

DIN EN ISO 23702-1

ICS 59.140.30

Entwurf

Einsprüche bis 2021-11-03
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN ISO 23702-1:2019-02

Leder –**Per- und Polyfluoralkylsubstanzen –****Teil 1: Bestimmung von nichtflüchtigen Verbindungen durch Extraktion mit Flüssigchromatographie (ISO/DIS 23702-1:2021);****Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 23702-1:2021**

Leather –

Per- and polyfluoroalkyl substances –

Part 1: Determination of non-volatile compounds by extraction method using liquid chromatography (ISO/DIS 23702-1:2021);

German and English version prEN ISO 23702-1:2021

Cuir –

Les substances per- et polyfluoroalkylées –

Partie 1: Détermination de la teneur en composés non volatils par une méthode d'extraction utilisant la chromatographie en phase liquide (ISO/DIS 23702-1:2021);

Version allemande et anglaise prEN ISO 23702-1:2021

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-09-03 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 Am DIN-Platz, 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.

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Gesamtumfang 61 Seiten

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 23702-1:2021) wurde vom Technischen Komitee „International Union of Leather Technologists and Chemists Societies“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 289 „Leder“ erarbeitet, dessen Sekretariat von UNI (Italien) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-02-52 AA „Chemische Prüfverfahren für Leder“ 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 Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 2418	siehe	DIN EN ISO 2418
ISO 3696	siehe	DIN ISO 3696
ISO 4044	siehe	DIN EN ISO 4044

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 EN ISO 23702-1:2019-02 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) zur Verdeutlichung der maßgebenden Fluorverbindungen wurde der Titel geändert zu „Leder — Per- und Polyfluoralkylsubstanzen — Teil 1: Bestimmung von nichtflüchtigen Verbindungen durch Extraktion mit Flüssigchromatographie“;
- b) der Anwendungsbereich sowie Abschnitt 3, Abschnitt 4, Abschnitt 5, Abschnitt 6, Abschnitt 7, Abschnitt 8, Abschnitt 9 und Abschnitt 10 wurden redaktionell und technisch geändert;
- c) der bisherige Abschnitt 7 wurde in zwei getrennte Abschnitte „Probenahme“ bzw. „Durchführung“ unterteilt;
- d) der bisherigen Abschnitt 9 wurde in dieser Ausgabe als Teil von Abschnitt 8 aufgenommen;
- e) ein neuer Anhang A, der die Anwendungskategorie der Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) aufführt, wurde eingefügt. Die folgenden Anhänge wurden dementsprechend mit neuen Buchstaben bezeichnet;
- f) Anhang B und Anhang C wurden technisch geändert und enthalten in dieser Ausgabe Auflistungen unter dem Titel „Regulierte PFAS“ bzw. „Nicht regulierte PFAS“;
- g) die Norm wurde redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 2418, *Leder — Chemische, physikalische und mechanische Prüfungen und Echtheitsprüfungen — Probenahmestelle*

DIN EN ISO 4044, *Leder — Chemische Prüfungen — Vorbereitung von Proben für chemische Untersuchungen*

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke; Anforderungen und Prüfungen*

— Leerseite —

<i>Titel de:</i>	Leder — Per- und Polyfluoralkylsubstanzen — Teil 1: Bestimmung von nichtflüchtigen Verbindungen durch Extraktion mit Flüssigchromatographie (ISO/DIS 23702-1:2021)
<i>Titel en:</i>	Leather — Per- and polyfluoroalkyl substances — Part 1: Determination of non-volatile compounds by extraction method using liquid chromatography (ISO/DIS 23702-1:2021)
<i>Titel fr:</i>	Cuir — Les substances per- et polyfluoroalkylées — Partie 1: Détermination de la teneur en composés non volatils par une méthode d'extraction utilisant la chromatographie en phase liquide (ISO/DIS 23702-1:2021)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Kurzbeschreibung	8
5 Reagenzien	9
6 Prüfeinrichtung	10
6.1 Allgemeines	10
7 Probenahme	11
8 Durchführung	11
9 Angabe der Ergebnisse	12
9.1 Kalibrierung	12
9.2 Berechnung des Ergebnisses	12
9.3 Berechnung der Ergebnisse einer Summe	13
9.4 Präzision	13
10 Prüfbericht	13
Anhang A (informativ) PFAS-Kategorie	14
A.1 PFAS-Kategorie und -Anwendungen	14
Anhang B (informativ) Regulierte PFAS	15
B.1 Definition für PFOA-verwandte Substanz	15
B.2 Regulierte PFAS	15
Anhang C (informativ) Nicht regulierte PFAS	18
C.1 Nicht regulierte PFAS	18
Anhang D (informativ) Bedingungen für die LC-MS/MS-Chromatographie	19
D.1 Allgemeines	19
D.2 Beispiel 1 für LC-MS/MS-Betriebsbedingungen	19
D.2.1 Bedingungen für die LC-MS/MS-Chromatographie	19
D.2.2 Bedingungen für die LC-MS/MS-Massenpektrometrie	20
D.2.3 Fragment für die quantitative Bestimmung	20
D.3 Beispiel 2 für LC-MS/MS-Betriebsbedingungen	21
D.3.1 Bedingungen für die LC-MS/MS-Chromatographie für PFOS und PFOA	21
D.3.2 Bedingungen für die LC-MS/MS-Chromatographie für andere polyfluorierte Verbindungen (PFAS): PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUdA, PFDoA, PFTrDA und PFTeDA	25
Anhang E (normativ) Störungen	27
E.1 Probenahme und Extraktion	27
E.2 Störungen bei LC-MS/MS	27

