

DIN EN 17681-1

ICS 59.080.01

**Textilien und textile Erzeugnisse –
Organisches Fluor –
Teil 1: Bestimmung des Gehaltes an nichtflüchtigen Verbindungen durch
Extraktionsverfahren mittels Flüssigkeitschromatographie;
Deutsche Fassung EN 17681-1:2022**

Textiles and textile products –

Organic fluorine –

Part 1: Determination of non-volatile compounds by extraction method using liquid chromatography;

German version EN 17681-1:2022

Textiles et produits textiles –

Fluor organique –

Partie 1: Détermination de composés non volatils par une méthode d'extraction utilisant la chromatographie en phase liquide;

Version allemande EN 17681-1:2022

Gesamtumfang 29 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 17681-1:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“ erarbeitet, dessen Sekretariat von BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird.

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

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

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

EN ISO 3696	siehe	DIN ISO 3696
ISO 13528:2015	siehe	DIN ISO 13528:2020-09

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

DIN ISO 13528:2020-09, *Statistische Verfahren für Eignungsprüfungen durch Ringversuche (ISO 13528:2015, korrigierte Fassung 2016-10-15); Text Deutsch und Englisch*

Deutsche Fassung

Textilien und textile Erzeugnisse —
Organisches Fluor —
Teil 1: Bestimmung des Gehaltes an nichtflüchtigen
Verbindungen durch Extraktionsverfahren mittels
Flüssigkeitschromatographie

Textiles and textile products —
Organic fluorine —
Part 1: Determination of non-volatile compounds by
extraction method using liquid chromatography

Textiles et produits textiles —
Fluor organique —
Partie 1: Détermination de composés non volatils par
une méthode d'extraction utilisant la chromatographie
en phase liquide

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 24. Juli 2022 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	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	11
2 Normative Verweisungen	11
3 Begriffe	11
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens.....	12
5 Reagenzien.....	12
6 Ausrüstung.....	12
7 Probenahme	13
7.1 Allgemeines	13
7.2 Probenahme basierend auf der Fläche.....	13
7.3 Probenahme basierend auf der Masse	13
7.4 Vorbereitung der Messproben.....	13
8 Durchführung.....	14
8.1 Herstellung von Stammlösungen.....	14
8.2 Herstellung der Prüflösung.....	14
8.3 Herstellung von Kalibrierlösungen	14
8.4 Extraktion.....	14
8.5 Analyse	15
9 Angabe der Ergebnisse	15
9.1 Kalibrierung	15
9.2 Berechnung der Ergebnisse.....	15
9.3 Berechnung der Summen bestimmter PFAS.....	16
9.4 Nachweisgrenze (LoD) und Bestimmungsgrenze (LoQ)	16
9.5 Zuverlässigkeit des Verfahrens.....	16
10 Prüfbericht.....	19
Anhang A (normativ) Verwendbare Ionen und erreichbare Bestimmungsgrenzen für die PFAS-Analyse mittels LC/MS/MS	20
Anhang B (informativ) Störungen bei LC/MS/MS.....	23
Anhang C (informativ) Nichtregulierte PFAS	24
Anhang D (informativ) Chromatographische Bedingungen	25
D.1 Allgemeines	25
D.2 Chromatographische Bedingungen	25
D.3 LC/MS/MS-Bedingungen.....	26
Literaturhinweise.....	27

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 17681-1:2022) 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 März 2023, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2023 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.

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.

Einleitung

In der Europäischen Union sind nach der Verordnung (EU) 2019/1021 über persistente organische Schadstoffe (POP, en: persistent organic pollutants), Artikel 3, Abschnitt 1, in Verbindung mit Anhang I, geändert durch die delegierte Verordnung (EU) 2020/784, die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von Perfluorooctansäure (PFOA, en: perfluorooctanoic acid), ihrer Salze und von PFOA-verwandten Verbindungen als solche, in Gemischen oder in Erzeugnissen verboten. Dies gilt zusätzlich zu dem bestehenden Verbot von Perfluorooctansulfonsäure und ihren Derivaten (PFOS, en: perfluorooctane sulfonic acid).

Nach Artikel 4, Abschnitt 1. (b) gilt dies nicht für Stoffe, die entsprechend den Angaben in den einschlägigen Einträgen in Anhang I als unbeabsichtigte Spurenverunreinigung in Stoffen, Gemischen oder Erzeugnissen vorhanden sind.

Anhang I, Teil A, der Perfluorooctansulfonsäure und ihre Derivate (PFOS) beschreibt, enthält die spezifische Ausnahme (Punkt 2) für Konzentrationen von PFOS in Halbfertigerzeugnissen oder Erzeugnissen oder Bestandteilen davon, wenn die PFOS-Konzentration weniger als 0,1 % (Massenanteil) beträgt, berechnet im Verhältnis zur Masse der strukturell oder mikrostrukturell verschiedenartigen Bestandteile, die PFOS enthalten, oder — bei Textilien oder anderen beschichteten Materialien — wenn der PFOS-Anteil weniger als $1 \mu\text{g}/\text{m}^2$ des beschichteten Materials beträgt. PFOS-Verbindungen haben die Formel $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{X}$ mit $\text{X} = \text{OH}$, Metallsalze (O-M^+), Halogenide, Amide und andere Derivate einschließlich Polymere.

