
**Textiles — Détermination de
paraffines chlorées à chaîne courte
(PCCC) et de paraffines chlorées à
chaîne moyenne (PCCM) dans des
produits textiles sur différentes
matrices par chromatographie
en phase gazeuse couplée à la
spectrométrie de masse avec
ionisation chimique négative (GC-NCI-
MS)**

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ab2eb73f-122c-421b-8156-606569c58fcc/iso-22818-2021>

Textiles — Determination of short-chain chlorinated paraffins (SCCP) and middle-chain chlorinated paraffins (MCCP) in textile products out of different matrices by use of gas chromatography negative ion chemical ionization mass spectrometry (GC-NCI-MS)



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22818:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ab2eb73f-122c-421b-8156-606569c58fcc/iso-22818-2021>



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	2
6 Appareillage	2
7 Préparation des éprouvettes	3
8 Mode opératoire	3
8.1 Extraction.....	3
8.2 Purification à l'acide sulfurique.....	3
8.3 Préparation des solutions d'étalonnage.....	3
8.3.1 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCC (5 µg/ml) chlorée à 59 %.....	3
8.3.2 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCC (50 µg/ml) chlorée à 59 %.....	3
8.3.3 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCC (75 µg/ml) chlorée à 59 %.....	4
8.3.4 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCM (5 µg/ml) chlorée à 55 %.....	4
8.3.5 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCM (50 µg/ml) chlorée à 55 %.....	4
8.3.6 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCM (75 µg/ml) chlorée à 55 %.....	4
8.3.7 Étalonnage quotidien.....	4
8.4 Détermination par GC-MS.....	4
9 Expression des résultats	5
9.1 Évaluation.....	5
9.2 Détermination du taux de récupération de l'étalon interne.....	6
9.3 Interférences.....	6
9.3.1 Interférences de la concentration en PCCC avec les ions quantifiants des PCCM.....	6
9.3.2 Interférences de la concentration en PCCM avec les ions qualifiants/ quantifiants des PCCC.....	6
10 Rapport d'essai	6
Annexe A (normative) Intégration avec évaluation de la forme des pics	7
Annexe B (informative) Paramètres chromatographiques	12
Annexe C (informative) Fiabilité de la méthode	14
Bibliographie	15

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.

(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.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 38, *Textiles*, en collaboration avec le comité technique CEN/TC 248, *Textiles et produits textiles*, du Comité européen de normalisation (CEN) conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

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

Les paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC) (C_{10} - C_{13} , à teneur en chlore supérieure à 48 %) sont visées par la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants.

En Europe, conformément au Règlement (UE) 2019/1021^[1] du Parlement européen et du Conseil du 20 juin 2019 concernant les polluants organiques persistants, les alcanes C_{10} - C_{13} , chloro (paraffines chlorées à chaîne courte) (PCCC) (CAS n° 85535-84-8) sont interdits en tant que constituants d'articles. Les articles dont la concentration en PCCC est inférieure à 0,15 % en masse sont autorisés.

De plus, il est devenu courant dans l'industrie de limiter l'utilisation des alcanes C_{14} - C_{17} ainsi que celle des paraffines chlorées à chaîne moyenne (PCCM).

Les PCCC et les PCCM sont utilisées comme retardateurs de flammes dans les textiles, comme plastifiants dans les polymères et comme agents de finition pour le cuir. Les PCCC et les PCCM représentent un problème pour les fabricants et détaillants de textiles du fait de leur utilisation dans les étoffes, supports textiles revêtus, films plastiques imprimés, boutons, écussons en cuir, etc.

L'analyse des paraffines chlorées représente un défi de taille. En effet, les composés techniques sont toujours des mélanges complexes de substances présentant différentes longueurs de chaînes et différents degrés de chloration. La séparation par chromatographie en phase gazeuse (GC, sigle issu de l'anglais «gas chromatography») de ces mélanges révèle également un chevauchement partiel des longueurs de chaîne (entre chaîne courte et chaîne moyenne) et des degrés de chloration. Les réponses aux différents degrés de chloration sont extrêmement variables. Le présent document décrit un mode opératoire permettant d'obtenir des résultats comparables pour les PCCC et les PCCM, à l'aide d'une solution d'étalonnage définie pour les mélanges les plus utilisés (degré de chloration de 59 % pour les PCCC et de 55 % pour les PCCM) et de quatre traces d'ions pour les PCCC et quatre traces d'ions pour les PCCM, en utilisant la méthode par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation chimique négative (GC-NCI-MS).