Anhang F (informativ) Genauigkeit.....	28
Literaturhinweise.....	30

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 23702-1:2021) wurde vom Technischen Komitee „International Union of Leather Technologists and Chemists Societies“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 289 „Leder“ erarbeitet, dessen Sekretariat von UNI gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN ISO 23702-1:2018 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 23702-1:2021 wurde von CEN als prEN ISO 23702-1:2021 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar

Vorwort

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 von der Kommission für chemische Prüfungen der „International Union of Leather Technologists and Chemists Societies“ (IUC Commission, IULTCS) in Zusammenarbeit mit dem Europäischen Komitee für Normung (CEN), Technisches Komitee CEN/TC 289, *Leder*, dessen Sekretariat von UNI gehalten wird, gemäß der Vereinbarung über technische Kooperation zwischen ISO und CEN (Wiener Vereinbarung) erarbeitet.

IULTCS wurde 1897 gegründet und ist eine weltweite Organisation professioneller Ledergesellschaften zur Weiterentwicklung der Lederwissenschaft und -technologie. IULTCS besteht aus drei Kommissionen, die für die Festlegung internationaler Verfahren der Probenahme und Prüfung von Leder zuständig sind. ISO erkennt IULTCS als ein internationales Normungsinstitut für die Vorbereitung von Prüfverfahren von Leder an.

Diese zweite Ausgabe ersetzt die erste Ausgabe (ISO 23702-1:2018), die technisch wie folgt überarbeitet wurde:

- zur Verdeutlichung der maßgebenden Fluorverbindungen wurde der Titel geändert zu „Leder — Per- und Polyfluoralkylsubstanzen — Teil 1: Bestimmung von nichtflüchtigen Verbindungen durch Extraktion mit Flüssigchromatographie“;
- der Anwendungsbereich sowie Abschnitt 3, Abschnitt 4, Abschnitt 5, Abschnitt 6, Abschnitt 7, Abschnitt 8, Abschnitt 9 und Abschnitt 10 wurden redaktionell und technisch geändert;

- der bisherige Abschnitt 7 wurde in zwei getrennte Abschnitte „Probenahme“ bzw. „Durchführung“ unterteilt;
- der bisherige Abschnitt 9 wurde in dieser Ausgabe als Teil von Abschnitt 8 aufgenommen;
- ein neuer Anhang A, der die Anwendungskategorie der Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) aufführt, wurde eingefügt. Die folgenden Anhänge wurden dementsprechend mit neuen Buchstaben bezeichnet;
- Anhang B und Anhang C wurden technisch geändert und enthalten in dieser Ausgabe Auflistungen unter dem Titel „Regulierte PFAS“ bzw. „Nicht regulierte PFAS“.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 23702 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

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

Die Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) umfassen eine große Gruppe oberflächenaktiver Verbindungen. Die bekanntesten sind Perfluorooctansulfonsäure (PFOS, en: perfluorooctanoic sulfonic acid) und Perfluorooctansäure (PFOA, en: perfluorooctanoic acid). Tabelle A.1 enthält Kategorie und Anwendungen für PFAS.

Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) ist als persistent, bioakkumulierbar und toxisch (PBT) eingestuft. PFOS und ihre Salze unterliegen in Bezug auf ihre Vermarktung und Verwendung in vielen Ländern Beschränkungen und Vorschriften (siehe Literaturhinweise [3] und [4]).

Perfluorooctansäure (PFOA) und ihre Salze stehen im Verdacht, ein ähnliches Risikoprofil wie PFOS zu haben.

Eine Vielzahl von langkettigen Per- und Polyfluoralkylverbindungen wurde in die EU-Kandidatenliste der besonders besorgniserregenden Stoffe (SVHC, en: substances of very high concern) aufgenommen, die verfügbar ist unter <https://echa.europa.eu/candidate-list-table>.

Die regulativen Schwellenwerte für beschränkte Per- und Polyfluoralkylverbindungen begrenzen die Verwendung auf ein Niveau, unterhalb dessen sie nicht mehr sinnvoll verwendet werden können. Die Schwellenwerte müssen berücksichtigen, dass möglicherweise unvermeidbare Verunreinigungen und unbeabsichtigte Spurenverunreinigungen vorhanden sind.

Die langkettigen, vollständig fluorierten Anionen sind nichtflüchtig. Sie sind wärmebeständig und in der Umwelt abbauresistent. Die Per- und Polyfluoralkylverbindungen wurden in vielen Industriezweigen vielseitig eingesetzt, z. B. in öl-, schmutz- und wasserabweisenden Oberflächenausführungen (Zurichtungen) für Textilien, Lederprodukte, Papier, Möbel und Teppiche.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Prüfverfahren zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von extrahierbaren nichtflüchtigen Per- und Polyfluoralkylsubstanzen (PFAS) in Leder und beschichtetem Leder mittels Lösemittlextraktion und Flüssigkeitschromatographie in Verbindung mit Massenspektrometrie fest.

Unter Berücksichtigung der dreidimensionalen Faserverteilung innerhalb des Leders bewertet dieses Dokument die PFAS im Hinblick auf die Masse.

Die Klassen der regulierten Verbindungen, die in Anhang B, Tabelle B.1, aufgeführt sind, schließen Säuren, Telomere, Sulfonate und Sulfonamidalkohole ein. Die Klassen anderer, nicht regulierter Verbindungen, die nach diesem Dokument bestimmt werden können, sind in Anhang C, Tabelle C.1, aufgeführt.

WARNUNG — Die Anwendung dieses Dokuments schließt gefährliche Substanzen ein. Es gibt nicht vor, alle mit seiner Anwendung verbundenen Sicherheits- oder Umweltprobleme zu behandeln. Es liegt in der Verantwortung der Anwender dieses Dokuments, vor dessen Anwendung geeignete Maßnahmen zu ergreifen, um die Sicherheit und Gesundheit von Personal sicherzustellen und die dafür maßgebenden Anforderungen zu erfüllen.

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 2418, *Leather — Chemical, physical and mechanical and fastness tests — Sampling location*

ISO 3696, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

ISO 4044, *Leather — Chemical tests — Preparation of chemical test samples*

EN 15987, *Leder — Terminologie — Hauptdefinitionen für den Lederhandel*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe bezüglich Leder nach EN 15987.

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

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

4 Kurzbeschreibung

Die in Anhang B und Anhang C aufgeführten PFAS werden in einem Ultraschallbad mit Methanol bei 60 °C extrahiert; der Extrakt wird mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit einem Tandem-Massenspektrometrie-Detektor (LC-MS/MS) analysiert.

5 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, müssen alle Reagenzien in anerkannter Analysenreinheit vorliegen.

5.1 Wasser, Qualität 1 (entsprechend ISO 3696) oder LC-MS-Reinheitsgrad.

5.2 Methanol, CAS-Registriernummer^{®1} 67-56-1, LC-MS-Reinheitsgrad.

5.3 Ammoniumacetat, CAS-RN[®] 631-61-8.

5.4 Stammlösungen der Referenzverbindungen, Reinheit > 95 % für die Reinsubstanz.

Lösungen der in Anhang B und Anhang C aufgeführten Referenzverbindungen sind im Handel erhältlich. Diese sollten auf die erforderlichen Konzentrationen verdünnt werden. Wenn Referenzverbindungen als Reinsubstanz erhalten werden, werden beispielsweise 100 mg jedes Standards einzeln in einen 100-ml-Messkolben eingewogen und mit Methanol (5.2) bis zur Marke aufgefüllt. Diese Lösung wird mit Methanol (5.2) in einem Verhältnis von 1 : 1 000 verdünnt, um eine Stammlösung mit 1 000 µg/l herzustellen.

