

DIN EN ISO 14389



ICS 59.060.01

Entwurf

Einsprüche bis 2021-12-22
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 14389:2014-10

**Textilien –
Bestimmung des Phthalatanteils –
Tetrahydrofuran-Verfahren (ISO/DIS 14389:2021);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 14389:2021**

Textiles –
Determination of the phthalate content –
Tetrahydrofuran method (ISO/DIS 14389:2021);
German and English version prEN ISO 14389:2021

Textiles –
Détermination de la teneur en phtalates –
Méthode au tétrahydrofurane (ISO/DIS 14389:2021);
Version allemande et anglaise prEN ISO 14389:2021

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-10-22 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 61 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 14389:2021) 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 1833-1	siehe	DIN EN ISO 1833-1
ISO 5725-5	siehe	DIN ISO 5725-5

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN ISO 14389:2014-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) in Abschnitt 5 wurden vier nachgewiesene Substanzen hinzugefügt, der ursprüngliche interne Standard (DCHP) wurde durch Benzyl-2-ethylhexylphthalat ersetzt und DCHP wurde als nachgewiesene Substanz betrachtet;
- b) in 6.3 wurde die Frequenz des geregelten Ultraschallbades entfernt;
- c) in 7.2.1 wurde „in zweifacher Ausführung“ entfernt;
- d) in 7.2.3 wurde die Extraktionstemperatur von $(60 \pm 5) ^\circ\text{C}$ auf etwa $60 ^\circ\text{C}$ geändert;
- e) in Anhang A wurde das Beispiel für die Bestimmung der Masse der Kunststoffkomponente (Beschichtung) hinzugefügt;
- f) redaktionelle Überarbeitung der Norm.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

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

— Leerseite —

<i>Titel de:</i>	Textilien — Bestimmung des Phthalatanteils — Tetrahydrofuran-Verfahren (ISO/DIS 14389:2021)
<i>Titel en:</i>	Textiles — Determination of the phthalate content — Tetrahydrofuran method (ISO/DIS 14389:2021)
<i>Titel fr:</i>	Textiles — Détermination de la teneur en phtalates — Méthode au tétrahydrofurane (ISO/DIS 14389:2021)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Kurzbeschreibung	8
5 Reagenzien	8
6 Geräte	9
7 Durchführung	9
7.1 Herstellen der Standardlösungen	9
7.1.1 Interne Standardlösung	9
7.1.2 Herstellen der Standard-Stammlösungen	9
7.1.3 Herstellen der Kalibrierlösungen	10
7.2 Ultraschallextraktion und Bestimmung von Phthalaten	11
7.2.1 Allgemeines	11
7.2.2 Herstellen der Messprobe	11
7.2.3 Extraktionsverfahren	11
7.2.4 Bestimmung von Phthalaten	12
8 Berechnung der Ergebnisse	12
8.1 Berechnung auf Grundlage der korrigierten Masse (standardmäßig)	12
8.2 Berechnung auf Grundlage der Gesamtmasse (sofern relevant)	12
9 Prüfbericht	13
Anhang A (normativ) Berechnungen	14
A.1 Vollständig behandelte Messproben	14
A.2 Lokal behandelte Messproben	15
A.2.1 Im Fall von lokal behandelten Messproben, siehe Bild A.2	15
A.2.2 Ein Beispiel für die Bestimmung der Masse der Kunststoffkomponente (Beschichtung) ist nachstehend aufgeführt.	16
Anhang B (informativ) Beispiel für Prüfparameter für die GC-MS	17
Anhang C (informativ) Bestimmung des PVC-Masseanteils durch ein chemisches Verfahren	19
C.1 Kurzbeschreibung	19
C.2 Geräte	19
C.3 Reagenzien	19
C.4 Probenahme	20
C.5 Prüfdurchführung	20
C.6 Berechnung der Ergebnisse	20
Anhang D (informativ) Statistische Daten	22
D.1 Zusammenfassung	22
D.2 Ergebnisse des Ringversuchs für die Verfahren 1 bis 4	24

D.3	Bereiche der Wiederholpräzisions- und der Vergleichpräzisionskoeffizienten bei Variation der Verfahren.....	27
D.4	Vergleich der als mg Phthalat in kg PVC für Proben A und E berechneten Ergebnisse	28
D.5	Theoretische Wiederfindungsrate von Phthalaten	28
	Literaturhinweise.....	30

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 14389:2021) 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.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 14389:2021 wurde von CEN als prEN ISO 14389:2021 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

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.

