

DIN EN ISO 14184-3



ICS 59.080.01

Einsprüche bis 2023-05-17

Entwurf**Textilien –****Bestimmung des Gehaltes an Formaldehyd –****Teil 3: Freier und hydrolisierter Formaldehyd (Extraktionsverfahren) –
Bestimmung mittels Flüssigkeitschromatographie (ISO/DIS 14184-3:2023);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 14184-3:2023**

Textiles –

Determination of formaldehyde –

Part 3: Free and hydrolysed formaldehyde (extraction method) –

Determination by high pressure liquid chromatography (ISO/DIS 14184-3:2023);

German and English version prEN ISO 14184-3:2023

Textiles –

Dosage du formaldéhyde –

Partie 3: Formaldéhyde libre et hydrolysé (méthode d'extraction) –

Détermination par chromatographie liquide (ISO/DIS 14184-3:2023);

Version allemande et anglaise prEN ISO 14184-3:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-03-17 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 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 39 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 14184-3:2023) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 38 „Textiles“ in Zusammenarbeit mit dem 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.

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

ISO 139:2005	siehe	DIN EN ISO 139:2005-04 <i>(beide zurückgezogen)</i>
ISO 4787:2010	siehe	DIN EN ISO 4787:2011-05 <i>(beide zurückgezogen)</i>
ISO 17226-1:2021	siehe	DIN EN ISO 17226-1:2021-05
ISO 3696:1987	siehe	DIN ISO 3696:1991-06

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

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 139:2005-04, *Textilien — Normalklimate für die Probenvorbereitung und Prüfung (ISO 139:2005); Deutsche Fassung EN ISO 139:2005*

DIN EN ISO 4787:2011-05, *Laborgeräte aus Glas — Volumenmessgeräte — Prüfverfahren und Anwendung (ISO 4787:2010, korrigierte Fassung 2010-06-15); Deutsche Fassung EN ISO 4787:2011*

DIN EN ISO 17226-1:2021-05, *Leder — Chemische Bestimmung des Formaldehydgehalts — Teil 1: Verfahren mittels Flüssigkeitschromatographie (ISO 17226-1:2021); Deutsche Fassung EN ISO 17226-1:2021*

DIN ISO 3696:1991-06, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen; Identisch mit ISO 3696:1987*

– *Entwurf* –

E DIN EN ISO 14184-3:2023-04

– Leerseite –

**Textilien – Bestimmung des Gehaltes an Formaldehyd – Teil 3: Freier und
hydrolisierter Formaldehyd (Extraktionsverfahren) – Bestimmung mittels
Flüssigkeitschromatographie (ISO/DIS 14184-3:2023)**

Textiles – Determination of formaldehyde – Part 3: Free and hydrolysed formaldehyde (extraction method) –
Determination by high pressure liquid chromatography (ISO/DIS 14184-3:2023)

Textiles – Dosage du formaldéhyde – Partie 3: Formaldéhyde libre et hydrolysé (méthode d'extraction) –
Détermination par chromatographie liquide (ISO/DIS 14184-3:2023)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Übereinstimmung	6
5 Kurzbeschreibung	7
6 Reagenzien	7
7 Prüfeinrichtung	7
8 Probenahme	8
9 Probenvorbereitung und -analyse	8
9.1 Verfahren zur Bestimmung von Formaldehyd in der Stammlösung	8
9.1.1 Herstellung der Formaldehyd-Stammlösung	8
9.1.2 Bestimmung	8
9.2 Verfahren zur Bestimmung von Formaldehyd mit dem HPLC-Verfahren	9
9.2.1 Extraktion der Probe	9
9.2.2 Derivatisierung des Probenextrakts mit DNPH	9
9.2.3 HPLC-Kalibrierung	9
10 Angabe der Ergebnisse	11
10.1 Berechnung des Formaldehydgehaltes in textilen Proben	11
10.2 Aufstocken — Bestimmung der Wiederfindungsrate	11
11 Prüfbericht	11
Anhang A (informativ) Information zur Genauigkeit des Verfahrens	13
Anhang B (informativ) HPLC-Bedingungen	15
Anhang C (informativ) Empfohlener Anwendungsbereich	18

