

DIN EN 17137

ICS 59.080.01

Einsprüche bis 2017-07-26

Entwurf**Textilien –****Bestimmung des Gehaltes von Verbindungen auf der Basis von Chlorbenzol und Chlortoluol;****Deutsche und Englische Fassung prEN 17137:2017**

Textiles –

Determination of the content of compounds based on chlorobenzenes and chlorotoluenes;
German and English version prEN 17137:2017

Textiles –

Détermination de la teneur de composés à base de chlorobenzènes et chlorotoluènes;
Version allemande et anglaise prEN 17137:2017

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-05-26 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und
Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs
besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten
Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 41 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17137:2017) 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).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Textilien — Bestimmung des Gehaltes von Verbindungen auf der Basis von Chlorbenzol und Chlortoluol

Textiles — Détermination de la teneur de composés à base de chlorobenzènes et chlorotoluènes

Textiles — Determination of the content of compounds based on chlorobenzenes and chlorotoluenes

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.8l

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Begriffe	4
4 Kurzbeschreibung	4
5 Prüfgeräte	4
6 Reagenzien	5
7 Durchführung	6
7.1 Probenahme und Messprobenvorbereitung	6
7.2 Extraktion	6
7.3 Filtration	6
7.4 Gaschromatographische Bestimmung	6
7.5 Kalibrierung	6
7.6 Berechnung und Darstellung der Ergebnisse	7
8 Zuverlässigkeit des Verfahrens	7
9 Prüfbericht	7
Anhang A (informativ) Chromatographische Analyse	8
A.1 Kapillargaschromatographie/Massenselektiver Detektor (GC-MS)	8
Anhang B (informativ) Zuverlässigkeit des Verfahrens	11
B.1 Allgemeines	11
B.2 Präzision	11
B.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze	12
B.4 Wiederholpräzision	13
B.5 Vergleichspräzision	14
B.6 Robustheit	15
B.7 Selektivität	16
B.8 Extraktionseffizienz	17
Literaturhinweise	19

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17137:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“ erarbeitet, dessen Sekretariat von BSI gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument beruht auf DIN 54232, die vom Arbeitsausschuss NA 062-05-12 AA „Textilchemische Prüfverfahren und Fasertrennung“ des Normenausschusses Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V. erstellt wurde.

1 Anwendungsbereich

Diese Norm legt ein Analysenverfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Chlorbenzolen und Chlortoluolen in textilen Erzeugnissen und Komponenten fest, z. B. Oberstoff, Einlagen, Futter, Reißverschlüsse aus Kunststoff, Knöpfe aus Kunststoff, Etiketten, Garne und Applikationen.

Das Verfahren gilt für einen Massenanteil von 0,1 mg/kg bis 10 mg/kg je Einzelisomer. Höhere und niedrigere Konzentrationen können bestimmt werden, wenn die Einwaage der Probe entsprechend gewählt wird bzw. im Analysengang entsprechende Verdünnungen vorgenommen werden.

2 Normative Verweisungen

Nicht zutreffend.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Komponente

Einzelteil der Textilprobe (aus einem Material)

3.2

konfektionierte Messprobe

Messprobe aus verschiedenen Teilmessproben der Komponenten

4 Kurzbeschreibung

Die zerschnittene Messprobe wird in einem geschlossenen Gefäß mittels Ultraschallbehandlung mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wird mit Hilfe von Membranfiltern von störenden Partikeln und Fasern befreit und ohne zusätzliche Probenaufreinigung mittels Gaschromatograph und massenselektivem Detektor im Selected-Ion-Modus analysiert, um den Gehalt an Chlorbenzolen und Chlortoluolen zu bestimmen. Zur Quantifizierung wird das Verfahren des Internen Standards eingesetzt.

5 Prüfgeräte

5.1 Standardlaborgeräte.

5.2 Glasgefäße mit festem Verschluss.

ANMERKUNG Gefäßvolumina von 40 ml bis 100 ml wurden als geeignet befunden.

5.3 Ultraschallbad für die Extraktion.

5.4 Analysenwaage, Auflösung von min. 0,000 1 g.

5.5 Spritzen, mit Luer-Ansatz, 2 ml, und Einmalspritzenfiltern mit Polytetrafluorethylen (PTFE)-Membran.

ANMERKUNG Eine Porengröße von 0,45 µm wurde als geeignet befunden.

5.6 Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (MSD).

