
**Chaussures — Substances critiques
potentiellement présentes dans les
chaussures et les composants des
chaussures —**

Partie 1:

**Détermination des phtalates par
extraction au solvant**

(standards.iteh.ai)

*Footwear — Critical substances potentially present in footwear and
footwear components —*

<https://standards.iteh.org/catalog/standards/sist/0ee13409-9b00-4e9a-94bc-a89e6dda8689/iso-16181-1-2021>
Part 1: Determination of phthalate with solvent extraction



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 16181-1:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ee13409-9b00-4e9a-94bc-a89e6dda8689/iso-16181-1-2021>



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
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	1
5 Principe	2
5.1 Produits chimiques.....	2
5.2 Solutions étalons.....	2
5.2.1 Phtalates cibles — Solution mère.....	2
5.2.2 Étalon interne — Solution mère.....	3
5.2.3 Solutions d'étalonnage.....	3
5.2.4 Solution d'extraction avec étalon interne (facultative).....	3
6 Appareillage	3
7 Échantillonnage	4
8 Mode opératoire d'essai	4
8.1 Extraction.....	4
8.1.1 Extraction par ultrasons.....	4
8.1.2 Mode opératoire d'extraction alternatif pour les matériaux en PVC.....	4
8.1.3 Préparation d'un essai à blanc.....	5
8.2 Détermination par GC-MS.....	5
9 Expression des résultats	5
9.1 Courbe d'étalonnage.....	5
9.2 Détermination de la teneur en phtalates.....	6
9.2.1 Pour chaque phtalate.....	6
9.2.2 Si la somme des phtalates est requise.....	6
9.3 Performances relatives à la méthode d'essai.....	6
10 Rapport d'essai	7
Annexe A (informative) Informations relatives à certains phtalates identifiés	8
Annexe B (informative) Informations relatives à certains phtalates identifiés	9
Annexe C (informative) Appareillage approprié de chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) et limites de détection pour la détermination des phtalates	11
Annexe D (informative) Résultats des essais interlaboratoires – Méthode d'extraction au toluène (8.1.1)	13
Annexe E (informative) Exemple de chromatogramme relatif à des phtalates sélectionnés	15
Annexe F (informative) Comparaison d'extraction de phtalates au toluène et au THF	16
Bibliographie	18

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 16181-1, conjointement à l'ISO 16181-2, annule et remplace l'ISO/TS 16181:2011, qui a fait l'objet d'une révision technique.

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

- ajout des numéros de phtalates de 7 à 26;
- ajout des nouveaux [Article 2](#) et [Article 3](#) et renumérotation des articles suivants;
- remplacement de « n-hexane/acétone » par « toluène » et ajout de « tétrahydrofurane » comme solution d'extraction alternative;
- division de l'ancien [Article 3](#) pour créer les [Articles 5](#) et [6](#), avec des modifications techniques;
- révision technique des [Articles 4](#) et [5](#);
- suppression de l'alinéa [5.2.4](#);
- ajout de l'[Article 9](#);
- ajout de l'[Annexe D](#).

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.

Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des chaussures —

Partie 1: Détermination des phtalates par extraction au solvant

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 est de la responsabilité des utilisateurs du présent document de prendre les mesures appropriées pour assurer la sécurité et la santé du personnel et la protection de l'environnement avant d'appliquer le présent document, et de déterminer l'applicabilité des restrictions réglementaires en la matière.

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode d'essai afin de déterminer la présence qualitative et quantitative de composés phtaliques (voir [Annexe A](#)) dans les chaussures et les composants des chaussures.

NOTE 1 Une liste de matériaux pertinents susceptibles de contenir des phtalates est disponible dans l'ISO/TR 16178:2012, Annexe A, ou dans le CEN/TR 16417.

NOTE 2 Cette méthode d'essai peut également être utilisée pour identifier les phtalates autres que ceux mentionnés dans l'[Annexe A](#), sous réserve de validation.