Anhang I, Teil A, der Perfluorooctansäure (PFOA), ihre Salze und PFOA-verwandte Verbindungen beschreibt, enthält die spezifische Ausnahme (Punkt 1) für Konzentrationen von PFOA oder ihrer Salze von höchstens 0,025 mg/kg (Massenanteil 0,000 002 5 %), wenn sie in Stoffen, Gemischen oder Erzeugnissen vorhanden ist bzw. sind. Außerdem gilt (Punkt 2) Artikel 4(1) für Konzentrationen einer einzelnen PFOA-verwandten Verbindung oder einer Kombination von PFOA-verwandten Verbindungen von höchstens 1 mg/kg (Massenanteil 0,000 1 %), wenn sie in Stoffen, Gemischen oder Erzeugnissen vorhanden ist bzw. sind.

PFOA, ihre Salze und PFOA-verwandte Verbindungen umfasst:

- i) Perfluorooctansäure, einschließlich ihrer verzweigten Isomere;
- ii) ihre Salze;
- iii) PFOA-verwandte Verbindungen, bei denen es sich für die Zwecke des Übereinkommens um Stoffe handelt, die zu PFOA abgebaut werden, einschließlich Stoffen (auch Salze und Polymere), die eine lineare oder verzweigte Perfluorheptylgruppe mit dem Bestandteil $(\text{C}_7\text{F}_{15})\text{C}$ als Strukturelement aufweisen.

Die folgenden Verbindungen werden nicht als PFOA-verwandte Verbindungen aufgenommen:

- iv) $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-X}$, wobei $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$;
- v) Fluorpolymere, die unter $\text{CF}_3[\text{CF}_2]_n\text{-R}'$ fallen, wobei $\text{R}' =$ jegliche Gruppe, $n > 16$;
- vi) Perfluoralkylcarboxylsäuren (einschließlich ihrer Salze, Ester, Halogenide und Anhydride) mit ≥ 8 perfluorierten Kohlenstoffatomen;
- vii) Perfluoralkansulfonsäuren und Perfluorphosphonsäuren (einschließlich ihrer Salze, Ester, Halogenide und Anhydride) mit ≥ 9 perfluorierten Kohlenstoffatomen;
- viii) Perfluorooctansulfonsäure und ihre Derivate (PFOS), wie in Anhang I aufgeführt.

Als eine weitere Ausnahme in Anhang I Teil A (Punkt 5 c) sind die Herstellung, das Inverkehrbringen und die Verwendung von PFOA, ihrer Salze und von PFOA-verwandten Verbindungen in öl- und wasserabweisenden Textilien zum Schutz von Arbeitnehmern vor gefährlichen Flüssigkeiten, die Risiken für ihre Gesundheit und Sicherheit darstellen, bis zum 4. Juli 2023 zulässig.

Verordnung (EU) 2021/1297 der Kommission zur Änderung des Anhangs XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) [7] beschränkt perfluorierte Carbonsäuren mit 9 bis 14 Kohlenstoffatomen in der Kette (C9-C14-PFCA), ihre Salze und C9-C14-PFCA-verwandte Stoffe ab dem 25. Februar 2023.

Diese Beschränkung betrifft die folgenden Stoffe:

Lineare und verzweigte perfluorierte Carbonsäuren mit der Formel $C_nF_{2n+1}-C(=O)OH$, wobei $n = 8, 9, 10, 11, 12$ oder 13 (C9-C14-PFCA) ist, einschließlich ihrer Salze und jeglicher Kombinationen davon;

Jeder C9-C14-PFCA-verwandte Stoff mit einer Perfluor-Gruppe mit der Formel $C_nF_{2n+1}-$, die direkt an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden ist, wobei $n = 8, 9, 10, 11, 12$ oder 13 ist, einschließlich seiner Salze und jeglicher Kombinationen davon;

Jeder C9-C14-PFCA-verwandte Stoff mit einer Perfluor-Gruppe mit der Formel $C_nF_{2n+1}-$, die nicht direkt an ein anderes Kohlenstoffatom gebunden ist, mit $n = 9, 10, 11, 12, 13$ oder 14 als Strukturelement, einschließlich seiner Salze und jeglicher Kombinationen davon.

Die folgenden Stoffe sind von dieser Bestimmung ausgenommen:

$C_nF_{2n+1}-X$, mit $X = F, Cl$, oder Br ,

wobei $n = 9, 10, 11, 12, 13$ oder 14 ist, einschließlich jeglicher Kombinationen davon;

$C_nF_{2n+1}-C(=O)OX'$, wobei $n > 13$ und $X' =$ jegliche Gruppe, einschließlich Salze.

Verschiedene per- und polyfluorierte Alkylverbindungen (PFAS, en: per- and poly-fluorinated alkylated substances), die nicht nach der Verordnung über POP beschränkt sind, wurden als besonders besorgniserregende Stoffe (SVHC, en: Substances of Very High Concern) in die Liste der in Frage kommenden Stoffe nach der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH), Artikel 59, aufgenommen.