Bilder

Bild B.1 — Beispiel für ein HPLC-DAD-Chromatogramm — derivatisierte DNPH-Formaldehyd-Standardlösung 10 mg/10 ml	15
Bild B.2 — Beispiel für ein LC-MS-Chromatogramm — derivatisierte DNPH-Formaldehyd-Standardlösung 10 mg/10 ml (links) und erfasstes SIM-Massenspektrum (rechts)	16
Bild B.3 — Beispiel eines LC-MSMS-Chromatogramms — derivatisierte DNPH-Formaldehyd-Standardlösung 10 mg/10 ml (links), relative Häufigkeit % der Produkt-Ionen (Mitte) und erfasstes MRM-Massenspektrum (rechts)	17

Tabellen

Tabelle A.1 — Bestimmung des Formaldehydgehaltes mittels LCMS oder LCMSMS	13
Tabelle A.2 — Bestimmung des Formaldehydgehaltes mittels LC-DAD	13
Tabelle A.3 — Bestimmung des Formaldehydgehaltes mittels UV nach ISO 14184-1	14

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 14184-3:2023) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 38 „Textiles“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 248 „Textilien und textile Erzeugnisse“ erarbeitet, dessen Sekretariat von BSI gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

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.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 14184-3:2023 wurde von CEN als prEN ISO 14184-3:2023 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Directives, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Directives, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee [oder Projektkomitee] ISO/TC 38, *Textiles*, erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 14184 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Die die Internationale Organisation für Normung (ISO) [und/oder] die Internationale Elektrotechnische Kommission (IEC) weisen darauf hin, dass die Übereinstimmung mit diesem Dokument die Verwendung eines Patents bedeuten kann.

ISO [und/oder] IEC nehmen keine Stellung zur Rechtmäßigkeit, zur Gültigkeit und zum Anwendungsbereich dieser Patentrechte.

Der Inhaber dieses Patentrechtes hat der ISO [und/oder] der IEC zugesichert, dass er bereit ist, Lizenzen zu vernünftigen und nichtdiskriminierenden Bedingungen mit Antragstellern in der ganzen Welt zu verhandeln. In diesem Zusammenhang ist die Erklärung des Inhabers dieses Patentrechtes bei der ISO [und/oder] der IEC registriert. Informationen können der Patentdatenbank unter www.iso.org/patents entnommen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Gegenstand von Patentrechten sein können, die nicht in der Patentdatenbank enthalten sind. ISO [und/oder] IEC ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von ISO 14184 legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes von freiem Formaldehyd und von Formaldehyd fest, der teilweise durch Hydrolyse mithilfe eines Extraktions-Verfahrens extrahiert wird. Das Verfahren kann zur Prüfung von Textilproben jeder Art angewendet werden.

Dieses Verfahren, das auf der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, en: high performance liquid chromatography) basiert, ist selektiv und unempfindlich gegenüber gefärbten Extrakten und wird zur genauen Quantifizierung von Formaldehyd verwendet.

WARNUNG — Dieser Teil von ISO 14184 erfordert den Einsatz von Substanzen und/oder Verfahren, die gesundheitsschädlich sein können, wenn nicht angemessene Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden. Er bezieht sich nur darauf, dass das Verfahren technisch geeignet ist, und befreit die anwendende Person nicht von den gesetzlichen Verpflichtungen für Gesundheitsschutz und Sicherheit in jedem Stadium des Verfahrens. Bei der Erstellung dieses Teils von ISO 14184 wurde davon ausgegangen, dass die Durchführung der in ihr festgelegten Bestimmungen entsprechend qualifizierten und erfahrenen Personen übertragen wird.

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).