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-Direktiven, 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-Direktiven, 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 ISO/TC 38, *Textiles* erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 14389:2014), die technisch überarbeitet wurde.

Die wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

- in Abschnitt 5 wurden vier nachgewiesene Substanzen hinzugefügt, der ursprüngliche interne Standard (DCHP) wurde durch Benzyl-2-ethylhexylphthalat ersetzt und DCHP wurde als nachgewiesene Substanz betrachtet;
- in 6.3 wurde die Frequenz des thermostatisch geregelten Ultraschallbades entfernt;
- in 7.2.1 wurde „in zweifacher Ausführung“ entfernt;
- in 7.2.3 wurde die Extraktionstemperatur von $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ auf etwa 60°C geändert;
- in Anhang A wurde das Beispiel für die Bestimmung der Masse der Kunststoffkomponente (Beschichtung) hinzugefügt.

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

Dieses Dokument 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).

1 Anwendungsbereich

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

Dieses Dokument ist für textile Erzeugnisse, bei denen die Gefahr des Vorhandenseins irgendwelcher Phthalate besteht, anzuwenden.

WARNUNG — Dieses Dokument verlangt die Verwendung von Substanzen und/oder die Anwendung von Verfahren, die gesundheitsschädlich sein könnten, wenn keine geeigneten Vorsichtsmaßnahmen ergriffen werden. Es 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 dieses Dokuments wurde davon ausgegangen, dass entsprechend geschulte und erfahrene Mitarbeiter mit der Ausführung seiner Bestimmungen betraut werden.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

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/>

3.1

plastifiziertes oder weich gemachtes Material

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Für dieses spezielle Dokument handelt es sich bei Chemikalien um Phthalate.

BEISPIEL Beispiele für Kunststoffmaterialien: Beschichtung, Pigmentaufdruckbinder, usw.

3.2

vollständig behandelte Textilien

Textilien mit einer durchgehenden Ausrüstung, Beschichtung oder Aufdruck

3.3

lokal behandelte Textilien

Textilien mit einer unterbrochenen Ausrüstung, Beschichtung oder Aufdruck

3.4

repräsentative Messprobe

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

4 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.

5 Reagenzien

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

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

5.2 Lösemittel für die Ausfällung. Beispiele:

5.2.1 Acetonitril, CAS-Nr. 75-05-8.

5.2.2 *n*-Hexan, CAS-Nr. 110-54-3.

5.3 Liste der in diesem Dokument ermittelten Phthalate in Tabelle 1

Tabelle 1 — Liste der Phthalate

Nr.	Substanz ^a	Abkürzung	CAS-RN.®
5.3.1	Dicyclohexylphthalat	DCHP	84-61-7
5.3.2	Diisononylphthalat	DINP	28553-12-0 oder 68515-48-0
5.3.3	Bis-(2-ethylhexyl)phthalat	DEHP	117-81-7
5.3.4	Di- <i>n</i> -octylphthalat	DNOP	117-84-0
5.3.5	Diisodecylphthalat	DIDP	26761-40-0 oder 68515-49-1
5.3.6	Butylbenzylphthalat	BBP	85-68-7
5.3.7	Dibutylphthalat	DBP	84-74-2
5.3.8	Diisobutylphthalat	DIBP	84-69-5
5.3.9	Di- <i>n</i> -pentylphthalat	DPP	131-18-0
5.3.10	1,2-Benzenedicarboxylsäure; Di-C ₆₋₈ -verzweigte Alkylester, C ₇ -reich	DIHP	71888-89-6
5.3.11	Bis-(2-methoxyethyl)phthalat	DMEP	117-82-8
5.3.12	Diisopentylphthalat	DIPP	605-50-5
5.3.13	Di- <i>n</i> -hexylphthalat	DNHP	84-75-3
5.3.14	N-Pentyl-isopentylphthalat	PIPP	776297-69-9
5.3.15	Diisohexylphthalat	DIHxP	71850-09-4

