

PROJET DE NORME INTERNATIONALE

ISO/DIS 16181-2

ISO/TC 216

Secrétariat: UNE

Début de vote:
2019-09-18

Vote clos le:
2019-12-11

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

Partie 2:

Détermination des phtalates sans extraction par solvant

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

Part 2: Determination of phthalate without solvent extraction

ICS: 61.060

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/DIS 16181-2](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58c3b5aa-4c4e-4e45-8abe-e03589834d9b/iso-dis-16181-2)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58c3b5aa-4c4e-4e45-8abe-e03589834d9b/iso-dis-16181-2>

CE DOCUMENT EST UN PROJET DIFFUSÉ POUR OBSERVATIONS ET APPROBATION. IL EST DONC SUSCEPTIBLE DE MODIFICATION ET NE PEUT ÊTRE CITÉ COMME NORME INTERNATIONALE AVANT SA PUBLICATION EN TANT QUE TELLE.

OUTRE LE FAIT D'ÊTRE EXAMINÉS POUR ÉTABLIR S'ILS SONT ACCEPTABLES À DES FINS INDUSTRIELLES, TECHNOLOGIQUES ET COMMERCIALES, AINSI QUE DU POINT DE VUE DES UTILISATEURS, LES PROJETS DE NORMES INTERNATIONALES DOIVENT PARFOIS ÊTRE CONSIDÉRÉS DU POINT DE VUE DE LEUR POSSIBILITÉ DE DEVENIR DES NORMES POUVANT SERVIR DE RÉFÉRENCE DANS LA RÉGLEMENTATION NATIONALE.

LES DESTINATAIRES DU PRÉSENT PROJET SONT INVITÉS À PRÉSENTER, AVEC LEURS OBSERVATIONS, NOTIFICATION DES DROITS DE PROPRIÉTÉ DONT ILS AURAIENT ÉVENTUELLEMENT CONNAISSANCE ET À FOURNIR UNE DOCUMENTATION EXPLICATIVE.

Le présent document est distribué tel qu'il est parvenu du secrétariat du comité.

TRAITEMENT PARALLÈLE ISO/CEN



Numéro de référence
ISO/DIS 16181-2:2019(F)

© ISO 2019

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/DIS 16181-2](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58c3b5aa-4c4e-4e45-8abe-e03589834d9b/iso-dis-16181-2)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58c3b5aa-4c4e-4e45-8abe-e03589834d9b/iso-dis-16181-2>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2019

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en oeuvre, 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, Geneva
Tél.: +41 22 749 01 11
Fax: +41 22 749 09 47
E-mail: copyright@iso.org
Website: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire	Page
Avant-propos	4
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	1
5 Appareillage	1
6 Réactifs et matériel	2
7 Échantillonnage	3
8 Mode opératoire d'essai	3
8.1 Préparation de l'échantillon d'essai	3
8.2 Étalonnage	3
8.3 Analyse par chromatographie	4
8.3.1 Paramètres de chromatographie pour le chromatographe en phase gazeuse — spectromètre de masse avec pyrolyseur	4
8.3.2 Analyse qualitative et quantitative par chromatographe en phase gazeuse — spectromètre de masse avec pyrolyseur	4
9 Calcul des composés phtaliques dans l'échantillon	4
10 Limite de détection	4
11 Rapport d'essai	5
Annexe A (informative) Liste des phtalates spécifiés dans le CEN/TR 16417	6
Annexe B (informative) Lignes directrices pour l'échantillonnage	9
Annexe C (informative) Paramètres de chromatographie pour chromatographie en phase gazeuse — spectrométrie de masse avec pyrolyseur	12
Annexe D (informative) Vérification de la zone de désorption thermique par EGA	14
Annexe E (informative) Exemples de chromatogramme pour la détermination des phtalates par analyse Py/TD-GC-MS	16
Bibliographie	17

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.

