

	Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln Kunststoffe Teil 11: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in Mischungen aus ¹⁴ C-markierten synthetischen Triglyceriden Deutsche Fassung EN 1186-11:2002	DIN EN 1186-11
--	---	---------------------------------

ICS 67.250

Ersatz für
DIN V ENV 1186-11:1995-08

Materials and articles in contact with foodstuffs — Plastics —
Part 11: Test methods for overall migration into mixtures of
¹⁴C-labelled synthetic triglycerides;
German version EN 1186-11:2002

Matériaux et objets en contact avec les denrées alimentaires —
Matière plastique — Partie 11: Méthodes d'essai pour la migration
globale dans des mélanges de triglycérides synthétiques marqués au ¹⁴C;
Version allemande EN 1186-11:2002

Die Europäische Norm EN 1186-11:2002 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 194 „Bedarfsgegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln“ ausgearbeitet. Zur Zeit der Erarbeitung der EN 1186-11:2002 gab es kein Arbeitsgremium im DIN, da seitens der deutschen Fachöffentlichkeit kein Interesse an diesem Normungsthema bekundet wurde.

Für die im Abschnitt 2 zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 648 siehe DIN 12690

Änderungen

Gegenüber DIN V ENV 1186-11:1995-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Vornorm-Status aufgehoben und redaktionell überarbeitet.
- b) Anhang zur Bestimmung der Masse des Prüfgutes durch Vakuumtrocknen hinzugefügt.
- c) Anhang zur Bestimmung der Änderung des Wassergehaltes durch Karl-Fischer-Titration hinzugefügt.
- d) Anhang mit Präzisionsdaten hinzugefügt.
- e) Anhang, der die Beziehung zu verschiedenen EU-Richtlinien herstellt hinzugefügt.

Frühere Ausgaben

DIN V ENV 1186-11: 1995-08

Fortsetzung 56 Seiten EN

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln

Kunststoffe

Teil 11: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in Mischungen aus ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden

Materials and articles in contact with foodstuffs —
Plastics —
Part 11: Test methods for overall migration into mixtures of
C-labelled synthetic triglycerides

Matériaux et objets en contact avec les denrées
alimentaires —
Matière plastique —
Partie 11: Méthodes d'essai pour la migration globale dans
des mélanges de triglycérides synthétiques marqués au C

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 29. April 2002 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-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. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

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

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, der Tschechischen Republik und dem Vereinigten Königreich.



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

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Verfahren A — Völliges Eintauchen	4
4 Verfahren B — Zellenverfahren	15
5 Verfahren C — Beutelverfahren	25
6 Verfahren D — Verfahren durch Füllen des Gegenstandes	35
Anhang A (normativ) Feststellung der Erfordernis der Probenkonditionierung	47
Anhang B (normativ) Feststellung der Erfordernis der Probenkonditionierung und Bestimmung der Masse feuchtigkeitsempfindlicher Prüfmuster durch Trocknung im Vakuum	48
Anhang C (normativ) Bestimmung der Veränderung des Feuchtigkeitsgehalts von Prüfmustern durch Messung der Wasserabgabe in oder der Wasseraufnahme aus ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceriden mittels Karl-Fischer-Titration	50
Anhang D (informativ) Beispiel eines Beutelhalters	52
Anhang E (informativ) Präzision	53
Anhang ZA (informativ) Zusammenhänge dieser Europäischen Norm mit der Richtlinie des Rates 89/109/EWG der Richtlinie der Kommission 90/128/EWG und damit zusammenhängenden Richtlinien	54
Literaturhinweise	56

Vorwort

Dieses Dokument EN 1186-11:2002 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 194 „Bedarfsgegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom BSI gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis März 2003, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2003 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument ersetzt ENV 1186-11:1995.

Diese Europäische Norm wurde als Teil einer Reihe von Prüfverfahren für Werkstoffe und Gegenstände aus Kunststoff in Kontakt mit Lebensmitteln erarbeitet.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

Zum Zeitpunkt der Erarbeitung und Veröffentlichung dieser Norm ist die Gesetzgebung in der Europäischen Union über Kunststoffe und Gegenstände aus Kunststoff, die dazu bestimmt sind, mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen, unvollständig. Weitere Richtlinien und Änderungen bestehender Richtlinien werden erwartet, die die gesetzlichen Anforderungen, die diese Norm unterstützt, verändern könnten. Es wird deshalb dringend empfohlen, dass die Anwender dieser Norm sich auf die neueste(n) veröffentlichte(n) Richtlinie(n) beziehen, bevor sie eine in dieser Norm beschriebene Prüfung in Angriff nehmen.

Weitere Teile dieser Norm zur Bestimmung der Gesamtmigration aus Kunststoffen in Prüflebensmittel sind erarbeitet worden. Ihre Titel lauten wie folgt:

EN 1186, *Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln — Kunststoffe*

- *Teil 1: Leitfaden für die Auswahl der Prüfbedingungen und Prüfverfahren für die Gesamtmigration*
- *Teil 2: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in Olivenöl durch völliges Eintauchen*
- *Teil 3: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in wässrige Prüflebensmittel durch völliges Eintauchen*
- *Teil 4: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in Olivenöl mittels Zelle*
- *Teil 5: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in wässrige Prüflebensmittel mittels Zelle*
- *Teil 6: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in Olivenöl unter Verwendung eines Beutels*
- *Teil 7: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in wässrige Prüflebensmittel unter Verwendung eines Beutels*
- *Teil 8: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in Olivenöl durch Füllen des Gegenstandes*
- *Teil 9: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in wässrige Prüflebensmittel durch Füllen des Gegenstandes*
- *Teil 10: Prüfverfahren für die Gesamtmigration in Olivenöl (modifiziertes Verfahren für die Anwendung bei unvollständiger Extraktion von Olivenöl)*
- *Teil 12: Prüfverfahren für die Gesamtmigration bei tiefen Temperaturen*
- *Teil 13: Prüfverfahren für die Gesamtmigration bei hohen Temperaturen*
- *Teil 14: Prüfverfahren für „Ersatzprüfungen“ für die Gesamtmigration aus Kunststoffen, die für den Kontakt mit fettigen Lebensmitteln bestimmt sind, unter Verwendung der Prüfmedien Iso-Octan und 95 % Ethanol*
- *Teil 15: Alternative Prüfverfahren für die Migration in fettige Prüflebensmittel durch Schnellextraktion in Iso-Octan und/oder 95 %iges Ethanol*

EN 1186-11 sollte in Verbindung mit EN 1186-1 gelesen werden.

Die Anhänge A, B und C sind normativ. Die Anhänge D und E sind informativ.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, die Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt Prüfverfahren zur Bestimmung der Gesamtmigration aus Kunststoffen und Gegenstände in fettige Prüflebensmittel durch Extraktion in ein Gemisch aus ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden über festgelegte Zeiten bei Temperaturen oberhalb 20 °C bis einschließlich 121 °C fest.

Diese Verfahren sind geeignet für Kunststoffe in Form von Folien und Lagen und einen großen Bereich von Gegenständen oder Behältern, aus denen Prüfmuster geeigneter Größe ausgeschnitten werden können, sowie für Behälter und Gegenstände, die gefüllt werden können.