Per- und polyfluorierte Verbindungen von C4 bis C14 (PFAS) kommen zum Beispiel in schmutz- und wasserabweisenden Ausrüstungen von Textilien vor oder können als Verunreinigungen (beispielsweise aus Wasserquellen) eingebracht werden. Kategorien von PFAS sind in Tabelle 1 angeführt. In Tabelle 2 sind die Klassen regulierter Verbindungen (d. h. aufgeführt in einer Verordnung) aufgeführt, einschließlich Säuren, Telomere, Sulfonate und Sulfonamidalkohole. Besorgniserregende Verbindungen (d. h. noch nicht in einer Verordnung aufgeführt) sind im informativen Anhang C aufgeführt.

Tabelle 1 — Kategorien von PFAS

Art von PFAS	Untergruppe	Anwendungen		Kategorie
		Verwendung	Verunreinigungsquellen ^a	
PFAS-Salze	K ⁺ -, Li ⁺ -, Diethanolamin-(DEA-)Salz analysiert als Säuren	grenzflächenaktive Substanz (Tensid) für alkalische Reiniger	grenzflächenaktive Substanz in Löschschaum, Emulgator in Fußbodenpolitur, Nebelunterdrückungsmittel für Metallplattierungsbäder, oberflächenaktive Substanz für Ätzsäuren für Leiterplatten, Pestizidwirkstoff für Ameisenköderfallen	A
	Amine	–	Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für Metallplattierungsbäder	B
	Ammoniumsalze analysiert als Säuren	–	Emulgator bei der Produktion von Fluorpolymeren	C
	Amphotere	wasser-/lösemittel abweisende Eigenschaft bei Leder/Papier	–	D
PFAS-Verbindungen	Carboxylate	–	Antistatikum in Fotopapier	E
	Amide	–	Pestizidwirkstoff	F
	Oxazolidinone	–	Wasserfester Verguss (Elektronik)	G
PFAS-Polymere/Oligomere	Alkohole, Silane, Alkoxyate, Fettsäureester, Adipate, Urethane, Polyester, Acrylate	Schmutz- und wasserabweisende Eigenschaft bei Teppichen, textilen Flächengebilden, Polstermöbeln, Kleidung, Leder, Metall, Glas	–	H
	Copolymere, Phosphatester	Wasserabweisende Eigenschaft bei Teppichen, textilen Flächengebilden, Polstermöbeln, Kleidung, Leder, Metall, Glas	Schmutz-/öl-/wasserabweisende Eigenschaften bei Platten/Tellern, Lebensmittelbehältern, Taschen/Tüten, Verpackungen, Faltschachteln, Behältern, Selbstdurchschreibeformularen, Abdeckpapieren	I
^a Diese Verbindungen sind für den Herstellungsprozess von Textilien nicht relevant, es ist jedoch möglich, dass sie als Verunreinigungen vorkommen.				

Tabelle 2 — Regulierte PFAS

Nr.	Verbindung		CAS- Registrierun gsnummer® (CAS-RN®)¹	Anwendbares Prüfverfahren		EU Ver- ordnungª	PFAS- Kategorie (Tabelle 1)
				EN 17681-1	EN 17681-2		
Perfluorierte Carboxylsäuren							
1	PFHxA	Perfluor-n-hexansäure	307-24-4	x		unter Be- wertung (REACH)	A und C
2 ^b	PFOA	Perfluor-n-octansäure	335-67-1	x		POP und REACH (SVHC)	A und C
2.2 ^b	APFO	Salze der Perfluor-n-octansäure, - Ammoniumpenta- decafluorooctanoat	3825-26-1	x		POP	C
	Na-PFO	- Natriumperfluorooctanoat	335-95-5				A
	K-PFO	- Kaliumperfluorooctanoat	2395-00-8				A
	Ag-PFO	- Silberperfluorooctanoat	335-93-3				A
	F-PFO	-Perfluorooctanoylfluorid	335-66-0				A
3 ^b	8:2 FTS	1H,1H,2H,2H-Perfluor- decansulfonsäure	39108-34-4	x		POP	A
4 ^b	Me-PFOA	Methylperfluorooctanoat	376-27-2		x	POP	H
5 ^b	Et-PFOA	Ethylperfluorooctanoat	3108-24-5		x	POP	H
6	PFNA	Perfluor-n-nonansäure	375-95-1	x		REACH, Anhang XVII und SVHC	
6.2	NH4-PFN	Salze der Perfluor-n-nonansäure - Ammoniumperfluor- nonanoat	4149-60-4	x		REACH, Anhang XVII und SVHC	
	Na-PFN	- Natriumperfluornonanoat	21049-39-8				
7	PFDA	Perfluor-n-decansäure	335-76-2	x		REACH, Anhang XVII und SVHC	

1 CAS-Registrierungsnummer® (CAS-RN®) ist ein Warenzeichen von CAS-Corporation. Diese Angabe dient zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu den gleichen Ergebnissen führen.