ISO/DIS 16181-2

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58c3b5aa-4c4e-4e45-8abe-c05589e54d76/iso-dis-16181-2>

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 le lien suivant : www.iso.org/iso/fr/avant-propos.

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

Le présent document et l'ISO 16181-1 annulent et remplacent l'ISO/TS 16181:2013, qui a fait l'objet d'une révision technique.

Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des chaussures — Partie 2: Détermination des phtalates sans extraction par solvant

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode pour la détermination de la teneur en phtalates spécifiques (Annexe A) par pyrolyse/désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (Py/TD-GC-MS). La présente Norme internationale s'applique à tous les types de matériaux utilisés dans les chaussures, à l'exception des textiles.

NOTE L'ISO/TR 16417:2017 définit les phtalates concernés par cette méthode de détermination.

2 Références normatives

Le présent document ne contient aucune référence normative.

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 <http://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia : disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>

4 Principe

La présente méthode d'essai est conçue pour spécifier les modes opératoires servant à déterminer de façon qualitative et quantitative la teneur en phtalates spécifiques des matériaux utilisés dans les chaussures par pyrolyse/désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (Py/TD-GC-MS). L'échantillon est directement introduit dans le pyrolyseur, où les phtalates sont extraits thermiquement dans une zone chauffée spécifique et transférés vers le chromatographe en phase gazeuse. Les composés phtaliques sont séparés à l'aide d'une colonne capillaire de chromatographie en phase gazeuse et sont détectés par le spectromètre de masse.

5 Appareillage

5.1 Balance analytique, pouvant effectuer des mesures à 0,000 01 g (0,01 mg) près

5.2 Broyage cryogénique avec refroidissement par azote N₂ liquide

5.3 Pince (outil manuel pour découper les échantillons)

5.4 Microspatule

5.5 Pinces

5.6 Outil coupant

5.7 Lime

5.8 Micro-poinçon

5.9 Laine de verre désactivée

5.10 Micro-seringue ou pipettes automatiques

5.11 Coupelle pour échantillon

5.12 Fioles jaugées, de 10 ml et 100 ml

5.13 Chromatographe en phase gazeuse - spectromètre de masse avec pyrolyseur :

— Pyrolyseur/accessoire de désorption thermique :

Il convient qu'une augmentation de la température de 1 °C à 100 °C par minute soit possible sur une plage de température de 40 °C à 500 °C. Il convient que la coupelle pour échantillon soit traitée pour garantir sa stabilité chimique et qu'elle puisse contenir à la fois des échantillons liquides et solides. Il convient qu'il soit possible de maintenir la température de l'interface entre l'unité de pyrolyse thermique et l'entrée du chromatographe en phase gazeuse jusqu'à 400 °C.

iteh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

6 Réactifs et matériel

Tous les réactifs chimiques doivent être soumis à essai avant toute utilisation afin de déterminer les valeurs de contamination et les valeurs à blanc comme suit :

6.1 n-hexane pour la préparation de la solution étalon de phtalates, de qualité GC ou supérieure

6.2 Phtalates (Annexe A)

6.3 Hélium (d'une pureté supérieure à une fraction volumique de 99,999 %)

6.4 Étalons :

a) Préparer des solutions mères contenant 100 mg/l de chaque phtalate (Annexe A) dans du n-hexane (6.1).

NOTE Des CRM disponibles dans le commerce sont les granulés de résine de polypropylène contenant des BBP, DBP, DEHP et DNOP (National Metrology Institute of Japan, NMIJ CRM 8151-a), du PVC contenant des BBP, DBP, DEHP et DNOP (Korean Research Institute for Standards and Science, KRISS CRM 113-03-006) ou du polyéthylène contenant des BBP, DBP, DEHP, DEP (phtalates de diéthyle), DIDP, DINP, DMP (phtalates de diméthyle) et DNOP (SPEX CertiPrep, US, CRM-PE001).