6 Reagenzien

6.1 Dichlormethan zur Rückstandsanalyse (analysenrein).

6.2 Referenzsubstanzen.

Referenzsubstanzen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1 — Referenzsubstanzen

Substanz	CAS-Nummer^a
2-Chlortoluol	95-49-8
3-Chlortoluol	108-41-8
4-Chlortoluol	106-43-4
2,3-Dichlortoluol	32768-54-0
2,4-Dichlortoluol	95-73-8
2,5-Dichlortoluol	19398-61-9
2,6-Dichlortoluol	118-69-4
3,4-Dichlortoluol	95-75-0
2,3,6-Trichlortoluol	2077-46-5
2,4,5-Trichlortoluol	6639-30-1
Pentachlortoluol	877-11-2
1,2-Dichlorbenzol	95-50-1
1,3-Dichlorbenzol	541-73-1
1,4-Dichlorbenzol	106-46-7
1,2,3-Trichlorbenzol	87-61-6
1,2,4-Trichlorbenzol	120-82-1
1,3,5-Trichlorbenzol	108-70-3
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	634-66-2
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	634-90-2
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	95-94-3
Pentachlorbenzol	608-93-5
Hexachlorbenzol	118-74-1
2,4,5,6-Tetrachlor-m-Xylol (interner Standard)	877-09-8
^a Chemical Abstracts Service Number	

7 Durchführung

7.1 Probenahme und Messprobenvorbereitung

Die Probe ist üblicherweise eine konfektionierte Messprobe aus Teilmessproben verschiedener Komponenten. Es muss darauf geachtet werden, dass jeweils äquivalente Einwaagen der unterschiedlichen ausgewählten Komponenten verwendet werden. Bei mehrfarbigen und unterschiedlich farbigen Produkten müssen alle verfügbaren Farben ausgewählt und geprüft werden.

Es dürfen bis zu vier Farben gemeinsam geprüft werden.

Um vier Farben zu erfassen, müssen die folgenden Regeln angewandt werden. Diese wurden nach Präferenz geordnet:

- die vier Farben sind aus demselben Teil des Textilprodukts zu wählen;
- sollten die vier Farben nicht aus demselben Teil des Textilprodukts stammen, sind sie aus jenen Teilen des Textilprodukts auszuwählen, die dieselbe Faserart aufweisen;

Jede Farbe muss ungefähr die gleiche Einwaage aufweisen, um eine Gesamteinwaage von 2 g zu erreichen.

Falls die Regeln nicht angewandt werden können (z. B. aufgrund von komplexen Druckmustern, Kunststoffknöpfen), muss eine Beschreibung der Probenahme der ausgewählten Messproben beigefügt werden.

Die Messproben werden in Stücke mit einer Breite von etwa 5 mm geschnitten und bis zur weiteren Bearbeitung in verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt.

7.2 Extraktion

(2,0 ± 0,1) g der zerschnittenen Messprobe werden in einem Vial eingewogen und mit 20 ml Dichlormethan überschichtet. Nach Zugabe von 200 µl interner Standardlösung wird die Messprobe (30 ± 1) min im Ultraschallbad (zu Beginn bei Umgebungstemperatur des Labors) extrahiert.

7.3 Filtration

Vom Extrakt wird 1 ml mit einer Einmalspritze entnommen und mit Hilfe von Membranfiltern von störenden Partikeln und Fasern befreit. Nach der Filtration wird der Extrakt in ein Vial überführt.

7.4 Gaschromatographische Bestimmung

Die im Extrakt enthaltenen Substanzen werden auf einer Kapillarsäule getrennt und mit Hilfe eines massenselektiven Detektors im Selected-Ion-Modus (SIM) analysiert.

Beispiele für Geräteparameter sind in Anhang A angegeben.

7.5 Kalibrierung

Zur Kalibrierung werden von den Referenzsubstanzen einzelne Stammlösungen angesetzt (z. B. 10 mg bis 10 ml Dichlormethan, Massenkonzentration $\beta = 1$ mg/ml). Anschließend wird ein Mischstandard vorbereitet (z. B. je 1 ml jeder Stammlösung ad 100 ml Dichlormethan, Massenkonzentration $\beta = 10$ µg/ml). Aus dem Mischstandard werden Kalibrierlösungen mit unterschiedlichen Konzentrationen angesetzt (z. B. 10, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1 000 ng/ml). Schließlich wird von den einzelnen Kalibrierlösungen je 1 ml abgenommen, mit 10 µl der internen Standardlösung (z. B. mit einer Konzentration von 10 µg/ml) versetzt und analysiert.

7.6 Berechnung und Darstellung der Ergebnisse

Die Konzentrationen an Chlorbenzolen oder Chlortoluolen ergeben sich als Massenanteil in µg/ml aus der folgenden Gleichung:

$$\frac{F_{\text{Probe}}}{F_{\text{ISTD}}} = m \times \frac{\beta_{\text{Probe}}}{\beta_{\text{ISTD}}} \quad (1)$$

Dabei ist

F_{Probe} der Messwert des Analyten (Flächenwert);

F_{ISTD} der Messwert des internen Standards (Flächenwert);

β_{Probe} die Massenkonzentration des Analyten im Extrakt (µg/ml);

β_{ISTD} die Massenkonzentration des internen Standards im Extrakt (µg/ml);

m die Steigung der Kalibrierung.

Die Konzentrationen der Analyten werden als Massenanteil w in mg/kg nach folgender Gleichung berechnet:

$$w = \frac{(\beta_{\text{Probe}} \times V)}{E} \quad (2)$$

Dabei ist

w der Massenanteil (mg/kg);

V das Extraktionsvolumen (ml);

E die Einwaage (g).

8 Zuverlässigkeit des Verfahrens

Zur Zuverlässigkeit des Verfahrens siehe Anhang B.

