Précautions de sécurité

5.1 Les composés de pesticides sont classés en tant que substances hautement toxiques. Certains sont des polluants organiques persistants (POP) et sont suspectés d'être cancérigènes pour l'être humain.

Toute manipulation et toute élimination de ces substances doivent se faire en stricte conformité avec les spécifications applicables en matière de santé et de sécurité.

5.2 Il incombe à l'utilisateur d'appliquer des techniques sûres et appropriées lors de la manipulation des produits indiqués dans la présente méthode d'essai. S'adresser aux fabricants afin de se procurer les informations spécifiques, telles que fiches de données de sécurité et autres recommandations.

5.3 Il convient de respecter les bonnes pratiques de laboratoire. Porter des lunettes de sécurité dans toutes les zones du laboratoire ainsi qu'un masque anti-poussière et des gants à usage unique lors de la manipulation de ces composés et échantillons de cuir.

6 Réactifs

Sauf spécification contraire, utiliser des substances chimiques de qualité analytique.

6.1 ***n*-Hexane**, pur, pour chromatographie.

6.2 **Acétate d'éthyle**, pur, pour chromatographie.

6.3 **Acétonitrile**, pur, pour chromatographie.

6.4 **Toluène**, pur, pour chromatographie.

6.5 ***n*-Hexane et acétate d'éthyle** (1 volume + 1 volume), mélange en solution.

6.6 **Acétonitrile et toluène** (3 volumes + 1 volume), mélange en solution.

6.7 **24 types de pesticides étalons**, tels qu'énumérés dans l'[Annexe A](#), ayant une pureté de 97 % ou plus. Voir l'[Annexe A](#) pour les informations détaillées concernant ces 24 composés pesticides.

6.8 **Solutions étalons de pesticides**, peser avec exactitude la quantité voulue de chaque pesticide étalon, et dissoudre dans un petit volume de *n*-hexane pour préparer une solution étalon de concentration 100 µg/ml. Une solution certifiée disponible dans le commerce constitue une alternative. La durée de conservation d'une solution certifiée disponible dans le commerce est indiquée dans le certificat. La durée de conservation de la solution préparée à partir d'une poudre est de un mois.

6.9 **Solutions mères de pesticides**, introduire à la pipette avec exactitude un volume défini de chaque solution de pesticide étalon (6.8) dans une fiole jaugée distincte. Diluer avec du *n*-hexane pour préparer la solution mère intermédiaire, de concentration 1 µg/ml. La durée de conservation de la solution mère est de un mois.

6.10 **Solutions de contrôle d'étalonnage de pesticides**, introduire à la pipette avec exactitude un volume défini de solution mère (6.9) dans une fiole jaugée et diluer avec du *n*-hexane pour préparer des solutions de contrôle d'étalonnage de concentrations comprises entre 10 ng/ml et 1 000 ng/ml. Les préparer au moment de l'emploi.

7 Appareillage

Matériel courant de laboratoire et, en particulier, ce qui suit.

7.1 **Chromatographe en phase gazeuse**, avec détecteur sélectif de masse (MSD) et source d'ionisation par impact électronique (EIS).

7.2 **Balance analytique**, ayant une exactitude de mesure de 0,1 mg.

7.3 **Balance de laboratoire**, ayant une exactitude de mesure de 0,01 g.

7.4 **Secoueur vortex**.

- 7.5 Bain-marie à ultrasons**, fréquence ultrasonique de 40 KHz, puissance ultrasonique de 200 W, chauffage réglable.
- 7.6 Évaporateur rotatif, sous vide**, avec contrôle du vide et bain d'eau. Il est possible d'utiliser d'autres types d'appareils à évaporer, par exemple un bain-marie avec un débit d'azote contrôlé au-dessus du liquide.
- 7.7 Système d'extraction en phase solide (SPE)**, avec dispositif sous vide et noir de carbone graphite (Carb), colonne d'extraction en phase solide, 500 mg, 6 ml.
- 7.8 Dispositif de pipetage pour petits volumes** de 1 ml à 5 ml, et de 100 µl à 1 000 µl.
- 7.9 Centrifugeur**, ayant une vitesse de rotation de plus de 5 000 r/min.
- 7.10 Tube de centrifugeur, en polypropylène, bouché**, de 50 ml.
- 7.11 Fiole conique**, en verre brun, de 100 ml.
- 7.12 Seringue en polypropylène ou en polyéthylène**, de 50 ml.
- 7.13 Membrane filtrante en polyamide**, de 0,22 µm ou de 0,45 µm.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

8 Mode opératoire

8.1 Échantillon

Réaliser l'échantillonnage du cuir conformément à l'ISO 2418. Si l'échantillonnage n'est pas possible conformément à l'ISO 2418 (par exemple cuirs de produits finis comme les chaussures, les vêtements, etc.), les informations relatives au prélèvement des échantillons doivent être fournies dans le rapport d'essai.

Découper l'échantillon de cuir en petits morceaux ou broyer le cuir conformément à l'ISO 4044. Les morceaux doivent avoir une longueur comprise entre 3 mm et 5 mm.