6.4.1 Solution mère de phtalates, 10 000 mg/l

100 mg de chaque phtalate sont dissous dans du n-hexane (6.1) dans différentes fioles jaugées de 10 ml (5.12) en complétant au volume.

6.4.2 Solution étalon pour la courbe d'étalonnage des phtalates, 100 mg/l

Ajouter 1 ml de chaque solution mère de phtalates (6.4.1) dans des fioles jaugées de 100 ml (5.12) et compléter au volume avec du n-hexane (6.1).

6.5 Matériau blanc (aucun composé phtalique ne doit être inclus)

7 Échantillonnage

Il est nécessaire de définir l'échantillonnage.

Tous les types de matériaux utilisés pour les chaussures doivent être soumis à essai, sauf les textiles.

Si l'échantillon est composé de matériaux homogènes, il peut être découpé en petits morceaux à l'aide d'un outil coupant (5.6~5.8).

Si l'échantillon est composé de matériaux hétérogènes (matériaux multicouches), il doit être broyé avant d'être passé dans un tamis de 500 µm avant l'opération d'extraction. Il est fortement recommandé de recourir au broyage cryogénique avec refroidissement par azote N₂ liquide (5.2). Le mode opératoire est décrit plus en détail dans l'Annexe B.

8 Mode opératoire d'essai

8.1 Préparation de l'échantillon d'essai

Placer environ 0,5 mg de l'échantillon découpé ou réduit en poudre dans une coupelle pour échantillon déjà pesée à l'aide d'une microspatule (5.4) ou de pinces (5.5). Consigner la masse totale de la coupelle avec l'échantillon à 0,01 mg près et consigner la masse de l'échantillon en soustrayant la masse de la coupelle seule de la masse totale. Placer une quantité appropriée de laine de verre désactivée dans la coupelle pour échantillon afin d'éviter que l'échantillon en poudre ne s'éparpille.

NOTE Le fait de peser l'échantillon à l'aide d'une balance peut produire une mesure instable à 0,01 mg près. Afin de garantir l'exactitude de la masse de l'échantillon, il est recommandé de vérifier la reproductibilité de la pesée de l'échantillon. Si la reproductibilité de la pesée d'un échantillon est inférieure à 10 % au cours de cinq pesées, il est possible de considérer la moyenne de ces pesées comme la masse de l'échantillon.

8.2 Étalonnage

Des volumes de 1, 2, 5 et 10 µl de la solution étalon de phtalates à 100 mg/l (6.4.2) ont chacun été placés dans des coupelles pour échantillon.

Tableau 1 — Solution étalon pour la courbe d'étalonnage des phtalates

N°	Concentration de chaque solution étalon de phtalates, en mg/l	Volume de chaque solution étalon de phtalates, en µl	Concentration finale, en µg
1	100	1	0,1
2	100	2	0,2
3	100	5	0,5
4	100	10	1

8.3 Analyse par chromatographie

8.3.1 Paramètres de chromatographie pour le chromatographe en phase gazeuse — spectromètre de masse avec pyrolyseur

Différentes conditions peuvent être nécessaires pour optimiser un système Py/TD-GC-MS spécifique et bien séparer chaque phtalate afin de satisfaire aux exigences relatives au contrôle qualité (QC) et aux limites de détection de la méthode (MDL). Des exemples de paramètres de chromatographie et de chromatogramme de courant ionique total sont donnés dans les Annexes C et E.

8.3.2 Analyse qualitative et quantitative par chromatographe en phase gazeuse — spectromètre de masse avec pyrolyseur

Placer directement 5 µl de solution étalon de travail mélangée (6.4.2) pour l'étalonnage et l'échantillon d'essai (8.1) dans la coupelle pour échantillon. Introduire la coupelle pour échantillon dans le pyrolyseur. Les phtalates extraits thermiquement dans une zone chauffée spécifique sont séparés dans la colonne pour la détermination des phtalates. Si un ou plusieurs pics dans le chromatogramme de l'échantillon d'essai et la solution étalon de travail apparaissent au même moment de rétention, effectuer une analyse qualitative en comparant les ions caractéristiques (Tableau A.1) de ces pics dans le chromatogramme de l'échantillon d'essai et de la solution étalon de travail. Effectuer ensuite une analyse quantitative à l'aide d'une méthode d'étalonnage externe normalisée de l'ion sélectionné.

