

DIN EN ISO 16181-1



ICS 61.060

Entwurf

Einsprüche bis 2019-11-13
Vorgesehen mit
E DIN EN ISO 16181-2:2019-10
als Ersatz für
DIN CEN ISO/TS 16181
(DIN SPEC 91181):2011-10

**Schuhe –
Möglicherweise in Schuhen und Schuhbestandteilen vorhandene kritische
Substanzen –**

**Teil 1: Bestimmung von Phthalaten mit Lösemittlextraktion
(ISO/DIS 16181-1:2019);**

Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 16181-1:2019

Footwear –

Critical substances potentially present in footwear and footwear components –
Part 1: Determination of phthalate with solvent extraction (ISO/DIS 16181-1:2019);
German and English version prEN ISO 16181-1:2019

Chaussures –

Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des
chaussures –
Partie 1: Détermination des phtalates dans les solvants d'extraction (ISO/DIS 16181-1:2019);
Version allemande et anglaise prEN ISO 16181-1:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-09-13 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, Saatwinkler Damm 42/43, 13627 Berlin.

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

Gesamtumfang 41 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16181-1:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 216 „Footwaer“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 309 „Schuhe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von UNE (Spanien) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-10-11 AA „Schuhe“ 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 internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 4787	siehe	DIN EN ISO 4787
ISO/TR 16178	siehe	DIN CEN ISO/TR 16178, DIN SPEC 53268

Änderungen

Gegenüber DIN CEN ISO/TS 16181 (DIN SPEC 91181):2011-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Anwendungsbereich auf Bestimmung mit Lösemittlextraktion eingeschränkt. Verfahren ohne Lösemittlextraktion werden in DIN EN ISO 16181-2 behandelt;
- b) Tabelle der Stammlösungen entfernt;
- c) Probenahme hinzugefügt;
- d) Verfahren der Ultraschallextraktion abgeändert;
- e) Verfahren der Mikrowellenextraktion entfernt;
- f) Liste der bestimmmbaren Phthalate ergänzt;
- g) Liste der typischen Quantifizierungsionen ergänzt;
- h) redaktionelle Überarbeitung.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

DIN CEN ISO/TR 16178, DIN SPEC 53268, *Schuhe — Möglicherweise in Schuhen und Schuhbestandteilen vorhandene kritische Substanzen*

— Leerseite —

Schuhe — Möglicherweise in Schuhen und Schuhbestandteilen vorhandene kritische Substanzen — Teil 1: Bestimmung von Phthalaten mit Lösemittlextraktion (ISO/DIS 16181-1:2019)

Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des chaussures — Partie 1 : Détermination des phtalates dans les solvants d'extraction (ISO/DIS 16181-1:2019)

Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Part 1: Determination of phthalate with solvent extraction (ISO/DIS 16181-1:2019)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Reagenzien	6
5.1 Chemikalien	6
5.2 Standardlösungen	6
5.2.1 Ziel-Phthalate – Stammlösung	6
5.2.2 Interner Standard – Stammlösung	6
5.2.3 Kalibrierlösungen	6
5.2.4 Extraktionslösung mit internem Standard (optional)	7
6 Prüfeinrichtung	7
7 Probenahme	7
8 Durchführung der Prüfung	8
8.1 Extraktion	8
8.1.1 Ultraschallextraktion	8
8.1.2 Alternative Extraktionsverfahren für PVC-Werkstoffe	8
8.1.3 Herstellung einer Blindprobe	8
8.2 GC-MS-Bestimmung	9
9 Angabe der Ergebnisse	9
9.1 Kalibrierkurve	9
9.2 Bestimmung des Phthalatgehaltes	9
10 Prüfbericht	10
Anhang A (normativ) Angaben zu einigen identifizierten Phthalaten	11
Anhang B (informativ) Geeignetes Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Gerät (GC-MS) und Nachweisgrenzen für die Bestimmung von Phthalaten	14
Anhang C (informativ) Beispiel eines Gesamtionenstrom-Chromatogramms für Phthalate	17
Anhang D (informativ) Extraktion von Phthalaten unter Verwendung von Toluol und THF	18
Literaturhinweise	19

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16181-1:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 216 „Footware“ 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 16181:2011 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 16181-1:2019 wurde von CEN als prEN ISO 16181-1:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsorganisationen (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 Themen 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 216 *Footwear*, erarbeitet.

