

NORME
INTERNATIONALE

ISO
18219-1
IULTCS
IUC 30-1

Première édition
2021-05

Cuir — Dosage des hydrocarbures chlorés dans le cuir —

Partie 1: Méthode chromatographique pour les paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC)

*Leather — Determination of chlorinated hydrocarbons in leather —
Part 1: Chromatographic method for short-chain chlorinated
paraffins (SCCPs)*

ISO 18219-1:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/1f6bd224-2f63-40cc-bfbc-1a601b21bccc/iso-18219-1-2021>



Numéros de référence
ISO 18219-1:2021(F)
IULTCS/IUC 30-1:2021(F)

© ISO 2021

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

ISO 18219-1:2021

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/1f6bd224-2f63-40cc-bfbc-1a601b21bccc/iso-18219-1-2021>



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
Introduction	vi
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principe	1
5 Appareillage et matériaux	2
6 Réactifs	2
7 Échantillonnage	2
8 Préparation et analyse de l'échantillon	3
8.1 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCC (50 µg/ml) avec une teneur en chlore de 59 %	3
8.2 Extraction du cuir	3
8.3 Purification à l'acide sulfurique	3
8.4 Dosage par CG-ECNI-SM	3
9 Expression des résultats	3
9.1 Évaluation	3
9.2 Ions utilisés pour la quantification	4
9.3 Interférences lors du dosage des PCCC	4
9.4 Calcul	4
9.5 Fidélité	5
10 Rapport d'essai	5
Annexe A (informative) Paramètres de fonctionnement de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (CG-ECNI-SM)	6
Annexe B (informative) Paramètres de fonctionnement de l'analyse par chromatographie en phase liquide (CL-SM/SM)	8
Annexe C (informative) Intégration avec évaluation de la forme des pics pour la CG-ECNI-SM	11
Bibliographie	14

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 la Commission des essais chimiques de l'Union internationale des sociétés de techniciens et chimistes du cuir (Commission IUC, IULTCS) en collaboration avec le Comité technique CEN/TC 289, *Cuir*, du Comité européen de normalisation (CEN), dont le secrétariat est tenu par l'UNI, conformément à l'Accord de coopération technique entre l'ISO et le CEN (Accord de Vienne).

L'IULTCS est une organisation mondiale de sociétés professionnelles des industries du cuir fondée en 1897 ayant pour mission de favoriser l'avancement des sciences et technologies du cuir. L'IULTCS a trois commissions, qui sont responsables de l'établissement des méthodes internationales d'échantillonnage et d'essai des cuirs. L'ISO reconnaît l'IULTCS en tant qu'organisme international à activités normatives pour l'élaboration de méthodes d'essai relatives au cuir.

Cette première édition de l'ISO 18219-1 annule et remplace l'ISO 18219:2015, qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications par rapport à l'ISO 18219:2015 sont les suivantes:

- modification du numéro ISO et du titre;
- révision et mise à jour de l'Introduction;
- nouvel [Article 3](#);
- modifications techniques à l'[Article 4](#);
- en [6.2](#), nouvel étalon interne;
- en [8.3](#), la purification par extraction en phase solide a été remplacée par un mode opératoire utilisant de l'acide sulfurique;

- nouveaux paragraphes [9.2](#), [9.3](#), [9.4](#) et [9.5](#) pour améliorer la méthode;
- nouvelle [Annexe B](#) avec un mode opératoire CL-SM/SM;
- nouvelle [Annexe C](#) expliquant comment interpréter les chromatogrammes grâce à une évaluation de la forme des pics.

Une liste de toutes les parties de la série ISO 18219 se trouve sur le site web de l'ISO.

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.

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

[ISO 18219-1:2021](#)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/1f6bd224-2f63-40cc-bfbe-1a601b21bcec/iso-18219-1-2021>

Introduction

Les paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC) sont un mélange d'hydrocarbures chlorés avec une longueur de chaîne de 10 à 13 atomes de carbone et une teneur en chlore de 40 % à 70 %. Les PCCC sont considérées comme dangereuses pour l'environnement, car elles sont très toxiques pour les organismes aquatiques et peuvent avoir des effets nocifs à long terme sur l'environnement aquatique.

En 2002, la Directive européenne 2002/45/CE a spécifié des restrictions applicables à la vente et à l'utilisation des PCCC (C_{10} à C_{13}) dans les préparations de produits pour la nourriture du cuir. Les préparations ayant une concentration en PCCC supérieure ou égale à 1 % ont ainsi été interdites. Cette Directive fait partie intégrante du Règlement européen 1907/2006 (REACH). En octobre 2008, dans le cadre de ce Règlement européen, les PCCC ont été ajoutées à la liste des substances identifiées en vue d'une classification en tant que substances extrêmement préoccupantes (SVHC)^[2].

Le Règlement européen 2015/2030^[3] de la Commission de novembre 2015 a interdit les alcanes en C_{10} à C_{13} , chloro (PCCC) (n° CAS 85535-84-8), comme constituants des articles. Les articles contenant des PCCC à des concentrations inférieures à 0,15 % en masse sont autorisés.