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ab2eb73f-122c-421b-8156-606569c58fcc/iso-22818-2021>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22818:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ab2eb73f-122c-421b-8156-606569c58fcc/iso-22818-2021>

Textiles — Détermination de paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC) et de paraffines chlorées à chaîne moyenne (PCCM) dans des produits textiles sur différentes matrices par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation chimique négative (GC-NCI-MS)

AVERTISSEMENT — Le présent document nécessite l'utilisation de substances et/ou de modes opératoires qui peuvent être préjudiciables à la santé et à l'environnement si les précautions appropriées ne sont pas prises. Il fait uniquement référence à l'aptitude technique et ne dispense aucunement l'utilisateur de satisfaire, à tout moment, aux obligations légales en matière de santé, de sécurité et d'environnement.

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode chromatographique permettant de déterminer la quantité de paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC: C₁₀-C₁₃) et de paraffines chlorées à chaîne moyenne (PCCM: C₁₄-C₁₇) présentes dans les articles textiles, en particulier dans le polymère des supports textiles revêtus, dans les imprimés en polymère et dans les boutons fabriqués en polymère (par exemple, polychlorure de vinyle) au moyen d'une extraction par solvant et de la méthode par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation chimique négative (GC-NCI-MS).

ISO 22818:2021

2 Références normatives

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ab2eb73f-122c-421b-8156-606569c58fcc/iso-22818-2021>

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 <https://www.iso.org/obp>

4 Principe

Les éprouvettes sont soumises à une extraction au toluène, suivie d'une purification à l'acide sulfurique. L'analyse est effectuée par GC-NCI-MS, avec une solution d'étalonnage définie et huit traces d'ions caractéristiques.

Il doit être souligné qu'il s'agit d'une méthode conventionnelle. Toutes les étapes doivent être réalisées telles qu'elles sont décrites. Toute variation du mode opératoire se traduit par des écarts de résultat.

5 Réactifs

Sauf indication contraire, des produits chimiques de qualité analytique doivent être utilisés.

5.1 ***n*-Hexane**, CAS n° 110-54-3.

5.2 **Toluène**, CAS n° 108-88-3.

5.3 **Solution d'étalon interne (IS) A**: lindane, CAS n° 58-89-9, comme étalon interne (IS) en solution, à raison d'environ $\rho = 100 \mu\text{g}$ d'IS/ml de *n*-hexane.

5.4 **Solution d'étalon interne (IS) B**: diluer la solution d'IS A (5.3) au 1/50. Lindane, CAS n° 58-89-9, comme étalon interne (IS) en solution, à raison d'environ $\rho = 2 \mu\text{g}$ d'IS/ml de *n*-hexane.

5.5 **Acide sulfurique concentré** ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$ à 20 °C), CAS n° 7664-93-9.

5.6 Solutions étalons

5.6.1 **PCCC, degré de chloration (Cl) 55,5 %**, CAS n° 85535-84-8, de qualité technique, $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$ de cyclohexane.

5.6.2 **PCCC, Cl 63 %**, CAS n° 85535-84-8, de qualité technique, $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$ de cyclohexane.

5.6.3 **PCCM, Cl 52 %**, CAS n° 85535-84-9, de qualité technique, $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$ de cyclohexane.

5.6.4 **PCCM, Cl 57 %**, CAS n° 85535-85-9, de qualité technique, $\rho = 100 \mu\text{g/ml}$ de cyclohexane

NOTE Ces solutions étalons sont disponibles dans le commerce.

6 Appareillage

L'équipement et la verrerie de laboratoire courants, conformément à l'ISO 4787, ainsi que les éléments suivants, doivent être utilisés.

6.1 **Pipettes**, correspondant aux capacités requises, et pipettes variables.

6.2 **Balance analytique**, précise au milligramme près.

6.3 **Flacons en verre**, pouvant être hermétiquement fermés au moyen de couvercles, d'une capacité de 20 ml, par exemple, utilisables pour l'extraction par solvant.

6.4 **Flacons en verre pour chromatographie en phase gazeuse (GC)**, pouvant être hermétiquement fermés au moyen de couvercles, d'une capacité de 2 ml, par exemple, utilisables pour la purification à l'acide sulfurique.

6.5 **Bain à ultrasons**, thermo-régulé, pouvant maintenir une température d'environ 60 °C.

6.6 **Évaporateur**, par exemple, bloc chauffant à flux gazeux régulé balayant le liquide ou évaporateur rotatif sous vide avec régulation du vide.

6.7 **Membrane filtrante**, d'une taille de pores de 0,45 μm .

6.8 **Agitateur vortex**.

6.9 Agitateur assurant un mélange efficace des phases.

NOTE Un agitateur horizontal, à fréquence minimale de 5 s^{-1} et distance de migration de 2 cm à 5 cm, convient ici.

6.10 Chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur sélectif de masse fonctionnant en mode ionisation chimique négative (GC-NCI-MS).

NOTE Une description de l'appareillage de chromatographie est fournie à l'[Annexe B](#).