Zusammen mit ISO 16181-2 ersetzt dieses Dokument die ISO/TS 16181:2013, welche technisch überarbeitet wurde.

WARNUNG — Die Anwendung dieses Dokuments kann gefährliche Materialien, Tätigkeiten und Ausrüstung einschließen. Es beansprucht nicht, sämtliche mit seiner Anwendung verbundenen Sicherheits- oder Umweltprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung der Anwender dieser Norm, vor deren Anwendung die angemessenen Maßnahmen zur Sicherstellung des Gesundheits- und Arbeitsschutzes des Personals sowie des Umweltschutzes einzuleiten und zu diesem Zweck gesetzliche und behördliche Anforderungen einzuhalten.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil der ISO 16181 legt ein Prüfverfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung des Vorliegens von Phthalatverbindungen (Anhang A) in Schuhen und Schuhbestandteilen fest.

ANMERKUNG 1 Eine Liste der betroffenen Werkstoffe ist ISO/TR 16178, Anhang A, zu entnehmen.

ANMERKUNG 2 Dieses Prüfverfahren kann auch angewendet werden, um andere als die in Anhang A aufgeführten Phthalate zu bestimmen, Validierung vorausgesetzt.

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

ISO/TR 16178, *Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components*

3 Begriffe

Es werden keine Begriffe in diesem Dokument angegeben.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

4 Kurzbeschreibung

Die Extraktion der Probe erfolgt unter Verwendung von Toluol bei 60 °C in einem Ultraschallbad für 1 h. Anschließend erfolgt die Analyse eines Aliquots unter Verwendung eines Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor.

5 Reagenzien

5.1 Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben, werden ausschließlich Reagenzien analytischer Reinheit verwendet.

5.1.1 Toluol, CAS¹-Nummer: 108-88-3.

5.1.2 Bis(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6-D4 (CAS-Nummer: 93951-87-2).

5.1.3 Phthalate, siehe Anhang 1.

5.1.4 Aceton, CAS-Nummer: 67-64-1.

5.1.5 Methanol, CAS-Nummer: 67-56-1.

5.1.6 Cyclohexan, CAS-Nummer: 110-82-7.

5.1.7 Tetrahydrofuran (THF), CAS-Nummer: 109-99-9.

5.1.8 n-Hexan, CAS-Nummer: 110-54-3.

5.2 Standardlösungen

5.2.1 Ziel-Phthalate – Stammlösung

Ein Labor muss auf der Grundlage seiner Aufgaben entscheiden, welche der in Tabelle A.1 aufgeführten Phthalate zu bestimmen sind.

Auf der Grundlage dieser Entscheidung muss für jedes Phthalat eine Standardstammlösung verfügbar sein, entweder als handelsübliche zertifizierte Gemische oder als einzelne Komponenten in Lösung oder als einzelne Standardstammlösungen jedes Phthalates in Toluol (5.1.1) aus eigener Herstellung.

BEISPIEL Bei Standardstammlösungen mit Konzentrationen von 1 000 µg/ml werden 50,0 mg jedes Phthalates (Tabelle A.1) in 50 ml-Messkolben eingewogen, diese Messkolben werden bis zur Markierung mit Toluol (5.1.1) aufgefüllt, und anschließend erfolgt die gründliche Durchmischung, um den Stoff vollständig zu lösen.

5.2.2 Interner Standard – Stammlösung

Eine interne Standardstammlösung wird innerhalb desselben Konzentrationsbereichs wie die Standardstammlösungen (5.2.1) hergestellt, indem der interne Standard (5.1.2) entsprechend dem Beispiel nach 5.2.1 in Toluol (5.1.1) gelöst wird.

5.2.3 Kalibrierlösungen

Mindestens fünf geeignete Phthalat-Kalibrierlösungen, die jeweils eine gleiche Menge des Ziel-Phthalates (5.1.3) sowie eine Menge des internen Standards (5.1.2) in Toluol (5.1.1) enthalten, werden hergestellt.

Zu Beispielen für Kalibrierlösungen siehe Tabelle 1.