5.5 Lösungen der Zielverbindungen.

Von jeder Zielverbindung wird eine 25-µg/l-Lösung durch Verdünnen der 1 000-µg/l-Stammlösungen der Referenzverbindungen (5.4) mit Methanol (5.2) hergestellt.

Für die Zubereitung der Lösung der Zielverbindung sind zertifizierte Lösungen im Handel erhältlich. Der Reinheitsgrad und das Lösemittel müssen überprüft werden, um den Anforderungen dieser Norm zu entsprechen.

5.6 Interner Standard.

Mindestens zwei geeignete interne Standards für Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und Perfluorooctansäure (PFOA) müssen verwendet werden. Der Gehalt an Verunreinigungen im internen Standard sollte vor der Verwendung jeder neuen Charge bestimmt werden.

Beispiele für geeignete massenmarkierte interne Standards sind:

- ¹³C_x-PFOA (z. B. Perfluor[1,2,3,4-¹³C₄]-octansäure, CAS-RN[®] 960315-48-4);
- ¹³C_x-PFOS (z. B. Natriumperfluor-1-[1,2,3,4-¹³C₄]-octansulfonat, CAS-RN[®] 960315-53-1);
- ¹⁸O_x-PFOS (z. B. [F(CF₂)₈SO₃-H⁺]-, ¹⁸O₂).

Wenn andere Arten geeigneter interner Standards verfügbar werden, dürfen sie verwendet werden.

Vom internen Standard ist eine 100-µg/l-Lösung durch Verdünnen der handelsüblichen Lösung mit Methanol (5.2) herzustellen.

1 CAS-Registriernummer[®] (CAS-RN[®]) ist ein Warenzeichen der CAS (de: Chemical Abstracts Service). Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch ISO. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

5.7 Herstellung der Kalibrierlösungen.

Die Materialien und Flüssigkeiten müssen in sauberen Behältern bei 4 °C aufbewahrt werden.

Unter Verwendung von Methanol (5.2), der Lösungen der Zielverbindungen (5.5) und der Lösung des internen Standards (5.6) werden geeignete Kalibrierlösungen hergestellt. Es müssen mindestens fünf Kalibrierlösungen hergestellt werden, deren Konzentrationsbereich zu den angegebenen Grenzwerten passt. Zur Herstellung sind beispielsweise die in Tabelle 1 angegebenen Volumina in einem 1 000-µl-Messkolben zu verwenden.

Tabelle 1 — Beispiel für Kalibrierlösungen

Konzentration (µg/l)	0,25	0,5	1	2,5	5	10
Volumen Methanol (µl)	940	930	910	850	750	550
Volumen der Lösung der Zielverbindungen bei 25 µg/l (µl)	10	20	40	100	200	400
Volumen der Lösung des internen Standards bei 100 µg/l (µl)	50	50	50	50	50	50

5.8 Eluent für die LC-MS/MS.

Eine 10-mM-Ammoniumacetat-Lösung wird durch Lösen von 0,771 g Ammoniumacetat (5.3) in 1 000 ml deionisiertem Wasser (5.1) hergestellt.

6 Prüfeinrichtung

6.1 Allgemeines

Geräte oder zugängliche Geräteteile davon, die möglicherweise mit der Probe oder dem Extrakt in Berührung kommen können, müssen frei von störenden Verbindungen sein, siehe Anhang E.

Geräte aus Glas werden verwendet sowie Geräte, die frei von sämtlichen Arten von Fluorpolymer-Kunststoffen, einschließlich Polytetrafluorethen (PTFE), sind.

Zum Beispiel werden Geräte aus Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) verwendet.

Sämtliche Laborgeräte und zugänglichen Teile der Extraktionsapparatur werden durch Spülen mit Methanol (5.2) gereinigt.

Die Probenbehälter müssen vor der Verwendung gründlich mit Wasser (5.1) und Methanol (5.2) gespült und auf eine mögliche Hintergrundverunreinigung überprüft werden.

