

DIN EN ISO 16186

ICS 61.060

Entwurf

Einsprüche bis 2020-07-15
Vorgesehen als Ersatz für
DIN CEN ISO/TS 16186
(DIN SPEC 53280):2012-12

**Schuhe –
Möglicherweise in Schuhen und Schuhbestandteilen vorhandene kritische
Substanzen –
Bestimmung von Dimethylfumarat (DMFU) in Schuhwerkstoffen
(ISO/DIS 16186:2020);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 16186:2020**

Footwear –

Critical substances potentially present in footwear and footwear components –
Determination of dimethyl fumarate (DMFU) in footwear materials (ISO/DIS 16186:2020);
German and English version prEN ISO 16186:2020

Chaussures –

Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des
chaussures –
Détermination du diméthylformamide (DMF) dans les matériaux de chaussures
(ISO/DIS 16186:2020);
Version allemande et anglaise prEN ISO 16186:2020

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-05-15 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 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 28 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16186:2020) 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 deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-10-11 AA „Schuhe“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Die erste Ausgabe des Entwurfs wurde zurückgezogen, da es bei der Erstellung des prEN ISO 16186 zu einem inhaltlichen Fehler kam, der die Erstellung eines neuen Entwurfs notwendig machte.

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/TR 16178 siehe DIN CEN ISO/TR 16178

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 16186 (DIN SPEC 53280):2012-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Überführung der Technischen Spezifikation ISO/TS 16186:2012 in eine ISO-Norm;
- b) Abschnitt 2 „Normative Verweisungen“ aktualisiert;
- c) Norm redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

Schuhe — Möglicherweise in Schuhen und Schuhbestandteilen vorhandene kritische Substanzen — Bestimmung von Dimethylfumarat (DMFU) in Schuhwerkstoffen (ISO/DIS 16186:2020)

Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants de chaussures — Détermination du diméthylformamide (DMF) dans les matériaux de chaussures (ISO/DIS 16186:2020)

Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Determination of dimethyl fumarate (DMFU) in footwear materials (ISO/DIS 16186:2020)

ICS:

Deskriptoren:

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Kurzbeschreibung	6
4 Chemikalien und Hilfsmittel	6
5 Prüfeinrichtung	7
6 Probenahme	7
7 Durchführung	8
7.1 Standardverfahren	8
7.2 Verfahren für komplexe Matrix	8
7.2.1 Extraktion	8
7.2.2 Reinigung	8
7.3 Bestimmung des Dimethylfumarats	8
7.4 Dimethylfumarat-Kalibrierlösungen	8
8 Berechnung	9
9 Prüfbericht	9
Anhang A (informativ) Chromatographische Parameter (GC-MS)	10
A.1 Messbedingungen der GC-MS	10
A.2 Eigenschaften für die GC-MS-Analyse	10
A.3 Beispiele für ein Chromatogramm (wird aktualisiert)	10
Anhang B (informativ) Chromatographische Parameter (GC-MS/MS)	11
B.1 Messbedingungen der GC-MS/MS	11
B.2 Eigenschaften für die GC-MS-Analyse	11
B.3 Beispiele für ein Chromatogramm	12
Anhang C (informativ) Vorkehrungen für die Verwendung von Extraktionslösungsmitteln	13

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 16186:2020) 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 EN ISO 16186:2012 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 16186:2020 wurde von CEN als prEN ISO 16186:2020 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 216, *Footwear*, erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO/TS 16186:2012), die technisch überarbeitet wurde.

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 216, *Footwear*, erarbeitet.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO/TS 16186:2012), die technisch überarbeitet wurde.

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

Dimethylfumarat (DMFU) hat sich bereits bei geringen Konzentrationen als sensibilisierende Substanz erwiesen, die großflächige, starke Ekzeme hervorruft, die schwer behandelbar sind.

In Europa ist die Verwendung von DMFU in Biozid-Produkten nach der Richtlinie 98/8/EG verboten. Im Jahr 2009 beschränkte die Europäische Richtlinie 2009/251/EG den Verkauf und die Nutzung von Dimethylfumarat in Produkten für einen begrenzten Zeitraum. Die Verordnung (EU) Nr. 412/2012 verpflichtet die EU-Mitgliedstaaten, sicherzustellen, dass die Herstellung oder das Inverkehrbringen von Produkten, die das Biozid Dimethylfumarat enthalten, in der Europäischen Union dauerhaft untersagt sind. Die Verordnung 412/2012 legt eine Höchstkonzentration von DMFU in Produkten und Produktbestandteilen von 0,1 mg/kg fest.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Dimethylfumarat (DMFU) durch Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS) oder Gaschromatographie/Tandem-Massenspektrometrie (GC-MS/MS) fest. Diese Internationale Norm ist auf alle Arten von Werkstoffen für Schuhe anwendbar, für die sie in ISO/TR 16178:2010, Tabelle 1, angegeben ist, mit Ausnahme von Teilen aus Metall.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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/TR 16178, *Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components*

