

**SLOVENSKI STANDARD**  
**oSIST prEN ISO 13365-1:2019**  
**01-maj-2019**

---

**Usnje - Kemijsko določevanje sredstev za zaščito (TCMTB, PCMC, OPP, OIT) v usnju s tekočinsko kromatografijo - 1. del: Celotni delež (ISO/DIS 13365-1:2019)**

Leather - Chemical determination of the preservative (TCMTB, PCMC, OPP, OIT) content in leather by liquid chromatography - Part 1: Total content (ISO/DIS 13365-1:2019)

Leder - Chemische Prüfungen - Bestimmung von Konservierungsmitteln (TCMTB, CMK, OPP, OIT) in Leder mittels Flüssigchromatographie - Teil 1: Gesamtanteil (ISO/DIS 13365-1:2019)

Cuir - Essais chimiques - Dosage des agents de conservation (TCMTB, PCMC, OPP, OIT) dans le cuir par chromatographie en phase liquide - Partie 1: Contenu total (ISO/DIS 13365-1:2019)

**Ta slovenski standard je istoveten z: prEN ISO 13365-1**

**ICS:**

59.140.30	Usnje in krzno	Leather and furs
71.040.50	Fizikalnokemijske analitske metode	Physicochemical methods of analysis

**oSIST prEN ISO 13365-1:2019**

**de**

**ITeH STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)

Full standard:  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e977571-0edf-4e3c-9d83-c10d0ba6676e/osisst-pren-iso-13365-1-2019>

EUROPÄISCHE NORM  
EUROPEAN STANDARD  
NORME EUROPÉENNE

ENTWURF  
prEN ISO 13365-1

März 2019

ICS 59.140.30

Vorgesehen als Ersatz für EN ISO 13365:2011

Deutsche Fassung

Leder - Chemische Prüfungen - Bestimmung von  
Konservierungsmitteln (TCMTB, CMK, OPP, OIT) in Leder  
mittels Flüssigchromatographie - Teil 1: Gesamtanteil  
(ISO/DIS 13365-1:2019)

Leather - Chemical determination of the preservative  
(TCMTB, PCMC, OPP, OIT) content in leather by liquid  
chromatography - Part 1: Total content (ISO/DIS  
13365-1:2019)

Cuir - Essais chimiques - Dosage des agents de  
conservation (TCMTB, PCMC, OPP, OIT) dans le cuir par  
chromatographie en phase liquide - Partie 1: Contenu  
total (ISO/DIS 13365-1:2019)

Dieser Europäische Norm-Entwurf wird den CEN-Mitgliedern zur parallelen Umfrage vorgelegt. Er wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 289 erstellt.

Wenn aus diesem Norm-Entwurf eine Europäische Norm wird, sind die CEN-Mitglieder gehalten, die CEN-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Dieser Europäische Norm-Entwurf wurde von CEN in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch) erstellt. Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem CEN-CENELEC-Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevante Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

**Warnvermerk** : Dieses Schriftstück hat noch nicht den Status einer Europäischen Norm. Es wird zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt. Es kann sich noch ohne Ankündigung ändern und darf nicht als Europäischen Norm in Bezug genommen werden.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG  
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

## Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort .....	3
Vorwort .....	4
1 Anwendungsbereich .....	5
2 Normative Verweisungen .....	5
3 Kurzbeschreibung .....	5
4 Reagenzien .....	5
4.1 Zielverbindungen .....	6
4.2 Herstellung der Kalibrierlösungen .....	6
5 Geräte und Materialien .....	7
6 Prüfverfahren .....	7
6.1 Probenahme und Probenvorbereitung .....	7
6.2 Extraktionsverfahren .....	7
6.3 Analysenverfahren .....	7
7 Berechnung .....	7
8 Prüfbericht .....	8
Anhang A (informativ) Chromatographische Bedingungen .....	9
A.1 HPLC mit UV-Detektor: .....	9
A.2 HPLC mit MS-Detektor: .....	9
Literaturhinweise .....	11

## Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 13365-1:2019) wurde von der Kommission für chemische Prüfungen der „International Union of Leather Technologists and Chemists Societies“ (IUC Commission, IULTCS) 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 13365:2011 ersetzen.

### Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 13365-1:2019 wurde von CEN als prEN ISO 13365-1:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

**ITEH STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)  
Full standard:  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/3e97757f-0edf-4e3c-9d83-c10d0ba6676e/iso-13365-1-2019>

## Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen 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 eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen zusammen.

Internationale Normen werden in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet.

Die Hauptaufgabe der Technischen Komitees besteht in der Erarbeitung Internationaler Normen. Die von den Technischen Komitees angenommenen Norm-Entwürfe werden den Mitgliedsorganisationen zur Umfrage zur Verfügung gestellt. Für eine Veröffentlichung als Internationale Norm wird eine Zustimmung von mindestens 75 % der Mitgliedsländer, die abgestimmt haben, benötigt.

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.

ISO 13365-1 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 Ausgabe, ISO 13365-1, ersetzt ISO 13365:2011, die wie folgt technisch überarbeitet wurde:

- diese Ausgabe wurde technisch überarbeitet, um die Anwendung von HPLC mit massenspektrometrischer (MS) Detektion aufzunehmen;
- Abschnitt 4 wurde technisch modifiziert, und die Angaben wurden in tabellarischer Form verfasst. Außerdem sind die zuvor in 6.4 enthaltenen Angaben zur Kalibrierung jetzt Bestandteil von Abschnitt 4.
- die zuvor in ISO 13365:2011, 6.3, angegebenen chromatographischen Bedingungen sind in der vorliegenden Ausgabe in einem neuen Anhang A enthalten. Außerdem enthält Anhang A zusätzliche Anwendungsbedingungen für den MS-Nachweis.

Eine Liste aller Teile der Normenreihe ISO 13365 kann auf der ISO-Internetseite abgerufen werden.

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](http://www.iso.org/members.html) zu finden.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Prüfverfahren zur Bestimmung des Gesamtgehaltes (lösemittel-extrahierbar) der folgenden Konservierungsmittel

- 2-(Thiocyanomethylthio)benzothiazol (TCMTB);
- 4-Chlor-3-Methylphenol (CMK);
- 2-Phenylphenol (OPP);
- 2-Octylisothiazol-3(2H)-on (OIT);

in Leder mit Flüssigchromatographie fest. Dieses Verfahren kann auch zum Bestimmen der Abbauprodukte dieser Konservierungsmittel angewendet werden.

Konservierungsmittel sind notwendig, um Leder vor mikrobiologischem Befall zu schützen.

ANMERKUNG Die Konservierungsmittel 4-Chlor-3-Methylphenol (CMK) und 2-Phenylphenol (OPP) können auch nach ISO 17070 [1] extrahiert und mit Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC/MS) quantitativ bestimmt werden.

## 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*

ISO 4684, *Leather — Chemical tests — Determination of volatile matter*

## 3 Kurzbeschreibung

Die Lederprobe wird mit einem geeigneten Lösemittel im Ultraschallbad extrahiert. Der filtrierte Extrakt wird mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, en: high-performance liquid chromatography) mit einem UV-Detektor oder massenspektrometischen (MS) Detektor analysiert.

## 4 Reagenzien

Die in Tabelle 1 und Tabelle 2 angegebenen Chemikalien müssen mit der nachfolgend festgelegten Reinheit verwendet werden:

- über 95 % für das reine Produkt, das für diese Norm verwendet wird;
- HPLC-Reinheit für das Lösemittel;
- entionisiertes Wasser (mindestens Qualität 3).

Tabelle 1 — Reagenzien für die Extraktion

Chemikalie	Reinheit
Acetonitril, CAS-Nr. 75-05-8	HPLC-Reinheit
Entionisiertes Wasser	≥ Qualität 3, ISO 3696

Tabelle 2 — Reagenzien für die LC-MS/MS-Analyse

Chemikalie	Reinheit
Entionisiertes Wasser	≥ Qualität 3, ISO 3696
Acetonitril, CAS-Nr. 75-05-8	HPLC-Reinheit
TCMTB, CAS-Nr. 21564-17-0	mindestens 99,7 %
CMK, CAS-Nr. 59-50-7	mindestens 99,5 %
OPP, CAS-Nr. 90-43-7	mindestens 99,5 %
OIT, CAS-Nr. 26530-20-1	mindestens 97,0 %

#### 4.1 Zielverbindungen

Von jeder Zielverbindung wird eine Lösung von 100 mg/l hergestellt.

