
**Chaussures — Substances critiques
potentiellement présentes dans les
chaussures et les composants de
chaussures — Détermination du
fumarate de diméthyle (DMFU)**

*Footwear — Critical substances potentially present in footwear
and footwear components — Determination of dimethyl fumarate
(DMFU)*
iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 16186:2021](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d4072518-27d3-4a58-8490-c307fc977347/iso-16186-2021)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d4072518-27d3-4a58-8490-c307fc977347/iso-16186-2021>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 16186:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d4072518-27d3-4a58-8490-c307fc977347/iso-16186-2021>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2021

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

E-mail: copyright@iso.org

Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction.....	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	1
5 Réactifs et matériaux	2
6 Appareillage	2
7 Échantillonnage	3
8 Mode opératoire	3
8.1 Mode opératoire standard.....	3
8.2 Mode opératoire pour matrice complexe.....	4
8.2.1 Extraction.....	4
8.2.2 Purification.....	4
8.3 Préparation des solutions d'étalonnage.....	4
8.4 Dosage du fumarate de diméthyle.....	4
9 Expression des résultats	5
9.1 Calcul du fumarate de diméthyle dans l'échantillon.....	5
9.2 Limite de quantification (LOQ).....	5
10 Rapport d'essai	5
Annexe A (informative) Paramètres chromatographiques (GC-MS)	6
Annexe B (informative) Paramètres chromatographiques (GC-MS/MS)	8
Annexe C (informative) Justification de l'exclusion du méthanol comme solvant d'extraction	10
Annexe D (informative) Fiabilité de la méthode	11
Bibliographie	12

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

Cette première édition de l'ISO 16186 annule et remplace l'ISO/TS 16186:2012, qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications par rapport à l'édition précédente sont les suivantes:

- nouvel [Article 3](#) et nouveaux [paragraphe 6.6](#), [6.8](#) et [6.9](#);
- chromatographe en phase gazeuse avec un spectromètre de masse à quadripôle en tandem (GC-MS/MS);
- à l'[Article 7](#), l'agent dessiccateur est traité dans une note ;
- en [8.2.2](#), nouveau mode opératoire de purification;
- nouvelles [Annexes A](#), [B](#) et [C](#);
- harmonisation du [Tableau D.1](#) avec le [Tableau D.2](#);
- ajout de la Bibliographie.

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.

Introduction

Le fumarate de diméthyle (DMFU) s'est révélé être un sensibilisant à de très faibles concentrations, engendrant un eczéma prononcé et extensif difficile à traiter.

Certaines réglementations limitent l'utilisation du DMFU. Par exemple, dans l'UE, la mise sur le marché de produits ou de parties de produits contenant du DMFU à des concentrations supérieures à 0,1 mg/kg n'est pas autorisé^[3].

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 16186:2021](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d4072518-27d3-4a58-8490-c307fc977347/iso-16186-2021)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d4072518-27d3-4a58-8490-c307fc977347/iso-16186-2021>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 16186:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d4072518-27d3-4a58-8490-c307fc977347/iso-16186-2021>

Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants de chaussures — Détermination du fumarate de diméthyle (DMFU)

AVERTISSEMENT — L'utilisation du présent document peut impliquer la mise en œuvre de matériaux, d'opérations et de matériels dangereux. Ce document ne prétend pas couvrir tous les problèmes environnementaux ou de sécurité liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur du présent document de prendre les mesures appropriées pour assurer la protection de la santé et de la sécurité du personnel et de l'environnement avant l'application du présent document, et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires correspondantes.

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode de détermination de la teneur en fumarate de diméthyle (DMFU) au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse avec un spectromètre de masse à simple quadripôle (GC-MS) ou avec un spectromètre de masse à quadripôle en tandem (GC-MS/MS).

Le présent document est applicable à tous les types de chaussures et de composants de chaussures, sauf les parties métalliques.

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

L'échantillon est extrait à l'aide d'acétone (voir les précautions concernant le solvant dans l'[Annexe C](#)) à 60 °C dans un bain à ultrasons. À ce stade, deux modes opératoires différents peuvent être utilisés en fonction du matériau soumis à essai:

- le «mode opératoire standard», sans purification et concentration de la solution extraite, peut être mis en œuvre pour des échantillons donnant un chromatogramme simple, par exemple pour les composants de chaussures en textiles;

- b) le «mode opératoire pour matrice complexe», avec purification et concentration de l'extrait, peut être mis en œuvre pour des échantillons avec un effet de matrice complexe, tels que le cuir.

Une partie aliquote de l'extrait est analysée par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à simple quadripôle (GC-MS) ou avec spectrométrie de masse à quadripôle en tandem (GC-MS/MS).

