

DIN EN 17134-2



ICS 59.080.01

Ersatz für
DIN 50009:2021-01 und
DIN EN 17134:2019-09

**Textilien und textile Erzeugnisse –
Bestimmung von Biozid-Zusatzstoffen –
Teil 2: Konservierungsmittel auf Chlorphenolbasis, Verfahren mittels
Gaschromatographie;
Deutsche Fassung EN 17134-2:2023**

Textiles and textile products –
Determination of biocide additives –
Part 2: Chlorophenol-based preservatives, method using gas chromatography;
German version EN 17134-2:2023

Textiles et produits textiles –
Détermination des additifs biocides –
Partie 2: Conservateurs à base de chlorophénol, méthode par chromatographie en phase
gazeuse;
Version allemande EN 17134-2:2023

Gesamtumfang 38 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 17134-2:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“ erarbeitet, dessen Sekretariat von BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-12 AA „Textilchemische Prüfverfahren und Fasertrennung“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Dieses Dokument wurde auf Grundlage von DIN 50009:2021-01, *Textilien — Bestimmung des Gehaltes an Tetrachlorphenol-, Trichlorphenol-, Dichlorphenol-, Monochlorphenol-Isomeren und Pentachlorphenol*, erarbeitet.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

EN ISO 3696 siehe DIN ISO 3696

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 17134:2019-09 und DIN 50009:2021-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) unveränderte Übernahme des Inhalts der nationalen Norm DIN 50009 in die Europäische Norm DIN EN 17134-2;
- b) Aktualisierung der normativen Verweisungen in Abschnitt 2;
- c) Anpassung an die aktuell gültigen Gestaltungsregeln.

Frühere Ausgaben

DIN EN 17134: 2019-09
DIN 50009: 2021-01

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen*

– Leerseite –

Deutsche Fassung

Textilien und textile Erzeugnisse —
Bestimmung von Biozid-Zusatzstoffen —
Teil 2: Konservierungsmittel auf Chlorphenolbasis,
Verfahren mittels Gaschromatographie

Textiles and textile products —
Determination of biocide additives —
Part 2: Chlorophenol-based preservatives,
method using gas chromatography

Textiles et produits textiles —
Détermination des additifs biocides —
Partie 2: Conservateurs à base de chlorophénol,
méthode par chromatographie en phase gazeuse

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 12. Juni 2023 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim CEN-CENELEC-Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	6
5 Reagenzien	6
6 Prüfeinrichtung	9
7 Herstellung von Untersuchungsproben und Messproben	10
8 Durchführung	10
8.1 Extraktion mit KOH	10
8.2 Acetylierung extrahierter CP	10
8.2.1 Allgemeines Verfahren der Acetylierung	10
8.2.2 Vorbereitung für die GC-Analyse	10
8.2.3 Acetylierung bei geringen Wiederfindungsraten	11
8.3 Acetylierung der Kalibrierstandards	11
8.4 Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion	11
9 Angabe der Ergebnisse	11
9.1 Allgemeines	11
9.2 Berechnung der einzelnen Chlorphenole	11
9.3 Summe der Chlorphenole	12
9.4 Präzision des Prüfverfahrens	12
10 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Beispiele für Parameter zur Bestimmung von CP mittels GC-MS	13
A.1 Messverfahren	13
A.2 Chromatographische Bedingungen	13
A.3 MS-Bedingungen:	13
Anhang B (informativ) Zuverlässigkeit des Verfahrens	15
B.1 Allgemeines	15
B.2 Ergebnisse der Ringversuche	15
B.2.1 Ergebnisse des ersten Ringversuchs	15
B.2.2 Ergebnisse des zweiten Ringversuchs von einer Realmessprobe und zwei Aufstockungen der Realmessprobe, mit 4 Laboratorien	16
B.3 Einfluss der Standardlösungen	20
B.4 Einfluss interner Standards auf die Ergebnisse von Pentachlorphenol und anderen Chlorphenolen	24
Anhang C (informativ) Prüfverfahren für freie Mono- und Dichlorphenole	32
C.1 Allgemeines	32
C.2 Reagenzien	32
C.3 Prüfeinrichtung	32
C.4 Herstellung der Untersuchungsproben	32
C.5 Durchführung	32
C.5.1 Extraktion und Acetylierung der extrahierten CP	32
C.5.2 Acetylierung der Kalibrierstandards	32
C.6 Angabe der Ergebnisse	33
C.7 Prüfbericht	33
Literaturhinweise	34