^a Nicht alle im Handel erhältlichen Phthalat-Standards haben analytische Reinheit.

5.4 Benzyl-2-ethylhexylphthalat, CAS-Nummer: 27215-22-1, interner Standard (IS).

6 Geräte

6.1 Gaschromatograph-Massenspektrometrie (GC-MS).

6.2 Fläschchen, luftdichtes Glasgerät, das mit einem PTFE-Septum verschlossen wird. Als geeignet haben sich 40-ml-Fläschchen erwiesen.

6.3 Thermostatisch geregeltes Ultraschallbad, das eine Temperatur von etwa 60 °C aufrechterhalten kann.

6.4 Glaskolben mit Glasstopfen. Als geeignet haben sich 100-ml-Glaskolben erwiesen.

6.5 Kalibrierte Messkolben mit Fassungsvermögen von 50 ml und 100 ml.

6.6 Vollpipette mit Fassungsvermögen von 10 ml und 20 ml.

6.7 Analysenwaage mit einer Auflösung von 0,1 mg.

6.8 Wasserbad.

6.9 Rotationsverdampfer.

7 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.

7.1 Herstellen der Standardlösungen

7.1.1 Interne Standardlösung

Für den internen Standard ist das Lösemittel zu verwenden, das zur Ausfällung (5.2) nach der Ultraschallextraktion (siehe 7.2) verwendet wurde. Es ist eine Standard-Stammlösung mit 1 000 mg/l herzustellen.

7.1.2 Herstellen der Standard-Stammlösungen

Von dem einzelnen Phthalat (5.3) in dem Lösemittel, das zur Ausfällung verwendet wird, ist eine Reihe einzelner Standard-Stammlösungen mit 1 000 mg/l separat 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.

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.

7.1.3 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 (5.3) und eine Menge des internen Standards (5.4) 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.

Tabelle 2 — Beispiele für Kalibrierlösungen

Konzentration	Anweisungen
Blindprobe	0,25 ml der internen Standard-Stammlösung (5.4) sind einem 50-ml-Messkolben zuzusetzen und dann bis zur Marke mit einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und dem für die Ausfällung verwendeten Lösemittel im Volumenverhältnis von 1 : 2 (33 Teile Tetrahydrofuran zu 66 Teilen des anderen Lösemittels) aufzufüllen.
1 mg/l	Einem 100-ml-Messkolben sind 0,1 ml jeder Standard-Stammlösung und 0,5 ml der internen Standard-Stammlösung (5.4) zuzusetzen und dann bis zur Marke mit einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und dem für die Ausfällung verwendeten Lösemittel im Volumenverhältnis von 33 Teilen Tetrahydrofuran zu 66 Teilen des anderen Lösemittels aufzufüllen.
3 mg/l	Einem 100-ml-Messkolben sind 0,3 ml jeder Standard-Stammlösung und 0,5 ml der internen Standard-Stammlösung (5.4) zuzusetzen und dann bis zur Marke mit einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und dem für die Ausfällung verwendeten Lösemittel im Volumenverhältnis von 33 Teilen Tetrahydrofuran zu 66 Teilen des anderen Lösemittels aufzufüllen.
15 mg/l	Einem 50-ml-Messkolben sind 0,75 ml jeder Standard-Stammlösung und 0,25 ml der internen Standard-Stammlösung (5.4) zuzusetzen und dann bis zur Marke mit einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und dem für die Ausfällung verwendeten Lösemittel im Volumenverhältnis von 33 Teilen Tetrahydrofuran zu 66 Teilen des anderen Lösemittels aufzufüllen.
30 mg/l	Einem 50-ml-Messkolben sind 1,5 ml jeder Standard-Stammlösung und 0,25 ml der internen Standard-Stammlösung (5.4) zuzusetzen und dann bis zur Marke mit einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und dem für die Ausfällung verwendeten Lösemittel im Volumenverhältnis von 33 Teilen Tetrahydrofuran zu 66 Teilen des anderen Lösemittels aufzufüllen.
90 mg/l	Einem 50-ml-Messkolben sind 4,5 ml jeder Standard-Stammlösung und 0,25 ml der internen Standard-Stammlösung (5.4) zuzusetzen und dann bis zur Marke mit einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und dem für die Ausfällung verwendeten Lösemittel im Volumenverhältnis von 33 Teilen Tetrahydrofuran zu 66 Teilen des anderen Lösemittels aufzufüllen.

