

## DIN EN 17137



ICS 59.080.01

Einsprüche bis 2023-08-16  
Vorgesehen als Ersatz für  
DIN EN 17137:2019-02

**Entwurf****Textilien –****Bestimmung des Gehaltes von Verbindungen auf der Basis von  
Chlorbenzolen und Chlortoluolen;  
Deutsche und Englische Fassung prEN 17137:2023**

## Textiles –

Determination of the content of compounds based on chlorobenzenes and chlorotoluenes;  
German and English version prEN 17137:2023

## Textiles –

Détermination de la teneur de composés à base de chlorobenzènes et chlorotoluènes;  
Version allemande et anglaise prEN 17137:2023

**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-06-16 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](http://www.din.de/go/entwuerfe) bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter [www.entwuerfe.normenbibliothek.de](http://www.entwuerfe.normenbibliothek.de), sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an [nmp@din.de](mailto:nmp@din.de) möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter [www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe](http://www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe) oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter [www.dke.de/stellungnahme](http://www.dke.de/stellungnahme) abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, 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 58 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

## Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17137:2023) 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).

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.

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

## Änderungen

Gegenüber DIN EN 17137:2019-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die Abschnitte wurden nach der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung Teil 3:2019 umstrukturiert und umbenannt;
- b) in Abschnitt 1 wurde der Anwendungsbereich auf  $\alpha$ -chlorierte Toluole ausgeweitet und umformuliert;
- c) in Abschnitt 2 wurde EN ISO 4787 hinzugefügt;
- d) die Unterabschnitte 3.1 und 3.2 wurden gestrichen;
- e) Abschnitt 4 wurde umformuliert;
- f) Abschnitt 5 wurde neu geordnet und umformuliert;
- g) in Unterabschnitt 5.2 wurden in Tabelle 1 mehrere  $\alpha$ -chlorierte Toluole hinzugefügt und Tabelle 1 wurde neu geordnet;
- h) Abschnitt 6 wurde neu geordnet und umformuliert;
- i) in Unterabschnitt 6.6 wurde das Triple-Quadrupol-Massenspektrometer als geeigneter Detektor hinzugefügt;
- j) Abschnitt 7 wurde neu geordnet und umformuliert;
- k) Abschnitt 8 wurde neu geordnet und umformuliert;
- l) in Unterabschnitt 9.2 wurde ein Abschnitt über die Berechnung der Summe von Chlorbenzolen und Chlortoluolen hinzugefügt;
- m) in Unterabschnitt 9.3 wurde die Bestimmungsgrenze (en: limit of quantification) des Prüfverfahrens angegeben;
- n) Abschnitt 10 wurde neu geordnet und umformuliert;
- o) in Anhang A wurde eine Beschreibung des Auftretens von falsch positiven Ergebnissen hinzugefügt;

- p) in Anhang B wurde ein Prüfverfahren für den Fall vermuteter falsch positiver Ergebnisse hinzugefügt;
- q) der ehemalige Anhang A wurde zu Anhang C;
- r) in Abschnitt C.2 wurden Gerätebedingungen und charakteristische Massen für die quantitative Bestimmung mit Massenchromatograph/Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (GC MS/MS) wurden hinzugefügt;
- s) der ehemalige Anhang B wurde zu Anhang D;
- t) in den Literaturhinweisen wurden weitere Verweisungen hinzugefügt;
- u) Anpassung an die aktuell gültigen Gestaltungsregeln.