En 2017, les PCCC ont été répertoriées à l'[Annexe A](#) de la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP)^[4].

L'analyse des paraffines chlorées est un défi. Ces composés techniques sont des mélanges pouvant contenir jusqu'à 200 congénères avec des longueurs de chaîne et des degrés de chloration différents. Les chromatogrammes CG de ces mélanges complexes présentent généralement un grand nombre de pics qui se chevauchent, pouvant être difficiles à séparer. En particulier, les réponses aux divers degrés de chloration peuvent varier sur une plage étendue.

En outre, la présence de paraffines sulfochlorées et de chloroalcènes de longueur de chaîne équivalente dans ces composés techniques peut causer des interférences.

Le présent document décrit un mode opératoire pour comparer les résultats des chromatogrammes des composés PCCC obtenus à partir d'un échantillon pour essai avec les résultats des chromatogrammes d'une solution d'étalonnage définie constituée par le mélange le plus couramment utilisé (59 % de chloration pour les PCCC). Avec ce mode opératoire par chromatographie en phase gazeuse, ionisation chimique négative et spectrométrie de masse (CG-ECNI-SM), quatre traces d'ions sont utilisées pour identifier les PCCC.

Cuir — Dosage des hydrocarbures chlorés dans le cuir —

Partie 1:

Méthode chromatographique pour les paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC)

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode chromatographique permettant de déterminer la quantité de paraffines chlorées à chaîne courte (PCCC) C_{10} à C_{13} présente dans les cuirs traités et non traités.

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 2418, *Cuir — Essais chimiques, physiques, mécaniques et de solidité — Emplacement de l'échantillonnage*

ISO 4044, *Cuir — Essais chimiques — Préparation des échantillons pour essais chimiques*

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 pour essai est extrait en utilisant du n-hexane à 60 °C dans un bain à ultrasons pendant 60 min. Après purification à l'aide d'acide sulfurique, une aliquote est analysée en utilisant un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse fonctionnant en mode ionisation chimique (CG-ECNI-SM).

Il est également possible d'utiliser un système de chromatographie en phase liquide couplé à un spectromètre de masse à simple quadripôle (CL-SM) ou à triple quadripôle (CL-SM/SM), comme décrit dans l'[Annexe B](#), à condition que l'utilisateur démontre que l'exactitude de mesure d'un tel système équivaut à celle de la méthode par CG-ECNI-SM.

Dans certains cas, lors du dosage des PCCC avec la méthode par CG-ECNI-SM, la présence de paraffines sulfochlorées et de chloroalcènes de longueur de chaîne équivalente est à l'origine d'interférences. Le mode opératoire de l'[Annexe B](#) avec une méthode par CL-SM/SM vise à obtenir une meilleure résolution et élimine les faux positifs éventuels associés à la méthode par CG-ECNI-SM.

5 Appareillage et matériaux

Utiliser un appareillage courant de laboratoire et, en particulier, ce qui suit.

5.1 Balance analytique, permettant de peser à 0,1 mg près.

5.2 Récipient à couvercle hermétique, d'une contenance de 20 ml, convenant pour l'extraction avec du n-hexane.

5.3 Bain à ultrasons, avec un chauffage réglable permettant de maintenir une température de $(60 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

NOTE Une fréquence de 40 kHz convient.

5.4 Pipette, de capacité comprise entre 1 ml et 10 ml.

5.5 Fiole jaugée, de 2 ml.

5.6 Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse fonctionnant en mode ionisation chimique (CG-ECNI-SM).

NOTE Un exemple d'équipement de CG-ECNI-SM est donné dans l'[Annexe A](#).

5.7 Agitateur, assurant un mélange efficace des phases.

6 Réactifs

Sauf indication contraire, utiliser des produits chimiques de qualité réactif analytique.

6.1 n-hexane, numéro Chemical Abstracts Service (CAS) 110-54-3.

6.2 Solution d'étalon interne au lindane, n° CAS 58-89-9, 1 000 µg/ml.

6.3 Solutions étalons de PCCC C₁₀ à C₁₃, avec différents degrés de chloration, de 100 µg/ml chacune.

6.3.1 PCCC C₁₀ à C₁₃ chlorée à 55,5 %, de qualité technique.

6.3.2 PCCC C₁₀ à C₁₃ chlorée à 63 %, de qualité technique, n° CAS 85535-84-8.

NOTE Ces solutions d'étalonnage de PCCC sont disponibles dans le commerce.

6.4 Acide sulfurique concentré, ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$ à $20 ^\circ\text{C}$).

7 Échantillonnage

Prélever un échantillon conformément à l'ISO 2418. S'il n'est pas possible de procéder à l'échantillonnage conformément à l'ISO 2418 (par exemple, dans le cas de cuirs provenant de produits finis comme les chaussures ou les vêtements), donner des précisions concernant l'échantillonnage dans le rapport d'essai. Les résidus de colle adhérant aux échantillons de cuir doivent être éliminés de manière mécanique.

Préparer les échantillons de cuir conformément à l'ISO 4044.