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 4787:2010, *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 pour essai est soumis à une extraction au toluène à 60 °C dans un bain à ultrasons pendant 1 h. Une aliquote est ensuite analysée par un chromatographe en phase gazeuse (GC) à détecteur sélectif de masse (MS).

ISO 16181-1:2021(F)

Toutes les abréviations des phtalates utilisés sont données dans l'[Annexe A](#).

Par rapport à l'ISO 16181-2, il convient que les deux méthodes d'analyse donnent des tendances similaires mais pas nécessairement le même résultat absolu. Par conséquent, en cas de litige, la méthode spécifiée dans le présent document doit être utilisée de préférence à celle indiquée dans l'ISO 16181-2.

5 Principe

5.1 Produits chimiques

Sauf spécification contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

5.1.1 Toluène, Numéro de registre Chemical Abstract Service Registry Number¹⁾ (CAS RN®): 108-88-3.

5.1.2 Étalon interne

L'un ou l'autre des produits chimiques mentionnés ci-dessous peut être utilisé comme étalon interne:

- phtalate de bis-(2-éthylhexyle)-3,4,5,6-d4 (CAS RN®: 93951-87-2);
- phtalate de diphenyle (CAS RN® 84-62-8).

NOTE 1 Le phtalate de diphenyle donne des résultats appropriés dans le cas où DEHP <1 %. Si DEHP >1 %, les résultats de tous les autres phtalates peuvent être affectés en raison de la médiocre résolution entre DEHP et le phtalate de diphenyle.

NOTE 2 D'autres étalons internes se sont révélés pertinents, comme le phtalate de di-n-propyle-3-4-5-6-d4 (CAS RN®: 358731-29-0).

ISO 16181-1:2021

5.1.3 Phtalates, voir les [Annexes A](#) et [B](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ee13409-9b00-4e9a-94bc-a89e6dda8689/iso-16181-1-2021).

5.1.4 Acétone, CAS RN®: 67-64-1.

5.1.5 Méthanol, CAS RN®: 67-56-1.

5.1.6 Cyclohexane, CAS RN®: 110-82-7.

5.1.7 Tétrahydrofurane (THF), CAS RN®: 109-99-9.

5.1.8 n-hexane, CAS RN®: 110-54-3.

5.2 Solutions étalons

5.2.1 Phtalates cibles — Solution mère

Selon les tâches à effectuer, le laboratoire doit décider quels phtalates mentionnés dans le [Tableau A.1](#) doivent être déterminés.

En fonction de sa décision, le laboratoire doit se procurer les solutions mères étalons correspondant à chaque phtalate: soit sous forme de mélanges certifiés disponibles dans le commerce, soit sous forme de composants individuels en solution, soit en préparant lui-même les solutions mères étalons individuelles à base de toluène ([5.1.1](#)) pour chaque phtalate.

1) CAS Registry Number (CAS RN) est une marque déposée de l'American Chemical Society (ACS). Cette information est donnée par souci de commodité à l'intention des utilisateurs du présent document et ne saurait constituer un engagement de l'ISO à l'égard du produit cité.

Par exemple, préparer des solutions mères étalons de concentration égale à 1 000 µg/ml, peser 50,0 mg de chaque phtalate selon leur pureté (Tableau A.1) dans des fioles jaugées de 50 ml, compléter au volume avec du toluène (5.1.1) et bien mélanger pour complètement dissoudre la substance.

5.2.2 Étalon interne — Solution mère

Préparer une solution mère d'étalon interne de même domaine de concentration que les solutions mères étalons (5.2.1) par dissolution de l'étalon interne (5.1.2) dans du toluène (5.1.1) selon l'exemple donné en 5.2.1.

5.2.3 Solutions d'étalonnage

Préparez au moins cinq solutions d'étalonnage de phtalates appropriées, chacune contenant une quantité égale de phtalates cibles (5.1.3) ainsi qu'une quantité d'étalon interne (5.1.2) dans du toluène (5.1.1) ou dans du n-hexane (5.1.8).