– *Entwurf* –

E DIN EN 17137:2023-07

– Leerseite –

**Textilien – Bestimmung des Gehaltes von Verbindungen auf der Basis von  
Chlorbenzolen und Chlortoluolen**

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

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

## Inhalt

|                                                                                                                                                        | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Europäisches Vorwort . . . . .                                                                                                                         | 4     |
| 1 Anwendungsbereich . . . . .                                                                                                                          | 6     |
| 2 Normative Verweisungen . . . . .                                                                                                                     | 6     |
| 3 Begriffe . . . . .                                                                                                                                   | 6     |
| 4 Kurzbeschreibung . . . . .                                                                                                                           | 6     |
| 5 Reagenzien . . . . .                                                                                                                                 | 6     |
| 6 Prüfeinrichtung . . . . .                                                                                                                            | 8     |
| 7 Probenahme . . . . .                                                                                                                                 | 9     |
| 7.1 Herstellung der Messproben . . . . .                                                                                                               | 9     |
| 8 Durchführung . . . . .                                                                                                                               | 9     |
| 8.1 Extraktion . . . . .                                                                                                                               | 9     |
| 8.2 Bestimmung mittels GC-MS oder GC-MS/MS . . . . .                                                                                                   | 9     |
| 8.2.1 Herstellung der Kalibrierlösungen . . . . .                                                                                                      | 9     |
| 8.2.2 Bestimmung mittels GC-MS oder GC-MS/MS . . . . .                                                                                                 | 9     |
| 9 Angabe der Ergebnisse . . . . .                                                                                                                      | 10    |
| 9.1 Berechnung . . . . .                                                                                                                               | 10    |
| 9.2 Summe der Chlorbenzole und Chlortoluole . . . . .                                                                                                  | 10    |
| 9.3 Zuverlässigkeit des Verfahrens . . . . .                                                                                                           | 10    |
| 10 Prüfbericht . . . . .                                                                                                                               | 10    |
| Anhang A (informativ) Falsch positive Ergebnisse . . . . .                                                                                             | 12    |
| A.1 Falsch positive Ergebnisse . . . . .                                                                                                               | 12    |
| A.2 Auftreten von Chlorbenzolen und Chlortoluolen . . . . .                                                                                            | 12    |
| A.3 Beispiele für falsch positive Ergebnisse (keine erschöpfende Liste) . . . . .                                                                      | 12    |
| A.3.1 $\alpha$ -Chlortoluol (Benzylchlorid) als ein Zerfallsprodukt von quaternären Ammoniumsalzen . . . . .                                           | 12    |
| A.3.2 1,2-Dichlorbenzol-Ergebnisse von Syntheserückständen [2] . . . . .                                                                               | 12    |
| A.3.3 Chlorbenzole und Chlortoluole, die vom Farbstoff als Zerfallsprodukte freigesetzt werden . . . . .                                               | 13    |
| Anhang B (informativ) Prüfverfahren, wenn falsch positive Ergebnisse für aus<br>Benzalkoniumchlorid stammendes Benzylchlorid erwartet werden . . . . . | 14    |
| B.1 Bestätigung mittels LC-DAD des aus Benzalkoniumchlorid stammenden Benzylchlorids . . . . .                                                         | 14    |
| B.1.1 Kurzbeschreibung . . . . .                                                                                                                       | 14    |
| B.1.2 Reagenzien . . . . .                                                                                                                             | 14    |
| B.1.3 Prüfeinrichtung . . . . .                                                                                                                        | 14    |
| B.1.4 Durchführung . . . . .                                                                                                                           | 14    |
| B.2 Entfernen von Benzalkoniumchlorid durch Wasserextraktion mit anschließender<br>GC-MS-Analyse . . . . .                                             | 16    |
| Anhang C (informativ) Parameter für instrumentelle Analysen . . . . .                                                                                  | 17    |
| C.1 Gaschromatograph/Single-Quadrupol-Massenspektrometer (GC-MS) . . . . .                                                                             | 17    |
| C.2 Gaschromatograph/Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (GC-MS/MS) . . . . .                                                                          | 18    |
| Anhang D (informativ) Zuverlässigkeit des Verfahrens . . . . .                                                                                         | 21    |
| D.1 Allgemeines . . . . .                                                                                                                              | 21    |
| D.2 Präzision . . . . .                                                                                                                                | 21    |
| D.3 Nachweis- (LOD) und Bestimmungsgrenze (LOQ) . . . . .                                                                                              | 22    |
| D.4 Wiederholpräzision . . . . .                                                                                                                       | 23    |
| D.5 Vergleichspräzision . . . . .                                                                                                                      | 24    |
| D.6 Robustheit . . . . .                                                                                                                               | 24    |
| D.7 Selektivität . . . . .                                                                                                                             | 26    |
| D.8 Extraktionseffizienz . . . . .                                                                                                                     | 26    |
| Literaturhinweise . . . . .                                                                                                                            | 28    |

