

DIN EN ISO 19577



ICS 61.060

Einsprüche bis 2019-05-01

Entwurf

**Schuhe –
Möglicherweise in Schuhen oder Schuhbestandteilen vorhandene kritische
Substanzen –
Bestimmung von Nitrosaminen (ISO/DIS 19577:2019);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 19577:2019**

Footwear –

Critical substances potentially present in footwear and footwear components –

Determination of Nitrosamines (ISO/DIS 19577:2019);

German and English version prEN ISO 19577:2019

Chaussure –

Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants de chaussure –

Détermination des nitrosamines (ISO/DIS 19577:2019);

Version allemande et anglaise prEN ISO 19577:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-03-01 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 32 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 19577:2019) 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.

Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss NA 062-10-11 AA „Schuhe“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) verantwortlich.

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.

Schuhe — Möglicherweise in Schuhen oder Schuhbestandteilen vorhandene kritische Substanzen — Bestimmung von Nitrosaminen (ISO/DIS 19577:2019)

Chaussure — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants de chaussure — Détermination des nitrosamines (ISO/DIS 19577:2019)

Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Determination of Nitrosamines (ISO/DIS 19577:2019)

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 und Materialien	5
6 Prüfeinrichtung	6
7 Prüfverfahren	6
7.1 Herstellung und Extraktion von Probekörpern	6
7.2 Reinigung	7
7.3 Chromatographische Analyse	7
7.3.1 Die Chromatographieparameter für die Gaschromatographie — Massenspektrometrie	7
7.3.2 Qualitative und quantitative Analyse durch Gaschromatographie — Massenspektrometrie	7
8 Berechnung der Ergebnisse	8
9 Nachweisgrenze	9
10 Prüfbericht	9
Anhang A (informativ) Bezeichnungen von 12 Arten von N-Nitrosaminen und den selektiven Standard-GC-MS-Ionen	10
A.1 Bezeichnungen von 12 Arten von N-Nitrosaminen und den selektiven Standard-Ionen	10
Anhang B (informativ) Die Chromatographieparameter für die Gaschromatographie — Massenspektrometrie	11
Anhang C (informativ) GC-MS-Gesamtionenstrom einer N-Nitrosamin-Standardprobe	12
C.1 GC-MS-Gesamtionenstrom einer N-Nitrosamin-Standardprobe	12
Anhang D (informativ) Bestätigung der nachgewiesenen N-Nitrosamine	13
D.1 Allgemeines	13
D.2 Photodissoziation	13
Anhang E (informativ) Alternative Verfahren	14
E.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, en: High Performance Liquid Chromatography)	14
E.2 Gaschromatographie mit Thermal Energy Analyzer (GC-TEA)	14
E.3 Flüssigkeitschromatographie mit Tandem-Massenspektrometer (LC-MS/MS)	14
Anhang F (informativ) Ergebnisse der Ringversuche	15
Literaturhinweise	16

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 19577:2019) 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.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 19577:2019 wurde von CEN als prEN ISO 19577:2019 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) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

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

WARNUNG — Der Anwender dieser Internationalen Norm sollte über Berufserfahrung in einem ordentlichen Laboratorium verfügen. Diese Norm gibt nicht alle möglichen Sicherheitsprobleme an. Anwender sind dafür verantwortlich, angemessene Verfahren für Sicherheit und Gesundheit zu ergreifen und die Einhaltung der betreffenden nationalen Vorschriften sicherzustellen.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehalts von 12 Arten von N-Nitrosaminen (Anhang A) in Schuhen und Schuhbestandteilen durch Gaschromatographie — Massenspektrometrie (GC-MS) fest.

Diese Internationale Norm ist anwendbar für Gummi in Schuhwerkstoffen.

ANMERKUNG ISO/TR 16178:2012 legt fest, welche Werkstoffe 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

N-Nitrosamine in der Probe werden mit Methanol im Ultraschallbad extrahiert. Der Extrakt wird in einem Rotationsvakuumverdampfer konzentriert und mittels Durchlauf durch eine C₁₈-Festphasen-Trennsäule gereinigt. Die N-Nitrosamine in Prüflösungen werden durch Gaschromatographie — massenselektiver Detektor (GC-MSD) analysiert, wobei der Full-Scan-Detektionsmodus für die qualitative Analyse und der Modus der selektiven Ionenregistrierung (SIM, en: selected ion monitoring) für die quantitative Analyse mit einer externen Standardlösung verwendet wird.

5 Reagenzien und Materialien

Sofern nicht anders festgelegt, sind alle verwendeten Reagenzien chromatographisch rein.

5.1 Methanol, ohne störende Substanzen, durch Blindwertprobe nachgewiesen.

5.2 C₁₈-Festphasen-Extraktionssäule, 500 mg/3 ml, im Labor frisch hergestellt oder aus handelsüblichen Quellen bezogen.

5.3 Standard-Stammlösung, es sind Stammlösungen herzustellen, die 200 mg/l jedes N-Nitrosamins (Anhang A) in Methanol (5.1) enthalten. Diese Lösungen sollten in braunen Reagenzienflaschen in einem Kühlschrank bei $(-18 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden. Diese Lösungen sind alle 15 Tage herzustellen.