Sofern andere Zielionen als 149 zur quantitativen Bestimmung von DEHP, DNOP, DINP, DIDP und DIHP verwendet werden, dürfen alle gelisteten Phthalate zusammen kalibriert und quantitativ bestimmt werden.

Typische Ionen zur quantitativen Bestimmung von Phthalaten sind in Anhang B dargestellt.

Wenn DIDP und DINP sich im Chromatogramm überlappen, sind die in Anhang B angegebenen Zielionen auszuwählen.

Für den Fall, dass die Konzentration einiger Phthalate in der Extraktionslösung außerhalb der Grenzen der Kalibrierkurve liegt, ist die Lösung mit einem Gemisch aus Tetrahydrofuran und dem für die Ausfällung verwendeten Lösemittel im Volumenverhältnis von 33 Teilen Tetrahydrofuran zu 66 Teilen des anderen

Lösemittels, das 5 mg/l des internen Standards enthält, zu verdünnen, damit die Probe ordnungsgemäß quantitativ bestimmt werden kann.

ANMERKUNG Die Standard-Stammlösungen sind für bis zu sechs Monate bei 0 °C bis 4 °C zu lagern, und die Arbeitslösungen sind für bis zu drei Monate bei 0 °C bis 4 °C oder für eine kürzere Zeit zu lagern, sofern die laufende Qualitätskontrolle auf Probleme hinweist.

7.2 Ultraschallextraktion und Bestimmung von Phthalaten

7.2.1 Allgemeines

Die Ultraschallextraktion erfolgt unter Verwendung von Tetrahydrofuran an Messproben, die aus jeder textilen Probe hergestellt wurden; daran schließen sich die Ausfällung der (teilweise oder vollständig) gelösten Kunststoffkomponente mit einem geeigneten Lösemittel, die Zentrifugierung und die Bestimmung der Phthalate an. Eine Blindprobe läuft parallel, um Fehler durch Verunreinigungen aus der Laborumgebung zu vermeiden.

ANMERKUNG Zum Beispiel wird Polyvinylchlorid (PVC) in Tetrahydrofuran vollständig gelöst.

7.2.2 Herstellen der Messprobe

Eine repräsentative Messprobe muss durch Mischen und Schneiden von Stücken aus jedem beschichteten Bereich/Teil der textilen Probe (siehe Anhang A für weitere Informationen zu Arten von Beschichtungen) hergestellt werden. Die repräsentative Messprobe ist in kleine Stückchen (kleiner als 5 mm im größten Maß) zu schneiden, zu homogenisieren, und $(0,30 \pm 0,01)$ g dieser Stückchen sind in dem Fläschchen (6.2) zu wiegen.

Mit einer geeigneten Messpipette (6.6) sind dem Fläschchen 10 ml Tetrahydrofuran (5.1) zuzusetzen, welches 5 mg/l internen Standard (5.4) enthält, und das Fläschchen ist dicht zu verschließen.