## Tabellen

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 1 — Referenzsubstanzen . . . . .                                                                                | 7  |
| Tabelle A.1 — Beispiele für Farbstoffe, die chlorierte Benzole und Toluole in GC-Injektoren freisetzen können . . . . . | 13 |
| Tabelle B.1 — LC-Einstellungen . . . . .                                                                                | 15 |
| Tabelle B.2 — Bedingungen für die Lösemittelgradientenelution . . . . .                                                 | 15 |
| Tabelle C.1 — Beispiel für Gerätebedingungen für GC-MS . . . . .                                                        | 17 |
| Tabelle C.2 — Beispiel für Retentionszeiten, Quantifizierungs- und Qualifizierungen . . . . .                           | 17 |
| Tabelle C.3 — Beispiel für Gerätebedingungen . . . . .                                                                  | 18 |
| Tabelle C.4 — Charakteristische Massen für die quantitative Bestimmung mittels GC-MS/MS . . . . .                       | 19 |
| Tabelle D.1 — Präzision . . . . .                                                                                       | 21 |
| Tabelle D.2 — Berechnung der Nachweisgrenze (LOD) und der Bestimmungsgrenze (LOQ) . . . . .                             | 22 |
| Tabelle D.3 — Wiederholpräzision . . . . .                                                                              | 23 |
| Tabelle D.4 — Vergleichpräzision . . . . .                                                                              | 24 |
| Tabelle D.5 — Robustheit . . . . .                                                                                      | 25 |
| Tabelle D.6 — Selektivität . . . . .                                                                                    | 26 |
| Tabelle D.7 — Extraktionseffizienz . . . . .                                                                            | 27 |

## Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17137:2023) 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 wird EN 17137:2018 ersetzen.

prEN 17137:2023 enthält im Vergleich zu EN 17137:2018 die folgenden wesentlichen technischen Änderungen:

- die Abschnitte wurden nach der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung Teil 3:2019 umstrukturiert und umbenannt;
- in Abschnitt 1 wurde der Anwendungsbereich auf  $\alpha$ -chlorierte Toluole ausgeweitet und umformuliert;
- in Abschnitt 2 wurde EN ISO 4787 hinzugefügt;
- die Unterabschnitte 3.1 und 3.2 wurden gestrichen;
- Abschnitt 4 wurde umformuliert;
- Abschnitt 5 wurde neu geordnet und umformuliert;
- in Unterabschnitt 5.2 wurden in Tabelle 1 mehrere  $\alpha$ -chlorierte Toluole hinzugefügt und Tabelle 1 wurde neu geordnet.
- Abschnitt 6 wurde neu geordnet und umformuliert;
- in Unterabschnitt 6.6 wurde das Triple-Quadrupol-Massenspektrometer als geeigneter Detektor hinzugefügt;
- Abschnitt 7 wurde neu geordnet und umformuliert;
- Abschnitt 8 wurde neu geordnet und umformuliert;
- in Unterabschnitt 9.2 wurde ein Abschnitt über die Berechnung der Summe von Chlorbenzolen und Chlortoluolen hinzugefügt;
- in Unterabschnitt 9.3 wurde die Bestimmungsgrenze (en: limit of quantification) des Prüfverfahrens angegeben;
- Abschnitt 10 wurde neu geordnet und umformuliert;
- in Anhang A wurde eine Beschreibung des Auftretens von falsch positiven Ergebnissen hinzugefügt;
- in Anhang B wurde ein Prüfverfahren für den Fall vermuteter falsch positiver Ergebnisse hinzugefügt;
- der ehemalige Anhang A wurde zu Anhang C;

- in Abschnitt C.2 wurden Gerätebedingungen und charakteristische Massen für die quantitative Bestimmung mit Massenchromatograph/Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (GC-MS/MS) wurden hinzugefügt;
- der ehemalige Anhang B wurde zu Anhang D;
- in den Literaturhinweisen wurden weitere Verweisungen hinzugefügt.

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 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein auf Gaschromatographie mit massenselektivem Detektor (GC-MSD) beruhendes Prüfverfahren für den Nachweis und die quantitative Bestimmung von Chlorbenzolen, Chlortoluolen und  $\alpha$ -chlorierten Toluolen in Fasern, Garnen, textilen Flächengebilden, beschichteten Geweben und Kunststoffen fest.

ANMERKUNG 1 CEN/TR 16741 legt fest, welche Materialien für dieses Prüfverfahren anwendbar sind.

## 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 Zwecke — Anforderungen und Prüfungen (ISO 3696:1987)*

EN ISO 4787, *Laborgeräte aus Glas und Kunststoff — Volumenmessgeräte — Prüfverfahren und Anwendung (ISO 4787:2021)*

## 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 geschnitten und in einem geschlossenen Vial in einem Ultraschallbad bei einer festgelegten Temperatur mit Dichlormethan extrahiert. Ein Aliquot des Extrakts wird hinsichtlich der in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen mit einem GC-MSD analysiert.

