

**DIN EN ISO 20536**

ICS 61.060

Einsprüche bis 2017-03-13

**Entwurf****Schuhe –****Möglicherweise in Schuhen und Schuhbestandteilen vorhandene kritische Substanzen –****Bestimmung von Phenol in Schuhwerkstoffen (ISO/DIS 20536:2017);  
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 20536:2017**

## Footwear –

Critical substances potentially present in footwear and footwear components –

Determination of phenol in footwear materials (ISO/DIS 20536:2017);

German and English version prEN ISO 20536:2017

## Chaussures –

Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des chaussures –

Détermination du phénol (ISO/DIS 20536:2017);

Version allemande et anglaise prEN ISO 20536:2017

**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2017-01-13 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](http://www.din.de/go/entwuerfe) bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter [www.entwuerfe.normenbibliothek.de](http://www.entwuerfe.normenbibliothek.de), sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an [nmp@din.de](mailto:nmp@din.de) möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter [www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe](http://www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe) oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter [www.dke.de/stellungnahme](http://www.dke.de/stellungnahme) abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin, Burggrafenstr. 6, 10787 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 27 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

## Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 20536:2017) wurde unter Federführung von ISO/TC 216 „Footwear“ (Sekretariat: AENOR, Spanien) im Parallelverfahren mit CEN/TC 309 „Schuhe“ (Sekretariat: AENOR, Spanien) erstellt.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-10-11 AA „Schuhe“ des DIN-Normenausschusses Materialprüfung (NMP).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden DIN EN ISO Normen hingewiesen:

ISO 4787                    siehe DIN EN ISO 4787

CEN ISO/TR 16178    siehe DIN CEN ISO/TR 16178

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN ISO 20536 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

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

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 Phenol in Schuhwerkstoffen (ISO/DIS 20536:2017)**

*Chaussures — Substances critiques potentiellement présentes dans les chaussures et les composants des chaussures — Détermination du phénol (ISO/DIS 20536:2017)*

*Footwear — Critical substances potentially present in footwear and footwear components — Determination of phenol in footwear materials (ISO/DIS 20536:2017)*

ICS:

Deskriptoren:

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

STD Version 2.8f

## Inhalt

|                                                                          | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------|-------|
| Europäisches Vorwort .....                                               | 3     |
| Vorwort .....                                                            | 4     |
| 1 Anwendungsbereich .....                                                | 5     |
| 2 Normative Verweisungen .....                                           | 5     |
| 3 Verfahrensprinzip .....                                                | 5     |
| 4 Reagenzien und Lösemittel .....                                        | 5     |
| 4.1 Reagenzien .....                                                     | 5     |
| 4.2 Stammlösung .....                                                    | 6     |
| 5 Geräte .....                                                           | 6     |
| 6 Probenentnahme .....                                                   | 7     |
| 7 Verfahren .....                                                        | 7     |
| 7.1 Extraktion .....                                                     | 7     |
| 7.2 Analyse .....                                                        | 7     |
| 7.3 Kalibrierung .....                                                   | 7     |
| 8 Bestimmung mit GC/MS .....                                             | 8     |
| 8.1 Messmethode .....                                                    | 8     |
| 8.2 Beispiele .....                                                      | 8     |
| 8.3 Quantifizierung .....                                                | 8     |
| 8.3.1 Kalibrierkurve .....                                               | 8     |
| 8.3.2 Wiederfindungsrate .....                                           | 9     |
| 8.3.3 Bestimmung des Phenolgehalts .....                                 | 9     |
| 8.4 Quantifizierungsgrenze der GC/MS-Methode .....                       | 10    |
| 9 Analysezertifikat .....                                                | 10    |
| Anhang A (informativ) Beispiele für instrumentelle Methoden .....        | 11    |
| A.1 Messmethode – Beispiel 1 .....                                       | 11    |
| Anhang B (informativ) Ergebnisse der laborübergreifenden Prüfungen ..... | 13    |

## **Europäisches Vorwort**

Dieses Dokument (prEN ISO 20536:2017) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 216 „Footwear“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 309 „Schuhe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom AENOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

### **Anerkennungsnotiz**

Der Text von ISO/DIS 20536:2017 wurde vom CEN als prEN ISO 20536:2017 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

## Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees 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 Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen 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. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe [www.iso.org/directives](http://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 empfangenen Patenterklärungen (siehe [www.iso.org/patents](http://www.iso.org/patents)).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO) zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: [www.iso.org/iso/foreword.html](http://www.iso.org/iso/foreword.html).