3 Kurzbeschreibung

Die Probe wird mithilfe von Aceton bei 60 °C in einem Ultraschallbad 60 min extrahiert. In diesem Schritt werden zwei verschiedene Verfahren vorgeschlagen, die in Abhängigkeit von dem zu prüfenden Werkstoff anzuwenden sind:

- a) das erste Verfahren, ohne Reinigung und Konzentrierung der extrahierten Lösung, kann bei Proben, die einfache Chromatogramme ergeben, angewendet werden, wie z. B. Textilien;
- b) das zweite Verfahren, mit Reinigung und Konzentrierung des Extraktes, kann bei Proben mit einem komplexen Matrixeffekt angewendet werden, wie z. B. Leder.

Das Extrakt wird dann durch Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS) oder Triple-Quadrupol-Massenspektrometrie (GC-MS/MS) analysiert.

4 Chemikalien und Hilfsmittel

Die Substanzen müssen bei der Verwendung einen festgelegten Reinheitsgrad aufweisen. Wenn nicht anders festgelegt, müssen Chemikalien mit analytischer Reagenzqualität verwendet werden.

4.1 Aceton, CAS¹-Nr.: 67-64-1.

4.2 *n*-Hexan, CAS-Nr.: 75-09-2.

4.3 Dimethylfumarat (DMFU), CAS-Nr.: 624-49-7.

4.4 Dimethylmaleat (DMMA), CAS-Nr.: 624-48-6.

4.5 Interner Standard, Dimethylfumarat-2,3-d₂ (D₂-DMFU), CAS-Nr.: 23057-98-9.

1 Chemical Abstract Service.

4.6 Standardlösungen

4.6.1 Stammlösung des internen Standards (1 000 mg/l)

10 mg von d₂-DMFU (4.5) sind in einen 10-ml-Messkolben einzuwägen, und der Kolben ist bis zur Markierung mit Aceton (4.1) aufzufüllen. Danach ist der Kolbeninhalt in ein 10-ml-Braunglasfläschchen mit einem PTFE-Hahn zu überführen und bei 4 °C aufzubewahren.

4.6.2 Arbeitslösung des internen Standards (10 mg/l)

Diese Lösung ist durch eine 1:100-Verdünnung der Stammlösung des internen Standards (4.6.1) mit Aceton (4.1) herzustellen.

4.6.3 Standard-Stammlösung (1 000 mg/l)

50 mg DMFU (4.3) und 50 mg DMMA (4.4) sind auf 0,1 mg genau in einen 50-ml-Messkolben einzuwägen und der Kolben ist bis zur Markierung mit Aceton (4.1) aufzufüllen.

4.6.4 Intermediäre Standardlösung von Dimethylfumarat und Dimethylmaleat (1 mg/l)

Diese Lösung ist durch eine 1:1 000-Verdünnung der Standard-Stammlösung (4.6.3) mit Aceton (4.1) herzustellen.

5 Prüfeinrichtung

Die übliche Laborausrüstung und insbesondere Folgendes.

- 5.1 **Analysenwaage**, mit einer Fehlergrenze von mindestens 0,1 mg.
- 5.2 **Glasfläschchen**, mit Deckel, 40 ml, geeignet für die Extraktion mit Aceton (4.1).
- 5.3 **Ultraschallbad** mit verstellbarer Temperatur, das bei (40 ± 5) kHz arbeitet.
- 5.4 **PTFE-Membranfilter** mit einer Porengröße von 0,45 µm.
- 5.5 **Probenfläschchen** mit einem Fassungsvermögen von 2 ml und einer PTFE-Verschlusskappe.
- 5.6 **Messkolben**, 5 ml.
- 5.7 **Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC-MS)**.

Ein Split/Splitlos-Einlass und ein programmierbarer, temperaturgeregelter Ofen. Das Massenspektrometer muss zur Registrierung bestimmter Ionen (SIM, en: selected ion monitoring) und zur Aufnahme eines Spektrenbereiches („Full-Scan“) in der Lage sein.

Andere Techniken dürfen angewendet werden, wenn nachgewiesen werden kann, dass damit mindestens die gleiche analytische Leistungsfähigkeit erreicht werden kann, beispielsweise mit dem Gaschromatograph/ Triple-Quadrupol-Massenspektrometer (GC-MS/MS).

6 Probenahme

Die Probe des Schuhs (homogenes Textil, Leder oder Polymer) ist in kleine Teile von etwa (5 × 5) mm Größe zu zerschneiden. Trocknungsmittelproben dürfen ohne Bearbeitung verwendet werden.