Die beschriebenen Prüfverfahren sind auf alle Kunststoffarten anwendbar.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

EN 1186-1:2002, *Werkstoffe und Gegenstände in Kontakt mit Lebensmitteln — Kunststoffe — Teil 1: Leitfaden für die Auswahl der Prüfbedingungen und Prüfverfahren für die Gesamtmigration.*

EN 10088-1, *Nicht rostende Stähle — Teil 1: Verzeichnis der nicht rostenden Stähle.*

ISO 648, *Laboratory glassware — One-mark-pipettes.*

ISO 4788, *Laboratory glassware — Graduated measuring cylinders.*

3 Verfahren A — Völliges Eintauchen

3.1 Kurzbeschreibung

WARNUNG — Die Verwendung und die Entsorgung von ^{14}C -markierten Substanzen unterliegen gesetzlichen Bestimmungen, die von Land zu Land unterschiedlich sind. Die Laboratorien sollten sicherstellen, dass sie die örtlichen gesetzlichen Anforderungen erfüllen.

ANMERKUNG 1 Dieses Verfahren ist am besten geeignet für Kunststoffe in Form von Folien und Lagen, kann jedoch auch auf einen großen Bereich von Gegenständen oder Behältern, aus denen Prüfmuster geeigneter Größe ausgeschnitten werden können, angewendet werden.

Die Gesamtmigration aus einer Probe des Kunststoffs wird bestimmt als Masseverlust je Flächeneinheit, die dafür vorgesehen ist, mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen.

Die Auswahl der Prüfbedingungen wird durch die Bedingungen beim Gebrauch bestimmt, siehe Abschnitte 6 und 7 von EN 1186-1:2002.

Prüfmuster bekannter Masse werden für die Einwirkzeit in ein Gemisch von ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden bei Temperaturen oberhalb 20 °C bis einschließlich 121 °C eingetaucht; dann werden sie aus dem Gemisch herausgenommen, abgewischt, um an der Oberfläche anhaftende synthetische Triglyceride zu entfernen, und zurückgewogen.

Die Proben halten üblicherweise absorbiertes Gemisch von ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden zurück, die extrahiert und durch Flüssigszintillationsmessung quantitativ bestimmt werden.

Bei einigen Kunststoffen werden bei der Soxhlet-Extraktion nicht alle absorbierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride zurückgewonnen. Bei diesem Verfahren wird das nach der Soxhlet-Extraktion verbleibende Gemisch der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride durch Auflösung oder Verbrennung des Kunststoffs freigesetzt. Das Verbrennungsverfahren ist für alle Kunststoffe geeignet, das Lösungsverfahren nur für Polymere, für die ein geeignetes Lösemittel existiert, z. B. Tetrahydrofuran.

ANMERKUNG 2 Eine hohe Empfindlichkeit ist nur bei Proben sehr geringer Masse erreichbar, z. B. bei dünnen Folien. Die spezifische Radioaktivität des üblicherweise verwendeten Gemischs der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride beträgt etwa 200 dpm/mg. Bei Routineprüfungen liegt die Nachweisgrenze bei der Flüssigszintillationsmessung in der Größenordnung von 20 dpm je Probe bei der Verbrennung, und bei 10 dpm je Probe bei der Auflösung. Für die Verbrennung können nur Mengen bis zu etwa 50 mg verwendet werden. Infolgedessen liegt die Nachweisgrenze für die zurückgehaltene Simulanz in der Größenordnung zwischen 0,1 mg und 50 mg. Es ist offensichtlich, dass das Verfahren bei Prüfmustern höheren Gewichts nur einen Näherungswert für die zurückgehaltene Simulanz ergibt. Die Ergebnisse beim Lösungsverfahren, das im Allgemeinen bevorzugt wird, erreichen ähnliche Zahlen. Eine höhere spezifische Radioaktivität der Simulanz würde die Nachweisgrenze verbessern.

Die Migration in das Gemisch der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride wird wie folgt berechnet: Subtraktion der Masse der vom Prüfmuster festgehaltenen ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride von der Masse des Prüfmusters nach der Entfernung aus dem Triglyceridgemisch und anschließende Subtraktion dieser Masse von der Ausgangsmasse des Prüfmusters.

Der Gesamtverlust an Masse wird in Milligramm je Quadratdezimeter Oberfläche des Prüfmusters angegeben, und die Gesamtmigration als Mittelwert von mindestens drei Bestimmungen an gesonderten Prüfmustern.

Um Ungenauigkeiten zu kompensieren, die während des Verfahrens auftreten und schwierig zu erkennen sein können, z. B. durch Verunreinigung der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride oder deren Verlust während der Stufen der Probenbehandlung, werden Vierfachbestimmungen an der Probe durchgeführt, die das Verwerfen des Ergebnisses bei einer Probe ermöglichen.

Dieses Verfahren schließt Varianten ein, die auf bestimmte Kunststoffe und durch erfahrene Laboratorien anwendbar sind.

3.2 Reagenzien

ANMERKUNG Falls nicht anders festgelegt, sollten alle Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit sein.

3.2.1 Gemisch von ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden, Simulanz D nach 5.2 von EN 1186-1:2002.

ANMERKUNG Einzelheiten über die Bezugsquellen können bei CEN erfragt werden.

3.2.2 Extraktionslösemittel (siehe 10.1. von EN 1186-1:2002).

3.2.2.1 Pentan 98 %ig (Isomerengemisch), Siedepunkt 36 °C.

WARNUNG — Pentan ist ein sehr flüchtiges und leicht entflammables Lösemittel. Beim Umgang mit diesem Lösemittel muss dafür Sorge getragen werden, dass ein Kontakt mit Zündquellen ausgeschlossen ist. Es wird davon abgeraten, Extraktionen mit diesem Lösemittel unbeaufsichtigt durchzuführen, besonders über Nacht.

ANMERKUNG Aufgrund des niedrigen Siedepunktes des Lösemittels kann gekühltes Kühlwasser verwendet werden, um unzulässige Lösemittelverluste durch den Rückflusskühler zu verhindern.

3.2.2.2 Ein anderes geeignetes Lösemittel.

ANMERKUNG In früheren Verfahren zur Bestimmung der Gesamtmigration in ^{14}C -markierte synthetische Triglyceride wurde das Extraktionslösemittel 1,1,2-Trichlortrifluorethan eingesetzt. Aus Umweltschutzgründen sollte die Verwendung dieses Lösemittels möglichst vermieden werden, siehe 10.1 von EN 1186-1:2002. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei diesem Lösemittel längere Extraktionszeiten erforderlich sind, obgleich es für die meisten Kunststoffe wirksam einsetzbar ist.

3.2.3 Flüssigszintillationscocktail, geeignet für die Szintillationsmessung der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride und in dem die fette Simulanz löslich ist.

3.2.4 Diethylether.

3.2.5 Karl Fischer Lösemittel, handelsüblich hergestellt auf der Grundlage von Methanol und Chloroform, Wasseraufnahmevermögen 5 mg/ml.

3.2.6 Karl Fischer Titriermittel (nur für volumetrisch arbeitende Geräte), handelsüblich hergestellt, Wasseraufnahmevermögen 2 mg/ml.

3.3 Prüfeinrichtungen

3.3.1 Schneidunterlage, eine saubere glatte Unterlage aus Glas, Metall oder Kunststoff von ausreichender Größe zur Herstellung von Prüfmustern, 250 mm × 250 mm ist geeignet.