ISO 20536 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 309 „Schuhe“ des Europäischen Komitees für Normung (CEN) in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee ISO/TC 216 „Schuhe“ nach den Bestimmungen der Wiener Vereinbarung zur technischen Zusammenarbeit zwischen ISO und CEN erstellt.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren für die Bestimmung der Mengen an Phenol in Schuhwerkstoffen und anderen Waren fest. Sie gilt für alle Teile des Schuhwerks außer für Metallteile.

CEN ISO/TR 16178, Tabelle 1, definiert, welche Materialien von dieser Bestimmung betroffen sind.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 4787, *Laboratory glassware — Volumetric instruments — Methods for testing of capacity and for use*

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

## 3 Verfahrensprinzip

Die Probe wird in kleine Stücke geschnitten und mit einem Toluol/Aceton-Gemisch (80/20) (v/v) in einem versiegelten Fläschchen bei 60 °C über 1 Stunde in einem Ultraschallbad extrahiert.

Der Extrakt wird mit GC/MS analysiert.

Für das Verfahren wurde ein Extraktionssurrogat (Phenol-D6) direkt vor der Extraktion verwendet und wie eine Zielverbindung quantifiziert. Die Extraktion muss geprüft werden und eine Rückgewinnungsrate muss berechnet werden.

Anthracen-D10 wird als innerer Standard verwendet und unmittelbar vor der Extraktion in das Fläschchen gefüllt (Probe und Kalibrierung). Es dient auch zur Erstellung der Kalibrierkurve.

## 4 Reagenzien und Lösemittel

### 4.1 Reagenzien

Die Substanzen in Tabelle 1 müssen in definierter Reinheit verwendet werden:

- Mehr als 95 % beim für die Norm verwendeten reinen Produkt
- Analysequalität für die Lösungsmittel

#### 4.1.1 Phenol CAS: 108-95-2 (Zielverbindung)

#### 4.1.2 Phenol-D6 CAS: 13127-88-3 (Extraktionssurrogat)

#### 4.1.3 Anthracen-D10 CAS: 1719-06-8 (innerer Standard)

#### 4.1.4 Toluol CAS: 108-88-3 (Lösemittel)

#### 4.1.5 Aceton CAS: 67-64-1 (Lösemittel)

#### 4.1.6 Toluol/Aceton-Gemisch (80/20) (v/v) (Extraktionsgemisch)

Die Zusammensetzung des Gemischs basiert auf dem Volumen. Um beispielsweise 100 ml des Gemischs herzustellen, sind 80 Milliliter Toluol mit 20 Milliliter Aceton zu mischen.

### 4.2 Stammlösung

#### 4.2.1 Innerer Standard – Anthracen-D10 – Stammlösung (1 000 mg/l)

10 mg Anthracen-D10 wird in einem Messkolben von 10 ml gewichtet und bis zur Markierung mit Aceton gefüllt. Der Inhalt wird weiter in ein 10 Millimeter-Braunglasfläschchen mit PTFE-Stopfen übertragen und bei 4 °C aufbewahrt.

#### 4.2.2 Innerer Standard – Anthracen-D10 – Arbeitslösung (10 mg/l)

Es wird eine Verdünnung 1:100 der Stammlösung hergestellt (4.2.1). Beispielsweise werden 100 µl der Stammlösung in einem 10 ml-Messkolben bis zur Markierung mit Aceton gefüllt.

#### 4.2.3 Extraktionssurrogat – Phenol-D6 – Stammlösung (1 000 mg/l)

10 mg Phenol-D6 wird in einem 10 ml-Messkolben gewichtet und bis zur Markierung mit Aceton gefüllt. Der Inhalt wird weiter in ein 10 Millimeter-Braunglasfläschchen mit PTFE-Stopfen übertragen und bei 4 °C aufbewahrt.