ANMERKUNG N-Nitrosamine sind empfindlich für UV-Abbau, daher sollten Extrakt- und Standardlösungen nicht dem Sonnenlicht oder fluoreszierenden Lichtquellen ausgesetzt werden. Prüflösungen oder Standardlösungen sollten in Aluminiumfolie verpackt oder in braunen Reagenzienflaschen im Dunkeln bei $(-18 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden.

5.4 Standard-Arbeitslösungen, frisch hergestellt durch Mischen von Standard-Stammlösungen (5.3) und Verdünnen mit Methanol auf 10 mg/l. Diese Lösung sollte in Abwesenheit von Licht bei $(-18 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden.

5.5 Interner Standard für die chromatographische Analyse, siehe 7.3.2, Anmerkung 3.

6 Prüfeinrichtung

6.1 Gaschromatograph mit einem massenselektiven Detektor (MSD), weitere chromatographische Techniken dürfen unter der Voraussetzung angewendet werden, dass sie für diese Analyse validiert wurden.

6.2 Ultraschallgenerator, mit einer Arbeitsfrequenz von $40\text{ kHz} \pm 5\text{ kHz}$.

6.3 Rotationsvakuumverdampfer, mit Vakuummessgerät bis 10 kPa und mit Thermostat.

6.4 Vorrichtung zur Festphasenextraktion, mit einer Vakuumpumpe.

6.5 Vortexmischer.

6.6 Erlenmeyerkolben, braun, mit Schliffverschluss ausgestattet, 100 ml.

6.7 Rundbodenkolben, braun, 25 ml, 150 ml.

6.8 Zentrifugenröhrchen, braun, 2 ml.

6.9 Messkolben, braun, 2 ml, 5 ml.

6.10 Spritzenfilter, $0,45\text{ }\mu\text{m}$, z. B. PTFE.

6.11 Zentrifuge, mit einer Drehzahl höher als $4\,000\text{ min}^{-1}$.

7 Prüfverfahren

WARNUNG — Die meisten N-Nitrosamine sind starke Karzinogene und es muss jede mögliche Vorsichtsmaßnahme getroffen werden, um eine Exposition des Menschen zu vermeiden.

7.1 Herstellung und Extraktion von Probekörpern

Es wird eine repräsentative Probe genommen, die mit geeigneten Werkzeugen auf eine Länge von unter 3 mm geschnitten wird. Es werden 5,0 g (auf 0,01 g genau) Proben aus dem obigen Gemisch in einen Erlenmeyerkolben (6.6) eingewogen.

Es werden 30 ml Methanol (5.1) zugegeben und in einem Ultraschallbad 30 min mit dem Ultraschallgenerator (6.2) bei Raumtemperatur extrahiert. Die Temperatur darf 40°C nicht überschreiten.

Der Extrakt wird in einen 100 ml Rundbodenkolben (6.7) filtriert.

Es werden 20 ml Methanol in den Erlenmeyerkolben zugegeben und die Extraktion wiederholt und die Extrakte zusammengeführt.

Der Methanolextrakt wird mit dem Rotationsverdampfer (6.3) auf weniger als 2 ml konzentriert.

ANMERKUNG Während des Ringversuchs wurden die folgenden Bedingungen für annehmbar befunden:

- bei 40 °C in einem leichten Vakuum (z. B. 21,3 kPa ~ 16,3 kPa);
- bei 52 °C mit einem Vakuum von 55 kPa.

Der Rundbodenkolben wird aus dem Verdampfer genommen und mit dem Vortexmischer (6.5) 1 min kräftig geschüttelt (so dass die an der Flaschenwand haftende Substanz in Methanol gelöst werden kann).

Die Lösung wird aus dem Rundbodenkolben in einen braunen 5 ml Messkolben (6.9) übertragen. Die Wand des Rundbodenkolbens wird mit 1 ml Methanol gespült und nach 1 min Schütteln auf einem Vortexmischer in den gleichen braunen Messkolben übertragen.

Das Spülverfahren wird noch einmal wiederholt und das Volumen mit Methanol aufgefüllt.

7.2 Reinigung

Die C₁₈-Festphasen-Extraktionssäule (5.2) wird auf einer Vorrichtung zur Festphasentrennung (6.4) angebracht. Die C₁₈-Säule wird mit 5 ml Methanol vorgespült und der Abfluss verworfen. 2,0 ml der Prüflösung (7.1) werden sorgfältig in die C₁₈-Säule übertragen und das Eluat wird in einem 25 ml Rundbodenkolben (6.7) aufgefangen. Wenn die Lösung abfließt (die Oberfläche der Prüflösung fällt auf die Oberfläche des Füllstoffs), werden zweimal 2 ml Methanol in die C₁₈-Säule hinzugegeben.