3.3.2 Pinzette aus nicht rostendem Stahl, stumpf.

3.3.3 Schneidevorrichtung, Skalpell, Schere, scharfes Messer oder anderes geeignetes Gerät.

3.3.4 Metallschablonen, (100 ± 0,2) mm × (100 ± 0,2) mm (quadratisch).

3.3.5 Lineal, (25 ± 1) mm breit.

3.3.6 Lineal, eingeteilt in Millimeter mit einer Fehlergrenze von 0,1 mm.

3.3.7 Analysenwaage, mit der Massenänderungen von 0,1 mg bestimmt werden können.

3.3.8 Prüfmusterhalter, hergestellt aus nicht rostendem Stahl mit angeschweißten oder silbergelöteten kreuzförmigen Armen. Nicht rostender Stahl X4 CrNi 18 10 nach EN 10088-1 oder Stahl in der Zusammensetzung mit 17 % Chrom, 9 % Nickel und 0,04 % Kohlenstoff ist geeignet. Vor dem ersten Gebrauch werden die Stahlhalter gründlich gereinigt. Die Verwendung eines entfettenden Lösemittels und anschließendes Spülen mit verdünnter Salpetersäure hat sich als geeignet erwiesen.

ANMERKUNG Bei starren Prüfmustern können Halter mit nur einem kreuzförmigen Arm verwendet werden.

3.3.9 Drahtgeflecht, Stücke von etwa 25 mm × 100 mm Größe aus feinem Geflecht nicht rostenden Stahls mit einer Maschenweite von 1 mm haben sich als geeignet erwiesen. Sie dienen zum Einschub zwischen die Prüfmuster in den Haltern. Vor dem ersten Gebrauch werden die Drahtgeflechte gründlich gereinigt, zuerst mit einem entfettenden Lösemittel und anschließend mit verdünnter Salpetersäure.

Konditionierungsgefäße zur Konditionierung der Prüfmuster bei (50 ± 5) % sowie bei (80 ± 5) % relativer Feuchte bei (20 ± 5) °C.

ANMERKUNG Für 50 % relative Feuchte ist eine 43 %ige Lösung von Schwefelsäure in Wasser (*m/V*) und für 80 % relative Feuchte eine 27 %ige Lösung geeignet. Die Lösungen sollten frisch durch Zugabe der abgewogenen Menge Säure zu einem geeigneten Wasservolumen, Abkühlen auf Raumtemperatur und Auffüllen auf das erforderliche Volumen hergestellt werden.

Es wird empfohlen, dass die relative Feuchte und die Temperatur während der Konditionierungszeit aufrecht erhalten werden. Deshalb sollten die Gefäße in einen thermostatisch geregelten Raum oder Trockenschrank bei einer Temperatur von etwa 20 °C gestellt werden, die eingestellte Temperatur sollte um nicht mehr als ± 1 °C schwanken.

3.3.10 Glasröhrchen mit Schliffhals und Stopfen zur Aufnahme der ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceride und der Prüfmuster. Röhrchen mit einem Innendurchmesser von etwa 35 mm und einer Länge im Bereich zwischen 120 mm und 200 mm sowie mit einem Volumen nicht unter 120 ml ohne den Schliffhals, siehe 8.2 von EN 1186-1:2002, haben sich als zufrieden stellend erwiesen.

3.3.11 Wärmeschrank oder Brutschrank, thermostatisch geregelt, der die eingestellte Temperatur innerhalb der in Tabelle B.2 von EN 1186-1:2002 festgelegten Fehlergrenzen aufrechterhalten kann.

3.3.12 Filterpapier, flusenfrei.

3.3.13 Siedeperlen.

3.3.14 Soxhlet-Extraktoren, geeignet zur Aufnahme der Prüfmuster in den Haltern, mit passenden 250-ml- oder 500-ml-Rundkolben.

ANMERKUNG Alternative Extraktoren, mit denen absorbierte ^{14}C -markierte synthetische Triglyceride zufrieden stellend aus den Prüfmustern extrahiert werden können, können verwendet werden.

3.3.15 Wasserbad, geeignet zur Aufnahme der Kolben der Soxhlet-Extraktoren (3.3.14).

3.3.16 Rotationsverdampfer oder Destilliergerät zum Abdestillieren und Sammeln des Extraktionslösemittels.

ANMERKUNG Zur Erreichung einer wirksamen Kondensation eines Lösemittels mit niedrigem Siedepunkt kann vorgekühltes Wasser erforderlich sein.

3.3.17 Dampfbad oder Heizplatte.

3.3.18 Messzylinder von 500 ml, 250 ml und 100 ml Volumen, die den Mindestanforderungen von ISO 4788 entsprechen.

3.3.19 Glasperlen mit 2 mm bis 3 mm Durchmesser oder Glasstäbe mit 2 mm bis 3 mm Durchmesser und etwa 100 mm Länge, siehe 8.2 von EN 1186-1:2002.

3.3.20 Flüssigszintillationszähler mit integrierter Quenchkorrektur.

3.3.21 Gefäße zur Aufnahme der Szintillationsflüssigkeit, passend zum Flüssigszintillationszähler (3.3.20).

3.3.22 Vakuumwärmeschrank oder Vakuumexsikkator.

3.3.23 Exsikkator mit selbstanzeigendem Silikagel oder wasserfreiem Kalziumchlorid.

3.3.24 Einrichtung zur Verbrennung des ^{14}C -markierten Materials zur anschließenden Bestimmung der Radioaktivität, z. B. Schöninger-Kolben oder automatischer Ofen zur Probenverbrennung.

3.3.25 Vakuumwärmeschrank oder Vakuumexsikkator, der eine Temperatur von $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ aufrechterhalten kann. Der Vakuumwärmeschrank oder Vakuumexsikkator muss mit einer Vakuumpumpe ausgestattet oder an eine solche angeschlossen sein, die ein Vakuum von 1,3 kPa oder darunter herstellen kann. Die Vakuumpumpe muss mit einem Zeitgeber ausgestattet sein, der diese jede Stunde für 15 min einschaltet.

ANMERKUNG Wenn kein Vakuumwärmeschrank zur Verfügung steht, kann ein in einem auf 60°C eingestellten Wärmeschrank untergebrachter Vakuumexsikkator verwendet werden.

3.3.26 Waage, mit der Massenänderungen von 10 mg bestimmt werden können.

3.3.27 Injektionsspritzen aus Kunststoff mit Luer-Ansatz von 1 ml oder 10 ml Volumen zum Einmalgebrauch.

3.3.28 Lueransatz-Kanülen mit weitem Ansatz, 80 mm $\times$ 1,2 mm.

3.3.29 Karl-Fischer-Gerät, entweder ein automatisches volumetrisches Titriergerät oder ein automatisches coulometrisches Titriergerät. Das Karl-Fischer-Titriergerät muss in der Lage sein, den Wassergehalt der Simulanz mit einer Präzision (Standardabweichung) von 10 mg/kg oder kleiner (gleichwertig mit 1 mg/dm^2 Kunststoff) zu messen. Es ist ein automatisch arbeitendes volumetrisches oder coulometrisches Gerät zu verwenden. Manuelle Titrierverfahren ergeben nicht die erforderliche Genauigkeit oder Präzision.