Selon la teneur en phtalates cibles dans l'échantillon d'essai, sélectionner la solution étalon de travail présentant une concentration similaire et analyser à volume égal la solution étalon de travail et l'échantillon d'essai. Il convient que la valeur de réponse obtenue pour chaque phtalate dans la solution étalon de travail et dans l'échantillon d'essai soit comprise dans la plage linéaire du détecteur.

NOTE 1 Si le résultat correspondant à la solution d'essai n'est pas compris dans la plage de la courbe d'étalonnage, réduire la masse de l'échantillon ou régler le rapport de séparation de façon appropriée avant la mesure.

ISO/DIS 16181-2

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58c3b5aa-4c4e-4e45-8abe-695587894860/iso-dis-16181-2>

NOTE 2 Un chromatogramme d'ions totaux GC-MSD de 18 types d'étalons de phtalates obtenu dans les conditions d'analyse susmentionnées est donné dans l'Annexe D.

9 Calcul des composés phtaliques dans l'échantillon

La teneur de chaque phtalate dans l'échantillon est calculée par la Formule (1) :

$$X_i = \frac{A_i - A_0}{m} \quad (1)$$

où

- X_i est la teneur en phtalates dans l'échantillon, en µg/g ;
- A_i est la concentration en phtalates dans l'échantillon d'essai, en µg ;
- A_0 est la concentration en phtalates dans l'échantillon à blanc, en µg ;
- m est la masse de l'échantillon (voir 8.1), en g.

10 Limite de détection

La limite de détection des phtalates à l'aide de cette méthode est inférieure à 30 µg/g. Il convient que les résultats inférieurs à 30 µg/g soient consignés comme non détectés.

11 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit inclure au minimum les informations suivantes :

- a) une référence à la présente Norme internationale ;
- b) toutes les informations nécessaires à l'identification complète de l'échantillon soumis à essai ;
- c) les résultats d'essai ;
- d) tout écart par rapport à la présente norme.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/DIS 16181-2](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58c3b5aa-4c4e-4e45-8abe-e03589834d9b/iso-dis-16181-2)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58c3b5aa-4c4e-4e45-8abe-e03589834d9b/iso-dis-16181-2>

Annexe A (informative)

Liste des phtalates spécifiés dans le CEN/TR 16417

A.1 Nom de 21 types de phtalates

Tableau A.1 — Liste des phtalates déterminés par la présente norme

N°	Substance a	Abréviation	Numéro CAS
1	Phtalate de dibutyle	DBP	84-74-2
2	Phtalate de butylebenzyle	BBP	85-68-7
3	Phtalate de di-(2-éthylhexyle)	DEHP	117-81-7
4	Phtalate de di-n-octyle	DNOP	117-84-0
5	Phtalate de diisononyl	DINP	28553-12-0 68515-48-0
6	Phtalate de diisodécyle	DIDP	26761-40-0 89-16-7 68515-49-1
7	Phtalate de diisobutyle	DIBP	84-69-5
8	Phtalate de bis(2-méthoxyéthyle)	DMEP	117-82-8
9	Phtalate de diisopentyle	DIPP	605-50-5
10	N-pentyl-isopentylphtalate	PIPP	776297-69-9
11	Phtalate de di-n-pentyle	DNPP	131-18-0
12	Phtalate de diisohexyle	DIHxP	71850-09-4
13	Phtalate de di-n-hexyle	DNHP	84-75-3
14	Phtalate de butyle et d'octyle (*)	BOP	84-78-6
15	Acide benzènedicarboxylique-1,2, esters de dialkyles ramifiés en C6-8, riches en C7	DIHP	71888-89-6
16	Phtalate de diisooctyle (*)	DIOP	27554-26-3
17	Phtalate de diundécyle (*)	DUP	3648-20-2
18	Acide benzènedicarboxylique-1,2, ester de dipentyle, ramifié et linéaire	DPP	84777-06-0
19	Acide benzènedicarboxylique-1,2, ester de dihexyle, ramifié et linéaire	DHP	68515-50-4
20	Acide benzènedicarboxylique-1,2, esters de dialkyles en C7-11, ramifiés et linéaires	DHNUP	68515-42-4
21	Acide benzènedicarboxylique-1,2, esters de dialkyles en C6-10 ; acide benzènedicarboxylique-1,2, diesters de décyle et hexyle et octyle mélangés avec ≥ 0,3 % de phtalates de dihexyle	-	68515-51-5 68648-93-1
22	Phtalate de diéthyle (*)	DEP	84-66-2