8.2 Extraction

8.2.1 Peser avec exactitude un échantillon de cuir de 2,00 g (à 0,01 g près) sur une balance de laboratoire (7.3) et le déposer dans un tube de centrifugeur en polypropylène bouché de 50 ml (7.10).

8.2.2 Ajouter 20 ml du mélange en solution de *n*-hexane et d'acétate d'éthyle (1 + 1) (6.5) dans le tube, agiter pendant 10 min au moyen du secoueur vortex (7.4).

8.2.3 Procéder à l'extraction dans le bain-marie à ultrasons (7.5) pendant 20 min à 25 °C ± 2 °C.

8.2.4 Centrifuger pendant 5 min à 5 000 r/min au moyen du centrifugeur (7.9). Transférer le surnageant dans la fiole conique (7.11).

8.2.5 Avec le résidu, répéter une seconde fois les opérations décrites de 8.2.2 à 8.2.4. Ajouter le surnageant dans la fiole conique.

8.2.6 Concentrer l'extrait au moyen de l'évaporateur rotatif sous vide (7.6) ou sous un courant modéré d'azote à 35 °C ± 5 °C jusqu'à approximativement 2 ml à 5 ml.

8.3 Purification

8.3.1 Tout d'abord rincer le noir de carbone (7.7) avec 5 ml de mélange en solution (6.6) d'acétonitrile et de toluène (3 + 1).

8.3.2 Transférer l'extrait (8.2.6) sur le noir de carbone. Rincer à deux reprises la fiole conique avec 3 ml de mélange en solution (6.6) d'acétonitrile et de toluène (3 + 1) et transférer les solutions de rinçage sur le noir de carbone.

8.3.3 Rincer le noir de carbone avec 15 ml de mélange en solution (6.6) d'acétonitrile et de toluène (3 + 1) en recueillant la totalité de l'éluant dans une fiole conique propre (7.11).

8.3.4 Faire évaporer la solution (8.3.3) jusqu'à environ 1 ml à l'aide de l'évaporateur rotatif sous vide (7.6) ou sous un courant modéré d'azote à 35 °C ± 5 °C.

8.3.5 Ajouter 5,0 ml de *n*-hexane (6.1) pour dissoudre la solution résiduelle et de nouveau faire évaporer jusqu'à quasi-siccité. Répéter l'opération.

NOTE Le remplacement du solvant vise à changer la polarité du solvant pour protéger la colonne de chromatographie.

8.3.6 Ajouter 2,0 ml de *n*-hexane (6.1) pour dissoudre et transférer dans un flacon propre pour le soumettre à l'analyse de CG-SM. Filtrer la solution au moyen de la membrane filtrante en polyamide (7.13).

8.4 Solutions d'étalonnage (standards.iteh.ai)

8.4.1 Préparation des solutions d'étalonnage ISO 22517:2019

En fonction de la teneur en pesticide des différents échantillons de cuir, préparer au moins 5 solutions de contrôle d'étalonnage (6.10) dans la plage comprise entre 10 ng/ml et 1000 ng/ml, pour obtenir des réponses similaires à la solution d'échantillon.

8.4.2 Préparation du mélange d'étalonnage pour le taux de récupération

Mesurer 0,4 ml de la solution étalon de travail à 1 000 ng/ml (6.10) dans un tube à centrifuger en polypropylène de 50 ml (7.10) bouché et ajouter 20 ml du mélange en solution de *n*-hexane et d'acétate d'éthyle (1 + 1) (6.5). Traiter cette solution de la même façon que l'échantillon.

Le taux de récupération doit être compris entre 70 % et 120 %.

8.5 Préparation de l'échantillon à blanc

Une aliquote de 20 ml du mélange en solution de *n*-hexane et d'acétate d'éthyle (6.5) (1 volume + 1 volume) est introduite dans un récipient et traitée comme un échantillon à tous égards, y compris pour tous les modes opératoires d'analyse.

8.6 Analyse par CG-SM

Divers types d'appareils de chromatographie en phase gazeuse peuvent être utilisés. Les conditions opératoires de chromatographie en phase gazeuse mentionnées dans l'Annexe B sont des exemples de paramètres ayant donné satisfaction pour cette analyse.

Pour chacun des composés, un ion quantitatif et deux ou trois ions qualitatifs ont été sélectionnés. Pour le temps de rétention de chaque composé, les ions quantitatif et qualitatifs, et les rapports d'abondance des ions, voir l'Annexe C pour ce qui concerne les détails individuels. Pour le temps de démarrage et le

temps de séjour de chaque groupe d'ions de détection, voir l'[Annexe D](#) pour ce qui concerne les détails individuels.

8.7 Vérification du système d'analyse

Choisir la solution de contrôle d'étalonnage appropriée en fonction de la teneur de la substance mesurée, pour chacun des échantillons. Un volume égal d'échantillons et de solution étalon sont alternativement analysés par CG-SM. Il peut être nécessaire de concentrer la réponse de la solution étalon et de la solution d'échantillon de chaque pesticide dans le domaine de linéarité de l'instrument. Concernant le chromatogramme de l'ion sélectionné d'une solution étalon par CG-SM, voir l'[Annexe E](#) pour les détails individuels.