5 Réactifs et matériaux

Les substances utilisées doivent avoir un degré de pureté défini. Sauf indication contraire, les produits chimiques utilisés doivent être des réactifs de qualité analytique.

5.1 Acétone, NR® CAS¹): 67-64-1.

5.2 n-Hexane, NR® CAS: 110-54-3.

5.3 Fumarate de diméthyle (DMFU), NR® CAS: 624-49-7.

5.4 Maléate de diméthyle (DMMA), NR® CAS: 624-48-6.

5.5 Étalon interne de fumarate de diméthyle-2,3-d₂ (d₂-DMFU) deutéré, NR® CAS: 23057-98-9.

5.6 Solutions étalons. iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

5.6.1 Étalon interne – solution mère (1 000 mg/l).

Peser (10 ± 0,1) mg de d₂-DMFU (5.5) dans une fiole jaugée de 10 ml (6.6) et compléter jusqu'au trait avec de l'acétone (5.1). Transférer le contenu dans un flacon ambré de 10 ml (6.8) avec bouchon et conserver à 4 °C.

5.6.2 Étalon interne – solution préparée (10 mg/l).

Préparer cette solution par une dilution 1:100 de la solution mère d'étalon interne (5.6.1) avec de l'acétone (5.1).

5.6.3 Composés cibles – solution mère (1 000 mg/l).

Peser (50 ± 0,1) mg de DMFU (5.3) et (50 ± 0,1) mg de DMMA (5.4), avec une précision de 0,1 mg, dans une fiole jaugée de 50 ml (6.6) et compléter jusqu'au trait avec de l'acétone (5.1).

5.6.4 Composés cibles – solution préparée (1 mg/l).

Préparer cette solution par une dilution 1:1 000 de la solution étalon mère (5.6.3) avec de l'acétone (5.1).

6 Appareillage

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

6.1 Balance analytique, d'une précision d'au moins 0,1 mg.

1) Numéro de Registre® CAS (NR® CAS) est une marque commerciale de CAS Corporation. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que l'ISO approuve l'emploi du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils aboutissent aux mêmes résultats.

6.2 Flacon en verre, muni d'un bouchon à vis pouvant être fermé hermétiquement (par exemple d'un volume de 40 ml).

6.3 Bain à ultrasons, dont la température est réglable, adapté pour un fonctionnement à environ 60 °C.

6.4 Filtre à membrane en PTFE, d'une porosité de 0,45 µm.

6.5 Flacon de GC, avec bouchon (par exemple d'un volume de 2 ml).

6.6 Fioles jaugées

6.7 Chromatographe en phase gazeuse à détecteur sélectif de masse (GC-MS ou GC-MS/MS).

6.8 Flacon en verre ambré, muni d'un bouchon à vis pouvant être fermé hermétiquement (par exemple d'un volume de 10 ml).

6.9 Cartouche de silicate de magnésium activé.

NOTE Les deux cartouches suivantes ont été jugées appropriées.

a) Cartouche pré-garnie de FL-PR Florisil®²⁾ (170 µm, 80 Å), 2 g/12 ml.

b) Matériau en vrac Florisil®, de 100 mesh à 200 mesh, sous forme de poudre fine.

6.10 Évaporateur d'azote, avec tubes coniques et à température réglable, adapté pour un fonctionnement jusqu'à 40 °C.

ISO 16186:2021

7 Échantillonnage <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d4072518-27d3-4a58-8490-c307fc977347/iso-16186-2021>

L'éprouvette doit être constituée d'un seul type de matériau (textile, cuir, polymère ou autre matériau organique) soumis à essai séparément.

Découper les échantillons de matériau homogène en morceaux d'environ 3 mm à 5 mm de côté.

NOTE 1 Jusqu'à trois éprouvettes (de même masse) composées du même type de matériau peuvent être soumises à essai ensemble, en prenant en considération les limites de détection et de quantification.

NOTE 2 L'agent dessiccateur peut être une source de contamination du DMFU contenu dans la chaussure. Les échantillons d'agent dessiccateur peuvent être utilisés sans aucun traitement.

8 Mode opératoire

8.1 Mode opératoire standard

Peser (1,0 ± 0,1) g d'échantillon dans un flacon en verre (6.2), noter la masse à 1 mg près, ajouter 0,1 ml de la solution préparée d'étalon interne (5.6.2) et 9,9 ml d'acétone (5.1), puis fermer le flacon hermétiquement. Extraire l'échantillon à (60 ± 5) °C pendant (60 ± 5) min dans un bain à ultrasons (6.3).

AVERTISSEMENT — Ne pas ouvrir le flacon tant qu'il n'a pas refroidi, car son contenu peut être sous pression.