3.4 Vorbereitung der Prüfmuster

3.4.1 Allgemeines

Es ist wichtig, dass die Prüfmuster sauber und frei von Oberflächenverunreinigungen sind (viele Kunststoffe können aufgrund elektrostatischer Aufladungen leicht Staub anziehen). Vor der Vorbereitung der Prüfmuster sind alle Oberflächenverunreinigungen durch leichtes Abwischen mit einem flusenfreien Tuch oder durch Abbürsten mit einer weichen Bürste von der Probe zu entfernen. Unter keinen Umständen darf die Probe mit Wasser oder Lösemittel abgewaschen werden. Wenn in der Gebrauchsanweisung für den Gegenstand festgelegt ist, dass er vor Gebrauch gewaschen oder gereinigt werden sollte, siehe 9.1 von EN 1186-1:2002. Die Handhabung der Proben ist auf ein Mindestmaß zu begrenzen und im erforderlichen Fall sind Baumwollhandschuhe zu tragen.

Um sicherzustellen, dass die Prüfstücke gut voneinander getrennt sind und dass ihre Oberflächen während der Prüfdauer den ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden frei ausgesetzt sind, ist bei dünnen Folien ein Stück feines Drahtgeflecht aus nicht rostendem Stahl (3.3.9) zwischen die Prüfstücke zu schieben bzw. sind bei dicken nicht am Halter befestigten Proben nach dem Eintauchen in die ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride Glasstäbe zwischen zu schieben. Bei Verwendung von Probenhaltern sind die Halter mit einem Etikett zu versehen, das die Identität des Prüfmusters ausweist.

Bei der Vorbereitung der Prüfmuster ist deren Oberfläche nach 9.3 von EN 1186-1:2002 zu messen.

3.4.2 Anzahl der Prüfmuster

Für Proben in Form von dünnen Folien, Lagen sowie ausgeschnittenen Abschnitten aus Behältern oder ähnlichen Gegenständen sind sechs Prüfmuster erforderlich. Für Proben von unregelmäßig geformten Gegenständen sind acht Prüfmuster erforderlich, die einander in den Abmessungen ähnlich sind.

Diese Prüfmuster werden wie folgt verwendet:

- a) vier Prüfmuster für die Migrationsprüfung;
- b) zwei Prüfmuster zur Prüfung auf möglichen Verlust flüchtiger Anteile;
- c) zwei Prüfmuster zur Bestimmung der Oberfläche im Fall von unregelmäßig geformten Proben (siehe 3.4.5).

Wenn die Konditionierung nach Anhang B durchgeführt wird, ist ein zusätzliches Prüfmuster erforderlich.

ANMERKUNG Die beiden Prüfmuster nach b) werden für die Prüfung verwendet, ob die Probe Masse durch die Verdunstung von flüchtigen Substanzen wie z. B. Lösemitteln während der Prüfdauer verliert. Wenn das Vakuumtrocknungsverfahren nach Anhang B verwendet wird, werden diese Prüfstücke nicht benötigt, da alle flüchtigen Stoffe durch die Vakuumtrocknung aus den Prüfstücken entfernt sein werden.

Es werden mindestens drei gültige Untersuchungsergebnisse für die Berechnung des Mittelwertes benötigt. Eine Dreifachprüfung ist zulässig, aber in diesem Fall muss bei Ungültigkeit eines Untersuchungsergebnisses das gesamte Verfahren wiederholt werden.

3.4.3 Folien und Platten

Die Probe ist auf die Schneidunterlage (3.3.1) zu legen. Unter Verwendung der 100 mm × 100 mm-Schablone (3.3.4) sind Prüfmuster von 1 dm² Größe auszuschneiden, siehe 9.3 von EN 1186-1:2002. Mit dem Lineal (3.3.6) ist zu überprüfen, ob die Maße des Prüfmusters innerhalb der festgelegten Abweichung (±1 mm) liegen.

Mit Hilfe des Lineals (3.3.5) ist jedes Prüfmuster in vier Prüfstücke von 25 mm × 100 mm Größe zu schneiden. Ein Prüfstück ist am Halter zu befestigen, indem geeignete Löcher durch die Prüfstücke gebohrt werden, und zwei weitere Prüfstücke sind auf jeder Seite der kreuzförmigen Arme des Halters zu platzieren. Dieser Arbeitsgang ist für alle verbleibenden Prüfstücke zu wiederholen.

3.4.4 Behälter und sonstige Gegenstände

Aus den Wänden des Behälter oder Gegenstandes sind Abschnitte so auszuschneiden, dass sich Prüfmuster mit einer Oberfläche von jeweils etwa 1 dm^2 ergeben. Bei Gegenständen mit Einzelflächen von weniger als 1 dm^2 sind mehrere Gegenstände zu verwenden, um ein einzelnes Prüfmuster zu erhalten.

Die Abmessungen jedes Prüfmusters sind mit dem Lineal auf 1 mm zu messen, siehe 9.3 von EN 1186-1:2002.

Die Fläche jedes Prüfmusters ist auf $0,01 \text{ dm}^2$ zu berechnen und aufzuzeichnen. Falls erforderlich, ist jedes Prüfmuster in kleinere Stücke zu zerschneiden, damit diese in die Glasröhrchen (3.3.11) passen. Die Prüfmuster oder die Stücke werden bei Eignung auf den Probenhaltern befestigt oder sie können bei ausreichender Steifheit ohne Halter geprüft werden.

ANMERKUNG Das Zerschneiden der Prüfmuster in kleinere Stücke vergrößert die Fläche der Schnittränder. Wenn die Fläche der Schnittränder 10 % der Fläche des Prüfmusters übersteigt, dann siehe 8.3 von EN 1186-1:2002.

3.4.5 Unregelmäßig geformte Gegenstände

Es sind repräsentative Anteile des Gegenstandes oder bei kleinen Gegenständen mehrere von diesen auszuwählen, um neun in den Abmessungen ähnliche Prüfmuster mit einer bekannten Gesamtoberfläche von mindestens 1 dm^2 zu erhalten. Bei zwei dieser Prüfmuster ist mittels des Schlegel-Verfahrens (siehe EN ISO 8442-2:1997, Anhang B) oder eines anderen geeigneten Verfahrens lediglich die Oberfläche auf $0,05 \text{ dm}^2$ auszumessen, die für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen ist. Die Oberfläche jedes Prüfmusters ist aufzuzeichnen.

3.5 Durchführung

3.5.1 Allgemeines

Vor dem Wägen ist jegliche statische Aufladung mit einer Antistatikpistole oder anderen geeigneten Mitteln zu beseitigen.

Das Gemisch der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride hat einen Schmelzpunkt von 28°C bis 30°C . Um die Homogenität der Simulanz sicherzustellen, ist der Inhalt der Aufbewahrungsflasche vor der Verwendung zu verflüssigen.

3.5.2 Anfangswägung der Prüfmuster

3.5.2.1 Die Erfordernis einer Konditionierung der Prüfmuster ist nach dem in Anhang A oder Anhang B beschriebenen Verfahren zu prüfen. Wenn frühere Untersuchungen gezeigt haben, dass eine Probenkonditionierung nicht erforderlich ist, dürfen Anhang A und Anhang B unberücksichtigt bleiben. Wenn frühere Untersuchungen gezeigt haben, dass das in Anhang C beschriebene Verfahren für die Probe anwendbar ist, dürfen Anhang A und Anhang B unberücksichtigt bleiben.

3.5.2.2 Wenn die in Anhang A oder Anhang B beschriebenen Prüfungen zeigen, dass eine Konditionierung nicht erforderlich ist, ist die Masse jedes Prüfmusters zu bestimmen und aufzuzeichnen.

3.5.2.3 Wenn die in Anhang A oder Anhang B beschriebenen Prüfungen zeigen, dass eine Konditionierung erforderlich ist, sind zur Bestimmung der Ausgangsmasse die Anweisungen im entsprechenden Anhang zu befolgen.