7 Préparation des éprouvettes

Un seul type de matériau (par exemple, textile, polymère, etc.) doit constituer l'éprouvette; celle-ci doit être soumise à essai séparément.

Découper les échantillons de matériau homogènes en morceaux d'environ 0,3 cm sur 0,5 cm de côté.

NOTE Il est possible de soumettre à essai jusqu'à trois éprouvettes (de masse égale) d'un même type de matériau, en tenant compte des limites de détection et de quantification.

8 Mode opératoire

8.1 Extraction

Peser environ $(0,50 \pm 0,01)$ g de l'éprouvette dans un récipient hermétique (6.3) à l'aide de la balance analytique (6.2). Ajouter 5 ml de toluène (5.2). Si l'éprouvette n'est pas suffisamment immergée dans le solvant d'extraction, ajouter davantage de solvant et consigner le volume final en vue du calcul de la quantité de PCCC et de PCCM. Fermer hermétiquement le récipient et soumettre l'éprouvette à extraction à environ $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant (60 ± 5) min dans un bain à ultrasons (6.5). Laisser refroidir à température ambiante (température inférieure à $27 \text{ }^\circ\text{C}$).

8.2 Purification à l'acide sulfurique

Faire évaporer 2 ml de l'extrait au toluène (8.1) jusqu'à siccité, ajouter 2 ml de solution d'étalon interne (IS) B (5.4). Redissoudre le résidu avec l'agitateur vortex (6.8) pendant 30 s ou avec l'agitateur horizontal pendant 5 min (6.9); filtrer la solution à travers une membrane filtrante (6.7). La solution d'étalon interne doit être ajoutée après extraction car l'extraction peut avoir sur sa concentration des effets qu'elle n'a pas sur les PCCC/PCCM (en raison de leurs propriétés chimiques différentes). Prélever 1 ml du filtrat et ajouter 0,5 ml d'acide sulfurique (5.5) dans un flacon en verre (6.4), agiter pendant 30 min avec l'agitateur horizontal. Les phases doivent être mélangées efficacement. Après séparation des phases (centrifugation facultative), transvaser 0,5 ml de la phase supérieure (*n*-hexane) dans un autre flacon (6.4), fermer le flacon et analyser l'extrait.

8.3 Préparation des solutions d'étalonnage

8.3.1 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCC (5 µg/ml) chlorée à 59 %

Transférer 53,3 µl de solution étalon de PCCC chlorée à 55,5 % (5.6.1) et 46,7 µl de solution étalon de PCCC chlorée à 63 % (5.6.2) dans une fiole jaugée de 2 ml. Ajouter 40 µl de la solution d'étalon interne A (5.3) et compléter au trait de jauge avec du *n*-hexane (5.1).

8.3.2 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCC (50 µg/ml) chlorée à 59 %

Transférer 533 µl de solution étalon de PCCC chlorée à 55,5 % (5.6.1) et 467 µl de solution étalon de PCCC chlorée à 63 % (5.6.2) dans une fiole jaugée de 2 ml. Ajouter 40 µl de la solution d'étalon interne A (5.3) et compléter au trait de jauge avec du *n*-hexane (5.1).

8.3.3 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCC (75 µg/ml) chlorée à 59 %

Transférer 800 µl de solution étalon de PCCC chlorée à 55,5 % (5.6.1) et 700 µl de solution étalon de PCCC chlorée à 63 % (5.6.2) dans une fiole jaugée de 2 ml. Ajouter 40 µl de la solution d'étalon interne A (5.3) et compléter au trait de jauge avec du *n*-hexane (5.1).

8.3.4 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCM (5 µg/ml) chlorée à 55 %

Transférer 40 µl de solution étalon de PCCM chlorée à 52 % (5.6.3) et 60 µl de solution étalon de PCCM chlorée à 57 % (5.6.4) dans une fiole jaugée de 2 ml. Ajouter 40 µl de la solution d'étalon interne A (5.3) et compléter au trait de jauge avec du *n*-hexane (5.1).

8.3.5 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCM (50 µg/ml) chlorée à 55 %

Transférer 400 µl de solution étalon de PCCM chlorée à 52 % (5.6.3) et 600 µl de solution étalon de PCCM chlorée à 57 % (5.6.4) dans une fiole jaugée de 2 ml. Ajouter 40 µl de la solution d'étalon interne A (5.3) et compléter au trait de jauge avec du *n*-hexane (5.1).

8.3.6 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCM (75 µg/ml) chlorée à 55 %

Transférer 600 µl de solution étalon de PCCM chlorée à 52 % (5.6.3) et 900 µl de solution étalon de PCCM chlorée à 57 % (5.6.4) dans une fiole jaugée de 2 ml. Ajouter 40 µl de la solution d'étalon interne A (5.3) et compléter au trait de jauge avec du *n*-hexane (5.1).

