

DIN EN ISO 14389

ICS 59.080.01

Ersatz für
DIN EN 15777:2009-12**Textilien –
Bestimmung des Phthalatanteils –
Tetrahydrofuran-Verfahren (ISO 14389:2014);
Deutsche Fassung EN ISO 14389:2014**

Textiles –
Determination of the phthalate content –
Tetrahydrofuran method (ISO 14389:2014);
German version EN ISO 14389:2014

Textiles –
Détermination de la teneur en phtalates –
Méthode au tétrahydrofurane (ISO 14389:2014);
Version allemande EN ISO 14389:2014

Gesamtumfang 29 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 14389:2014) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 38 „Textiles“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI (Vereinigtes Königreich) gehalten wird.

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

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 1833-1	siehe	DIN EN ISO 1833-1
ISO 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 5725-5	siehe	DIN ISO 5725-5

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15777:2009-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) ISO-Norm übernommen;
- b) Tetrahydrofuran verwendet;
- c) geändertes Verfahren.

Frühere Ausgaben

DIN EN 15777: 2009-12

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 1833-1, *Textilien — Quantitative chemische Analysen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen der Prüfung*

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-5, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 5: Alternative Methoden für die Ermittlung der Präzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

Deutsche Fassung

Textilien —
Bestimmung des Phthalatanteils —
Tetrahydrofuran-Verfahren (ISO 14389:2014)

Textiles —
Determination of the phthalate content —
Tetrahydrofuran method (ISO 14389:2014)

Textiles —
Détermination de la teneur en phtalates —
Méthode au tétrahydrofurane (ISO 14389:2014)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 20. Juni 2014 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 Management-Zentrum des CEN-CENELEC 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, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, 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: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Begriffe	5
3 Kurzbeschreibung	5
4 Reagenzien	5
5 Geräte.....	6
6 Durchführung	6
6.1 Herstellen der Standardlösungen	7
6.2 Ultraschallextraktion und Bestimmung von Phthalaten.....	9
7 Berechnung der Ergebnisse.....	10
7.1 Berechnung auf Grundlage der korrigierten Masse (standardmäßig)	10
7.2 Berechnung auf Grundlage der Gesamtmasse (sofern relevant).....	10
8 Prüfbericht.....	11
Anhang A (normativ) Berechnungen	12
Anhang B (informativ) Beispiel für Prüfparameter für die GC-MS	14
Anhang C (informativ) Bestimmung des PVC-Masseanteils durch ein chemisches Verfahren.....	15
Anhang D (informativ) Statistische Daten.....	18
Literaturhinweise	27

Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 14389:2014) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 38 „Textiles“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Dezember 2014, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Dezember 2014 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können, ohne dass diese vorstehend identifiziert wurden. CEN [und/oder] CENELEC sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN 15777:2009.

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

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 14389:2014 wurde vom CEN als EN ISO 14389:2014 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Einleitung

Die vorliegende Internationale Norm enthält ein Prüfverfahren zur Bestimmung von einigen Phthalaten in textilen Erzeugnissen.

Phthalate werden üblicherweise als Weichmacher in Polymeren verwendet. Bei Phthalaten handelt es sich um eine Kernfrage für Hersteller und Händler von Textilien, da sie innerhalb von Applikationen, beschichteten Flächengebilden, Plastisolaufrucken, Knöpfen usw. verwendet werden.

Phthalate sind umstritten, da viele Phthalate in hohen Dosen eine Hormonaktivität in Studien an Nagetieren gezeigt haben. Studien an Nagetieren unter Einbeziehung großer Phthalatmengen haben eine Schädigung von Leber, Nieren, Lunge und der sich entwickelnden Hoden gezeigt.

Eine toxikologische Bedeutung haben sie aufgrund ihrer möglichen Auswirkung als endokrine Disruptoren erhalten, und einige der aufgeführten Phthalate sind für die Fortpflanzung schädlich. Die aufgeführten Phthalate basieren auf denjenigen, die durch bestimmte Richtlinien eingeschränkt sind (z. B. in der Europäischen Union).