3.5.2.4 Wenn die in Anhang A beschriebenen Prüfungen zeigen, dass eine Konditionierung erforderlich ist, aber keine konstante Masse innerhalb von 5 Tagen erreicht werden kann, ist das in B.3.1 oder in Anhang C beschriebene Konditionierungsverfahren durchzuführen.

ANMERKUNG 1 Lange Konditionierungszeiträume erbringen kein zufrieden stellendes Ergebnis, da bei verlängerter Konditionierung eine Oxidation der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride auftreten kann.

ANMERKUNG 2 Die in Anhang B und Anhang C beschriebenen Konditionierungsverfahren können angewendet werden, wenn nachgewiesen wurde, dass diese Verfahren für den zu prüfenden Polymertyp geeigneter sind.

3.5.3 Lagerung im Prüflebensmittel

Sechs Glasröhrchen (3.3.11) sind zur Identifizierung zu kennzeichnen. In jedes Röhrchen sind mit dem Messzylinder (100 ± 5) ml ¹⁴C-markierte synthetische Triglyceride (3.2.1) zu geben. Das Röhrchen ist mit dem Stopfen zu verschließen.

ANMERKUNG 1 Wenn das in Anhang C beschriebene Verfahren angewendet wird, kann es erforderlich sein, sämtliche für die Migrationsprüfung verwendeten ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceride zu trocknen, siehe C.2.3.

Alternativ sind die Röhrchen für ein Volumen von 100 ml zu markieren und mit den ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceriden bis zur Marke zu füllen. In eines der Röhrchen ist ein Thermometer oder Thermoelement zu geben. Die Röhrchen sind zu verschließen. Zwei zusätzliche Röhrchen, die mit mindestens 50 ml ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceriden gefüllt sind, werden bei Anwendung des Verfahrens nach Anhang C als Blindprobe der Simulanz benötigt. Die sechs oder acht Röhrchen sowie zwei leere Röhrchen sind in den auf die Prüftemperatur eingestellten thermostatisch geregelten Wärmeschrank oder Brutschrank (3.3.11) zu stellen. Unter Überwachung der Temperatur mit dem Thermometer oder Thermoelement sind sie dort zu belassen, bis die ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceride die Prüftemperatur erreicht haben. Dann sind alle Röhrchen aus dem Wärmeschrank zu entnehmen und in vier Triglyceride enthaltende Röhrchen sind abgewogene Prüfmuster zu geben, die nach 3.4 vorbereitet und erforderlichenfalls konditioniert wurden. Die Röhrchen sind zu verschließen. Es ist sicherzustellen, dass die Prüfmuster vollständig in die ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceride eingetaucht sind; ist dies nicht der Fall, sind Glasperlen oder Glasstäbe (3.3.19) zuzugeben, um den Spiegel der Triglyceride bis zum völligen Untertauchen der Proben zu heben.

ANMERKUNG 2 Wenn das Verfahren in Anhang C angewendet wird, werden die ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceride im fünften Röhrchen als dritte Blindwertprobe für die Karl-Fischer-Titrationen verwendet. Die Triglyceride im sechsten Röhrchen werden verwendet, um die Temperatur der Triglyceride zu überprüfen. Wenn Glasperlen oder Glasstäbe verwendet wurden, um den Spiegel der Triglyceride bis zum völligen Untertauchen der Proben zu heben, sollten in das sechste Röhrchen gleichartige Glasperlen oder Glasstäbe gelegt werden.

Die verbliebenen beiden Prüfmuster sind in die leeren Röhrchen zu geben und diese zu verschließen.

ANMERKUNG 3 Diese beiden Prüfmuster werden für die Prüfung verwendet, ob die Probe während des Prüfzeitraums durch Verdampfen flüchtiger Substanzen wie Wasser, Lösemittel und Oligomere Masse verliert. Wenn das Vakuumtrocknungsverfahren in Anhang B anwendbar ist, werden diese Prüfmuster nicht benötigt, da während der Vakuumtrocknung die flüchtigen Substanzen aus diesen Prüfmustern entfernt werden.

ANMERKUNG 4 Die Erfahrung hat gezeigt, dass es nicht erforderlich ist, den Beitrag von Extrakten aus den der fetten Simulanz nicht ausgesetzten Prüfmustern zum Niveau der Radioaktivität bei der Flüssigszintillationszählung zu überprüfen.

Alle acht oder zehn Röhrchen sind erneut in den auf die Prüftemperatur eingestellten thermostatisch geregelten Wärmeschrank oder Brutschrank zu stellen. Dieser Teil der Arbeitsgänge ist in der kürzest möglichen Zeit durchzuführen, um einen unzulässigen Wärmeverlust zu verhindern. Die Temperatur des thermostatisch geregelten Wärmeschranks oder Brutschranks, oder die der ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceride (siehe Anmerkung 6) im sechsten Röhrchen, ist zu beobachten und die Röhrchen sind für die gewählte Prüfdauer im Wärmeschrank zu belassen. Dabei sind die in Tabelle B.1 von EN 1186-1:2002 festgelegten Fehlergrenzen zu berücksichtigen, nachdem die ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceride im sechsten Röhrchen eine Temperatur innerhalb der in Tabelle B.2 von EN 1186-1:2002 festgelegten Fehlergrenzen erreicht haben.

ANMERKUNG 5 Anhang B von EN 1186-1:2002 enthält Toleranzwerte für einen breiten Bereich von Kontaktdauern und Kontakttemperaturen. Nicht alle dieser Kontaktdauern und Kontakttemperaturen sind unbedingt von Bedeutung für diesen Teil der Norm.

ANMERKUNG 6 Bei Expositionsdauern von 24 h und mehr ist es vertretbar, die Temperatur des Luftraums des thermostatisch geregelten Wärmeschranks oder Brutschranks anstelle der Temperatur der Simulanz zu überwachen.

Die Röhrchen sind dann aus dem Wärmeschrank oder Brutschrank zu entfernen und die Prüfstücke sind sofort aus den Röhrchen zu entnehmen. Von den Proben, die in den ¹⁴C-markierten synthetischen Triglyceriden gelagert waren, sind die Triglyceride ablaufen zu lassen. Noch anhaftende Triglyceride sind durch leichtes Pressen zwischen Filterpapier (3.3.12) zu entfernen. Der Pressvorgang ist so lange zu wiederholen, bis das Filterpapier keine Flecken von Triglyceriden mehr zeigt. Bei Prüfmustern auf Trägern sind die einzelnen Prüfstücke zur Durchführung dieses Arbeitsgangs von den Trägern zu entnehmen. Die Träger sind von den Triglyceriden zu reinigen, indem sie mit Extraktionslösemittel gewaschen werden. Die Prüfstücke sind dann wieder an ihnen zu befestigen.

ANMERKUNG 7 Bei Durchführung des Verfahrens nach Anhang C werden die Röhrchen zurückbehalten, die die Triglyceride enthalten. Die Röhrchen sollten verschlossen werden, um weitere Veränderungen im Feuchtigkeitsgehalt der Triglyceride zu verhindern, und die Karl-Fischer-Bestimmung des Wassergehalts sollte so bald wie möglich durchgeführt werden.

