

DIN EN ISO 16179



ICS 61.060

Entwurf

Einsprüche bis 2024-01-10
Vorgesehen als Ersatz für
DIN CEN ISO/TS 16179
(DIN SPEC 91179):2012-12

**Schuhe –
Möglicherweise in Schuhen und Schuhbestandteilen vorhandene
kritische Substanzen –
Bestimmung zinnorganischer Verbindungen in Schuhwerkstoffen
(ISO/DIS 16179:2023);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 16179:2023**

Footwear –

Critical substances potentially present in footwear and footwear components –
Determination of organotin compounds in footwear materials (ISO/DIS 16179:2023);
German and English version prEN ISO 16179:2023

Chaussures –

Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants de
chaussures –
Détermination des composés organostanniques dans les matériaux de chaussures
(ISO/DIS 16179:2023);
Version allemande et anglaise prEN ISO 16179:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-11-10 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument 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.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 42 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16179:2023) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 216 „Footwear“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 309 „Schuhe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von UNE (Spanien) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 062-10-11-01 AK „Chemische und mikrobiologische Aspekte“ 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 3696	siehe	DIN ISO 3696
ISO 4787	siehe	DIN EN ISO 4787
ISO 21061	siehe	DIN EN ISO 21061
ISO 22744-1	siehe	DIN EN ISO 22744-1

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 CEN ISO/TS 16179 (DIN SPEC 91179):2012-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die technische Spezifikation wurde in eine Norm umgewandelt;
- b) Tabelle 1 für betroffene Substanzen wurde abgeändert;
- c) die normative Verweisung auf ISO 21061 für die Probenvorbereitung wurde aufgenommen;
- d) Tabelle 2 wurde abgeändert;
- e) ein neues Extraktionslösemittel wurde aufgenommen;
- f) ein neuer Anhang B zur Massenspektroskopie wurde aufgenommen.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen*

DIN EN ISO 4787, *Laborgeräte aus Glas und Kunststoff — Volumenmessgeräte — Prüfverfahren und Anwendung*

DIN EN ISO 21061, *Schuhe — Chemische Tests — Allgemeine Grundsätze für die Vorbereitung von Proben*

DIN EN ISO 22744-1, *Textilien und textile Erzeugnisse — Bestimmung von zinnorganischen Verbindungen — Teil 1: Verfahren mit Derivatisierung und Gaschromatographie*

– *Entwurf* –

E DIN EN ISO 16179:2023-12

– Leerseite –

Schuhe – Möglicherweise in Schuhen und Schuhbestandteilen vorhandene kritische Substanzen – Bestimmung zinnorganischer Verbindungen in Schuhwerkstoffen (ISO/DIS 16179:2023)

Footwear – Critical substances potentially present in footwear and footwear components – Determination of organotin compounds in footwear materials (ISO/DIS 16179:2023)

Chaussures – Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants de chaussures – Détermination des composés organostanniques dans les matériaux de chaussures (ISO/DIS 16179:2023)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	6
5 Reagenzien	7
6 Geräte und Materialien	8
7 Herstellung der Probe	8
8 Durchführung	9
8.1 Herstellung der Natriumtetraethylboratlösung	9
8.2 Herstellung der Standardlösungen	9
8.2.1 Allgemeines	9
8.2.2 Interne Standard-Stammlösung (1 000 mg/l des zinnorganischen Kations)	11
8.2.3 Interne Standard-Arbeitslösung (10 mg/l des zinnorganischen Kations)	11
8.2.4 Zielverbindung-Stammlösung (1 000 mg/l des zinnorganischen Kations)	11
8.2.5 Zielverbindung-Arbeitslösung (10 mg/l des zinnorganischen Kations)	11
8.3 Herstellung der Tropolonlösung	11
8.4 Herstellung der Pufferlösung	11
8.5 Herstellung der Kalibrierlösungen	12
8.6 Probenvorbereitung	12
8.7 Herstellung der Blindlösung	12
8.8 Gaschromatographie	13
8.8.1 Gaschromatographie	13
8.8.2 Mit MS	13
8.8.3 Mit MS/MS	13
9 Angabe der Ergebnisse	13
10 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	14
11 Prüfbericht	14
Anhang A (informativ) Gaschromatographie-(GC-MS- und GC-MS/MS)-Geräte und Bedingungen für die Analyse zinnorganischer Verbindungen	16
Anhang B (normativ) Geeignete Bedingungen für die Massenspektroskopie	17
B.1 Für GC-MS	17
B.2 Für GC-MS/MS	17
Anhang C (informativ) Zuverlässigkeit des Verfahrens	19
Literaturhinweise	20