Tabellen

Tabelle 1 — Liste wahrscheinlich relevanter CP	7
Tabelle 2 — Liste wahrscheinlich relevanter isotopenmarkierter Chlorphenole	7
Tabelle 3 — Zuordnung der isotopenmarkierten CP zu den CP-Gruppen	8
Tabelle 4 — Beispiele für Kalibrierlösungen	9
Tabelle A.1 — m/z -Signale von CP und SIM-Zeiten von CP-Gruppen	13
Tabelle B.1 — Ergebnisse von 2 Realmessproben mit 10 Laboratorien	15
Tabelle B.2 — Ergebnisse für 2,3,6-Trichlorphenol mit geringem Gehalt: Von einem Laboratorium gemessene Ergebnisse der Extrakte der Untersuchungsproben aus allen Laboratorien	16
Tabelle B.3 — Ergebnisse für 2,3,6-Trichlorphenol mit geringem Gehalt: Von jedem teilnehmenden Laboratorium gemessene Ergebnisse	17
Tabelle B.4 — Ergebnisse für 2,3,5,6-Tetrachlorphenol mit geringem Gehalt: Von einem Laboratorium gemessene Ergebnisse der Extrakte der Untersuchungsproben aus allen Laboratorien	17
Tabelle B.5 — Ergebnisse für 2,3,5,6-Tetrachlorphenol mit geringem Gehalt: Von jedem teilnehmenden Laboratorium gemessene Ergebnisse	18
Tabelle B.6 — Ergebnisse für 2,3,4,6-Tetrachlorphenol mit erhöhtem Gehalt: Von einem Laboratorium gemessene Ergebnisse der Extrakte der Untersuchungsproben aus allen Laboratorien	18
Tabelle B.7 — Ergebnisse für 2,3,4,6-Tetrachlorphenol mit erhöhtem Gehalt: Von jedem teilnehmenden Laboratorium gemessene Ergebnisse	18
Tabelle B.8 — Ergebnisse für Pentachlorphenol: Von einem Laboratorium gemessene Ergebnisse der Extrakte der Untersuchungsproben aus allen Laboratorien	19
Tabelle B.9 — Ergebnisse für Pentachlorphenol: Von jedem teilnehmenden Laboratorium gemessene Ergebnisse	19
Tabelle B.10 — Ergebnisse für Lösung 1	20
Tabelle B.11 — Ergebnisse für Lösung 2	20
Tabelle B.12 — Vergleichsanalysen von 10 Standardlösungen in einem Laboratorium (Konzentration der CP in der analysierten Lösung = 0,1 mg/l)	22
Tabelle B.13 — Wiederholpräzision von Lösung A und F ($n = 5$) (Konzentration der CP in der analysierten Lösung = 0,1 mg/l)	24
Tabelle B.14 — Ergebnisse von Aufstockungsversuchen einer Polyesterprobe, beschichtet mit Polyurethan, berechnet mit TCG und für PCP auch mit PCP- $^{13}\text{C}_6$	25
Tabelle B.15 — Ergebnisse von Aufstockungsversuchen auf einer Baumwollprobe, berechnet mit TCG und für PCP auch mit PCP- $^{13}\text{C}_6$	26
Tabelle B.16 — Ergebnisse für verschiedene Chlorphenole in einem belasteten Oberstoff (Synthetik/Fasermischung mit Polyester)	27
Tabelle B.17 — Ergebnisse eines belasteten textilen Flächengebildes (Baumwolle und Elasthan)	27
Tabelle B.18 — Ergebnisse verschiedener Chlorphenole in 18 belasteten textilen Flächengebilden; Berechnung mit TCG im Vergleich mit isotopenmarkierten internen Standards	28

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 17134-2:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“ erarbeitet, dessen Sekretariat von BSI gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 2024, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 2024 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN 17134:2019.

Dieses Dokument ist Teil einer Dokumentenreihe:

EN 17134-1¹, *Textilien und textile Erzeugnisse — Bestimmung von Biozid-Zusatzstoffen — Teil 1: 2-Phenylphenol und Triclosan, Verfahren mittels Flüssigkeitschromatographie*

EN 17134-2, *Textilien und textile Erzeugnisse — Bestimmung von Biozid-Zusatzstoffen — Teil 2: Konservierungsmittel auf Chlorphenolbasis, Verfahren mittels Gaschromatographie*

EN 17134-3², *Textilien und textile Erzeugnisse — Bestimmung von Biozid-Zusatzstoffen — Teil 3: Permethrin, Verfahren mittels Flüssigkeitschromatographie*

Eine Auflistung aller Teile einer Normenreihe ist auf der CEN-Internetseite abrufbar: www.cencenelec.eu.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

Entsprechend der CEN CENELEC Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die Republik Nordmazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 In Vorbereitung. Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: prEN 17134-1:2023.