## 5 Reagenzien

Sofern nicht anderweitig festgelegt, müssen alle Reagenzien einen anerkannten analytischen Reinheitsgrad haben.

### 5.1 Dichlormethan, CAS-Registernummer<sup>®1</sup> (CAS RN<sup>®</sup>): 75-09-2

---

1 Die CAS-Registernummer<sup>®</sup> (CAS RN<sup>®</sup>) ist ein Warenzeichen der CAS-Gesellschaft. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Personen, die dieses Dokument anwenden, und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

## 5.2 Referenzsubstanzen

Referenzsubstanzen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1 — Referenzsubstanzen**

| Substanz-<br>nummer | Substanz                    | CAS-RN®    |
|---------------------|-----------------------------|------------|
|                     | <b>Chlorbenzole</b>         |            |
| 1                   | Chlorbenzol                 | 108-90-7   |
| 2                   | 1,2-Dichlorbenzol           | 95-50-1    |
| 3                   | 1,3-Dichlorbenzol           | 541-73-1   |
| 4                   | 1,4-Dichlorbenzol           | 106-46-7   |
| 5                   | 1,2,3-Trichlorbenzol        | 87-61-6    |
| 6                   | 1,2,4-Trichlorbenzol        | 120-82-1   |
| 7                   | 1,3,5-Trichlorbenzol        | 108-70-3   |
| 8                   | 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol    | 634-66-2   |
| 9                   | 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol    | 634-90-2   |
| 10                  | 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol    | 95-94-3    |
| 11                  | Pentachlorbenzol            | 608-93-5   |
| 12                  | Hexachlorbenzol             | 118-74-1   |
|                     | <b>Chlortoluole</b>         |            |
| 13                  | 2-Chlortoluol               | 95-49-8    |
| 14                  | 3-Chlortoluol               | 108-41-8   |
| 15                  | 4-Chlortoluol               | 106-43-4   |
| 16                  | 2,3-Dichlortoluol           | 32768-54-0 |
| 17                  | 2,4-Dichlortoluol           | 95-73-8    |
| 18                  | 2,5-Dichlortoluol           | 19398-61-9 |
| 19                  | 2,6-Dichlortoluol           | 118-69-4   |
| 20                  | 3,4-Dichlortoluol           | 95-75-0    |
| 21                  | 3,5-Dichlortoluol           | 25186-47-4 |
| 22                  | 2,3,4-Trichlortoluol        | 7359-72-0  |
| 23                  | 2,3,5-Trichlortoluol        | 56961-86-5 |
| 24                  | 2,3,6-Trichlortoluol        | 2077-46-5  |
| 25                  | 2,4,5-Trichlortoluol        | 6639-30-1  |
| 26                  | 3,4,5-Trichlortoluol        | 21472-86-6 |
| 27                  | 2,3,4,5-Tetrachlortoluol    | 1006-32-2  |
| 28                  | 2,3,4,6-Tetrachlortoluol    | 875-40-1   |
| 29                  | 2,3,5,6-Tetrachlortoluol    | 1006-31-1  |
| 30                  | Pentachlortoluol            | 877-11-2   |
|                     | <b>α-chlorierte Toluole</b> |            |
| 31                  | α-Chlortoluol               | 100-44-7   |

**Tabelle 1** (fortgesetzt)

| Substanz-<br>nummer | Substanz                                   | CAS-RN®   |
|---------------------|--------------------------------------------|-----------|
| 32                  | $\alpha,\alpha$ -Dichlortoluol             | 98-87-3   |
| 33                  | $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trichlortoluol     | 98-07-7   |
| 34                  | $\alpha,\alpha,2,6$ -Tetrachlortoluol      | 81-19-6   |
| 35                  | $\alpha,\alpha,\alpha,2$ -Tetrachlortoluol | 2136-89-2 |
| 36                  | $\alpha,\alpha,\alpha,4$ -Tetrachlortoluol | 5216-25-1 |
|                     | <b>Interner Standard</b>                   |           |
| 37                  | 2,4,5,6-Tetrachlor- <i>m</i> -xylol        | 877-09-8  |

### 5.3 Standardlösungen

#### 5.3.1 Stammlösungen der Zielverbindungen

Ein Laboratorium muss auf Grundlage seiner Aufgaben entscheiden, welche der Substanzen aus Tabelle 1 bestimmt werden müssen. Beruhend auf dieser Entscheidung müssen Standardstammlösungen für jede Substanz (z. B.  $c = 100 \mu\text{g/ml}$  für jede Substanz) entweder als handelsübliche zertifizierte Gemische bzw. Einzelkomponenten in Lösung oder als selbst hergestellte einzelne oder gemischte Standardstammlösungen jeder Substanz (Tabelle 1) in Dichlormethan (5.1) verfügbar sein.