Das gesamte Eluat wird im 25 ml Rundbodenkolben (6.7) aufgefangen und zusammengeführt. Diese Lösung wird auf ungefähr 1 ml (nicht bis zur Trockne!) in einem Rotationsvakuumverdampfer (6.3) bei nicht mehr als 40 °C konzentriert. Anschließend wird der Rest Methanol bis zur Trockne mit einem langsamen Inertgasstrom entfernt. Der Rückstand wird mit Methanol gelöst und in einen braunen 2 ml Messkolben übertragen und das Volumen mit Methanol aufgefüllt.

Diese Lösung wird nach der Filtration mit einem 0,45 µm Spritzenfilter (6.10) in ein braunes Probenfläschchen übertragen und die chromatographische Analyse durchgeführt. Wenn die Analyse nicht sofort durchgeführt wird, muss die Probe in kalter Umgebung (unter 5 °C) aufbewahrt werden.

Sofern erforderlich (viskose Lösung), ist diese Lösung in Zentrifugenröhrchen (6.8) zu übertragen und diese Lösung 1 min bei mehr als 4 000 min⁻¹ zu zentrifugieren. Der Überstand der zentrifugierten Prüflösung wird nach der Filtration (sofern erforderlich) mit einem PTFE-Membranfilter (6.10) in ein braunes Probenfläschchen übertragen und es wird mit der chromatographischen Analyse begonnen. Wenn die Analyse nicht sofort durchgeführt wird, muss die Probe in kalter Umgebung (unter 5 °C) aufbewahrt werden.

7.3 Chromatographische Analyse

7.3.1 Die Chromatographieparameter für die Gaschromatographie — Massenspektrometrie

Für ein Beispiel siehe Anhang B.

7.3.2 Qualitative und quantitative Analyse durch Gaschromatographie — Massenspektrometrie

Zur Bestimmung von N-Nitrosaminen werden 1 µL der Standard-Arbeitslösung (5.4) und die Prüflösung (7.2) separat in die Säule eingespritzt. Wenn ein oder mehrere Peaks zur gleichen Retentionszeit im Chromatogramm der Prüflösung und der Standard-Arbeitslösung auftreten, wird qualitativ analysiert, indem die charakteristischen Ionen (Tabelle A.1) dieser Peaks im Chromatogramm der Prüflösung und der Standard-Arbeitslösung verglichen werden, und es wird quantitativ durch externe Standardverfahren anhand ausgewählter Ionen analysiert.

Innerhalb des linearen Bereichs werden mindestens fünf Messungen bei unterschiedlichen Konzentrationen verwendet. Die Kalibrierung erfolgt direkt in 2 ml Probenfläschchen, siehe Tabelle 1.

Tabelle 1 — Kalibrierlösungen

Standard	L1	L2	L3	L4	L5
Volumen der Standard-Arbeitslösung (µl) (5.4)	50	100	250	500	1 000
Volumen der Lösung zur Extraktion (µl) (5.1)	950	900	750	500	0
Konzentration von N-Nitrosamin (mg/l)	0,5	1,0	2,5	5,0	10,0

ANMERKUNG 1 Wenn der Ansprechwert der Prüflösung außerhalb des linearen Bereichs des Detektors liegt, ist die Lösung vor der Messung entsprechend zu verdünnen.

ANMERKUNG 2 Unter den oben genannten Analysebedingungen, ist in Anhang C ein GC-MSD-Gesamtionen-chromatogramm von 12 Arten von N-Nitrosamin-Standards angegeben.

ANMERKUNG 3 Bei N-Nitroso-N-methylphenylamin, N-Nitroso-N-ethylphenylamin und N-Nitrosodiphenylamin zersetzen sich diese bei der Injektortemperatur. Wenn Peaks ihrer charakteristischen Ionen im Chromatogramm gefunden werden, müssen diese N-Nitrosamine nach Anhang D und Anhang E bestätigt und im Prüfbericht angegeben werden.

ANMERKUNG 4 Diese Analyse sollte auch mit einem internen Standard für die Quantifizierung durchgeführt werden. Die beiden folgenden haben sich als geeignet erwiesen:

- N-Nitroso-N,N-dimethylamin-d6, CAS-Nr.: 17829-05-9;
- N-Nitroso-N,N-di-n-propylamin-d14, CAS-Nr. 93951-96-3.

8 Berechnung der Ergebnisse

Der Gehalt jedes N-Nitrosamins in der Probe wird durch Gleichung (1) berechnet:

$$X_i = \frac{A_i \times c_i \times V}{A_{is} \times m} \quad (1)$$

Dabei ist

- X_i der Gehalt von N-Nitrosamin i in der Probe, in mg/kg, gerundet auf 0,1 mg/kg;
- A_i die Peakfläche von N-Nitrosamin i in der Prüflösung, in Flächeneinheiten;
- A_{is} die Peakfläche von N-Nitrosamin i in der Standard-Arbeitslösung, in Flächeneinheiten;
- c_i die Konzentration von N-Nitrosamin i in der Standard-Arbeitslösung, in µg/ml;
- V das Volumen der Prüflösung (siehe 7.1), in ml;
- m die Masse der Probe (siehe 7.1), in g.

Die Ergebnisse werden auf 0,1 mg/kg gerundet. Wenn das Ergebnis 100 mg/kg überschreitet, wird das Ergebnis auf 1 mg/kg genau angegeben.