7.2.3 Extraktionsverfahren

Das Fläschchen ist für $1 \text{ h} \pm 5 \text{ min}$ in das Ultraschallbad (6.3) bei etwa 60 °C einzusetzen, um die Extraktion von Phthalaten (durch vollständiges oder teilweises Lösen des Polymers) zu ermöglichen. Dann ist das Fläschchen dem Bad zu entnehmen und stehen zu lassen, bis sich die Extraktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt hat.

Es ist sicherzustellen, dass das Fläschchen während des gesamten Extraktionsvorgangs im Ultraschallbad (6.3) luftdicht verschlossen bleibt.

Mit einer geeigneten Vollpipette sind dem Fläschchen 20 ml des zur Ausfällung (5.2) verwendeten Lösemittels tropfenweise zuzusetzen, welches 5 mg/l des internen Standards enthält.

Das Fläschchen ist für mindestens 30 s kräftig zu schütteln (vorzugsweise mit einem Vortexschüttler) und dann für (30 ± 2) min stehen zu lassen, um die Ausfällung des Polymers zu ermöglichen.

Das Fläschchen ist für mindestens 10 min bei mindestens 700 g (z. B. $2\,500 \text{ min}^{-1}$ bei einem Radius von 10 cm) zu zentrifugieren, um verbliebene suspendierte Ausfällungen des Polymers in organischer Phase in Bewegung zu bringen und auf dem Boden absetzen zu lassen, um eine transparente organische Lösung zu erhalten. Dann ist eine Probenteilmenge zu ziehen und in zwei, für die GC-MS-Analyse geeignete GC-Probenahmeröhrchen zu überführen.

ACHTUNG — Das direkte Injizieren einer Schwebstofflösung oder einer trüben Lösung in die GC-MS könnte die Ausrüstung verunreinigen.

Gegebenenfalls sind weitere verdünnte Lösungen unter Verwendung eines geeigneten Volumens eines Gemisches aus Tetrahydrofuran (5.1) und dem für die Ausfällung verwendeten Lösemittel (5.2) im Volumenverhältnis von 1 : 2 herzustellen (33 Teile Tetrahydrofuran zu 66 Teilen des anderen Lösemittels), das 5 mg/l des internen Standards (5.4) enthält, und anschließend ist die Analyse zu wiederholen.

7.2.4 Bestimmung von Phthalaten

Die in 7.2.3 extrahierten Phthalate sind durch GC-MS (6.1) zu bestimmen. In Anhang B ist ein Beispiel für die Parameter der GC-MS-Analyse der Zielphthalate angegeben.

In einigen Fällen, in denen die Phthalatgehalte sehr gering sind, kann es notwendig sein, die Masse der Probekörper anzuheben.

8 Berechnung der Ergebnisse

8.1 Berechnung auf Grundlage der korrigierten Masse (standardmäßig)

Aus der Kalibrierkurve ist unter Berücksichtigung der internen Standardpeakfläche die Antwort jedes Phthalats zu bestimmen, und die für jede Verdünnung korrigierte Konzentration des Phthalats ist in mg/l zu interpolieren. Die Blindprobenkonzentration ist von der Messprobenkonzentration zu subtrahieren. Das Ergebnis ist nach der folgenden Gleichung (1) zu berechnen:

$$w_c = \frac{V \times (b \times F - a)}{m_c \times 10\,000} \quad (1)$$

Dabei ist

- w_c der prozentuale Anteil des einzelnen, auf der korrigierten Masse der Messprobe basierenden Phthalats (%);
- V 30 ml, das ist das Gesamtvolumen der Phthalatlösung vor der Verdünnung (10 ml Tetrahydrofuran für die Extraktion +20 ml des in der Ausfällungsstufe verwendeten Lösemittels);
- m_c die korrigierte Masse der Messprobe (g);
- a die Konzentration des einzelnen Phthalats der Blindprobenlösung (mg/l);
- b die Konzentration des einzelnen Phthalats der Messprobenlösung (mg/l);
- F der Verdünnungsfaktor.