Les Tableaux 1 et 2 montrent chacun un exemple de solution d'étalonnage.

Tableau 1 — Exemple d'extraction avec solutions d'étalonnage (8.1.1)

Solution étalon	L1	L2	L3	L4	L5
Concentration de phtalates (µg/ml)	2,5	25	50	75	100
Volume de solution mère de phtalates (µl) (5.2.1)	25	250	500	750	1 000
Volume de solution mère d'étalon interne (µl) (5.2.2)	500				
Concentration de l'étalon interne (µg/ml)	50				
Volume de toluène (µl) (5.1.1) (complété à 10 ml)	9 475	9 250	9 000	8 750	8 500

Tableau 2 — Exemple de solution d'étalonnage avec extraction au THF (8.1.2)

Solution étalon	L1	L2	L3	L4	L5
Concentration de phtalates (µg/ml)	1,0	3,0	15	30	90
Volume de solution mère de phtalates (µl) (5.2.1)	10	30	150	300	900
Volume de solution mère d'étalon interne (µl) (5.2.2)	500				
Concentration de l'étalon interne (µg/ml)	50				
Volume de n-hexane (µl) (5.1.8) (complété à 10 ml)	9 490	9 470	9 350	9 200	8 600

5.2.4 Solution d'extraction avec étalon interne (facultative)

Préparer la solution d'extraction avec la même concentration d'étalon interne que les solutions d'étalonnage (par exemple, 50 µg/ml) en diluant la solution d'étalon interne de travail (5.2.2) avec du toluène (5.1.1).

6 Appareillage

L'appareillage et la verrerie courants de laboratoire, selon l'ISO 4787:2010, doivent être utilisés, en plus des éléments ci-après.

Il convient, après lavage, de rincer également la verrerie à l'acide nitrique 0,1 N et de la rincer ensuite à l'acétone, à l'acétone/méthanol et/ou au cyclohexane.

6.1 Balance analytique, d'une exactitude de 0,1 mg au minimum.

6.2 Fiole avec bouchon en polytétrafluoréthylène, par exemple de 20 ml.

6.3 **Bain à ultrasons avec température réglable**, convenant à un fonctionnement à 60 °C.

6.4 **Filtre à membrane en PTFE**, d'une largeur de pores de 0,45 µm.

6.5 **Fioles jaugées de volume adapté**.

6.6 **Tubes GC**, par exemple de 2 ml.

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

7 Échantillonnage

L'éprouvette est composée d'un seul matériau prélevé sur la chaussure (par exemple, cuir revêtu, textile, polymère, matériau revêtu ou autre). Il convient que l'échantillon soit préparé en prélevant les matériaux de la chaussure de manière individuelle.

Chaque type de matériau est découpé en plusieurs morceaux d'environ 3 mm à 5 mm de côté.

Afin d'éviter toute contamination croisée, l'outil coupant doit être nettoyé à l'acétone après chaque découpe de chaque matériau.

Jusqu'à trois éprouvettes d'essai de masse égale et du même type de matériau peuvent être soumises à essai ensemble, en prenant en compte la limite de quantification et la limite spécifiée par la réglementation qui s'applique.

STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

8 Mode opératoire d'essai

ISO 16181-1:2021

8.1 **Extraction** <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ee13409-9b00-4e9a-94bc-a89e6dda8689/iso-16181-1-2021>

8.1.1 Extraction par ultrasons

Peser à $(1,0 \pm 0,1)$ g près les morceaux d'une éprouvette représentative ([Article 7](#)), dans un ballon ([6.2](#)), et consigner la masse (m) à 10 mg près. Ajouter 10 ml de solution d'extraction ([5.2.4](#)) afin de mouiller l'éprouvette dans son intégralité et refermer le ballon avec un bouchon en polytétrafluoréthylène. Si l'éprouvette n'est pas suffisamment immergée dans la solution d'extraction, verser plus de solvant et consigner le volume final (V) en vue du calcul de la quantité de phtalates.