WARNUNG — Diese Internationale Norm verlangt die Verwendung von Substanzen und/oder die Anwendung von Verfahren, die gesundheitsschädlich sein könnten, wenn keine geeigneten Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden. Sie bezieht sich nur auf die technische Eignung und spricht den Anwender zu keinem Zeitpunkt von gesetzlichen Verpflichtungen frei, die im Zusammenhang mit der Gesundheit und Sicherheit stehen. Bei der Erarbeitung dieser Internationalen Norm wurde davon ausgegangen, dass entsprechend geschulte und erfahrene Mitarbeiter mit der Ausführung ihrer Bestimmungen betraut werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung von Phthalaten in Textilien durch Gaschromatografie-Massenspektrometrie (GC-MS) mit massenselektivem Detektor fest.

Diese Internationale Norm gilt für textile Erzeugnisse, bei denen die Gefahr des Vorhandenseins irgendwelcher Phthalate besteht.

2 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

2.1

plastifizierte oder weich gemachtes Material

Kunststoffmaterial, das mit Chemikalien behandelt ist, um sie geschmeidiger zu machen

Anmerkung 1 zum Begriff: Für diese spezielle Internationale Norm handelt es sich bei Chemikalien um Phthalate.

BEISPIEL Beispiele für Kunststoffmaterialien: Beschichtung, Pigmentaufdruckbinder, usw.

2.2

vollständig behandeltes Textil

Textil mit einer durchgehenden Ausrüstung, Beschichtung oder Aufdruck

2.3

lokal behandeltes Textil

Textil mit einer unterbrochenen Ausrüstung, Beschichtung oder Aufdruck

2.4

repräsentative Messprobe

Messprobe, die durch das Mischen von Stücken aller unterschiedlich behandelten Teile und Farben erhalten wird

3 Kurzbeschreibung

Die Phthalate werden mit einem Ultraschallgenerator unter Verwendung von Tetrahydrofuran aus der textilen Messprobe extrahiert. Nach der teilweisen oder vollständigen Auflösung des Kunststoffpolymers erfolgt die Phthalatextraktion durch Ausfällung des gelösten Polymers unter Verwendung eines geeigneten Lösemittels (Acetonitril, *n*-Hexan usw.). Nach dem Zentrifugieren und Verdünnen des Extrakts bis zum Volumen wird die Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) zum Identifizieren der einzelnen Phthalate in der Messprobe und ein interner Standard (IS) zu deren quantitativer Bestimmung verwendet.

4 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, sind nur Reagenzien anerkannter analytischer Reinheit zu verwenden.

4.1 Tetrahydrofuran (THF), CAS-Nr. 109-99-9.

4.2 Lösemittel für die Ausfällung. Beispiele:

- 4.2.1 **Acetonitril**, CAS-Nr. 75-05-8.
- 4.2.2 **n-Hexan**, CAS-Nr. 110-54-3.
- 4.3 **Dicyclohexylphthalat (DCHP)**, CAS-Nr. 84-61-7 — interner Standard (IS).
- 4.4 **Diisononylphthalat (DINP)**, CAS-Nr. 28553-12-0 oder 68515-48-0.
- 4.5 **Di-(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP)**, CAS-Nr. 117-81-7.
- 4.6 **Di-n-octylphthalat (DNOP)**, CAS-Nr. 117-84-0.
- 4.7 **Diisodecylphthalat (DIDP)**, CAS-Nr. 26761-40-0 oder 68515-49-1.
- 4.8 **Butylbenzylphthalat (BBP)**, CAS-Nr. 85-68-7.
- 4.9 **Dibutylphthalat (DBP)**, CAS-Nr. 84-74-2.
- 4.10 **Diisobutylphthalat (DIBP)**, CAS-Nr. 84-69-5.
- 4.11 **Dipentylphthalat (DPP)**, CAS-Nr. 131-18-0.
- 4.12 **Diisoheptylphthalat (DIHP)**, CAS-Nr. 71888-89-6.
- 4.13 **Dimethoxyethylphthalat (DMEP)**, CAS-Nr. 117-82-8.