**BEISPIEL** Bei Standardstammlösungen mit Konzentrationen von  $100 \mu\text{g/ml}$ , werden 25,0 mg jeder Substanz (Tabelle 1) in einen 250-ml-Messkolben eingewogen und mit Dichlormethan (5.1.1) bis zur Marke aufgefüllt, worauf gründlich gemischt wird, um die Substanz vollständig zu lösen.

#### 5.4.2 Arbeitslösung der Zielverbindungen

Es wird eine gemischte Arbeitslösung hergestellt, die alle erforderlichen Substanzen in einer für das vorhandene GC-MSD-System geeigneten Konzentration enthält (z. B.  $c = 10 \mu\text{g/ml}$ ).

#### 5.4.3 Interne Standardlösung

Es wird eine Lösung des internen Standards (IS) mit einer für das vorhandene GC-MSD-System geeigneten Konzentration (z. B.  $c = 1 \mu\text{g/ml}$ ) durch Lösen von 2,4,5,6-Tetrachlor-*m*-xylol (Tabelle 1, Substanz Nr. 37) in Dichlormethan (5.1) hergestellt.

## 6 Prüfeinrichtung

Die üblichen Laborgeräte und Laborgeräte aus Glas nach EN ISO 4787 müssen verwendet werden und darüber hinaus Folgendes:

- 6.1 Analysenwaage** mit einer Fehlergrenze von höchstens 0,1 mg.
- 6.2 Glasviale** mit dichtem Verschluss, z. B. 40 ml.
- 6.3 Ultraschallbad.**
- 6.4 Filter aus Polytetrafluorethylen (PTFE)**, mit maximaler Porengröße von  $0,45 \mu\text{m}$ .
- 6.5 GC-Vial mit Verschluss**, z. B. 2 ml

**6.6 Gaschromatograph (GC)**, gekoppelt mit Single-Quadrupol-Massenspektrometer (MS) oder Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (MS/MS).

## 7 Probenahme

### 7.1 Herstellung der Messproben

Die Messprobe muss aus einem einzigen Materialtyp (Fasern, Garne, textile Flächengebilde, beschichtete Gewebe und Kunststoffe) bestehen. Bis zu drei Messproben (gleicher Masse) desselben Materialtyps können unter Berücksichtigung der Bestimmungsgrenzen (en: limits of quantification) zusammen geprüft werden. Da verschiedene Farben unterschiedliche Konzentrationen an Chlorbenzolen, Chlortoluolen und  $\alpha$ -chlorierten Toluolen enthalten können, muss jedes farbige Material als eine Messprobe betrachtet werden. Mehrfarbiges Material mit kleinem Muster darf nur als eine einzige Messprobe geprüft werden.

Die Messprobe wird in Stücke von etwa 0,3 cm bis 0,5 cm Kantenlänge geschnitten und in einem geschlossenen Glasvial (6.2) bis zur weiteren Verarbeitung aufbewahrt.

## 8 Durchführung

### 8.1 Extraktion

( $2,0 \pm 0,1$ ) g der Probe (7.1) werden in ein Glasvial (6.2) eingewogen, die Masse wird auf 10 mg aufgezeichnet und mit 20 ml interner Standardlösung (5.4.3), die für das vorhandene GC-MSD-System (6.6) geeignet ist, versetzt und das Vial wird verschlossen. Stehen weniger als 2 g Messprobe zur Verfügung, muss die Messprobenmasse mehr als 0,5 g betragen und das Volumen der internen Standardlösung (5.4.3) muss entsprechend verringert werden. Die Messprobe wird ( $30 \pm 1$ ) min in einem Ultraschallbad (6.3), dessen Anfangstemperatur der Laboratoriumsumgebungstemperatur entspricht, extrahiert.

Nach der Extraktion wird die Lösung auf nahezu Raumtemperatur abkühlen gelassen, bevor das Vial geöffnet wird. Die Lösung wird durch einen PTFE-Filter (6.4) filtriert. Ein Aliquot des Extrakts wird in ein GC-MS-Vial (6.5) überführt, das mit einer Kappe verschlossen wird.

