
**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

ISO 16181-2:2021

<https://standards.itech.ai/catalog/standards/iso/58c3b5aa-4c4e-4e45-8abe-e03589834d9b/iso-16181-2-2021>



iTeh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

ISO 16181-2:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/58c3b5aa-4c4e-4e45-8abe-e03589834d9b/iso-16181-2-2021>



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 Appareillage	2
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	4
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	5
9.1 Calcul des composés phtaliques dans l'échantillon	5
9.2 Performance de la méthode d'essai	5
10 Limite de détection	5
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 en phase gazeuse — spectrométrie de masse avec pyrolyseur	12
Annexe D (informative) Vérification de la zone de désorption thermique par analyse des gaz émanents (EGA)	14
Annexe E (informative) Exemple de chromatogramme pour la détermination des phtalates par analyse Py/TD-GC-MS	16
Annexe F (informative) Résultats de l'essai comparatif entre l'ISO 16181-1 et le présent document (c'est-à-dire l'ISO 16181-2)	18
Bibliographie	23

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 tenu 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/patents).

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 le lien suivant: www.iso.org/iso/foreword.html.

Le présent document a été préparé 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 16181-2 ainsi que l'ISO 16181-1 annulent et remplacent 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 de phtalates à la liste du [Tableau A.1](#) (à partir du numéro 7);
- ajout d'une nouvelle technique.

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.

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

Partie 2:

Détermination des phtalates sans extraction par 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 incombe aux 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 de toute autre restriction réglementaire à cette fin.

1 Domaine d'application

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

NOTE Voir également le CEN/TR 16417, qui comporte une liste des phtalates spécifiques pour lesquels le présent document s'applique.

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 16181-1, *Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des chaussures — Partie 1: Détermination des phtalates par extraction au solvant*

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.electropedia.org/>

4 Principe

L'échantillon est directement introduit dans un 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 de la colonne capillaire de chromatographie en phase gazeuse et sont détectés par un spectromètre de masse.

En ce qui concerne la relation avec l'ISO 16181-1, il convient que les deux méthodes d'analyse présentent des tendances similaires mais pas forcément le même résultat absolu. Par conséquent, en cas de litige, l'ISO 16181-1 doit être privilégiée.

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.

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, voir le [Tableau A.1](#).

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

6.4 Étalons, préparer des solutions mères contenant 100 mg/l de chaque phtalate (voir l'[Annexe A](#)) dans du n-hexane ([6.1](#)).

NOTE Il est possible d'utiliser comme étalons des matériaux de référence certifiés (CRM) contenant des phtalates spécifiques, disponibles dans le commerce.

6.4.1 Solution mère de phtalates, 10 000 mg/l.

Peser exactement 100 mg de chaque phtalate ([6.2](#)), chacun dans une fiole jaugée ([5.12](#)) de 10 ml, et les dissoudre avec du n-hexane ([6.1](#)) 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 ([5.12](#)) de 100 ml et compléter au volume avec du n-hexane ([6.1](#)).

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

7 Échantillonnage

Dans la chaussure, tous les types de matériaux doivent être soumis à essai, sauf:

- les textiles (sans enduit) et
- les parties métalliques.

Les informations relatives à l'échantillonnage figurent à l'[Annexe B](#).

Si l'échantillon est composé de matériaux homogènes, il doit être découpé en petits morceaux à l'aide d'un outil coupant ([5.6](#) à [5.8](#)). Placer environ 0,5 mg de l'échantillon découpé 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.

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 recommandé de recourir au broyage cryogénique avec refroidissement par azote N₂ liquide ([5.2](#)). Placer environ 0,5 mg de l'échantillon 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.

8 Mode opératoire d'essai

8.1 Préparation de l'échantillon d'essai

Placer une quantité appropriée de laine de verre désactivée dans la coupelle avec l'échantillon afin d'éviter que l'échantillon réduit en poudre ne s'éparpille. Déterminer les phtalates par Py/TD-GC-MS ([5.13](#)). Un exemple de programme et de paramètres pour l'analyse par GC-MS des phtalates cibles figure à l'[Annexe C](#).

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

Préparer au moins trois solutions d'étalonnage de phtalates appropriées.

Voir le [Tableau 1](#) pour consulter un exemple de solutions d'étalonnage. Il convient que des volumes de 1, 2, 5 et 10 µl de la solution étalon de phtalates à 100 mg/l ([6.4.2](#)) soient chacun 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. 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

Ajouter 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, séparer les phtalates extraits thermiquement dans une zone chauffée spécifique 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.

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.

NOTE 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

9.1 Calcul des composés phtaliques dans l'échantillon

La teneur de chaque phtalate dans l'échantillon est calculée à l'aide de 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 mg/g;

A_i est la concentration en phtalates dans l'échantillon d'essai, en g;

A_0 est la concentration en phtalates dans l'échantillon à blanc, en g;

m est la masse de l'échantillon (voir l'[Article 7](#)), en kg.

9.2 Performance de la méthode d'essai

Les résultats de l'essai comparatif avec l'ISO 16181-1 sont donnés à l'[Annexe F](#).

Cette méthode permet de détecter les phtalates listés dans le [Tableau A.1](#) avec une limite de quantification de 30 mg/kg. Il convient que les résultats inférieurs à 30 mg/kg soient consignés comme non détectés.

NOTE Pour les matrices complexes (par exemple, cuir, caoutchouc, matériaux contenant des quantités élevées de paraffines), cette limite de quantification peut être difficile à atteindre. Cela est possible pour les phtalates qui produisent un unique pic. Lorsqu'un phtalate produit plusieurs pics, il est difficile d'atteindre cette limite de quantification.

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:

- une référence au présent document, c'est-à-dire l'ISO 16181-2:2021;
- toutes les informations nécessaires à l'identification complète de l'échantillon soumis à essai;
- la quantité déterminée pour chaque phtalate recherché, en mg/kg ou en pourcentage en masse de chaque phtalate nommé présent dans le matériau soumis à essai;
- tout écart par rapport au présent document;
- toute anomalie observée au cours de l'essai.

Annexe A (informative)

Liste des phtalates spécifiés dans le CEN/TR 16417

Tableau A.1 — Liste des phtalates déterminés par le présent document

No	Substance ^a	Abréviation	CAS RN® ¹⁾
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 diisononyle	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 ^a	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 ^a	DIOP	27554-26-3
17	Phtalate de diundécyle ^a	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 ^a	DEP	84-66-2
23	Phtalate de diméthyle ^a	DMP	131-11-3
24	Phtalate de dicyclohexyle	DCHP	84-61-7

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

¹⁾ CAS Registry Number® (CAS RN®) est une marque commerciale de CAS corporation. 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. Des produits équivalents peuvent être utilisés s'il est démontré qu'ils conduisent aux mêmes résultats.