#### 4.2 Herstellung der Kalibrierlösungen

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

Es müssen mindestens vier Kalibrierlösungen hergestellt werden, deren Konzentrationsbereich den angegebenen Grenzwerten entspricht. Da sehr unterschiedliche Konservierungsmittel-Konzentrationen erwartet werden können, ist es nicht möglich, den gesamten Bereich mit einer einzigen Kalibrierkurve zu erfassen.

Unter Verwendung von Acetonitril (Tabelle 2) und der Lösungen der Zielverbindungen (4.1) werden geeignete Kalibrierlösungen entsprechend den in Tabelle 3 angegebenen Volumina ( $V$ ) hergestellt.

Tabelle 3 — Kalibrierlösungen

$C$ (mg/l)	2	10	25	50	100
$V$ Acetonitril ( $\mu$ l)	980	900	750	500	0
$V$ Zielverbindung ( $\mu$ l)	20	100	250	500	100



## 5 Geräte und Materialien

Gefordert werden übliche Laborgeräte und insbesondere die Folgenden:

- 5.1 **Analysenwaage**, mit einer Fehlergrenze von 0,1 mg.
- 5.2 **HPLC-System**, mit UV- oder MS-Detektor oder anderem geeignetem Detektor.
- 5.3 **Trennsäule**, Umkehrphase (en: reversed phase, RP) C8 oder C18 mit entsprechender Vorsäule.
- 5.4 **Ultraschallbad**, z. B. 40 kHz.
- 5.5 **Membranfilter**, Polyamid, 0,45 µm.

## 6 Prüfverfahren

### 6.1 Probenahme und Probenvorbereitung

Die Probenahme erfolgt nach ISO 2418 und die Vorbereitung nach ISO 4044. Wenn die Probenahme nach ISO 2418 nicht möglich ist (z. B. bei Ledern aus Fertigerzeugnissen wie Schuhen oder Bekleidung), sind Einzelheiten der Probenahme im Prüfbericht anzugeben.

Feuchte Zwischenprodukte, wie Wet Blue und Wet White, sind vor der Probenvorbereitung nach ISO 4044 zu trocknen.

### 6.2 Extraktionsverfahren

(1,00 ± 0,01) g des vorbereiteten Leders werden auf 0,001 g in einen 100-ml-Erlenmeyerkolben eingewogen, Zum Leder werden 20 ml Acetonitril (Tabelle 1) zupipettiert. Die Lederprobe wird in einem Ultraschallbad (5.4) für 1 h ± 5 min bei Raumtemperatur extrahiert. Während der Extraktion steigt die Temperatur in dem Gemisch auf etwa 35 °C an.

Nachfolgend wird ein Teil des Extrakts durch ein Membranfilter (5.5) in ein geeignetes Probengeberfläschchen filtriert.

### 6.3 Analysenverfahren

Der Extrakt wird mittels HPLC (5.2) analysiert.

Es können verschiedenen Typen von HPLC-Geräten mit UV- oder MS-Detektor eingesetzt werden. Leitlinien für geeignete chromatographische Bedingungen sind in Anhang A angegeben.

Zum Erstellen der Kalibrierkurve von Peakfläche gegen Konzentration in µg/l werden die Kalibrierlösungen (4.2) verwendet.

## 7 Berechnung

Berechnet wird der Massenanteil  $w_i$  jedes im Leder nachgewiesenen Konservierungsmittels, in Milligramm je Kilogramm (mg/kg), mithilfe der folgenden Gleichung:

$$w_i = \frac{\rho \cdot V \cdot F \times 1\,000}{m \times 1\,000}$$