9 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Einzelangaben enthalten:

- Hinweis auf dieses Dokument;
- Bezeichnung der eingereichten Probe;
- Beschreibung der Probenahme der einzelnen Komponenten;
- Datum der Analyse;
- Gehalt der jeweiligen Verbindung, Art und Gehalt als Massenanteil in mg/kg Erzeugnis;
- und jegliche Abweichungen von dem angegebenen Verfahren.

Anhang A (informativ)

Chromatographische Analyse

A.1 Kapillargaschromatographie/Massenselektiver Detektor (GC-MS)

- Gasversorgung für Träger- und Spülgas (Helium 5,0, d. h. Reinheit $\geq 99,999$ % Volumenanteil);
- Kapillarsäule mit 5 % Diphenyldimethylpolysiloxan (z. B. 30 m $\times$ 0,25 mm $\times$ 0,25 μ m).

Tabelle A.1 — Beispiel für gaschromatographische Bedingungen

Trärgas	Helium
Injektionsmodus	split/splitless
Injektionsvolumen	1 μ l
Injektortemperatur	250 °C
Durchfluss	1 ml/min
Ofenprogramm	35 °C (2 min) 35 °C bis 150 °C (3 °C/min) 150 °C bis 250 °C (20 °C/min) 250 °C (5 min)

Tabelle A.2 — Retentionszeiten

Substanz	Retentionszeiten
	min
2-Chlortoluol	11,67
3-Chlortoluol	11,80
4-Chlortoluol	11,94
2,3-Dichlortoluol ^a	20,98
2,4-Dichlortoluol	19,58
2,5-Dichlortoluol	19,68
2,6-Dichlortoluol	19,77
3,4-Dichlortoluol ^a	20,98
2,3,6-Trichlortoluol	28,19
2,4,5-Trichlortoluol	27,71
Pentachlortoluol	42,04
1,2-Dichlorbenzol	15,53
1,3-Dichlorbenzol	14,16
1,4-Dichlorbenzol	14,49
1,2,3-Trichlorbenzol	23,98
1,2,4-Trichlorbenzol	22,35
1,3,5-Trichlorbenzol	20,21
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	31,29
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	29,13
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	29,22
Pentachlorbenzol	37,07
Hexachlorbenzol	42,58
Tetrachlor-m-Xylol (ISTD)	40,74
^a Die Isomere 2,3- und 3,4-Dichlortoluol werden nicht getrennt.	

Tabelle A.3 — Parameter massenselektiver Detektor

Substanz	m/z Target-Ion	m/z Qualifier 1	Response Qualifier 1 %	m/z Qualifier 2	Response Qualifier 2 %
2-Monochlortoluol	91	126	38,1	128	12,2
3-Monochlortoluol	91	126	38,1	128	12,3
4-Monochlortoluol	91	126	40,3	128	13,2
1,3-Dichlorbenzol	146	148	64,0	111	35,5
1,4-Dichlorbenzol	146	148	64,0	111	34,5
1,2-Dichlorbenzol	146	148	63,9	111	37,2
2,4-Dichlortoluol	125	160	38,8	162	24,7
2,5-Dichlortoluol	125	160	53,6	162	34,1
2,6-Dichlortoluol	125	160	42,3	162	27,5
1,3,5-Trichlorbenzol	180	182	95,6	145	26,6
2,3- und 3,4-Dichlortoluol	125	160	41,5	162	26,5
1,2,4-Trichlorbenzol	180	182	95,9	145	27,4
1,2,3-Trichlorbenzol	180	182	96,2	145	28,9
2,4,5-Trichlortoluol	159	194	47,5	196	44,9
2,3,6-Trichlortoluol	159	194	51,7	196	49,2
1,2,3,5-Tetrachlorbenzol	216	214	79,2	218	47,8
1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	216	214	79,2	218	47,8
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	216	214	77,8	218	46,5
Pentachlorbenzol	250	252	63,7	248	62,9
Pentachlortoluol	229	264	63,8	262	62,8
Hexachlorbenzol	284	286	79,3	282	52,3
2,4,5,6-Tetrachlor-m-Xylol	244	242	77,3	246	46,3

Anhang B (informativ)

Zuverlässigkeit des Verfahrens

B.1 Allgemeines

Kontrollproben (d.h. ohne Chlorbenzole oder Chlortoluole) wurden mit festgelegten Mengen an Chlorbenzolen oder Chlortoluolen dotiert. Alle Validierungen wurden bei unterschiedlichen Konzentrationen mit einem synthetischen textilen Flächengebilde als Matrix durchgeführt. Die folgenden Daten basieren auf der Analyse von 10 dotierten Proben.

B.2 Präzision

Die Präzision wurde bei drei unterschiedlichen Konzentrationen aus drei dotierten synthetischen textilen Flächengebilden mit drei Analysewiederholungen bestimmt.

Die erste Konzentration lag nahe der Nachweisgrenze bei 0,05 mg/kg, die zweite Konzentration an der Zulässigkeitsgrenze von 0,1 mg/kg und die dritte Konzentration entsprach dem empfohlenen Grenzwert von 1 mg/kg.