In Anhang A ist sowohl die Bestimmung der korrigierten Masse der Messprobe als auch ein Berechnungsbeispiel angegeben. In Bild A.1 ist ein vollständig behandeltes Material und in Bild A.2 ein lokal behandeltes Material dargestellt.

Wenn die korrigierte Masse m_c der Messprobe nicht erhalten werden kann, ist das im Prüfbericht zu vermerken und das Ergebnis ist nach 8.2 zu berechnen.

8.2 Berechnung auf Grundlage der Gesamtmasse (sofern relevant)

Das Ergebnis ist, sofern die korrigierte Masse m_c der Messprobe, wie in Anhang A beschrieben, nicht erhalten und zur Berechnung der Ergebnisse verwendet werden kann, nach der folgenden Gleichung (2) zu berechnen.

$$w_T = \frac{V \times (b \times F - a)}{m_T \times 10\,000} \quad (2)$$

Dabei ist

- w_T der prozentuale Anteil des einzelnen, auf der Gesamtmasse der Messprobe basierenden Phthalats (%);
- V 30 ml, das ist das Gesamtvolumen der Phthalatlösung vor der Verdünnung (10 ml Tetrahydrofuran für die Extraktion +20 ml des in der Ausfällungsstufe verwendeten Lösemittels);
- m_T die Gesamtmasse der Messprobe (g);
- a die Konzentration des einzelnen Phthalats der Blindprobenlösung (mg/l);
- b die Konzentration des einzelnen Phthalats der Messprobenlösung (mg/l);
- F der Verdünnungsfaktor.

9 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss die folgenden Angaben enthalten:

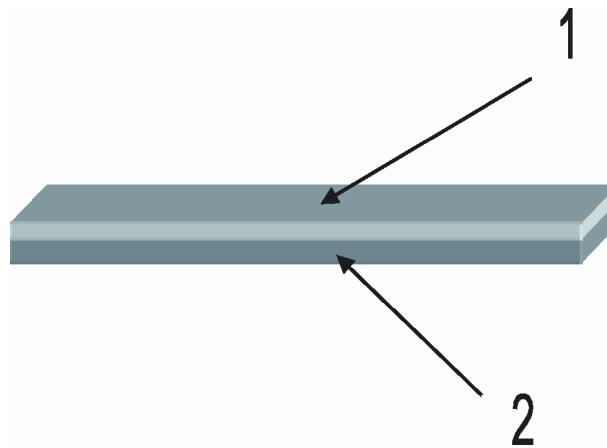
- a) eine Verweisung auf diese Internationale Norm, das heißt ISO 14389;
- b) alle Einzelheiten, die zur vollständigen Beschreibung der geprüften Probe erforderlich sind;
- c) Einzelheiten der Herstellung der Messproben;
- d) der Wert der korrigierten Masse m_c , in g (siehe 8.1); sofern relevant, der Wert der Gesamtmasse m_T , in g (siehe 8.2);
- e) Prüfergebnisse aller gelisteten Phthalate in dem plastifizierten Material oder dem textilen Erzeugnis w_c (oder sofern relevant w_T), angegeben in % oder mg/kg;
- f) alle vereinbarten oder sonstigen Abweichungen von dem festgelegten Verfahren.
- g) das Datum der Prüfung.

Anhang A (normativ)

Berechnungen

A.1 Vollständig behandelte Messproben

Im Fall von vollständig behandelten Messproben, siehe Bild A.1:



Legende

- 1 Kunststoffkomponente (Beschichtung)
- 2 Flächengebilde

Bild A.1 — Vollständig behandelte Materialien

Der Teil der Beschichtung ist durch die folgende Gleichung (A.1) definiert:

$$m = m_1 - m_2 \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist

m_1 die Gesamtmasse der vollständig behandelten Messprobe (g);

m_2 die Masse der textilen Komponente (g);

m die Masse der Beschichtung (g).