6.2 Geeignetes Werkzeug mit einer **scharfen Klinge** zum Schneiden der Lederprobe.

6.3 Messkolben, PP oder PE, mit inertem Stopfen dürfen verwendet werden.

6.4 Extraktionsgefäße, geeignete PP- oder PE-Gefäße, Volumen mindestens 20 ml und zentrifugentauglich.

6.5 Laborzentrifuge, geeignet für die Extraktionsgefäße (6.4).

6.6 Ultraschallbad, ausgestattet mit einem einstellbaren Badtemperaturregler, bis mindestens 60 °C.

6.7 Analysenwaage, die bis auf 0,001 g wägen kann.

6.8 Hochleistungsflüssigkeitschromatograph mit einem Tandem-Massenspektrometrie-Detektor (LC-MS/MS), frei von sämtlichen Arten von Fluorpolymer-Kunststoffen, einschließlich Polytetrafluorethen (PTFE).

6.9 Membranfiltergerät und Polyamid- oder Polypropylen-Membranfilter, z. B. 0,22 µm Porengröße.

7 Probenahme

Die gewählte Lederprobe sollte für die Charge, aus der sie entnommen wurde, repräsentativ sein. Die Probenahme wird nach ISO 2418 durchgeführt. Falls die Probenahme nach ISO 2418 nicht möglich ist (z. B. Leder von fertigen Erzeugnissen wie Schuhen oder Kleidungsstücken), müssen im Bericht Einzelheiten zur Probenahme angegeben werden. Bei der Probenahme von Ledererzeugnissen, die getrennte verschiedenartige Teile haben, muss das Erzeugnis zerlegt und jedes Teil getrennt analysiert werden.

Im Fall von beschichtetem Leder wird, sofern möglich, die Beschichtung vom Ledersubstrat getrennt. Das Ledersubstrat muss nach dem in diesem Dokument festgelegten Verfahren analysiert werden. Wenn keine Trennung der Beschichtung vom Leder vorgenommen werden kann, muss der gesamte Artikel in Übereinstimmung mit diesem Verfahren analysiert werden.

ANMERKUNG Die Beschichtung kann nach CEN/TS 15968:2010 [2] analysiert werden.

Es wird eine Lederprobe mit einem Gewicht von ≥ 1 g genommen. Die Ergebnisse müssen in der Einheit mg/kg angegeben werden.

Die Lederprobe wird nach dem in ISO 4044 festgelegten Verfahren in kleine Stücke geschnitten (6.2).

8 Durchführung

In ein geeignetes Extraktionsgefäß (6.4) werden mit der Analysenwaage (6.7) $(1,0 \pm 0,1)$ g der Lederstücke eingewogen. Die Masse der Lederprobe m wird aufgezeichnet.

In das Extraktionsgefäß mit den Lederstücken werden 10 ml Methanol (5.2) und 50 µl der Lösung des internen Standards (5.6) gegeben. Die Probe wird in einem Ultraschallbad (6.6) bei einer Temperatur von (60 ± 5) °C für (120 ± 5) min extrahiert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und 0,5 ml des verbleibenden Extrakts werden mit 0,5 ml Wasser in ein HPLC-Gefäß pipettiert, das mit einer Kappe für LC-MS/MS verschlossen wird. Erforderlichenfalls kann die extrahierte Lösung vor Entnahme des 0,5-ml-Aliquots mit einem Membranfilter (6.9) filtriert oder zentrifugiert werden.

Dieser Extrakt wird mittels LC-MS/MS (6.8) analysiert. Ein Beispiel für geeignete Bedingungen für die LC-MS/MS-Analyse ist in Anhang D angegeben.

Da Methanol für die Extraktion verwendet wird, ist Umesterung möglich und kann FTOH aus dem Telomer-Zwischenprodukt/Präpolymer freigesetzt werden. Um das zu vermeiden, sollte für die LC-MS/MS-Analyse Wasser hinzugefügt werden (Verdünnung 1 zu 1)

Matrixstörungen können möglicherweise durch Verunreinigungen, die aus den Proben mitextrahiert werden, verursacht werden. Das Ausmaß von Matrixstörungen schwankt in Abhängigkeit von der Art der Proben beträchtlich, siehe Anhang E.

