

DIN EN ISO 16181-2



ICS 61.060

Entwurf

Einsprüche bis 2019-11-13
Vorgesehen mit
E DIN EN ISO 16181-1:2019-10
als Ersatz für
DIN CEN ISO/TS 16181
(DIN SPEC 91181):2011-10

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

**Teil 2: Bestimmung von Phthalaten ohne Lösemittlextraktion
(ISO/DIS 16181-2:2019);**

Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 16181-2:2019

Footwear –

Critical substances potentially present in footwear and footwear components –
Part 2: Determination of phthalate without solvent extraction (ISO/DIS 16181-2:2019);
German and English version prEN ISO 16181-2:2019

Chaussures –

Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des
chaussures –
Partie 2: Détermination des phtalates sans les solvants d'extraction (ISO/DIS 16181-2:2019);
Version allemande et anglaise prEN ISO 16181-2:2019

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.

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Gesamtumfang 38 Seiten

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16181-2:2019) 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.

Änderungen

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

- a) Art des Dokuments von DIN SPEC in Norm geändert;
- b) Bestimmung von Phthalaten mit Lösemittlextraktion entfernt. Die Bestimmung von Phthalaten mit Lösemittlextraktion wird in DIN EN ISO 16181-1 behandelt;
- c) Verfahren technisch vollständig abgeändert.

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*

Schuhe — Möglicherweise in Schuhen und Schuhbestandteilen vorhandene kritische Substanzen — Teil 2: Bestimmung von Phthalaten ohne Lösemittlextraktion (ISO/DIS 16181-2:2019)

Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des chaussures — Partie 2 : Détermination des phtalates sans les solvants d'extraction (ISO/DIS 16181-2:2019)

Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Part 2: Determination of phthalate without solvent extraction (ISO/DIS 16181-2:2019)

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 Prüfeinrichtung	5
6 Reagenzien und Materialien	6
7 Probenahme	7
8 Durchführung der Prüfung	7
8.1 Vorbereitung der Proben	7
8.2 Kalibrierung	7
8.3 Chromatographische Analyse	8
8.3.1 Chromatographie-Parameter für Gaschromatographen mit Massenspektrometer, ausgestattet mit einem Pyrolyse-Zusatz	8
8.3.2 Qualitative und quantitative Analyse mittels Gaschromatograph mit Massenspektrometer, ausgestattet mit einem Pyrolyse-Zusatz	8
9 Berechnung der in der Probe enthaltenen Phthalatverbindungen	8
10 Nachweisgrenze	8
11 Prüfbericht	9
Anhang A (informativ) Liste der Phthalate nach CEN/TR 16417	10
Anhang B (informativ) Anleitung für die Probenahme	13
Anhang C (informativ) Chromatographie-Parameter für Gaschromatographie- Massenspektrometrie mit Pyrolyse-Zusatz	15
Anhang D (informativ) Prüfung der thermischen Desorptionszone in der EGA	17
Anhang E (informativ) Beispiele für Chromatogramme für Phthalat bei Einsatz von Py/TD-GC-MS	18
Literaturhinweise	19

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16181-2:2019) 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 16181:2011 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 16181-2:2019 wurde von CEN als prEN ISO 16181-2:2019 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 16181-1 ersetzt dieses Dokument die ISO/TS 16181:2013, welche technisch überarbeitet wurde.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an spezifischen Phthalaten (Anhang A) mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie mit Pyrolyse/thermischer Desorption (Py/TD-GC-MS) fest. Diese Internationale Norm gilt für alle Arten von Schuhwerkstoffen mit Ausnahme von Textilien.

ANMERKUNG ISO/TR 16417:2017 legt fest, welche Phthalate von dieser Bestimmung betroffen sind.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

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

Dieses Prüfverfahren ist zur Festlegung von Verfahren für die qualitative und quantitative Bestimmung spezifischer Phthalate in Schuhwerkstoffen mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie mit Pyrolyse/thermischer Desorption (Py/TD-GC-MS) vorgesehen. Die Probe wird direkt in den Pyrolyse-Zusatz eingebracht, die Phthalate werden unter einer spezifischen Heizzone thermisch extrahiert und anschließend in den Gaschromatographen überführt. Phthalatverbindungen werden unter Verwendung der gaschromatographischen Kapillarsäule getrennt und mittels Massenspektrometer nachgewiesen.