Dans les mêmes conditions expérimentales, pour confirmer que l'échantillon contient effectivement une certaine quantité de pesticide, l'écart entre les temps de rétention de l'échantillon et de l'étalon doit correspondre à une tolérance de $\pm 2,5\%$ et l'abondance relative des deux ions qualifiants ne peut pas dépasser la plage de tolérance indiquée dans le [Tableau 1](#).

Tableau 1 — Écart maximal admissible pour les abondances relatives des ions qualitativement confirmés

Abondances relatives des ions (%)	> 50	> 20 à 50	> 10 à 20	≤ 10
Écart admissible (%)	±20	±25	±30	±50

9 Évaluation des résultats

9.1 Calcul des résultats

La concentration est indiquée par la courbe de l'étalon externe, à l'aide du logiciel de traitement des données. La teneur en pesticide est calculée sous forme de fraction massique, w_i , en milligrammes par kilogramme (mg/kg) d'échantillon, à l'aide de la formule suivante:

$$w_i = \frac{(c_i - c_0) \times V}{m \times 1000}$$

où

w_i est la teneur en résidus de pesticides dans les échantillons pour essai, en mg/kg;

c_i est la concentration en pesticide de la solution d'échantillonnage, en ng/ml;

c_0 est la concentration en pesticide de l'échantillon à blanc, en ng/ml;

V est le volume de l'échantillon selon [8.3.6](#) (volume final de l'échantillon), en ml;

m est la masse de l'échantillon de cuir, en g.

Le résultat est arrondi au 0,1 mg/kg le plus proche.

9.2 Fiabilité de la méthode

Concernant la limite de détection de la méthode pour les différents pesticides, voir les résultats dans l'[Annexe C](#).

En ce qui concerne la concentration enrichie et les taux de récupération des 24 types de pesticides dans le cuir, voir les résultats dans l'[Annexe F](#).

La différence absolue entre les résultats de deux déterminations indépendantes conduites dans des conditions identiques ne doit pas dépasser 20 % de la moyenne arithmétique.

Pour la fidélité de la méthode, voir les résultats de l'essai interlaboratoires présentés dans l'[Annexe G](#).

10 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes:

- a) la référence du présent document (c'est-à-dire ISO 22517);
- b) le type, l'origine et la désignation de l'échantillon de cuir analysé ainsi que la méthode d'échantillonnage suivie;
- c) la méthode d'analyse suivie;
- d) les résultats d'analyse en mg/kg, pour la teneur en pesticides;
- e) tout écart par rapport au mode opératoire d'analyse, notamment toutes les opérations complémentaires effectuées;
- f) la date de l'essai.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 22517:2019](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af5d1b66-8b48-4196-906b-b61d106ff91e/iso-22517-2019)
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/af5d1b66-8b48-4196-906b-b61d106ff91e/iso-22517-2019>

Annexe A (normative)

24 types de composés pesticides

Les pesticides sont répertoriés en fonction de leur type chimique et la numérotation réfère au temps de rétention (voir [Annexe C](#)).

Numéro	Pesticide	Numéro CAS	Formule chimique
18	o,p'-DDT	789-02-6	C ₁₄ H ₉ Cl ₅
21	p,p'-DDT	50-29-3	C ₁₄ H ₉ Cl ₅
17	o,p'-DDD	53-19-0	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₄
19	p,p'-DDD	72-54-8	C ₁₄ H ₈ Cl ₄
12	o,p'-DDE	3424-82-6	C ₁₄ H ₈ Cl ₄
15	p,p'-DDE	72-55-9	C ₁₄ H ₈ Cl ₄
2	α-BHC	319-84-6	C ₆ H ₆ Cl ₆
6	β-BHC	319-85-7	C ₆ H ₆ Cl ₆
7	δ-BHC	319-86-8	C ₆ H ₆ Cl ₆
3	Lindane	58-89-9	C ₆ H ₆ Cl ₆
8	Malathion	121-75-5	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂
23	Méthoxychlore	72-43-5	C ₁₆ H ₁₅ Cl ₃ O ₂
4	Aldrine	309-00-2	C ₁₂ H ₈ Cl ₆
16	Dieldrine	60-57-1	C ₁₂ H ₈ Cl ₆ O
10	Ethylparathion	56-38-2	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS
13	α-Endosulfane	959-98-8	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S
20	β-Endosulfane	33213-65-9	C ₉ H ₆ Cl ₆ O ₃ S
22	Mirex	2385-85-5	C ₁₀ Cl ₁₂
9	Dichlofluanide	1085-98-9	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂
11	Heptachloroépoxyde	1024-57-3	C ₁₀ H ₅ Cl ₇ O
1	Pentachloroanisole	1825-21-4	C ₇ H ₃ Cl ₅ O
24	Perméthrine	52645-53-1	C ₂₁ H ₂₀ Cl ₂ O ₃
14	Tolyfluanide	731-27-1	C ₁₀ H ₁₃ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂
5	Chlorothalonil	1897-45-6	C ₈ Cl ₄ N ₂