9 Angabe der Ergebnisse

9.1 Kalibrierung

Für jede Ziel-PFAS wird einzeln die lineare Regressionsfunktion aufgestellt, indem das folgende Verhältnis (A_e/A_{is}) und (C_e/C_{is}) unter Anwendung der folgenden Gleichung verwendet wird:

$$\frac{A_e}{A_{is}} = a \cdot \left(\frac{C_e}{C_{is}} \right) + b$$

Dabei ist

- A_e die Peakfläche für die entsprechende Ziel-PFAS-Verbindung;
- A_{is} die Peakfläche für den gewählten internen Standard;
- C_e die Konzentration der Ziel-PFAS im Kalibrierstandard, in Mikrogramm je Liter;
- C_{is} die Konzentration des internen Standards im Kalibrierstandard, in Mikrogramm je Liter;
- b der Ordinaten-Schnittpunkt der Kalibrierkurve der spezifischen PFAS;
- a der Anstieg der Kalibrierkurve der spezifischen PFAS.

9.2 Berechnung des Ergebnisses

Das Ergebnis ist in $\mu\text{g/kg}$ anzugeben.

Der Gehalt jeder PFAS wird als Massenanteil w , in Mikrogramm je Kilogramm ($\mu\text{g/kg}$), der Lederprobe nach folgender Gleichung berechnet:

$$w = \frac{V}{m} \cdot \frac{\left(\frac{A_s}{A_{is_sample}} - b \right) C_{is_sample}}{a}$$

Dabei ist

- A_s die Peakfläche der entsprechenden PFAS in der Extraktionslösung;
- A_{is_sample} die Peakfläche des entsprechenden internen Standards in der Extraktionslösung;
- C_{is_sample} die Konzentration des entsprechenden internen Standards in der Extraktionslösung, in Mikrogramm je Liter;
- b der Ordinaten-Schnittpunkt der Kalibrierkurve der in 9.1 bestimmten spezifischen PFAS;
- a der Anstieg der Kalibrierkurve der in 9.1 bestimmten spezifischen PFAS;
- V das nach Abschnitt 8 verwendete Volumen, in Milliliter (ml);
- m die Masse der Lederprobe nach Abschnitt 8, in Gramm (g).

9.3 Berechnung der Ergebnisse einer Summe

In bestimmten Fällen kann ein gefordertes Endergebnis als Summe verschiedener PFAS angegeben werden.

Alle in der Summe eingeschlossenen PFAS müssen eindeutig identifiziert werden.

Die Ergebnisse der betreffenden identifizierten PFAS (9.2) werden addiert, um das Ergebnis der Summe zu erhalten. Liegt das Ergebnis für eine einzelne PFAS unter der Bestimmungsgrenze des Prüfverfahrens (9.4), wird es mit Null angesetzt und nicht in die Summe einbezogen.

9.4 Präzision

Mit diesem Verfahren ist es möglich, Bestimmungsgrenzen (LoQ, en: limits of quantification) von 2,5 µg/kg für PFOA und PFOS zu erreichen.

10 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) Identität der Probe und, falls notwendig, Einzelheiten der Probenahme (Abschnitt 7);
- b) das angewendete Verfahren durch Verweisung auf dieses Dokument;
- c) bei beschichtetem Leder eine Angabe, ob die Beschichtung vom Leder abgetrennt werden konnte und getrennt geprüft wurde;
- d) Identifizierung und quantitative Bestimmung der einzelnen PFAS-Bestandteile (9.2), angegeben in µg/kg;
- e) falls maßgebend, die Ergebnisse der Summe (9.3);
- f) jegliche Abweichung von diesem Verfahren und sämtliche Umstände, die möglicherweise das Ergebnis beeinflusst haben können.

Anhang A (informativ)

PFAS-Kategorie

A.1 PFAS-Kategorie und -Anwendungen

Siehe Tabelle A.1.