5 Prüfeinrichtung

5.1 Analysenwaage, die in der Lage ist, mit einer Fehlergrenze von 0,000 01 g (0,01 mg) zu wägen

5.2 Mühle zur Tieftemperaturzerkleinerung mit Kühlung durch flüssigen N₂

5.3 Kneifzange (ein Handwerkzeug zur Probenzerkleinerung)

5.4 Mikrospatel

5.5 Pinzette

5.6 Messer

5.7 Feile

5.8 Mikrostanzer

5.9 deaktivierte Glaswolle

5.10 Mikroliterspritze oder automatische Pipetten

5.11 Probenbehälter

5.12 Messkolben, 10 ml und 100 ml

5.13 Gaschromatograph - Massenspektrometer mit Pyrolyse-Zusatz:

— Zusatz für Pyrolyse/thermische Desorption:

Die Temperatur sollte um 1 °C bis 100 °C je Minute innerhalb eines Temperaturbereichs von 40 °C bis 500 °C erhöht werden können. Der Probenbehälter sollte auf chemische Stabilität behandelt sein und sowohl flüssige als auch feste Proben aufnehmen können. Es sollte möglich sein, die Schnittstelle zwischen der thermischen Pyrolyse-Einheit und dem Einlass des Gaschromatographen auf bis zu 400 °C zu halten.

6 Reagenzien und Materialien

Vor der Verwendung müssen alle Chemikalien wie folgt auf Verunreinigungen und Blindwerte geprüft werden:

6.1 n-Hexan zur Vorbereitung der Phthalat-Standardlösung, GC-Reinheitsgrad oder besser

6.2 Phthalate (Anhang A)

6.3 Helium (Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99,999 %)

6.4 Kalibriersubstanzen:

- a) Stammlösungen mit einem Anteil von 100 mg/l von jedem Phthalat (Anhang A) in n-Hexan (6.1) werden hergestellt.

ANMERKUNG Kommerziell verfügbare zertifizierte Referenzmaterialien (CRM, en: certified reference material) sind Polypropylen-Harz-Pellets mit BBP, DBP DEHP und DNOP (National Metrology Institute of Japan, NMIJ CRM 8151-a), PVC mit BBP, DBP DEHP und DNOP (Korean Research Institute for Standards and Science, KRISS CRM 113-03-006) oder Polyethylen mit BBP, DBP, DEHP, DEP (Diethylphthalat), DIDP, DINP, DMP (Dimethylphthalat) und DNOP (SPEX CertiPrep, US, CRM-PE001).

6.4.1 Stammlösungen von Phthalaten, 10 000 mg/l

100 mg des jeweiligen Phthalates werden in verschiedenen 10 ml-Messkolben (5.12) mit n-Hexan (6.1) gelöst, und die Kolben werden bis zur Markierung aufgefüllt.

6.4.2 Standardlösung für die Kalibrierkurve von Phthalaten, 100 mg/l

1 ml jeder Phthalat-Stammlösung (6.4.1) werden in einen 100 ml-Messkolben (5.12) gefüllt, und der Kolben wird mit n-Hexan (6.1) bis zur Markierung aufgefüllt.

6.5 Blindprobe (darf keine Phthalatverbindung enthalten)

7 Probenahme

Die Festlegung der Probenahme ist erforderlich.

In Schuhen sind alle Arten von Schuhwerkstoffen mit Ausnahme von Textilien zu prüfen.

Proben, die aus homogenen Werkstoffen bestehen, können jeweils mit einem Schneidwerkzeug in kleine Stücke geschnitten werden (5.6 ~ 5.8).