Tabellen

Tabelle 1 — Liste der Zielverbindungen und internen Standards, die analysiert werden können .	7
Tabelle 2 — Menge des zinnorganischen Chlorids und Gewichtungsfaktor für die Rückberechnung der zinnorganischen Kationen	9
Tabelle B.1 — Wahrscheinlichkeit diagnostischer Ionen für die Bestimmung und Quantifizierung der Zielverbindung und des jeweiligen internen Standards	17
Tabelle C.1 — Ergebnisse des Ringversuchs	19

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16179:2023) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 216 „Footwear“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 309 „Schuhe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von UNE gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird CEN ISO/TS 16179:2012 ersetzen.

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 16179:2023 wurde von CEN als prEN ISO 16179:2023 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.

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.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 216, *Footwear*, in Zusammenarbeit mit dem Europäischen Komitee für Normung (CEN), Technisches Komitee CEN/TC 309, *Schuhe*, in Übereinstimmung mit der Vereinbarung zur technischen Zusammenarbeit zwischen ISO und CEN (Wiener Vereinbarung) erarbeitet.

Diese erste Ausgabe ersetzt ISO/TS 16179:2012, die technisch überarbeitet wurde.

Die wesentlichen Änderungen im Vergleich zur Vorgängerausgabe sind folgende:

- die Technische Spezifikation wird zu einer ISO-Norm;
- neue Tabelle 1 der betreffenden Substanzen;
- bezüglich der Probenherstellung Verweisung auf ISO 21061;
- neue Tabelle 2;
- neues Extraktions-Lösemittel;
- neuer Anhang B bezüglich Massenspektroskopie.

Einleitung

Es wurde festgestellt, dass bestimmte zinnorganische Verbindungen krebserregend sind. Daher haben einige Länder deren Verwendung in solchen Artikeln wie Schuhen eingeschränkt, z. B. in der Europäischen Union durch die Verordnung (EU) Nr. 276/2010 der Kommission [1] zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 [2].

Des Weiteren ist die Verwendung zinnorganischer Verbindungen von Schuhmarken in deren Listen eingeschränkt nutzbarer Stoffe (RSL, en: restricted substances lists) eingeschränkt.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Prüfverfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von zinnorganischen Verbindungen fest. Dieses Prüfverfahren gilt für alle Arten von Schuhwerkstoffen.

ANMERKUNG ISO/TR 16178 [3] legt fest, welche Werkstoffe von dieser Bestimmung betroffen 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).

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

ISO 4787, *Laboratory glass and plastic ware — Volumetric instruments — Methods for testing of capacity and for use*

ISO 21061, *Footwear — Chemical tests — General principles on the preparation of samples*

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/>
- Die in ISO TR 16178 [3], 5.24 angegebenen Begriffe sind anwendbar.

4 Kurzbeschreibung

Die zinnorganischen Substanzen werden aus dem Schuhwerkstoff mit Methanol mittlerer Säurestärke mit Tropon als Komplexbildner extrahiert.

ANMERKUNG In der Vorgängerversion dieses Prüfverfahrens war das Extraktions-Lösemittel ein Methanol-Ethanol-Gemisch. Vergleiche haben ergeben, dass Methanol gegenüber der Methanol-Ethanol-Lösung zu gleichwertigen Ergebnissen führt. Daher ist es auch weiterhin möglich, die Extraktion mit einer Methanol-Ethanol-Lösung durchzuführen.

Die zinnorganische Verbindung, eine polare Verbindung mit hohem Siedepunkt, wird dann durch Reaktion mit Natriumtetraethylborat, $\text{NaB}(\text{Et})_4$, in das entsprechende flüchtige Alkylderivat umgewandelt. Abschließend wird dieses durch Verwendung eines Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor [Gaschromatograph mit Single-Quadrupol-Massenspektrometer (GC-MS) oder Gaschromatograph mit Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (GC-MS/MS)] nachgewiesen und quantitativ bestimmt.