ISO 139:2005, *Textiles — Standard atmospheres for conditioning and testing*

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

ISO 4793:1980, *Laboratory sintered (fritted) filters — Porosity grading, classification and designation*

ISO 4787:2010, *Laboratory glassware — Volumetric instruments — Methods for testing of capacity and for use*

ISO 17226-1:2021, *Leather — Chemical determination of formaldehyde content — Part 1: Method using high-performance liquid chromatography*

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 <http://www.electropedia.org/>

4 Übereinstimmung

Beim Vergleich mit ISO 14184-1 sollten die beiden Analyseverfahren ähnliche Tendenzen, aber nicht notwendigerweise das gleiche absolute Ergebnis liefern. Daher muss in Streitfällen das in diesem Dokument beschriebene Verfahren der ISO 14184-1 vorgezogen werden.

5 Kurzbeschreibung

Das Verfahren ist selektiv. Formaldehyd wird als ein Derivat von anderen Aldehyden und Ketonen durch HPLC getrennt und quantifiziert. Freies Formaldehyd und Formaldehyd, das während der Extraktion zu freiem Formaldehyd hydrolysiert wird, wird quantifiziert.

Die Probe wird mit Extraktionslösung bei 40 °C extrahiert. Das Eluat wird mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) vermischt, wobei Formaldehyd zu den entsprechenden Hydrazonen reagiert. Es wird durch Flüssigkeitschromatographie (LC, en: liquid chromatography) (LC-UV oder LC-DAD oder LC-MS oder LC-MSMS) separiert und die Menge wird quantifiziert.

6 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen analysenrein sein, sofern nicht anders angegeben.

6.1 Wasser, Qualität 3, nach ISO 3696.

6.2 Acetonitril (CAS-Nr. 75-05-8), LC-Qualität.

6.3 Formaldehydlösung (CAS-Nr. 50-00-0), etwa 37 % (Massenanteil).

6.4 Formaldehyd-2,4-DNPH zertifiziertes Referenzmaterial (CAS-Nr. CRM47177), 100 µg/ml.

Es wird empfohlen, handelsübliche zertifizierte Lösungen von Formaldehyd oder Formaldehyd-2,4-DNPH zu verwenden. Wenn diese Lösungen verwendet werden, ist das Verfahren in 9.1 nicht erforderlich.

6.5 Dinitrophenylhydrazin (DNPH) (CAS-Nr. 50-00-0), Lösung (CAS-Nr. 119-26-6), bestehend aus 0,3 g DNPH (2,4-Dinitrophenylhydrazin), gelöst in 100 ml Acetonitril (6.2). Das handelsübliche DNPH-Reagenz sollte $\geq 97\%$ sein.

6.6 Jodlösung (CAS-Nr. 7553-56-2), 0,05 mol/l, d. h. 12,68 g Jod je Liter.

6.7 Natriumhydroxidlösung (CAS-Nr. 1310-73-2), 2,0 mol/l.

6.8 Schwefelsäurelösung (CAS-Nr. 7664-93-9), 2,0 mol/l.

6.9 Natriumthiosulfatlösung (CAS-Nr. 10102-17-7), 0,1 mol/l.

6.10 Stärkelösung (CAS-Nr. 9005-84-9), 1 %, d. h. 1 g in 100 ml Wasser.

6.11 Natriumacetat (CAS-Nr. 127-09-3) $\geq 97\%$.

6.12 Essigsäure (CAS-Nr. 64-19-7) $\geq 97\%$.

6.13 Extraktionslösung, Essigsäure/Natriumacetat-Pufferlösung 0,1 M (pH = 5,0).

In einen 1 000-ml-Messkolben werden 800 ml destilliertes Wasser gegeben. 9,53 g von (6.11) und 2,7 g von (6.12) werden zugegeben. Sofern erforderlich, wird der pH-Wert mit HCl oder NaOH eingestellt und anschließend das Volumen mit destilliertem Wasser (6.1) bis zur Marke aufgefüllt.