2 In Vorbereitung. Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: prEN 17134-3:2023.

Einleitung

In Europa sind nach Verordnung (EU) 2019/1021 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 20. Juni 2019 über persistente organische Schadstoffe [1] Pentachlorphenol (PCP) und seine Salze und Ester als Bestandteil von Erzeugnissen verboten. Nach der Delegierten Verordnung (EU) 2021/277 der Kommission vom 16. Dezember 2020 zur Änderung des Anhangs I der Verordnung (EU) 2019/1021 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe in Bezug auf Pentachlorphenol sowie seine Salze und Ester [2] sind Erzeugnisse, die PCP in Konzentrationen von höchstens 5 mg/kg enthalten, zulässig.

Weitere Chlorphenole werden durch freiwillige Spezifikationen (Ecolabel-Kriterien, Industrieinitiativen und Normen) beschränkt.

WARNUNG — Die Anwendung dieses Dokuments umfasst gefährliche Stoffe. Dieses Dokument behandelt nicht sämtliche Sicherheits- oder Umweltprobleme, die mit seiner Anwendung in Zusammenhang stehen. Es liegt in der Verantwortung der Person, die dieses Dokument anwendet, vor dessen Anwendung geeignete Maßnahmen zu ergreifen, um den Sicherheits- und Gesundheitsschutz des Personals und der Umwelt sicherzustellen und dabei die entsprechenden gesetzlichen und behördlichen Anforderungen zu erfüllen.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Prüfverfahren zur Bestimmung und Quantifizierung von Chlorphenolen (CP), die entweder frei vorhanden sind oder aus Salzen und Estern freigesetzt werden, mittels Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC-MS) fest: Pentachlorphenol- (PCP), Tetrachlorphenol- (TeCP), Trichlorphenol- (TriCP), Dichlorphenol- (DiCP) und Monochlorphenol- (MoCP) Isomere. Das Verfahren ist anwendbar für Textilfasern, Garne, Gewebe, beschichtetes Gewebe, bedrucktes Gewebe sowie Kunststoff- und Holzteile von Textilerzeugnissen (beispielsweise Knöpfe).

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696)*

EN ISO 4787, *Laborgeräte aus Glas und Kunststoff — Volumenmessgeräte — Prüfverfahren und Anwendung (ISO 4787)*

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

4 Kurzbeschreibung

Die Probe wird in kleine Stücke zerteilt und mit Kaliumhydroxid-Lösung (KOH-Lösung) bei einer festgelegten Temperatur extrahiert. Die extrahierten CP werden anschließend acetyliert und die chlorierten Acetate werden mittels GC-MS analysiert und quantifiziert. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Korrekturen mit ¹³C- und ²H-markierten internen Standards.

5 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, müssen alle Reagenzien von anerkannter analytischer Qualität sein.

- 5.1 **Wasser**, Qualität 3, nach EN ISO 3696.
- 5.2 **Kaliumhydroxid (KOH)**, CAS-Registriernummer (CAS Registry Number^{®3}, CAS RN[®]) 1310-58-3.
- 5.3 **Kaliumcarbonat (K₂CO₃)**, wasserfrei, CAS RN[®] 584-08-7.
- 5.4 **n-Hexan**, CAS RN[®] 110-54-3.

3 CAS Registry Number[®] (CAS RN[®]) ist ein Warenzeichen der American Chemical Society (ACS). Diese Angabe dient zur Unterrichtung der Personen, die dieses Dokument anwenden, und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produktes durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu den gleichen Ergebnissen führen.

5.5 Essigsäureanhydrid, CAS RN® 108-24-7.

5.6 Tetrachlorguajakol (TCG), CAS RN® 2539-17-5, interner Standard (IS).

5.7 Acetonitril, CAS RN® 75-05-8.

5.8 Chlorphenole

Die in Tabelle 1 angegebenen folgenden 19 CP sind wahrscheinlich relevant.

Tabelle 1 — Liste wahrscheinlich relevanter CP

Substanz	Abkürzung	CAS RN ®
2-Chlorphenol	2-MoCP	95-57-8
3-Chlorphenol	3-MoCP	108-43-0
4-Chlorphenol	4-MoCP	106-48-9
2,3-Dichlorphenol	2,3-DiCP	576-24-9
2,4-Dichlorphenol	2,4-DiCP	120-83-2
2,5-Dichlorphenol	2,5-DiCP	583-78-8
2,6-Dichlorphenol	2,6-DiCP	87-65-0
3,4-Dichlorphenol	3,4-DiCP	95-77-2
3,5-Dichlorphenol	3,5-DiCP	591-35-5
2,3,4-Trichlorphenol	2,3,4-TriCP	15950-66-0
2,3,5-Trichlorphenol	2,3,5-TriCP	933-78-8
2,3,6-Trichlorphenol	2,3,6-TriCP	933-75-5
2,4,5-Trichlorphenol	2,4,5-TriCP	95-95-4
2,4,6-Trichlorphenol	2,4,6-TriCP	88-06-2
3,4,5-Trichlorphenol	3,4,5-TriCP	609-19-8
2,3,4,5-Tetrachlorphenol	2,3,4,5-TeCP	4901-51-3
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	2,3,4,6-TeCP	58-90-2
2,3,5,6-Tetrachlorphenol	2,3,5,6-TeCP	935-95-5
Pentachlorphenol	PCP	87-86-5

5.9 Isotopenmarkierte Chlorphenole

Die folgenden in Tabelle 2 aufgeführten 4 isotopenmarkierten CP können als interne Standards (IS) relevant sein.