3.5.4 Abschließende Wägung der Prüfmuster

3.5.4.1 Bei den Prüfmustern, die zur Feststellung ihrer Ausgangsmassen (siehe 3.5.2.2) nicht konditioniert werden mussten, sind alle sechs Prüfmuster zu wägen, d. h. die vier in den ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden gelagerten und die beiden in den leeren Röhrchen. Die Masse jedes Prüfmusters ist aufzuzeichnen.

3.5.4.2 Wenn die Konditionierung der Prüfmuster nach dem Verfahren in Anhang A durchgeführt wurde, ist dieser Arbeitsgang zu wiederholen.

3.5.4.3 Wenn die Konditionierung vor der Anfangswägung nach dem Verfahren in Anhang B durchgeführt wurde, ist der in B.4 beschriebene Arbeitsgang durchzuführen.

3.5.4.4 Wenn entschieden worden war, dass das in Anhang C beschriebene Verfahren auf die Untersuchungsprobe anwendbar war, ist dieses Verfahren durchzuführen.

3.5.4.5 Wenn die endgültige Masse jedes der in leeren Röhrchen gelagerten Prüfmuster um mehr als 2,0 mg geringer ist als deren Ausgangsmasse, sind flüchtige Substanzen verloren gegangen und es darf eine Korrektur an der endgültigen Masse jedes Prüfmusters erfolgen, siehe 10.4 von EN 1186-1:2002, so dass die erhaltenen Werte einen Messwert für die alleinige Migration nicht flüchtiger Substanzen darstellen.

3.5.5 Extraktion der von der Probe absorbierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride

ANMERKUNG Bei einigen Kunststofftypen ist bekannt, dass sie einige der absorbierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride zurückhalten. In diesen Fällen ist die Extraktion der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride unvollständig und eine zweite Extraktion mit einem stärker polaren Lösemittel ist erforderlich, siehe auch 10.2 von EN 1186-1:2002.

In vier Rundkolben von 250 ml oder 500 ml Volumen, jeweils passend zur Größe des für die Extraktion verwendeten Soxhlet-Extraktors (3.3.14), ist so viel Extraktionslösemittel (3.2.2) zu geben, dass der Umlauf im Soxhlet-Extraktor ermöglicht wird (etwa 200 ml oder 400 ml, entsprechend dem Volumen des Kolbens); zum Regulieren des Siedens werden Siedeperlen (3.3.13) zugegeben.

Die vier Prüfmuster, die mit den ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden in Kontakt gewesen sind, sind in vier Soxhlet-Extraktoren zu geben. Jeder Extraktor ist an einen Kolben mit Extraktionslösemittel anzuschließen. Mittels eines Wasserbades (3.3.15) oder Dampfbades (3.3.17) ist für eine Dauer von 7_{-0}^{+1} h mit mindestens 6 Umläufen je Stunde zu extrahieren; dabei ist sicherzustellen, dass die Prüfstücke während jedes Soxhlet-Umlaufs vollständig von Lösemittel bedeckt sind und dass sie voneinander getrennt bleiben.

Das gesamte Lösemittel ist von den Soxhlet-Extraktoren ablaufen zu lassen. Die Kolben sind von den Extraktoren abzunehmen und das Lösemittel ist mittels eines Rotationsverdampfers oder eines einfachen Destilliergeräts (3.3.16) bis fast zur Trockne einzudampfen. Die dann verbliebenen Lösungen, die die extrahierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride enthalten, sind in getrennte Flüssigszintillationsgläschen zu überführen, und jeder Kolben ist mit drei Portionen Flüssigszintillationscocktail zu spülen. Die drei Spülflüssigkeiten sind in die jeweiligen Gläschen zu geben.

Die Extraktion der Prüfmuster ist für weitere 7_{-0}^{+1} h mit Diethylether (3.2.4) zu wiederholen.

Wenn frühere Untersuchungen gezeigt haben, dass die gesamten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride während der ersten Extraktion über 7 h aus den Prüfmustern extrahiert wurden, darf die zweite Extraktion über 7 h unterbleiben.

Die Rückstände sind einzeln nach dem oben beschriebenen Verfahren in Szintillationsgläschen zu geben.

Die extrahierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride aus der ersten und der zweiten 7-h-Extraktion sind nach dem in 3.5.6 beschriebenen Verfahren zu bestimmen, die Prüfmuster verbleiben jedoch in den Soxhlet-Extraktoren, bis die in der zweiten Extraktion gewonnenen ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride bestimmt worden sind. Wenn im zweiten Extrakt mehr als 2,0 mg je Prüfmuster gefunden werden, sind die noch zurückgehaltenen Triglyceride durch Flüssigszintillationszählung nach Verbrennung oder Auflösung der Untersuchungsprobe zu bestimmen.

3.5.6 Bestimmung des extrahierten Gemischs von ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden

3.5.6.1 Standard- und Hintergrundproben

In fünf Szintillationsgläsern sind ^{14}C -markierte synthetische Triglyceride der gleichen Charge wie für die Migrationsprüfung zu geben, wobei die Mengen zwischen 50 mg und 250 mg liegen. Die Masse ist auf 0,1 mg zu bestimmen und die erforderliche Menge Flüssigszintillationscocktail zuzugeben. Drei weitere Szintillationsgläser sind nur mit Cocktail zu füllen.

3.5.6.2 Flüssigszintillationsmessung

Die nach 3.5.5 und 3.5.6.1 hergestellten Proben sind in den Flüssigszintillationszähler (3.3.21) zu setzen und die Radioaktivität in der Probe ist zu bestimmen. Es ist sicherzustellen, dass das Gerät auf die richtigen Parameter für die Bestimmung von ^{14}C eingestellt ist, einschließlich der korrekten Quenchkurve.

3.5.6.3 Berechnung des extrahierten Gemischs von ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden

Die spezifische Radioaktivität, s_A , der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride ist unter Berücksichtigung des Hintergrundwertes wie folgt zu berechnen:

$$s_A = \frac{R_S - R_O}{w} \quad (1)$$

Dabei ist

- s_A die spezifische Radioaktivität in Zerfällen je Minute je Milligramm;
- R_S die Messrate für die Standardprobe in Zerfällen je Minute (siehe 3.5.6.1);
- R_O die Messrate für die Hintergrundprobe in Zerfällen je Minute (siehe 3.5.6.1);
- w die Masse der Standardprobe in Milligramm.

Die Menge der extrahierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride wird wie folgt berechnet:

$$m_c = \frac{R_M - R_O}{s_A \times 1000} \quad (2)$$

Dabei ist

- m_c die Masse der durch die Probe absorbierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride in Gramm;
- R_M die Messrate für die Probe in Zerfällen je Minute;
- R_O die Messrate für die nach 3.5.6.1 hergestellte Hintergrundprobe in Zerfällen je Minute;
- s_A die spezifische Radioaktivität in Zerfällen je Minute je Milligramm.

3.5.6.4 Bestimmung der von den Prüfmustern zurückgehaltenen ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride

3.5.6.4.1 Allgemeines

Wenn die Menge der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride in der zweiten Extraktion weniger als 2 mg beträgt, jedoch messbar ist, ist dieser Wert zu der aus der ersten Extraktion bestimmten Menge zu addieren und die Gesamtmasse der extrahierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride auf 1 mg für jedes in Gramm angegebene Prüfmuster aufzuzeichnen.