Après refroidissement à une température inférieure à 27 °C, décanter la solution et, si nécessaire, réduire à 1,0 ml sous un léger flux d'azote (6.10).

2) Florisil est une marque déposée d'U.S. Silica Company. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que l'ISO approuve l'emploi du produit ainsi désigné. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils aboutissent aux mêmes résultats.

Filtrer cette solution au moyen d'un filtre à membrane en PTFE (6.4).

Transférer une partie aliquote de l'extrait dans un flacon de GC (6.5) et le fermer hermétiquement avec un bouchon.

8.2 Mode opératoire pour matrice complexe

8.2.1 Extraction

Peser ($1,0 \pm 0,1$) g d'échantillon dans un flacon en verre (6.2), noter la masse à 1 mg près, ajouter 0,1 ml de la solution d'étalon interne (5.6.2) et 9,9 ml d'acétone (5.1), puis fermer le flacon hermétiquement. Extraire l'échantillon à (60 ± 5) °C pendant (60 ± 5) min dans un bain à ultrasons (6.3).

8.2.2 Purification

Après refroidissement à une température inférieure à 27 °C, transférer 5 ml de l'extrait dans un tube conique et réduire à environ 0,2 ml sous un léger flux d'azote (6.10).

Reconstituer l'extrait à 1 ml avec du n-hexane (5.2).

Purifier l'extrait reconstitué sur une cartouche de silicate de magnésium activé (6.9) en suivant le mode opératoire ci-après.

- a) Conditionner avec 6 ml de n-hexane/acétone, à une fraction volumique de 80/20.
- b) Décanter 1 ml de l'extrait reconstitué sur la cartouche SPE.
- c) Élué avec 4 ml de n-hexane/acétone, à une fraction volumique de 80/20 (V/V).
- d) Recueillir l'éluat dans une fiole jaugée de 5 ml et compléter jusqu'au trait avec de l'acétone.
- e) Filtrer cette solution sur un filtre à membrane en PTFE (6.4) et la transférer dans un flacon de GC-MS (6.5).

8.3 Préparation des solutions d'étalonnage

Préparer au moins 3 solutions d'étalonnage d'un mélange de fumarate de diméthyle et de maléate de diméthyle, incluant l'étalon interne, à partir des solutions préparées (5.6.4 et 5.6.2), dans l'acétone (5.4), à des concentrations appropriées pour l'analyse.

Chaque solution doit contenir l'étalon interne à une concentration qui correspond à celle de l'étalon interne dans l'extrait d'échantillon final (c'est-à-dire en tenant compte de la réduction éventuelle du volume selon 8.2).

Un exemple de mesurage pour l'étalonnage est donné en A.2

8.4 Dosage du fumarate de diméthyle

Doser le DMFU extrait en 8.1 ou en 8.2 par GC-MS ou par GC-MS/MS (6.7).

Une séparation suffisante du fumarate de diméthyle et du maléate de diméthyle est exigée afin d'éviter les faux positifs causés par le maléate de diméthyle.

Des exemples de conditions chromatographiques sont donnés dans les Annexes A et B.

9 Expression des résultats

9.1 Calcul du fumarate de diméthyle dans l'échantillon

Tracer une courbe d'étalonnage de la réponse à la concentration étalon connue (corrigée de la réponse de l'étalon interne). À partir de cette courbe d'étalonnage, interpoler la concentration du fumarate de diméthyle en mg/l (ρ_1).

Le niveau de fumarate de diméthyle est calculé sous forme de portion massique w_s en mg/kg du matériau soumis à essai selon la formule suivante:

$$w_s = \frac{\rho_1}{m} \times V$$

où

w_s est la concentration de DFMU ou DMMA dans l'échantillon, en mg/kg;

ρ_1 est la concentration de DFMU ou DMAA dans la solution échantillon, en mg/l;

m est le poids de l'échantillon, en g;

V est le volume d'extraction final, en ml.

9.2 Limite de quantification (LOQ)

Si la LOQ doit être inférieure à la limite de 0,1 mg/kg (voir l'Introduction), elle peut être abaissée en concentrant la solution échantillon; voir l'[Annexe D](#) pour la fiabilité de la méthode.

ISO 16186:2021

10 Rapport d'essai

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d4072518-27d3-4a58-8490-c307fc977347/iso-16186-2021>

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

- une référence au présent document, à savoir l'ISO 16186:2021;
- tous les détails nécessaires à l'identification de l'échantillon soumis à essai;
- le mode opératoire utilisé (avec ou sans étape de concentration / avec ou sans purification);
- le résultat obtenu pour le fumarate de diméthyle extrait, exprimé en mg/kg comme indiqué en [9.1](#);
- tout écart par rapport au mode opératoire spécifié, conformément à un accord ou autre;
- tout phénomène inhabituel observé.