1 CAS: Chemical Abstract Service.

Tabelle 1 — Beispiel für Kalibrierlösungen

Standard	L1	L2	L3	L4	L5
Konzentration des Phthalates (µg/ml)	2,5	25	50	75	100
Volumen der Phthalat-Stammlösung (µl) (5.2.1)	25	250	500	750	1 000
Volumen der internen Standardstammlösung (µl) (5.2.2)	500				
Konzentration des internen Standards (µg/ml)	50				
Volumen des Toluols (µl) (5.1.1) (aufgefüllt auf 10 ml)	9 475	9 250	9 000	8 750	8 500

5.2.4 Extraktionslösung mit internem Standard (optional)

Die Extraktionslösung wird mit derselben Konzentration des internen Standards wie bei den Kalibrierlösungen hergestellt (z. B. 50 µg/ml), indem die interne Standardbetriebslösung (5.2.2) mit Toluol (5.1.1) verdünnt wird.

6 Prüfeinrichtung

Die übliche(n) Laboreinrichtung und Laborgeräte aus Glas nach ISO 4787 sind zusätzlich zu Folgendem zu verwenden.

Glasgefäße sollten nach dem Waschen zusätzlich mit 0,1 N Salpetersäure und abschließend mit Aceton, Aceton/Methanol und/oder Cyclohexan gespült werden.

6.1 Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von mindestens 0,1 mg.

6.2 Kolben mit Teflonstopfen, z. B. 20 ml.

6.3 Ultraschallbad mit einstellbarer Temperatur, geeignet für den Betrieb bei 60 °C.

6.4 PTFE-Membranfilter, Porenweite 0,45 µm.

6.5 Messkolben mit geeignetem Volumen.

6.6 GC-Fläschchen, z. B. 2 ml.

6.7 Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (GC-MS).

7 Probenahme

Die Messprobe besteht aus einem einzelnen Werkstoff, der dem Schuh entnommen wurde, wie beschichtetes Leder, Textilmaterial, Polymer, beschichteter Werkstoff oder andere. Die Probenherstellung sollte die Entnahme der einzelnen Werkstoffe aus dem Schuh einschließen.

Jeder Werkstofftyp wird in einzelne Stücke von etwa 3 mm bis 5 mm Kantenlänge geschnitten.

Zur Verhinderung von Kreuzkontamination muss die Schneideinrichtung nach dem Schneiden jedes einzelnen Werkstoffs mit Aceton gereinigt werden.

Von demselben Werkstofftyp könnten bis zu 3 Messproben gleicher Masse gemeinsam geprüft werden, wobei die Quantifizierungsgrenze und die durch Vorschrift vorgegebene Grenze zu berücksichtigen sind.

8 Durchführung der Prüfung

8.1 Extraktion

8.1.1 Ultraschallextraktion

($1,0 \pm 0,1$) g der Stücke einer repräsentativen Messprobe werden in einen Glaskolben (6.2) eingewogen, die Masse (m) wird auf 10 mg aufgezeichnet. 10 ml Extraktionslösung (5.2.4) werden zur Benetzung der gesamten Messprobe zugegeben, und der Kolben wird mit dem Teflonstopfen verschlossen. Bei unzureichendem Eintauchen der Messprobe im Extraktionslösemittel wird mehr Lösemittel zugegeben und das Endvolumen (V) für die Berechnung der Phthalatmenge im Bericht angegeben.

Alternativ kann Toluol (5.1.1) für die Extraktion verwendet werden. In diesem Fall ist eine geeignete Menge der internen Standardlösung (5.2.2) zuzugeben, um dieselbe Konzentration des internen Standards wie in der Kalibrierlösung zu erzielen.

Das Phthalat wird im Ultraschallbad (6.3) für $1\text{ h} \pm 5\text{ min}$ bei $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ extrahiert.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird diese Lösung durch einen PTFE-Membranfilter (6.4) filtriert.

8.1.2 Alternative Extraktionsverfahren für PVC-Werkstoffe

Bei einer PVC-Probe kann auch Tetrahydrofuran (THF) als Extraktionslösemittel verwendet werden; das nachstehende alternative Extraktionsverfahren darf angewendet werden.