Wenn die Menge der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride in der zweiten Extraktion bei mehr als einem Prüfmuster für jedes Prüfmuster größer als 2 mg ist, ist die Menge der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride aus der zweiten Extraktion zu der in der ersten Extraktion bestimmten Menge zu addieren; anschließend ist die Menge der zurückgehaltenen ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride nach Verbrennung oder Auflösung der extrahierten Probe zu bestimmen. Das Verbrennungsverfahren (siehe 3.5.6.4.2) ist für alle Kunststoffe geeignet. Das Auflösungsverfahren (siehe 3.5.6.4.3) ist nur für Kunststoffe geeignet, die in einem geeigneten Lösemittel, z. B. Tetrahydrofuran, löslich sind.

3.5.6.4.2 Verbrennungsverfahren

Das extrahierte Prüfmuster ist zu trocknen und wie in 3.5.4.1 beschrieben zu wägen; aus jedem Prüfmuster sind fünf kleine Stücke von etwa 50 mg Masse auszuschneiden, auf 0,1 mg zu wägen und in einem geeigneten Probenverbrennungsofen (3.3.25) zu verbrennen. Die Radioaktivität in den so gewonnenen Proben ist wie in 3.5.6.2 beschrieben zu bestimmen, und die Menge der zurückgehaltenen ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride ist nach 3.5.6.3 zu berechnen, wobei die aliquote Menge der zur Verbrennung verwendeten Untersuchungsprobe zu berücksichtigen ist. Diese Menge an ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden ist zu den Mengen zu addieren, die aus den Extraktionen für jedes Prüfmuster bestimmt wurden.

3.5.6.4.3 Auflösungsverfahren

Das extrahierte Prüfmuster ist in ein Becherglas zu überführen (je nach Erfordernis von 100 ml, 250 ml oder 500 ml Volumen) und in einer Mindestmenge Tetrahydrofuran zu lösen; die Lösung ist in einen Messkolben zu überführen (je nach Erfordernis von 250 ml, 500 ml oder 1000 ml Volumen) und bis zur Marke aufzufüllen. Drei aliquote Mengen von je 2 ml sind in Szintillationsgläsern zu geben, Flüssigszintillationscocktail ist in der erforderlichen Menge zuzugeben und die Radioaktivität in den Proben wie in 3.5.6.2 beschrieben zu bestimmen. Die Menge der zurückgehaltenen ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride ist nach 3.5.6.3 zu berechnen.

Diese Menge an ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden ist zu den Mengen zu addieren, die aus den Extraktionen für jedes Prüfmuster bestimmt wurden.

3.6 Angabe der Ergebnisse

3.6.1 Berechnungsverfahren

Die Gesamtmigration ist als Verlust in Milligramm je Quadratdezimeter Probenoberfläche, die für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen ist, anzugeben. Sie wird für jedes Prüfmuster nach folgender Gleichung berechnet:

$$M = \frac{[m_a - (m_b - m_c)] \times 1000}{S} \quad (3)$$

Dabei ist

M die Gesamtmigration in die ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride in Milligramm je Quadratdezimeter Probenoberfläche, die für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen ist;

m_a die Ausgangsmasse des Prüfmusters vor der Lagerung in den ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden, in Gramm (siehe je nach Fall 3.5.2.2, 3.5.2.3 oder 3.5.2.4);

m_b die Masse des Prüfmusters nach der Lagerung in den ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden, in Gramm (siehe 3.7.4) oder die korrigierte Masse (siehe Gleichung (4)), wenn der Verlust an flüchtigen Substanzen größer als 2 mg je Prüfmuster ist (siehe 3.5.4.4);

m_c die Masse der durch das Prüfmuster absorbierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride, in Gramm (siehe 3.5.6.3 oder 3.5.6.4);

S die Oberfläche des Prüfmusters, die für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen ist, in Quadratdezimeter. Üblicherweise wird bei der Bestimmung des Migrationswertes die gesamte Oberfläche berücksichtigt, wenn die Probendicke größer als 0,5 mm ist, siehe 9.3 von EN 1186-1:2002.

Das Ergebnis ist für jedes Prüfmuster auf 0,1 mg/dm² und der Mittelwert der gültigen Untersuchungsergebnisse auf 1 Milligramm je Quadratdezimeter zu berechnen.

Zu Richtlinien zur Feststellung, ob die Untersuchungsergebnisse gültig sind, siehe 12.3 von EN 1186-1:2002.

Die korrigierte Masse wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$m_b = m_b' + m_d \quad (4)$$

Dabei ist

m_b die korrigierte Masse der Prüfmuster unter Berücksichtigung des Verlustes an flüchtigen Substanzen in den leeren Röhrchen, in Gramm;

m_d der mittlere Masseverlust der Prüfmuster in den leeren Röhrchen, in Gramm;

m_b' die Masse des Prüfmusters nach der Lagerung in den ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden, in Gramm.

ANMERKUNG Diese Korrektur für den Verlust an flüchtigen Substanzen aus den Prüfmustern während der Expositionsdauer geht davon aus, dass die Mengen an flüchtigen Substanzen, die aus den in den ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden gelagerten Prüfmustern verloren gehen, gleich groß sind wie der mittlere Verlust an flüchtigen Substanzen aus den beiden Prüfmustern in den leeren Röhrchen.

Wenn nach dem in Anhang C beschriebenen Verfahren vorgegangen wurde, ist die Gesamtmigration als Verlust in Milligramm je Quadratdezimeter Probenoberfläche, die für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen ist, anzugeben. Sie wird für jedes Prüfmuster nach folgender Gleichung berechnet:

$$M_D = \frac{[m_a - (m_b - m_c + M_W)] \times 1000}{S} \quad (5)$$

Dabei ist

M_D die Gesamtmigration in die ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride in Milligramm je Quadratdezimeter Probenoberfläche, die für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen ist, die nach dem in Anhang C beschriebenen Verfahren erhalten wurde;

m_a die Ausgangsmasse des Prüfmusters vor der Lagerung in den ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden, in Gramm;

m_b die Masse des Prüfmusters nach der Lagerung in den ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden, in Gramm oder die korrigierte Masse (siehe Gleichung (4)), wenn der Verlust an flüchtigen Substanzen größer als 2 mg je Prüfmuster ist;

m_c die Masse der durch das Prüfmuster absorbierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride, in Gramm;

M_W die Masse des Wassers, das von den Migrations-Prüfmustern aufgenommen oder abgegeben wurde, in Gramm;

S die Oberfläche des Prüfmusters, die für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen ist, in Quadratdezimeter. Üblicherweise wird bei der Bestimmung des Migrationswertes die gesamte Oberfläche berücksichtigt, wenn die Probendicke größer als 0,5 mm ist, siehe 9.3 von EN 1186-1:2002.

3.6.2 Präzision

Siehe Anhang E.

3.7 Prüfbericht

Wenn der Kunststoff für den Kontakt mit fettigen Lebensmitteln vorgesehen ist, für die Reduktionsfaktoren zugelassen sind, müssen diese Faktoren im Prüfbericht berücksichtigt werden, siehe 12.2 von EN 1186-1:2002.