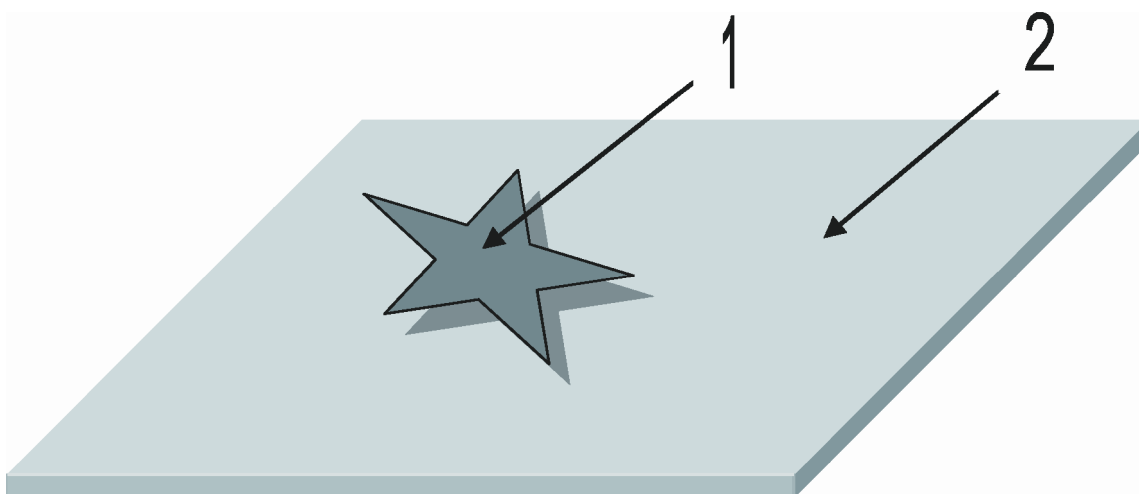
ANMERKUNG Die Masse der Beschichtung ist die korrigierte Masse der Messprobe, wie in der Gleichung (1) beschrieben.

Von einer Messprobe, von der die Gesamtmasse der vollständig behandelten Messprobe m_1 in (g) gemessen wurde, wird die Kunststoffkomponente (Beschichtung) durch ein mechanisches, thermisches oder chemisches Verfahren (oder durch eine Kombination aus diesen) entfernt. Die Kunststoffkomponente m ist durch Vergleich mit der textilen Komponente m_2 zu bestimmen.

ANMERKUNG In Anhang C ist ein Beispiel für ein chemisches Verfahren angegeben.

A.2 Lokal behandelte Messproben

A.2.1 Im Fall von lokal behandelten Messproben, siehe Bild A.2.



Legende

- 1 Kunststoffkomponente (Beschichtung)
- 2 Flächengebilde

Bild A.2 — Lokal behandelte Messprobe

Die Masse der Kunststoffkomponente m in g wird mithilfe der folgenden Gleichung (A.2) berechnet:

$$m = (m_1 - m_2) \times S \quad (\text{A.2})$$

Dabei ist

m_1 die Oberflächendichte (Masse dividiert durch Fläche) der behandelten Fläche der Messprobe (g/m^2);

m_2 die Oberflächendichte (Masse dividiert durch Fläche) des textilen Materials (g/m^2);

m die Masse der Kunststoffkomponente (Beschichtung) (g);

ANMERKUNG Die Masse der Kunststoffkomponente ist die korrigierte Masse der Messprobe, wie in der Gleichung (1) beschrieben.

S die Oberfläche der behandelten Fläche der Messprobe (m^2).

Zuerst ist die Oberflächendichte (Masse dividiert durch Fläche) aus einem unbehandelten Teil (es wird nur textiles Material einbezogen) zu bestimmen m_2 .

Von einer Messprobe:

- ist die behandelte Oberflächendichte (Masse dividiert durch Fläche) m_1 zu messen;
- ist die behandelte Fläche S zu messen.