Proben, die aus heterogenen Werkstoffen (mehrlagigen Werkstoffen) bestehen, müssen vor der Extraktion gemahlen werden, bis sie durch ein 500 µm-Sieb gehen. Tieftemperaturzerkleinerung mit Kühlung durch flüssigen N_2 (5.2) wird dringend empfohlen. Weitere Einzelheiten zum Verfahren sind Anhang B zu entnehmen.

8 Durchführung der Prüfung

8.1 Vorbereitung der Proben

Etwa 0,5 mg der geschnittenen oder gemahlenen Probe werden mittels Mikrospatel (5.4) oder Pinzette (5.5) in einen zuvor gewogenen Probenbehälter gegeben. Die Gesamtmasse des Behälters mit der darin befindlichen Probe wird auf 0,01 mg aufgezeichnet und die Masse der Probe wird aufgezeichnet, indem die Masse des Probenbehälters von der Gesamtmasse subtrahiert wird. Eine geeignete Menge deaktivierter Glaswolle wird in den Probenbehälter gegeben, um sicherzustellen, dass das Probenpulver nicht verschüttet wird.

ANMERKUNG Die Messung der Probenmasse mittels Waage kann bei der Größenordnung von 0,01 mg möglicherweise instabil sein. Zur Überprüfung der Messgenauigkeit einer Probenwägung wird empfohlen, deren Vergleichpräzision zu überprüfen. Liegt die Vergleichpräzision von fünf Wägungen einer Probe unter 10 %, kann der Mittelwert als Probenmasse verwendet werden.

8.2 Kalibrierung

1 µl, 2 µl, 5 µl und 10 µl von 100 mg/l Phthalat-Standardlösung (6.4.2) wurden jeweils in Probenbehälter gegeben.

Tabelle 1 — Kalibrierstandardlösung von Phthalaten

Nr.	Konzentration jeder Phthalat- Standardlösung	Volumen jeder Phthalat- Standardlösung	Endkonzentration
	mg/l	µl	µg
1	100	1	0,1
2	100	2	0,2
3	100	5	0,5
4	100	10	1

8.3 Chromatographische Analyse

8.3.1 Chromatographie-Parameter für Gaschromatographen mit Massenspektrometer, ausgestattet mit einem Pyrolyse-Zusatz

Verschiedene Bedingungen können notwendig sein, um ein bestimmtes Py/TD-GC-MS-System für die effektive Trennung aller Phthalate zu optimieren und die Anforderungen an die Qualitätskontrolle (QC, en: quality control) und die Nachweisgrenzen des Verfahrens (MDL, en: method detection limits) zu erfüllen. Beispiele für Chromatographie-Parameter und das Gesamtionenstrom-Chromatogramm sind Anhang C und Anhang E zu entnehmen.

8.3.2 Qualitative und quantitative Analyse mittels Gaschromatograph mit Massenspektrometer, ausgestattet mit einem Pyrolyse-Zusatz

5 µl der gemischten Standardbetriebslösung (6.4.2) für die Kalibrierung und die Probe (8.1) werden direkt in den Probenbehälter gegeben. Der Probenbehälter wird in den Pyrolyse-Zusatz eingebracht und die in der spezifischen Heizzone thermisch extrahierten Phthalate werden in einer Säule für die Phthalat-Bestimmung getrennt. Treten im Chromatogramm der Probe und der Standardbetriebslösung ein oder mehrere Peaks bei derselben Haltezeit auf, erfolgt eine qualitative Analyse durch Vergleich der charakteristischen Ionen (Tabelle A.1) dieser Peaks im Chromatogramm der Probe und der Standardbetriebslösung sowie eine quantitative Analyse durch ein externes Standardkalibrierverfahren mittels ausgewählter Ionen.

Entsprechend dem Gehalt des Ziel-Phthalates in der Probe wird die Standardbetriebslösung mit ähnlicher Konzentration gewählt und ein gleiches Volumen der Standardbetriebslösung und der Probe analysiert. Der Ansprechwert jedes der in der Standardbetriebslösung und der Probe enthaltenen Phthalate sollte innerhalb des linearen Detektorbereichs liegen.