Der Prüfbericht muss folgende Angaben enthalten:

- a) die Verweisung auf diese Europäische Norm und den beim Prüfverfahren angewendeten Teil;
- b) alle erforderlichen Angaben zur vollständigen Identifizierung der Probe, z. B. chemische Stoffklasse, Lieferant, Warenzeichen, Qualität, Chargennummer(n), Dicke;
- c) Zeit- und Temperaturbedingungen der Lagerung in den Simulantien;
- d) Abweichungen vom festgelegten Verfahren und die Gründe für diese;
- e) die einzelnen Untersuchungsergebnisse und deren Mittelwert, angegeben als Verlust in Milligramm je Quadratdezimeter Probe;
- f) Verweis auf das Verfahren, das zur Bestimmung der Masse feuchtigkeitsempfindlicher Proben angewendet wurde, und die Gründe für die Wahl dieses Verfahrens;
- g) alle für den Verlust flüchtiger Substanzen aus den Prüfmustern erfolgten Korrekturen;
- h) relevante Bemerkungen zu den Prüfergebnissen;
- i) Verweis auf einen möglichen Reduktionsfaktor, der bei der Berechnung der Migration verwendet wurde.

4 Verfahren B — Zellenverfahren

4.1 Kurzbeschreibung

WARNUNG — Die Verwendung und die Entsorgung von ^{14}C -markierten Substanzen unterliegen gesetzlichen Bestimmungen, die von Land zu Land unterschiedlich sind. Die Laboratorien sollten sicherstellen, dass sie die örtlichen gesetzlichen Anforderungen erfüllen.

ANMERKUNG 1 Dieses Verfahren ist bestens geeignet für Kunststoffe in Form von Folien und Lagen, ist aber besonders geeignet für solche Materialien, die aus mehr als einer Schicht bestehen oder Oberflächen mit unterschiedlichen Migrationseigenschaften aufweisen; sie sollten geprüft werden, indem das Prüflebensmittel nur mit der Oberfläche in Kontakt steht, die tatsächlich für den Kontakt mit Lebensmitteln vorgesehen ist.

Die Gesamtmigration aus einer Probe des Kunststoffs wird bestimmt als Masseverlust je Flächeneinheit, die dafür vorgesehen ist, mit Lebensmitteln in Kontakt zu kommen.

Die Auswahl der Prüfbedingungen wird durch die Bedingungen beim Gebrauch bestimmt, siehe Abschnitte 6 und 7 von EN 1186-1:2002.

Prüfmuster bekannter Masse werden über die Einwirkzeit in eine Zelle, die ^{14}C -markierte synthetische Triglyceride enthält, bei Temperaturen oberhalb 20 °C bis einschließlich 121 °C eingetaucht; dann werden sie aus der Zelle herausgenommen, abgewischt, um an der Oberfläche anhaftende Triglyceride zu entfernen, und zurückgewogen.

Die Proben halten üblicherweise absorbierte ^{14}C -markierte synthetische Triglyceride zurück, die extrahiert und durch Flüssigszintillationsmessung quantitativ bestimmt werden.

Bei einigen Kunststoffen werden bei der Soxhlet-Extraktion nicht alle absorbierten ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride zurückgewonnen. Bei diesem Verfahren wird das nach der Soxhlet-Extraktion verbleibende Gemisch der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride durch Auflösung oder Verbrennung des Kunststoffs freigesetzt. Das Verbrennungsverfahren ist für alle Kunststoffe geeignet, das Lösungsverfahren nur für Polymere, für die ein geeignetes Lösemittel existiert, z. B. Tetrahydrofuran.

ANMERKUNG 2 Eine hohe Empfindlichkeit ist nur bei Proben sehr geringer Masse erreichbar, z. B. bei dünnen Folien. Die spezifische Radioaktivität des üblicherweise verwendeten Gemischs der ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride beträgt etwa 200 dpm/mg. Bei Routineprüfungen liegt die Nachweisgrenze bei der Flüssigszintillationsmessung in der Größenordnung von 20 dpm je Probe bei der Verbrennung, und bei 10 dpm je Probe bei der Auflösung. Für die Verbrennung können nur Mengen bis zu etwa 50 mg verwendet werden. Infolgedessen liegt die Nachweisgrenze für die zurückgehaltene Simulanz in der Größenordnung zwischen 0,1 mg und 50 mg. Es ist offensichtlich, dass das Verfahren bei Prüfmustern höheren Gewichts nur einen Näherungswert für die zurückgehaltene Simulanz ergibt. Die Ergebnisse beim Lösungsverfahren, das im Allgemeinen bevorzugt wird, erreichen ähnliche Zahlen. Eine höhere spezifische Radioaktivität der Simulanz würde die Nachweisgrenze verbessern.

Die Migration in die ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride wird wie folgt berechnet: Subtraktion der Masse der vom Prüfmuster festgehaltenen ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceride von der Masse des Prüfmusters nach der Entfernung aus den ^{14}C -markierten synthetischen Triglyceriden und anschließende Subtraktion dieser Masse von der Ausgangsmasse des Prüfmusters. Der Gesamtverlust an Masse wird in Milligramm je Quadratdezimeter Oberfläche des Prüfmusters angegeben, und die Gesamtmigration als Mittelwert von mindestens drei Bestimmungen an gesonderten Prüfmustern.

Um Ungenauigkeiten zu kompensieren, die während des Verfahrens auftreten und schwierig zu erkennen sein können, z. B. durch Verunreinigung der Triglyceride oder deren Verlust während der Stufen der Probenbehandlung, werden Vierfachbestimmungen an der Probe durchgeführt, die das Verwerfen des Ergebnisses bei einer Probe ermöglichen.

Dieses Verfahren schließt Varianten ein, die auf bestimmte Kunststoffe anwendbar sind.

4.2 Reagenzien

Falls nicht anders festgelegt, müssen alle Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit sein.

4.2.1 ^{14}C -markierte synthetische Triglyceride, Referenz-Prüflebensmittel D nach 4.2 von EN 1186-1:2002.

ANMERKUNG Einzelheiten über die Bezugsquellen können bei CEN erfragt werden.

4.2.2 Extraktionslösemittel (siehe 10.1. von EN 1186-1:2002).

4.2.2.1 Für nichtpolare Kunststoffe wie Polyethylen und Polypropylen:

— Pentan 98 %ig, Siedepunkt 36 °C.

Für polare Kunststoffe wie Polyamid und Polyacetal:

— azeotropes Gemisch von 95 zu 5 Volumenanteilen Pentan 98 %ig und Ethanol 99 %ig.

WARNUNG — Pentan ist ein sehr flüchtiges und leicht entflammables Lösemittel. Beim Umgang mit diesem Lösemittel muss dafür Sorge getragen werden, dass ein Kontakt mit Zündquellen ausgeschlossen ist. Ethanol ist ebenfalls ein entflammables Lösemittel. Es wird davon abgeraten, Extraktionen mit Pentan oder dem Pentan-Ethanol-Gemisch unbeaufsichtigt durchzuführen, besonders über Nacht.

ANMERKUNG Aufgrund des niedrigen Siedepunktes dieser Lösemittel kann es erforderlich sein, gekühltes Kühlwasser zu verwenden, um unzulässige Lösemittelverluste durch den Rückflusskühler zu verhindern.

4.2.2.2 Ein anderes geeignetes Lösemittel.

ANMERKUNG In früheren Verfahren zur Bestimmung der Gesamtmigration in ^{14}C -markierte synthetische Triglyceride wurde das Extraktionslösemittel 1,1,2-Trichlortrifluorethan eingesetzt. Aus Umweltschutzgründen sollte die Verwendung dieses Lösemittels möglichst vermieden werden, siehe 10.1 von EN 1186-1:2002. Die Erfahrung hat gezeigt, dass bei diesem Lösemittel längere Extraktionszeiten erforderlich sind, obgleich es für die meisten Kunststoffe wirksam einsetzbar ist.