### 8.2 Bestimmung mittels GC-MS oder GC-MS/MS

#### 8.2.1 Herstellung der Kalibrierlösungen

Es werden mindestens 5 Kalibrierlösungen eines Gemischs der erforderlichen Substanzen nach Tabelle 1, einschließlich des internen Standards, aus den Arbeitslösungen (5.4.2) in Dichlormethan (5.1) mit für die Analyse geeigneten Konzentrationen hergestellt. Jede Lösung muss den internen Standard in einer Konzentration enthalten, die der Konzentration des internen Standards im Extrakt (8.1) entspricht.

#### 8.2.2 Bestimmung mittels GC-MS oder GC-MS/MS

Die in Tabelle 1 aufgeführten und in 8.1 extrahierten Verbindungen werden je nach Erfordernis mittels GC-MS oder GC MS/MS (6.6) bestimmt.

Beispiele für chromatographische GC-MS- und GC-MS/MS-Bedingungen sind in Anhang C angegeben.

Es ist bekannt, dass bestimmte Substanzen, die für die Textilveredlung verwendet werden, bei Temperaturen über 150 °C in einem GC-Einlass zerfallen können und dadurch  $\alpha$ -chlorierte Toluole freisetzen (siehe Anhang A). Zur Vermeidung von falsch positiven Ergebnissen werden Qualitätsmaßnahmen getroffen (Anhang A). Beispiele für geeignete Geräteparameter zur Vermeidung der Bildung von  $\alpha$ -chlorierten Toluolen sind in Anhang A und Anhang B enthalten.

## 9 Angabe der Ergebnisse

### 9.1 Berechnung

Die Konzentrationen von Chlorbenzolen, Chlortoluolen und  $\alpha$ -chlorierten Toluolen ergeben sich als Massenanteil in  $\mu\text{g/ml}$  aus folgender Gleichung (1):

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

Dabei ist

$F_{\text{Probe}}$  der Messwert der Substanz (Flächenwert);

$F_{\text{IS}}$  der Messwert des internen Standards (Flächenwert);

$C_{\text{Probe}}$  die Massenkonzentration der Substanz im Extrakt ( $\mu\text{g/ml}$ );

$c_{\text{IS}}$  die Massenkonzentration des internen Standards im Extrakt ( $\mu\text{g/ml}$ );

$m$  die Steigung der Kalibrierkurve.

Die Konzentrationen der Analyten werden als Massenanteil  $w$  in  $\text{mg/kg}$  nach folgender Gleichung (2) berechnet:

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

Dabei ist

$w$  der Massenanteil ( $\text{mg/kg}$ );

$V$  das Extraktionsvolumen ( $\text{ml}$ );

$E$  die Einwaage ( $\text{g}$ ).

### 9.2 Summe der Chlorbenzole und Chlortoluole

In bestimmten Fällen wird die Summe der verschiedenen Chlorbenzole und Chlortoluole (chlorierte organische Trägersubstanzen) als ein Endergebnis gefordert. Nur Chlorbenzole und Chlortoluole, die eindeutig identifiziert wurden, dürfen bei der Summe berücksichtigt werden.

Die Ergebnisse der identifizierten Chlorbenzole und Chlortoluole (wie in 9.1 erhalten) werden addiert, um das Ergebnis für die Summe zu erhalten. Wenn das Ergebnis für ein einzelnes Chlorbenzol oder Chlortoluol geringer als  $0,3 \text{ mg/kg}$  ist (9.3), wird dieses Ergebnis als Null betrachtet und darf nicht in die Summe einbezogen werden.

### 9.3 Zuverlässigkeit des Verfahrens

Dieses Verfahren ist in der Lage, die Konzentrationen der in Tabelle 1 aufgeführten Substanzen mit einer Bestimmungsgrenze (LOQ, en: limit of quantification) von  $0,3 \text{ mg/kg}$  oder weniger zu bestimmen.

Zur Zuverlässigkeit des Verfahrens siehe Anhang C.

## 10 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Einzelangaben enthalten:

- a) Verweisung auf dieses Dokument (einschließlich Jahr der Veröffentlichung);
- b) Bezeichnung der eingereichten Probe;
- c) Beschreibung der Probenahme der einzelnen Komponenten;
- d) Prüfdatum;
- e) Massenanteil für jedes Chlorbenzol, Chlortoluol und  $\alpha$ -chlorierte Toluol, in mg/kg (9.1);
- f) sofern gefordert, die Summe bestimmter Chlorbenzole und Chlortoluole, in mg/kg (9.2);
- g) jegliche Abweichungen von dem angegebenen Verfahren;
- h) alle beobachteten Besonderheiten.