7 Prüfeinrichtung

Es müssen die üblichen Laborgeräte und Laborgeräte aus Glas verwendet werden, insbesondere die folgenden:

7.1 Messkolben mit Stopfen, 10 ml, 25 ml, 500 ml und 1 000 ml.

7.2 Erlenmeyerkolben mit Stopfen oder Schraubverschluss, 250 ml, mit einem Stopfen.

7.3 Mikropipetten 10 µl bis 100 µl, 100 µl bis 1 000 µl und 1 ml bis 5 ml.

7.4 Büretten, 10 ml und 50 ml.

7.5 Wasserbad, das bei einer Temperatur von $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ gehalten werden kann, ausgestattet mit einem Kolbenschüttler, Frequenz (50 ± 10) U/min.

7.6 Wasserbad oder Ofen, thermostatisch geregelt auf $(50 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

7.7 Sieb mit Glasfaserfilter, GF8 (oder Glasfiltersieb G3, Durchmesser 70 mm bis 100 mm).

7.8 Waage, mit einer Fehlergrenze von $\pm 0,2$ mg.

7.9 HPLC-System mit UV-, DAD-, MS- oder MSMS-Detektion.

7.10 Membranfilter, z. B. Polyamid, 0,45 µm.

8 Probenahme

Die zu Messprobe darf nicht konditioniert werden, da das Vortrocknen und die Luftfeuchte im Zusammenhang mit der Konditionierung Veränderungen des Formaldehydgehaltes der Probe verursachen können. Vor der Prüfung wird die Probe in einem Behälter gelagert.

Die Lagerung kann in einem Polyethylenbeutel und eingeschlagen in eine Aluminiumfolie erfolgen. Der Grund für die Vorsichtsmaßnahme bei der Lagerung besteht darin, dass Formaldehyd durch die Poren des Beutels diffundieren könnte. Zusätzlich können Katalysatoren oder andere, auf dem ausgerüsteten, nicht gewaschenen textilen Flächengebilde vorhandene Verbindungen bei direktem Kontakt mit der Kunststoffolie reagieren.

Die Textilprobe wird aus der Probe auf eine Größe von etwa 5 mm × 5 mm und auf 10 mg (0,01 g) geschnitten; $2,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ werden eingewogen und in einen 250-ml-Messkolben mit Stopfen (7.1) gegeben.

9 Probenvorbereitung und -analyse

9.1 Verfahren zur Bestimmung von Formaldehyd in der Stammlösung

9.1.1 Herstellung der Formaldehyd-Stammlösung

Die Verwendung von handelsüblichen zertifizierten Referenzmateriallösungen wird empfohlen. Selbst hergestellte Stammlösungen dürfen nur nach Überprüfung der Präzisionsdaten mit der Lösung des zertifizierten Formaldehyd-DNPH-Referenzmaterials verwendet werden.

Bei der Verwendung einer selbst hergestellten Stammlösung werden 5 ml der Formaldehydlösung (6.3) in einen 1 000-ml-Messkolben (7.1) pipettiert, der etwa 100 ml Wasser (6.1) enthält, und der Messkolben wird bis zur Marke mit Wasser (6.1) aufgefüllt. Diese Lösung ist die Formaldehyd-Stammlösung (S1).

9.1.2 Bestimmung

5 ml der nach 9.1.1 hergestellten Lösung werden in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben (7.2) pipettiert und mit 50 ml Jodlösung (6.6) gemischt. Es wird so viel Natriumhydroxid (6.7) hinzugefügt, bis es gelb wird. Es wird für (15 ± 1) min bei $18 ^\circ\text{C}$ bis $26 ^\circ\text{C}$ (ISO 17226-1:2021, 9.1.2) reagieren gelassen und dann unter Schwenken 15 ml Schwefelsäure (6.8) zugegeben.

Nach Zugabe von 2 ml Stärkelösung (6.10) wird das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat (6.9) titriert, bis sich die Farbe ändert. Es werden drei Einzelbestimmungen durchgeführt.

In gleicher Weise werden mindestens zwei Blindlösungen titriert.