ANMERKUNG 1 Liegt der Ansprechwert der Prüflösung außerhalb des Kalibrierkurvenbereichs, wird vor der Messung die Probenmasse verringert oder das Spalt-Verhältnis angemessen angepasst.

ANMERKUNG 2 Das GC-MSD-Gesamtionen-Chromatogramm von 18 Phthalat-Standardarten für die vorstehend angegebenen Analysebedingungen ist Anhang D zu entnehmen.

9 Berechnung der in der Probe enthaltenen Phthalatverbindungen

Der Gehalt jedes Phthalates in der Probe wird unter Verwendung von Gleichung (1) berechnet:

$$X_i = \frac{A_i - A_0}{m} \quad (1)$$

Dabei ist

- X_i der Gehalt des Phthalates in der Probe, in µg/g;
- A_i die Konzentration des Phthalates in der Probe, in µg;
- A_0 die Konzentration des Phthalates in der Blindprobe, in µg;
- m die Masse der Probe (siehe 8.1), in g.

10 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze von Phthalaten bei diesem Verfahren liegt unter 30 µg/g. Ergebnisse unter 30 µg/g sollten im Bericht als nicht nachgewiesen angegeben werden.

11 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) eine Verweisung auf diese Internationale Norm;
- b) alle zur vollständigen Identifizierung der geprüften Probe erforderlichen Angaben;
- c) Prüfergebnisse;
- d) jegliche Abweichung von dieser Norm.

Anhang A (informativ)

Liste der Phthalate nach CEN/TR 16417

A.1 Bezeichnungen für 21 Arten von Phthalaten

Tabelle A.1 — Liste der nach dieser Norm bestimmten Phthalate

Nr.	Stoff ^a	Abkürzung	CAS-Nummer
1	Dibutylphthalat	DBP	84-74-2
2	Benzylbutylphthalat	BBP	85-68-7
3	Bis(2-ethylhexyl)phthalat	DEHP	117-81-7
4	Di(n-octyl)phthalat	DNOP	117-84-0
5	Diisononylphthalat	DINP	28553-12-0 68515-48-0
6	Diisodecylphthalat	DIDP	26761-40-0 89-16-7 68515-49-1
7	Diisobutylphthalat	DIBP	84-69-5
8	Bis(2-methoxyethyl)phthalat	DMEP	117-82-8
9	Diisopentylphthalat	DIPP	605-50-5
10	N-pentyl-isopentylphthalat	PIPP	776297-69-9
11	Di-n-pentylphthalat	DNPP	131-18-0
12	Diisohexylphthalat	DIHxP	71850-09-4
13	Di-n-hexylphthalat	DNHP	84-75-3
14	Butyloctylphthalat (*)	BOP	84-78-6
15	1,2-Benzoldicarbonsäure, Di-C6-8-verzweigte Alkylester, C7-reich	DIHP	71888-89-6
16	Diisooctylphthalat (*)	DIOP	27554-26-3
17	Diundecylphthalat (*)	DUP	3648-20-2
18	1,2-Benzoldicarbonsäure, Dipentylester, verzweigt und linear	DPP	84777-06-0
19	1,2-Benzoldicarbonsäure, Dihexylester, verzweigt und linear	DHP	68515-50-4
20	1,2-Benzoldicarbonsäure, Di-C7-11-verzweigte und lineare Alkylester	DHNUP	68515-42-4
21	1,2-Benzoldicarbonsäure, Di-C6-10-Alkylester; 1,2-Benzoldicarbonsäure, gemischte Decyl- und Hexyl- und Octyldiester mit $\geq 0,3\%$ Dihexylphthalat	–	68515-51-5 68648-93-1
22	Diethylphthalat (*)	DEP	84-66-2
23	Dimethylphthalat (*)	DMP	131-11-3
24	Dicyclohexylphthalat	DCHP	84-61-7
25	Di-n-propylphthalat (*)	DPRP	131-16-8
26	Dinonylphthalat (*)	DNP	84-76-4

Legende

^a Zu ausführlichen Angaben siehe ISO/TR 16178, CEN/TR 16417.