Tabelle 2 — Liste wahrscheinlich relevanter isotopenmarkierter Chlorphenole

Substanz	Abkürzung	CAS RN ®
2-Chlorphenol-D ₄	2-MoCP-D ₄	93951-73-6
2,4-Dichlorphenol-D ₃	2,4-DiCP-D ₃	93951-74-7
2,3,4,6-Tetrachlorphenol- ¹³ C ₆	2,3,4,6-TeCP- ¹³ C ₆	1246820-81-4
Pentachlorphenol- ¹³ C ₆	PCP- ¹³ C ₆	85380-74-1

Anstelle der isotonenmarkierten Derivate des erwählten Tetra-, Di- und Monochlorphenols dürfen andere isotonenmarkierte Analoga der gleichen Chlorstufe, wie beispielsweise 4-Chlorphenol-D₄, als interne Standards verwendet werden.

5.10 Kaliumhydroxid-Lösung (KOH-Lösung) ($c = 1 \text{ mol/l}$)

Es muss eine wässrige KOH-Lösung mit einer Konzentration von 1 mol/l hergestellt werden.

BEISPIEL 56,1 g KOH (5.2) müssen in einen 1-l-Messkolben eingewogen und in 100 ml Wasser (5.1) gelöst werden (WARNUNG: Wärmeentwicklung!). Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur muss mit Wasser (5.1) auf 1 l aufgefüllt werden.

5.11 Stammlösung des internen Standards mit isotonenmarkierten Chlorphenolen

Ausgehend von seinen Anforderungen muss ein Laboratorium entscheiden, welche isotonenmarkierten CP für eine Stammlösung des internen Standards benötigt werden.

Tabelle 3 zeigt auf, welche isotonenmarkierten CP als interne Standards (IS) zur Quantifizierung von CP mit bestimmten Chlorstufen verwendet werden müssen. Alternative IS, wie in 5.9 angegeben, dürfen verwendet werden.

Tabelle 3 — Zuordnung der isotonenmarkierten CP zu den CP-Gruppen

Isotonenmarkierte CP	CP-Gruppe
2-Chlorphenol-D ₄	MoCP
2,4-Dichlorphenol-D ₃	DiCP, TriCP
2,3,4,6-Tetrachlorphenol- ¹³ C ₆	TeCP
Pentachlorphenol- ¹³ C ₆	PCP

Es muss eine Stammlösung der benötigten isotonenmarkierten CP mit einer Konzentration, die für das verwendete Analysesystem geeignet ist, hergestellt werden, beispielsweise $c = 0,1 \text{ mg/ml}$.

BEISPIEL Um eine Stammlösung der isotonenmarkierten CP mit Konzentrationen von 0,1 mg/ml zu erhalten, müssen 10 mg jedes benötigten isotonenmarkierten internen Standards (5.9) in 100 ml KOH-Lösung (5.10) gelöst werden.

5.12 Extraktionslösung

Die Konzentration der isotonenmarkierten CP muss für den entsprechenden Kalibrierbereich der CP (siehe Lösungen 5.16) angepasst sein.

BEISPIEL Um 1 l Extraktionslösung mit einer Konzentration jedes isotonenmarkierten CP (5.11) von 0,1 µg/ml herzustellen, muss 1,0 ml Stammlösung isotonenmarkierter CP (5.11) in einen 1-l-Messkolben überführt und mit KOH-Lösung (5.10) aufgefüllt werden. Wenn ein empfindlicheres Messgerät verwendet und der Kalibrierbereich verkleinert wird, muss die Konzentration der isotonenmarkierten internen CP in der KOH-Lösung entsprechend reduziert werden.

5.13 Kaliumcarbonat-Lösung (K₂CO₃-Lösung) ($c = 0,1 \text{ mol/l}$).

Es muss eine wässrige K₂CO₃-Lösung mit einer Konzentration von 0,1 mol/l hergestellt werden.

BEISPIEL 13,82 g K₂CO₃ müssen in einen 1-l-Messkolben eingewogen, in Wasser (5.1) gelöst und bis zur Markierung aufgefüllt werden.

5.14 Tetrachlorguajakol-Lösung (TCG-Lösung)