## Anhang A (informativ)

### Falsch positive Ergebnisse

#### A.1 Falsch positive Ergebnisse

„Falsch positive Ergebnisse“ sind Analyseergebnisse, die scheinbar auf der Zielsubstanz beruhen, aber tatsächlich von anderen Quellen als der Zielsubstanz in der Probe herrühren. Zum Beispiel führen Zerfallsprodukte von anderen Chemikalien im Produkt, die chemische Reaktionen während der Analyse eingegangen sind, zu falsch positiven Ergebnissen.

Nachweise von Spuren der Zielsubstanzen, z. B. Chlorbenzole als Rückstände aus der Herstellung von Farbstoffen, werden nicht als „falsch positive Ergebnisse“ betrachtet.

Eine Temperatur über 150 °C im GC-Injektor kann falsch positive Ergebnisse verursachen.

#### A.2 Auftreten von Chlorbenzolen und Chlortoluolen

Chlorbenzole und Chlortoluole haben diverse Anwendungen in verschiedenen Industrien. Innerhalb der Bekleidungs- und Schuhindustrie-Versorgungsketten sind sie in Textilanwendungen zu finden. Chlorbenzole und Chlortoluole (mit Ausnahme von  $\alpha$ -Chlortoluolen) können als Trägermaterialien (bezeichnet als chlorierte organische Träger – COC, en: chlorinated organic carriers) während des Färbeprozesses von Kunstfasern, insbesondere bei Polyester und Polyester-mischungen, verwendet werden. Chlorbenzole und Chlortoluole werden außerdem als Zwischenprodukte bei der Synthese anderer Chemikalien sowie als Lösemittel für Farbstoffe und andere chemische Formulierungen mit hohen Schmelztemperaturen verwendet. Bestimmte Chlorbenzole können zum Herstellen von desodorierenden Mitteln oder Entfettungsmitteln für Metall, Leder und Wolle, bei denen 1,2-Dichlorbenzol verwendet wird, eingesetzt werden. Es gibt bekannte Fälle, bei denen 1,4-Dichlorbenzol in Lufterfrischern und Mottenschutzmitteln verwendet wurde. Aus diesem Grund können Chlorbenzole und Chlortoluole auch als Verunreinigungen vorliegen [2], [3], [4].

#### A.3 Beispiele für falsch positive Ergebnisse (keine erschöpfende Liste)

##### A.3.1 $\alpha$ -Chlortoluol (Benzylchlorid) als ein Zerfallsprodukt von quaternären Ammoniumsalzen

Quaternäre Ammoniumsalze werden oft in Desinfektionsmitteln, oberflächenaktiven Substanzen, Weichspülmitteln und anderen Textilanwendungen verwendet.

Quaternäre Ammoniumsalze, die Benzylgruppen am quaternären Stickstoff enthalten, können im GC-Einlass aufgrund der hohen Einlasstemperatur zerfallen und  $\alpha$ -Chlortoluol (Benzylchlorid) bilden [3]. Dies ist beispielsweise bei Benzalkoniumchlorid bekannt: In einigen Sicherheitsdatenblättern ist angegeben, dass die Zersetzung dieser Verbindung bei ~150 °C erfolgt (siehe Anhang B).

##### A.3.2 1,2-Dichlorbenzol-Ergebnisse von Syntheserückständen [2]

In Farbstoffen sind Rückstände von 1,2-Dichlorbenzol im Bereich von 0,5 mg/kg bis 5 mg/kg häufig und sind nicht als falsch positive Ergebnisse einzustufen. Diese entsprechen (oft) Verunreinigungen/Rückständen aus dem Syntheseprozess dieser Farbstoffe. Während der Extraktion mit Dichlormethan wird jedoch auch ein gewisser Teil des Farbstoffs extrahiert, der sich im GC-Einlasssystem zersetzen und dadurch signifikante Ergebnisse für 1,2-Dichlorbenzol zeigen kann.

### **A.3.3 Chlorbenzole und Chlortoluole, die vom Farbstoff als Zerfallsprodukte freigesetzt werden**

Einige Farbstoffe können in einem GC-Injektor zerfallen und chlorierte Benzole und Toluole freisetzen, siehe Tabelle A.1.