- a) ($0,5 \pm 0,01$) g der Stücke einer repräsentativen Messprobe werden in einen 50 ml-Glaskolben eingewogen, der mit dem Teflonstopfen versehen wird. 10 ml THF werden zugegeben, um die gesamte Messprobe zu benetzen.
- b) Das Phthalat wird im Ultraschallbad für $1\text{ h} \pm 5\text{ min}$ bei $(50 \pm 5)^\circ\text{C}$ extrahiert. Bei nicht vollständig gelösten Proben wird die Mischzeit um zusätzliche $2\text{ h} \pm 5\text{ min}$ verlängert und anschließend fortgefahren.
- c) 20 ml n-Hexan werden zur Ausfällung der Probenmatrix zugegeben und anschließend wird filtriert oder zentrifugiert, um eine transparente Extraktionslösung zu erhalten.
- d) Das Extrakt wird in einen 50 ml-Messkolben überführt; dieser wird bis zur Markierung mit einem Gemisch aus THF und n-Hexan mit einem Volumenverhältnis von 1 : 2 aufgefüllt.
- e) Ein bekanntes Volumen der organischen Phase wird in ein geeignetes GC-Probenahmegefäß überführt, ein geeignetes Volumen der internen Standardlösung in n-Hexan wird zugesetzt und die GC-MS-Analyse wird durchgeführt.

ANMERKUNG Die Ergebnisse für Phthalate bei Verwendung von THF/Toluol sind Anhang D zu entnehmen.

8.1.3 Herstellung einer Blindprobe

Für jede Prüfreihe ist eine Blindprobe herzustellen. Für die Herstellung der Blindprobe muss das gesamte Verfahren (Extraktion nach 8.1.1 bzw. 8.1.2 und GC-MS-Analyse nach 8.2) in einem 20 ml-Glaskolben (6.2) ohne eine Probe durchgeführt werden.

8.2 GC-MS-Bestimmung

Ein Aliquot des Extrakts mit internem Standard wird in ein geeignetes GC-Probenahmegefäß überführt, welches mittels Deckel verschlossen wird.

Die nach 8.1 extrahierten Phthalate werden mittels GC-MS (6.6) bestimmt. Ein Beispiel eines Programms und der Parameter für die GC-MS-Analyse von Ziel-Phthalaten ist Anhang B zu entnehmen.

In einigen Fällen mit sehr hohem Phthalatgehalt werden unter Verwendung der ursprünglichen Lösung weiter verdünnte Lösungen hergestellt und die Analyse wird wiederholt. Im Fall von Toluol (5.1.1) wird ein geeignetes Volumen der internen Standardlösung zugegeben.

9 Angabe der Ergebnisse

9.1 Kalibrierkurve

Die lineare Regressionsfunktion wird anhand der folgenden Verhältnisse (A_s/A_{is}) und (C_s/C_{is}) unter Verwendung von Gleichung (1) erstellt:

$$\frac{A_s}{A_{is}} = a \times \left(\frac{C_s}{C_{is}} \right) + b \quad (1)$$

Dabei ist

A_s die Fläche des Ziel-Phthalates beruhend auf den Zielionen;

A_{is} die Peakfläche des internen Standards beruhend auf den Zielionen;

C_s die Konzentration des Ziel-Phthalates im Kalibrierstandard, in µg/ml;

C_{is} die Konzentration des internen Standards im Kalibrierstandard, in µg/ml;

a die Steigung der linearen Funktion;

b der Ordinatenabschnitt der Kalibrierkurve. Die Einheiten sind von der Bewertung abhängig.

Die Konzentration jedes Phthalates in der Probe (C_{ss} , in µg/ml) wird unter Verwendung von Gleichung (2) berechnet.

$$C_{ss} = \frac{C_{is}}{a} \times \left[\left(\frac{A_s}{A_{is}} \right) b \right] \quad (2)$$

9.2 Bestimmung des Phthalatgehaltes

Anhand der Kalibrierkurve wird der Gehalt jedes Phthalates, korrigiert auf die Peakfläche des internen Standards, bestimmt und die für jede Verdünnung korrigierte Konzentration des Phthalates, in µg/ml, wird interpoliert. Die Blindprobenkonzentration (siehe 8.1.3) wird von der Messprobenkonzentration subtrahiert.

Der Phthalatgehalt wird nach Gleichung (3) als Prozentsatz P berechnet:

$$P = \frac{v \times (c_{ss} - c_b)}{m \times 10\,000} \quad (3)$$