Il est également possible d'utiliser du toluène ([5.1.1](#)) pour l'extraction. Dans ce cas, une quantité appropriée de solution d'étalon interne ([5.2.2](#)) doit être ajoutée afin d'obtenir la même concentration d'étalon interne que dans les solutions d'étalonnage.

Extraire les phtalates dans le bain à ultrasons ([6.3](#)) pendant $1 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$ à $(60 \pm 5) \text{ °C}$.

Après avoir laissé refroidir la solution à température ambiante, la filtrer à l'aide d'un filtre à membrane en PTFE ([6.4](#)).

8.1.2 Mode opératoire d'extraction alternatif pour les matériaux en PVC

Pour un échantillon en PVC, du THF peut également être utilisé comme solvant d'extraction et le mode opératoire suivant peut être appliqué dans ce cas.

- Peser à $(0,5 \pm 0,01)$ g près les morceaux d'une éprouvette représentative ([Article 7](#)) dans un ballon de 50 ml muni d'un bouchon en polytétrafluoréthylène. Ajouter 10 ml de THF afin de mouiller l'éprouvette dans son intégralité.
- Extraire les phtalates dans le bain à ultrasons pendant $1 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$ à $(50 \pm 5) \text{ °C}$. Sans dissolution complète des échantillons à ce stade, prolonger de $2 \text{ h} \pm 10 \text{ min}$ le temps d'extraction, et poursuivre.

- c) Ajouter 20 ml de n-hexane afin de précipiter la matrice de l'échantillon et filtrer ou centrifuger pour obtenir une solution d'extraction transparente.
- d) Transférer l'extrait dans une fiole jaugée de 50 ml, compléter au volume avec un mélange de THF et de n-hexane selon un rapport en volume de 1:2.
- e) Transférer un volume connu de phase organique dans un flacon d'échantillonnage GC approprié, ajouter un volume approprié de solution d'étalon interne dans du n-hexane et procéder à l'analyse par GC-MS.

NOTE L'Annexe F fournit les résultats d'une comparaison d'extraction de phtalates obtenue en utilisant du THF et du toluène.

8.1.3 Préparation d'un essai à blanc

Un blanc de méthode doit être préparé pour chaque série d'essais. Pour la préparation du blanc, le mode opératoire complet (extraction spécifiée en 8.1.1 ou 8.1.2 et analyse par GC-MS spécifiée en 8.2) doit être mis en œuvre dans un ballon de 20 ml (6.2) sans échantillon.

8.2 Détermination par GC-MS

Transférer une aliquote de l'extrait avec l'étalon interne dans un flacon d'échantillonnage GC(6.6) approprié et fermer avec un bouchon.

Déterminer les phtalates extraits comme indiqué en 8.1 par GC-MS (6.7). Un exemple de conditions chromatographiques pour l'analyse GC-MS des phtalates cibles est donné dans l'Annexe C. Un exemple de chromatogramme est donné dans l'Annexe E.

Lorsque la concentration de phtalates est très élevée, préparer d'autres solutions diluées à partir de la solution d'origine et répéter l'analyse. Dans le cas du toluène (5.1.1), ajouter un volume approprié de solution d'étalon interne.

9 Expression des résultats

9.1 Courbe d'étalonnage

Établir la fonction de régression linéaire en utilisant les rapports suivants: (A_s/A_{is}) et (C_s/C_{is}) à l'aide de la Formule (1).

$$\frac{A_s}{A_{is}} = a \times \left(\frac{C_s}{C_{is}} \right) + b \quad (1)$$

où

A_s est l'aire des phtalates cibles en fonction des ions cibles;

A_{is} est l'aire de pic de l'étalon interne en fonction des ions cibles;

C_s est la concentration des phtalates cibles dans la solution d'étalonnage, en $\mu\text{g/ml}$;

C_{is} est la concentration de l'étalon interne dans la solution d'étalonnage, 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.