8 Préparation et analyse de l'échantillon

8.1 Préparation de la solution d'étalonnage de PCCC (50 µg/ml) avec une teneur en chlore de 59 %

Transférer 533 µl de la solution étalon de PCCC C₁₀ à C₁₃ chlorée à 55,5 % (6.3.1) et 467 µl de la solution étalon de PCCC C₁₀ à C₁₃ chlorée à 63 % (6.3.2) dans une fiole jaugée de 2 ml (5.5). Ajouter 20 µl de la solution d'étalon interne (6.2). Compléter au volume avec du n-hexane (6.1).

La solution d'étalonnage ayant une teneur en chlore de 59 % doit être utilisée pour la quantification avec tous les échantillons, quel que soit leur degré de chloration (si celui-ci est connu).

8.2 Extraction du cuir

Peser un échantillon de cuir de 0,5 g ± 0,001 g sur la balance analytique (5.1) et l'introduire dans le récipient à couvercle hermétique (5.2). Ajouter 9,9 ml de n-hexane (6.1) et 100 µl d'étalon interne (6.2) et fermer hermétiquement le récipient. Extraire l'échantillon à (60 ± 5) °C dans un bain à ultrasons (5.3) pendant (60 ± 2) min. Refroidir l'extrait à température ambiante (moins de 27 °C).

8.3 Purification à l'acide sulfurique

Ajouter une aliquote de 5 ml de la solution d'hexane extraite dans un récipient à couvercle hermétique (5.2) et ajouter 1 ml d'acide sulfurique (6.4). Agiter le récipient (5.7) pendant 10 min. Après séparation des phases (éventuellement avec centrifugation), 1 ml de la phase d'hexane doit être prélevé pour l'analyse.

8.4 Dosage par CG-ECNI-SM

Analyser la solution par CG-ECNI-SM (5.6). Un exemple de méthode de CG-ECNI-SM appropriée est donné dans l'Annexe A.

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 aux exemples présentés dans l'Annexe C.

Les aires de pics obtenues à partir des quatre signaux m/z de l'étalon sont additionnées et mises en corrélation avec la concentration de l'étalon. Les aires de pics des échantillons sont également additionnées et la concentration est calculée par rapport à la réponse obtenue avec l'étalon.

Une solution d'étalonnage, utilisée comme étalon de référence, est analysée tous les dix échantillons et à la fin de la série analytique en vue de contrôler la linéarité du système d'analyse. Il convient que l'écart par rapport à la solution d'étalonnage se situe dans une plage de ± 20 %; dans le cas contraire, le système d'analyse doit être vérifié avant de recommencer l'analyse.

Il convient de toujours diluer les extraits d'échantillon de façon à obtenir des concentrations comprises dans la plage de concentrations de l'étalon.

L'intégration des échantillons doit être effectuée uniquement dans la plage de temps de rétention de l'étalon.

9.2 Ions utilisés pour la quantification

Le [Tableau A.1](#) récapitule les ions utilisés pour la quantification des PCCC et les ions utilisés dans la solution d'étalon interne au lindane.

- a) Additionner les aires des pics correspondant aux différents ions quantifiants sur les chromatogrammes de l'étalon et les mettre en corrélation avec la concentration de l'étalon. Additionner aussi les aires des pics correspondant aux différents ions quantifiants sur le chromatogramme de l'échantillon et calculer la concentration par rapport aux réponses obtenues avec les solutions d'étalonnage.

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 ([8.2](#)) dans cette plage ou préciser que le résultat est supérieur au résultat calculé.

9.3 Interférences lors du dosage des PCCC

L'ion qualifiant de $C_{11}Cl_7$ (ratio masse sur charge m/z 363) peut largement interférer avec des teneurs élevées en paraffines chlorées à chaîne moyenne (PCCM). Si la forme du pic et le temps de rétention coïncident, il est possible d'ignorer le ratio quantifiant/qualifiant divergent. Consigner ce résultat dans le rapport d'essai.

L'ion quantifiant de $C_{12}Cl_7$ (m/z 375) peut, lui aussi, interférer avec des teneurs élevées en PCCM. Dans ce cas, l'ion quantifiant et l'ion qualifiant peuvent être interchangés. Consigner ce résultat dans le rapport d'essai.

9.4 Calcul

Établir la fonction de régression linéaire en utilisant le ratio ($A_{SCCP-S}/A_{int.Std-S}$) et ($C_{SCCP-S}/C_{int.Std-S}$) comme indiqué dans la [Formule \(1\)](#).

$$\frac{A_{SCCP-S}}{A_{int.Std-S}} = \frac{C_{SCCP-S}}{C_{int.Std-S}} \cdot a + b \quad (1)$$

où

A_{SCCP-S} est la somme des aires de pic des PCCC dans la solution d'étalonnage;

$A_{int.Std-S}$ est l'aire du pic de l'étalon interne dans la solution d'étalonnage;

a est la pente de la fonction linéaire;

b est l'ordonnée à l'origine de la fonction linéaire;

C_{SCCP-S} est la concentration de PCCC dans la solution d'étalonnage, en $\mu\text{g/ml}$;

$C_{int.Std-S}$ est la concentration de l'étalon interne dans la solution d'étalonnage, en $\mu\text{g/ml}$.