In Tabelle 1 ist die Liste der Zielverbindungen aufgeführt, die mit diesem Dokument analysiert werden können.

Tabelle 1 — Liste der Zielverbindungen und internen Standards, die analysiert werden können

Art der Verbindung	Verbindung	CAS-Registrierungsnummer®¹
Monosubstituiert	Interner Standard: n-Heptylzinntrichlorid	59344-47-7
	Methylzintrichlorid	993-16-8
	n-Butylzintrichlorid	1118-46-3
	n-Octylzintrichlorid	3091-25-6
	Phenylzintrichlorid	1124-19-2
Disubstituiert	Interner Standard: Di-n-Heptylzindichlorid	74340-12-8
	Dimethylzindichlorid	753-73-1
	Di-n-Propylzindichlorid	867-36-7
	Di-n-Butylzindichlorid	683-18-1
	Di-n-Octylzindichlorid	3542-36-7
	Diphenylzindichlorid	1135-99-5
Trisubstituiert	Interner Standard: Tri-n-Pentylzinnchlorid	3342-67-4
	Trimethylzinnchlorid	1066-45-1
	Tri-n-Propylzinnchlorid	2279-76-7
	Tri-n-Butylzinnchlorid ^a	1461-22-9
	Tri-n-Octylzinnchlorid	2587-76-0
	Triphenylzinnchlorid (oder Fentinchlorid)	639-58-7
	Tricyclohexylzinnchlorid	3091-32-5
Tetrasubstituiert	Interner Standard: Tetra-n-Propylzinn	2176-98-9
	Tetra-n-Ethylzinn	597-64-8
	Tetra-n-Butylzinn	1461-25-2

^a Falls Bis(tri-n-butylzinn)oxid (TBTO), CAS-RN® 56-35-9, vorhanden ist, wird es als Tri-n-Butylzinn nachgewiesen.

5 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, werden ausschließlich Reagenzien mit anerkannter analytischer Reinheit verwendet.

5.1 Wasser, Qualität 3 nach ISO 3696.

5.2 Eisessig, CAS-RN®: 64-19-7.

5.3 Natriumtetraethylborat, CAS-RN®: 15523-24-7.

5.4 Tetrahydrofuran (THF), stabilisiert, CAS-RN®: 109-99-9.

1 Die CAS-Registriernummer® (CAS-RN®) ist ein eingetragenes Warenzeichen des Chemical Abstracts Service. Diese Angabe dient zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

- 5.5 **n-Heptylzinntrichlorid**, CAS-RN®: 59344-47-7 (interner Standard).
- 5.6 **Di-n-Heptylzinnndichlorid**, CAS-RN®: 74340-12-8 (interner Standard).
- 5.7 **Tri-n-Pentylzinnchlorid**, CAS-RN®: 3342-67-4 (interner Standard).
- 5.8 **Tetra-n-Propylzinn**, CAS-RN®: 2176-98-9 (interner Standard).
- 5.9 **Hexan**, CAS-RN®: 110-54-3.
- 5.10 **Inertgas**, z. B. Stickstoff, Helium oder Argon.
- 5.11 **Tropolon** (2-Hydroxy-2,4,6-cycloheptatrien-1-on), laborrein, CAS-RN®: 533-75-5.
- 5.12 **Methanol**, CAS-RN®: 67-56-1.

ANMERKUNG Falls eine Methanol-Ethanol-Lösung verwendet wird, Ethanol, GPR-rein oder denaturierter Industriealkohol (IMS, en: industrial methylated spirit), CAS-RN®: 64-17-5.

- 5.13 **Wasserfreies Natriumacetat**, CAS-RN®: 127-09-3.
- 5.14 **Zinnorganische Verbindungen** wie in Tabelle 1 aufgeführt.

6 Geräte und Materialien

Zusätzlich zu Folgendem müssen die üblichen Ausrüstungen und Laborgeräte aus Glas nach ISO 4787 verwendet werden.