5 Geräte

- 5.1 **Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS)** mit massenselektivem Detektor (MSD).
- 5.2 **Fläschchen** mit einem Fassungsvermögen von 40 ml.
- 5.3 **Thermostatisch geregeltes Ultraschallbad**, mit einer Frequenz von (40 ± 5) kHz.
- 5.4 **Glaskolben mit Glasstopfen** mit einem Fassungsvermögen von 100 ml.
- 5.5 **Kalibrierte Messkolben** mit Fassungsvermögen von 50 ml und 100 ml.
- 5.6 **Messpipette** mit Fassungsvermögen von 10 ml und 20 ml.
- 5.7 **Analysenwaage** mit einer Auflösung von 0,1 mg.
- 5.8 **Wasserbad**.
- 5.9 **Rotationsverdampfer**.

6 Durchführung

WARNUNG — Der Dampf organischer Lösemittel ist besonders bei hohen Temperaturen leicht entzündlich. Die Glasgeräte sind vor der Verwendung abkühlen zu lassen.

Ein direkter Kontakt zwischen den Proben und den zu verwendenden Glasgeräten und/oder Geräten ist zu vermeiden, um eine wechselseitige Verunreinigung zu minimieren. Glasgeräte sollten nach dem Waschen zusätzlich mit 0,1 N Salpetersäure, Wasser und abschließend mit Aceton gespült werden. Die Glasgeräte sollten vor der Verwendung vollständig getrocknet sein. Zur Vermeidung einer Verunreinigung dürfen keine Kunststoffbehälter (z. B. für Wasser) verwendet werden.

6.1 Herstellen der Standardlösungen

6.1.1 Interne Standardlösung

Für den internen Standard ist das Lösemittel zu verwenden, das zur Ausfällung (4.2) nach der Ultraschallextraktion (siehe 6.2) verwendet wurde. Es ist eine Standard-Stammlösung mit 1 000 mg/l herzustellen.

6.1.2 Herstellen der Standard-Stammlösungen

Von den einzelnen Phthalatestern in dem Lösemittel, das zur Ausfällung verwendet wird, ist eine Reihe einzelner Standard-Stammlösungen, wie in Tabelle 1 dargestellt, herzustellen.

Zum Beispiel sind 50,0 mg eines Phthalats in einen 50-ml-Messkolben einzuwägen, und der Messkolben ist bis zur Marke mit dem zur Ausfällung verwendeten Lösemittel aufzufüllen und bis zum vollständigen Lösen des Stoffes gründlich zu durchmischen.

Tabelle 1 — Standard-Stammlösungen

Phthalatester	DCHP (IS)	DINP	DEHP	DNOP	DIDP	BBP	DBP	DIBP	DPP	DIHP	DMEP
Konzentration, mg/l	1 000										

Die meisten Standard-Stammlösungen dürfen in einem gemischten Vorrat hergestellt werden. Das spart Zeit und Mühe beim Herstellen von Kalibrierlösungen. DINP, DIDP und DIHP haben überlappende Peaks. Es wird empfohlen, diese Standard-Stammlösungen getrennt herzustellen, weil deren Kalibrierlösungen aufgrund der mehrfachen Peaks in höheren (fünffachen) Konzentrationen als bei den anderen Phthalaten herzustellen sind. Daraus ergibt sich die höhere Nachweisgrenze in Anhang B.

6.1.3 Herstellen der Kalibrierlösungen

Aus den Standard-Stammlösungen sind mindestens fünf geeignete Phthalat-Kalibrierlösungen (in Konzentrationen von beispielsweise 1 mg/l, 3 mg/l, 15 mg/l, 30 mg/l und 90 mg/l nach Tabelle 2) herzustellen, die jeweils eine gleiche Menge der Zielphthalate (4.4 bis 4.13) und eine Menge des internen Standards (4.3) enthalten, sowie ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und dem zur Ausfällung verwendeten Lösemittel in einem Volumenverhältnis von 1:2 (33 Teile Tetrahydrofuran zu 66 Teilen des anderen Lösemittels), wie in Tabelle 2 dargestellt. Jede Kalibrierlösung sollte eine Endkonzentration des internen Standards von 5 mg/l haben. Es ist eine Kalibrier-Blindprobe herzustellen. Die Kalibrierlösungen und die Kalibrier-Blindprobe sind mit GC-MS zu analysieren. Das Ergebnis ist qualitativ zu analysieren, um ordnungsgemäße Retentionszeiten und das Nichtvorhandensein einer Verunreinigung und den Aufbau der Kalibrierkurve sicherzustellen.