**Tabelle A.1 — Beispiele für Farbstoffe, die chlorierte Benzole und Toluole in GC-Injektoren freisetzen können**

| <b>Freigesetzte Substanz</b> | <b>Farbstoff</b>                                        |
|------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1,2-Dichlorbenzol            | Disperse Red 153 (CAS-RN <sup>®</sup> 78564-87-1)       |
|                              | Disperse Yellow 241 (CAS-RN <sup>®</sup> 83249-52-9)    |
|                              | C.I. Pigment Brown 41 (CAS-RN <sup>®</sup> 211502-16-8) |
| 1,3-Dichlorbenzol            | Pigment Yellow 16 (CAS-RN <sup>®</sup> 5979-28-2)       |
|                              | Vat Blue 36 (CAS-RN <sup>®</sup> 6424-69-7)             |
| 1,4-Dichlorbenzol            | Pigment Red 2 (CAS-RN <sup>®</sup> 6041-94-7)           |
|                              | Pigment Red 9 (CAS-RN <sup>®</sup> 6410-38-4)           |
|                              | Pigment Red 166 (CAS-RN <sup>®</sup> 3905-19-9)         |
|                              | Pigment Red 214 (CAS-RN <sup>®</sup> 82643-43-4)        |
|                              | Pigment Brown 1 (CAS-RN <sup>®</sup> 6410-40-8)         |
|                              | Pigment Brown 25 (CAS-RN <sup>®</sup> 6992-11-6)        |
| 1,2,4-Trichlorbenzol         | Pigment Red 112 (CAS-RN <sup>®</sup> 6535-46-2)         |

## Anhang B (informativ)

### Prüfverfahren, wenn falsch positive Ergebnisse für aus Benzalkoniumchlorid stammendes Benzylchlorid erwartet werden

#### B.1 Bestätigung mittels LC-DAD des aus Benzalkoniumchlorid stammenden Benzylchlorids

##### B.1.1 Kurzbeschreibung

Eine Probe wird mit Methanol für 1 h in einem Ultraschallbad bei Raumtemperatur extrahiert. Anschließend wird der Extrakt mittels Flüssigkeitschromatographie mit Diodenarray-Detektion (LC-DAD, en: Liquid Chromatography with Diode-Array Detection) analysiert.

##### B.1.2 Reagenzien

B.1.2.1 Wasser, Qualität 3 nach EN ISO 3696 oder LC-MS-Reinheitsgrad.

B.1.2.2 Methanol, LC-MS-Reinheitsgrad, CAS-Nummer 67-56-1

B.1.2.3 Ammoniumformat, CAS-Nummer 540-69-2

B.1.2.4 Benzylchlorid, CAS-Nummer 100-44-7

B.1.2.5 Benzalkoniumchlorid, CAS-Nummer 63449-41-2 (für das qualitative Screening)

##### B.1.3 Prüfeinrichtung

B.1.3.1 Flüssigkeitschromatograph mit Diodenarray-Detektion (LC-DAD).

##### B.1.4 Durchführung

###### B.1.4.1 Probenahmeverfahren

Die Probenahme erfolgt nach 7.1.

###### B.1.4.2 Extraktion

( $2,0 \pm 0,1$ ) g der Probe (B.1.4.1) werden in ein Glasvial (6.2) eingewogen, die Masse wird auf 10 mg aufgezeichnet und mit 20 ml Methanol (B.1.2.2) versetzt, und das Vial wird verschlossen. Stehen weniger als 2 g Messprobe zur Verfügung, werden mindestens 0,5 g der Messprobe verwendet und das Volumen der internen Standardlösung (5.4.3) wird entsprechend verringert. Die Messprobe wird ( $60 \pm 1$ ) min in einem Ultraschallbad (6.3), dessen Anfangstemperatur der Laboratoriumsumgebungstemperatur entspricht, extrahiert.

Das Lösemittel wird im Stickstoffstrom oder einem anderen geeigneten Lösemittelverdampfer auf ein Endvolumen von 1 ml reduziert. Das Verdampfersystem wird so eingestellt, dass eine Wiederfindungsrate von mehr als 80 % für das dotierte (en: spiked) Methanol erhalten wird.

Erforderlichenfalls wird der Extrakt mit einem Filter mit  $0,45 \mu\text{m}$  Porengröße filtriert.

Ein Aliquot wird mittels LC-DAD analysiert.