- 6.1 **Gaschromatograph** mit massenselektivem Detektor (GC-MS oder GC-MS/MS).
- 6.2 **Analysenwaage**, mit einer Auflösung von 0,1 mg.
- 6.3 **Glasgefäß**, mit Schraubverschluss und einem Volumen von beispielsweise 50 ml.
- 6.4 **Mikropipetten** mit den erforderlichen Volumina.
- 6.5 **Pipetten** mit den erforderlichen Volumina.
- 6.6 **Kalibriertes pH-Messgerät**, mit einer kombinierten Glas-Elektrode und einem Messbereich von 0 bis 14.
- 6.7 **Messkolben** mit den erforderlichen Volumina.
- 6.8 **Ultraschallbad** mit einstellbarer Temperatur, das für den Betrieb bei etwa 60 °C geeignet ist.
- 6.9 **Zentrifuge**.
- 6.10 **Horizontalschüttler**, mit einer Mindestfrequenz von 5 s^{-1} .

ANMERKUNG Eine Pfadlänge von 2 cm bis 5 cm wurde für geeignet befunden.

- 6.11 **GC-Ampulle mit PTFE-Deckel**, beispielsweise 2 ml.

7 Herstellung der Probe

Das Prüfstück besteht aus einem einzigen Werkstoff, der dem Schuh entnommen wird, z. B. aus Leder, Textilmaterial, Polymer, einem beschichteten Werkstoff oder aus anderen Werkstoffen. Die Herstellung des Prüfstücks

sollte die Entnahme der einzelnen Werkstoffe aus dem Schuh und die Herstellung eines Prüfstücks umfassen, wobei Teile mit einer Kantenlänge von höchstens 4 mm entstehen, siehe ISO 21061.

ANMERKUNG Bis zu drei Probekörper (mit gleicher Masse) des gleichen Werkstofftyps können gemeinsam geprüft werden, wobei die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen berücksichtigt werden.

8 Durchführung

SICHERHEITSVORKEHRUNGEN — Natriumtetraethylborat ist luftempfindlich und kann sich in Anwesenheit von Luft selbst entzünden. Die Lösung sollte in einem leeren Abzugsschrank hergestellt werden. Zinnorganische Verbindungen sind sowohl toxisch als auch als endokrin wirksame Substanzen bekannt und sollten folglich mit äußerster Vorsicht behandelt werden.

Alle Chemikalien, die unterhalb der Raumtemperatur aufbewahrt werden, sollten vor der Entnahme einer aliquoten Menge Raumtemperatur erreicht haben.

8.1 Herstellung der Natriumtetraethylboratlösung

Etwa 2 g Natriumtetraethylborat (5.3) müssen in einen 10-ml-Messkolben (6.7) eingewogen und bis zum entsprechenden Volumen mit Tetrahydrofuran (5.4) aufgefüllt werden.

Diese Lösung ist für etwa drei Monate stabil, wenn sie unter Inertgas (5.10) in einem Kühlschrank bei etwa 4 °C und vorzugsweise in einem Braunglasbehältnis gelagert wird.

ANMERKUNG Bereits ausgewägtes Tetraethylborat oder handelsübliche Lösungen sind im Handel erhältlich.

8.2 Herstellung der Standardlösungen

8.2.1 Allgemeines

Die zinnorganischen Verbindungen sind im Handel in ihren Chloridformen verfügbar, aber für die Kalibrierkurve und für das Ergebnis werden die Massenkonzentrationen in mg/kg der zinnorganischen Kationen angegeben.

BEISPIEL 1 Bei Dibutylzinndichlorid ist Bu_2SnCl_2 (Dibutylzinndichlorid) die Chloridform, und $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ die Kationenform.

In Tabelle 2 werden die Menge des zinnorganischen Chlorids und der Gewichtungsfaktor für die Rückberechnung der zinnorganischen Kationen (für 100 %ig reine Chloridformen) angegeben.

Tabelle 2 — Menge des zinnorganischen Chlorids und Gewichtungsfaktor für die Rückberechnung der zinnorganischen Kationen

Verbindung	Gewichtungsfaktor WF	Menge des zinnorganischen Chlorids, die erforderlich ist, damit in der Lösung 1 000 mg/l eines zinnorganischen Kations (in einem 100-ml-Messkolben) enthalten sind mg
Zielverbindungen		
Methylzintrichlorid	0,557	179,5
n-Butylzintrichlorid	0,623	160,5
n-Octylzintrichlorid	0,686	145,8
Phenylzintrichlorid	0,648	154,3