#### 4.2.4 Extraktionssurrogat – Phenol-D6 – Arbeitslösung (10 mg/l)

Es wird eine Verdünnung 1:100 der Stammlösung hergestellt (4.2.3). Beispielsweise werden 100 µl der Stammlösung in einem 10 ml-Messkolben bis zur Markierung mit Aceton gefüllt.

#### 4.2.5 Zielverbindung – Phenol – Stammlösung (1 000 mg/l)

10 mg Phenol wird in einem 10 ml-Messkolben gewichtet und bis zur Markierung mit Aceton gefüllt. Der Inhalt wird weiter in ein 10 Millimeter-Braunglasfläschchen mit PTFE-Stopfen übertragen und bei 4 °C aufbewahrt.

#### 4.2.6 Phenol + Phenol-D6 – Zwischenkalibrierlösung (10 mg/l)

Ein Volumen von 100 µl der Stammlösung des Extraktionssurrogats (4.2.3) und der Zielverbindung (4.2.5) wird in einem Messkolben von 10 ml bis zur Markierung mit dem Toluol/Aceton-Gemisch (80/20) gefüllt.

#### 4.2.7 Phenol + Phenol-D6 – Arbeitslösung zur Kalibrierung (1 mg/l)

Ein Volumen von 1 000 µl der Zwischenkalibrierlösung (4.2.6) wird in einem Messkolben von 10 ml bis zur Markierung mit dem Toluol/Aceton-Gemisch (80/20) gefüllt.

## 5 Geräte

Übliche Laborausrüstung (Laborgeräte aus Glas gemäß ISO 4787), zusätzlich

**5.1 Analysenwaage** (Fehlergrenze mindestens 0,1 mg)

**5.2 Glasfläschchen**, das dicht verschlossen werden kann, 40 ml

**5.3 Ultraschallbad** mit einstellbarer Temperatur

**5.4 PTFE-Membranfilter** Porenweite 0,45 µm

**5.5 2-ml-Probefläschchen** mit PTFE-Verschluss

**5.6 20-ml-Probefläschchen** mit PTFE-Verschluss

## **6 Probenentnahme**

Im Schuhwerk sind das obere und untere mehrschichtige Futter und die Decksohle zu prüfen.

Das Prüfstück besteht aus einem einzelnen Material (Leder oder Textil oder Polymer). Homogenes Textil, Leder und Polymerproben werden in Teile von bis zu 5 mm Kantenlänge geschnitten.

HINWEIS Da es sich bei Phenol um einen flüchtigen Stoff handelt, ist das Material nicht zu schleifen.

## **7 Verfahren**

### **7.1 Extraktion**

1 g der Probe wird in einem 20 ml-Glasfläschchen gewichtet (5.6), 9,8 ml des Extraktionsgemischs (4.1.6) und 200 µl der Extraktionssurrogat-Arbeitslösung (4.2.4).

Die Extraktion wird mit einem Ultraschallgerät bei  $60\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  über  $60\text{ min} \pm 2\text{ min}$  durchgeführt.

ANMERKUNG 1 Die Wirksamkeit von Aceton als Extraktionslösung ist nachgewiesen, obwohl seine hohe Polarität (verglichen mit dem Extraktionsgemisch) zu einer großen Menge an mitextrahierten Verbindungen führen kann (etwa Farbstoffe oder andere polare Verbindungen wie Glykole), welche die Analyse beeinträchtigen könnten.

ANMERKUNG 2 Einige polymere Werkstoffe können im Extraktionsgemisch gelöst werden und Probleme bei der Quantifizierung verursachen. In diesem Fall könnte eine Fällung durch Methanol erforderlich sein.

### **7.2 Analyse**

Nehmen Sie ein Aliquot von genau 1 Milliliter des Extrakts, und fügen Sie 50 µl Arbeitslösung des inneren Standards hinzu (4.2.2).

Mit GC/MS analysiert gemäß Abschnitt 8.

### **7.3 Kalibrierung**

Aus praktischen Gründen basiert die Kalibrierung auf einer Lösung, welche die Zielverbindung und das Extraktionssurrogat enthält.

Verwenden Sie im Linearitätsbereich mindestens fünf Messungen mit unterschiedlichen Konzentrationen. Die Kalibrierung erfolgt direkt in 2 ml-Probefläschchen, siehe Tabelle 1.