Calculer la concentration de chaque phtalate dans l'échantillon (C_{ss} , en $\mu\text{g/ml}$) à l'aide de la [Formule \(2\)](#).

$$C_{ss} = \frac{C_{is}}{a} \times \left[\left(\frac{A_s}{A_{is}} \right) b \right] \quad (2)$$

9.2 Détermination de la teneur en phtalates

9.2.1 Pour chaque phtalate

Déterminer sur la courbe d'étalonnage la teneur de chaque phtalate, la corriger en tenant compte de l'aire du pic d'étalon interne. Interpoler la concentration du phtalate, en $\mu\text{g/ml}$, en tenant compte des dilutions éventuelles. Soustraire la concentration du blanc (voir [8.1.3](#)) de celle de l'éprouvette.

La teneur en phtalates est calculée selon la [Formule \(3\)](#), en pourcentage, P :

$$P = \frac{V(C_{ss} - C_b)}{m \times 10\,000} \quad (3)$$

Sinon, l'exprimer en fraction massique W , en mg/kg , à l'aide de la [Formule \(4\)](#):

$$W = \frac{V}{m} \times (C_{ss} - C_b) \quad (4)$$

où

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)

V est le volume final tel qu'indiqué en [8.1.1](#) ou [8.1.2 d](#)), en ml ;

m est la masse de l'éprouvette telle qu'indiquée en [8.1.1](#) ou [8.1.2 a](#)), en g ;

C_b est la concentration de chaque phtalate dans la solution de blanc, en $\mu\text{g/ml}$;

C_{ss} est la concentration de chaque phtalate dans la solution contenant l'éprouvette, corrigée pour tenir compte des dilutions éventuelles, en $\mu\text{g/ml}$, selon la [Formule \(2\)](#).

9.2.2 Si la somme des phtalates est requise

Dans certains cas, la somme des différents phtalates est requise comme résultat final.

Tous les phtalates inclus dans cette addition doivent être clairement identifiés.

Les résultats relatifs aux phtalates identifiés (obtenus comme indiqué en [9.2.1](#)) sont additionnés pour donner le résultat de cette somme. Si le résultat pour un phtalate individuel est inférieur à la limite de quantification de la méthode d'essai (voir [9.3](#)), ce résultat est considéré comme nul et n'est pas comptabilisé dans la somme.

9.3 Performances relatives à la méthode d'essai

Les résultats des essais interlaboratoires sont donnés à l'[Annexe D](#).

Cette méthode permet de quantifier les phtalates mentionnés dans le [Tableau A.1](#) avec une limite de quantification de:

- 50 mg/kg pour l'extraction au toluène ([8.1.1](#));
- 100 mg/kg pour l'extraction au THF ([8.1.2](#)).

NOTE Pour les matrices complexes (par exemple, du cuir, du caoutchouc, des matériaux à forte teneur en paraffines), ces limites de quantification peuvent être difficiles à atteindre. Atteindre cette limite est possible pour les phtalates produisant un seul pic. Si un phtalate produit plusieurs pics, il sera difficile d'atteindre cette limite de quantification.

10 Rapport d'essai

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

- a) tous les détails nécessaires à l'identification complète de l'échantillon soumis à essai;
- b) une référence au présent document, à savoir l'ISO 16181-1:2021;
- c) la méthode utilisée (solvant d'extraction);
- d) la quantité déterminée pour chaque phtalate devant être soumis à essai, en mg/kg ou en pourcentage en masse de chaque phtalate nommé présent dans le matériau soumis à essai;
- e) tout écart par rapport au mode opératoire spécifié, conformément à un accord ou pour d'autres raisons;
- f) toute caractéristique inhabituelle observée;
- g) la date de l'essai.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 16181-1:2021](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ee13409-9b00-4e9a-94bc-a89e6dda8689/iso-16181-1-2021)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/0ee13409-9b00-4e9a-94bc-a89e6dda8689/iso-16181-1-2021>