Tabelle A.1 — PFAS-Kategorie und -Anwendungen

Kategorie		Unterkategorie	Anwendungen	
			Schuhwerk/Leder/Textilien	Quellen möglicher Verunreinigung (*)
I. Substanzen in Zusammenhang mit Sprühprodukten und wasserabweisenden Eigenschaften				
A	PFAS-Salze	K ⁺ , Li ⁺ , PFOS-Diethanolamin(DEA)-Salz (analysiert als Säuren)	Oberflächenaktive Substanz (Tensid) für alkalische Reiniger	Oberflächenaktive Substanz in Feuerlöschschaum, Emulgator in Fußbodenpoliturnebeln, Unterdrückungsmittel für Galvanisierungsbäder (Metallplattierungsbäder), Oberflächenaktive Substanz für Ätzsäuren für Leiterplatten, Pestizidwirkstoff für Ameisenköderfallen
B		Amine	–	Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für Galvanisierungsbäder
C		Ammoniumsalze (analysiert als Säuren)	–	Emulgator bei der Produktion von Fluorpolymeren, Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für Galvanisierungsbäder
D		Amphotere Tenside	Wasser-/lösemittelabweisende Eigenschaft bei Leder/Papier	–
II. Substanzen in Zusammenhang mit Polymer-Anwendung, Sperrschicht auf den oberen Schichten von Feststoffgegenständen (dauerhafte Wasserbehandlung)				
E	PFAS	Carboxylate	–	Antistatikmittel in Photopapier
F		Amide	–	Pestizidwirkstoff
G		Oxazolidinone	–	Wasserfester Verguss (Elektronik)
H	PFAS-Polymere (wahrscheinlich Oligomere)	Alkohole, Silane, Alkoxylates, Fettsäureester, Adipate, Urethane, Polyester, Acrylate	Schmutz-/wasserabweisende Eigenschaft bei Teppichen, Gewebe/Polster, Kleidung, Leder, Metall/Glas	–
I		Copolymere, Phosphatester	Wasserabweisende Eigenschaft bei Teppich, Gewebe/Polster, Kleidung, Leder, Metall/Glas	Schmutz-/öl-/wasserabweisende Eigenschaften bei Platten/Tellern, Lebensmittelbehältern, Taschen/Tüten, Verpackungen, Faltschachteln, Behältern, Selbstdurchschreibeformularen, Abdeckpapieren

(*) Diese Substanzen sind für den Herstellungsprozess von Textilien, Leder und Schuhwerk nicht maßgebend. Es ist jedoch möglich, dass sie als Verunreinigungen vorkommen.

Anhang B (informativ)

Regulierte PFAS

B.1 Definition für PFOA-verwandte Substanz

- Jede verwandte Substanz (einschließlich ihrer Salze und Polymere) mit linearer oder verzweigter Perfluorheptylgruppe mit der Formel C_7F_{15} – direkt verbunden mit einem anderen Kohlenstoffatom als Strukturelement
- Jede verwandte Substanz (einschließlich ihrer Salze und Polymere) mit linearer oder verzweigter Perfluorheptylgruppe mit der Formel C_8F_{17} – als Strukturelement
- Die folgenden Verbindungen sind von dieser Bezeichnung ausgenommen – $C_8F_{17}-X$, wobei $X = F, Cl, Br$ – $C_8F_{17}-C(=O)OH$, $C_8F_{17}-C(=O)O-X'$ oder $C_8F_{17}-CF_2-X'$ (dabei ist $X' =$ beliebige Gruppe, einschließlich Salzen)

B.2 Regulierte PFAS

Regulierte PFAS, die nach diesem Dokument analysiert werden, aufgeführt in Tabelle B.1.

Tabelle B.1 — Liste regulierter PFAS

Nr.	Chemikalien		CAS-Nr.	LC	GC	Gesetz (§)	PFAS-Kategorie (Anhang A)
I. Perfluorierte Carboxylsäuren							
1	PFHxA	Perfluor-n-hexansäure	307-24-4	x		Anmerkung [3]	A und C
2	PFOA	Perfluor-n-octansäure	335-67-1	x		Anmerkung [5]	A und C
2.2		Salze der Perfluor-n-octansäure*					
	APFO	— Ammoniumpentadecafluorooctanoat	3825-26-1	x		Anmerkung [5]	C
	Na-PFO	— Natriumperfluorooctanoat	335-95-5				A
	K-PFO	— Kaliumperfluorooctanoat	2395-00-8				A
	Ag-PFO	— Silberperfluorooctanoat	335-93-3				A
	F-PFO	— Perfluorooctanoylfluorid	335-60-0				A
3	8:2 FTS	1H,1H,2H,2H-Perfluordecansulfonsäure	39108-34-4	x		Anmerkung [5]	A
4	Me-PFOA	Methylperfluorooctanoat	376-27-2		x	Anmerkung [5]	H
5	Et-PFOA	Ethylperfluorooctanoat	3108-24-5		x	Anmerkung [5]	H
6	PFNA	Perfluor-n-nonansäure	375-95-1	x		Anmerkung [4]	–
7	PFDA	Perfluor-n-decansäure	335-76-2	x		Anmerkung [4]	–
8	PFUnA	Perfluorundecansäure	2058-94-8	x		Anmerkung [4]	–