N°	Substance a	Abréviation	Numéro CAS
23	Phtalate de diméthyle (*)	DMP	131-11-3
24	Phtalate de dicyclohexyle	DCHP	84-61-7
25	Phtalate de di-n-propyle (*)	DPRP	131-16-8
26	Phtalate de dinonyle (*)	DNP	84-76-4

^a Voir l'ISO/TR 16178, le CEN/TR 16417 pour plus d'informations.

- a) DPP est un groupe de phtalates de dipentyle linéaires et ramifiés. Il comprend les phtalates DIPP, PIPP et DnPP. Si trois pics correspondant respectivement aux DIPP, aux PIPP et aux DPP existent simultanément dans le même échantillon, et seulement dans ce cas, il convient de consigner DPP comme la somme de ces phtalates. Sinon, consigner les valeurs DIPP, PIPP et DnPP de façon individuelle.
- b) DHP est un mélange de phtalates comprenant les DNHP et DIHxP, ce qui donne lieu à plusieurs pics dans le chromatogramme d'analyse Py-GC-MS. Si un seul pic est observé, identifier l'analyte en tant que DNHP ou DIHxP et quantifier l'échantillon à l'aide de la méthodologie de routine pour les DNHP ou DIHxP. Si plusieurs pics sont observés, identifier l'analyte en tant que DHP. Le groupe DHP est consigné par semi-quantification avec DNHP. Semi-quantifier le résultat pour DHP à l'aide de la courbe d'étalonnage préparée avec DNHP.
- c) Le groupe acide benzènedicarboxylique-1,2, esters de dialkyles en C6-10; acide benzènedicarboxylique-1,2, diesters de décyle et hexyle et octyle mélangés avec $\geq 0,3$ % de phtalates de dihexyle (n° CE 201-559-5) est un groupe de phtalates composé d'esters alkyles en C6-C10. Les valeurs de phtalate de dihexyle (C6), acide benzènedicarboxylique-1,2, esters de dialkyles ramifiés en C6-8, riches en C7 (C7), phtalate de diisooctyle (C8), phtalate de diisononyle (C9) et phtalate de diisodécyle (C10) sont utilisées pour l'identification. Si tous les identifiants sont observés dans l'échantillon et que la quantité de phtalate de dihexyle atteint $\geq 0,3$ % de la teneur totale de tous les identifiants, consigner les résultats du groupe acide benzènedicarboxylique-1,2, esters de dialkyles en C6-10; acide benzènedicarboxylique-1,2, diesters de décyle et hexyle et octyle mélangés avec $\geq 0,3$ % de phtalates de dihexyle (n° CE 201-559-5) comme la somme de la concentration de tous les identifiants. Si l'un des identifiants n'est pas détecté ou que la quantité de phtalates de dihexyle atteint $< 0,3$ % de la teneur totale de tous les identifiants, les consigner de façon individuelle.