8.3.7 Étalonnage quotidien

ITeH STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

Il est nécessaire d'avoir recours à un étalonnage au moins en trois points, voir 8.3.1 à 8.3.6; chacune de ces solutions d'étalonnage doit faire l'objet d'une analyse séparée. Étalonner séparément les PCCC et les PCCM.

Réaliser une quantification avec correction par étalon interne.

ISO 22818:2021
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/ab2eb73f-122c-421b-8156-606569c58fc/iso-22818-2021>

De longues séquences peuvent nécessiter plusieurs étalonnages. Vérifier la nécessité d'un étalonnage à l'aide d'échantillons de contrôle qualité.

8.4 Détermination par GC-MS

L'extrait (voir 8.2) doit être analysé en utilisant la méthode par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec ionisation chimique négative (GC-NCI-MS) (6.10). Un exemple de méthode par GC-NCI-MS appropriée est donné en B.1.

Le système d'introduction doit être propre et optimisé, voir Figures en B.2.

Une liste des ions qu'il convient d'utiliser pour la quantification des PCCC et des PCCM est donnée dans le Tableau 1. Les ions qui peuvent être utilisés dans la solution d'étalon interne au lindane (5.3) sont mentionnés dans le Tableau 2.

Pour calculer les résultats, il convient de procéder conformément aux étapes suivantes.

- Additionner les aires des pics correspondant aux différents ions quantifiants sur les chromatogrammes des trois solutions d'étalonnage (m/z 347, m/z 361, m/z 375 et m/z 389 pour les PCCC et m/z 403, m/z 417, m/z 431 et m/z 445 pour les PCCM).
- Calculer un coefficient de réponse pour chacune des trois solutions d'étalonnage, en tenant compte de l'aire de l'étalon interne.
- Additionner les aires des pics correspondant aux différents ions quantifiants sur le chromatogramme de l'échantillon et définir un coefficient de réponse en procédant de même.
- Tracer une courbe d'étalonnage en portant le coefficient de réponse en ordonnée et la concentration des solutions d'étalonnage en abscisse.

- e) Calculer le coefficient de réponse de l'échantillon en procédant comme pour les solutions d'étalonnage et calculer la concentration de l'échantillon, en $\mu\text{g/ml}$, en utilisant la courbe d'étalonnage.
- f) Déterminer la quantité de PCCC et de PCCM, en mg/kg , en tenant compte du facteur de dilution et de la quantité d'échantillon.

Même s'il manque un ou plusieurs pics pour une longueur de chaîne, considérer comme positif le résultat de la détermination de PCCC ou de PCCM pour cette éprouvette.

Pour obtenir un résultat quantitatif, l'aire de chaque pic du chromatogramme de l'extrait doit se situer en dessous du point d'étalonnage le plus élevé. Dans le cas contraire, diluer l'extrait avec la solution d'étalon interne B (5.4) dans cette plage ou préciser que le résultat est supérieur au résultat calculé. Les ions qualifiants et quantifiants de C_{12}Cl_7 pourraient et devraient être interchangés en raison d'interférences de m/z 375. C_{17}Cl_7 peut se révéler critique en raison d'interférences et d'une réponse faible.

Tableau 1 — Masses pour la quantification et la qualification des PCCC et des PCCM

Groupe de paraffines chlorées (CP)	Substance	Quantifiant m/z	Qualifiant m/z
PCCC	C_{10}Cl_7	347	349
	C_{11}Cl_7	361	363
	C_{12}Cl_7	375	377
	C_{13}Cl_7	389	391
PCCM	C_{14}Cl_7	403	405
	C_{15}Cl_7	417	419
	C_{16}Cl_7	431	433
	C_{17}Cl_7	445	447

Tableau 2 — Masses pour la quantification et la qualification de la solution d'étalon interne au lindane (5.3)

Étalon interne: lindane	Quantifiant m/z	Qualifiant m/z
ions possibles	325	327
ions possibles	255	253
ions possibles	255	257

9 Expression des résultats

9.1 Évaluation

L'évaluation de la forme des pics a fait l'objet d'essais dont les résultats sont satisfaisants. L'intégration doit être effectuée avec évaluation de la forme des pics, conformément à l'Annexe A. Les résultats d'un essai interlaboratoires portant sur la fiabilité de la méthode sont présentés à l'Annexe C.

Après avoir évalué la forme du pic de l'ion de l'échantillon en prenant en compte la forme du pic de l'ion de référence de l'étalon, le pic est intégré dans la plage de temps de rétention du pic étalon. Il est ainsi possible d'éviter des superpositions d'ions interférents. Les pics dont la forme ne correspond pas sont rejetés et ne seront pas intégrés.