

DIN EN 12868

ICS 97.190

Ersatz für
DIN EN 12868:1999-12

**Artikel für Säuglinge und Kleinkinder –
Verfahren zur Bestimmung der Abgabe von N-Nitrosaminen und
N-nitrosierbaren Stoffen aus Flaschen- und Beruhigungssaugern aus
Elastomeren oder Gummi;
Deutsche Fassung EN 12868:2017**

Child use and care articles –

Method for determining the release of N-nitrosamines and N-nitrosatable substances from
elastomer or rubber teats and soothers;
German version EN 12868:2017

Articles de puériculture –

Méthode pour déterminer la libération de N-nitrosamines et de substances N-nitrosables par
les tétones et les sucettes en élastomère ou en caoutchouc;
Version allemande EN 12868:2017

Gesamtumfang 48 Seiten

DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG)

Nationales Vorwort

Diese Norm enthält sicherheitstechnische Festlegungen.

Dieses Dokument (EN 12868:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 252 „Artikel für Säuglinge und Kleinkinder“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 095-05-02 AA „Artikel für Säuglinge und Kleinkinder — Essen, Trinken, Saugen und ähnliche Funktionen“ im DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO/TR 22971:2005

siehe DIN ISO/TR 22971:2012-02

Änderungen

Gegenüber DIN EN 12868:1999-12 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Probenherstellung vereinfacht und damit diese Ursache für Streuungen zwischen den Laboratorien abgebaut;
- b) Vorkochen und der Versuchsaufbau für die Migration zur Bestimmung von *N*-Nitrosaminen und *N*-nitrosierbaren Stoffen getrennt, was die Benutzung derselben Gefäße ermöglicht und den möglichen Verlust migrierter Stoffe vermeidet;
- c) Probenmengen angepasst und die Probenmasse zur Bestimmung von *N*-nitrosierbaren Stoffen erhöht;
- d) Standardverfahren zur Herstellung der Migrationslösungen vereinfacht und auf ein Verfahren beschränkt, um auf diese Weise die Streuung bei den Ringversuchen zu verringern;
- e) Spülschritt aufgenommen, um die Variabilität infolge möglicher Verluste bei den Analyten zu vermeiden;
- f) Berechnung der Ergebnisse unter Berücksichtigung der gültigen Analysenormen überarbeitet;
- g) Bestätigung der Ergebnisse und die Anwendung der Analysetoleranzen geklärt;
- h) alternative Verfahren berücksichtigt und Qualitätskriterien für ihre Anwendung aufgenommen.

Frühere Ausgaben

DIN EN 12868: 1999-12

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO/TR 22971:2012-02, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Leitfaden zur Verwendung von ISO 5725-2:1994 bei der Entwicklung, Einführung und statistischen Analyse von Ringversuchsergebnissen zur Wiederhol- und Vergleichpräzision (ISO/TR 22971:2005); Text Deutsch und Englisch*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Artikel für Säuglinge und Kleinkinder —
Verfahren zur Bestimmung der Abgabe von N-Nitrosaminen
und N-nitrosierbaren Stoffen aus Flaschen- und
Beruhigungssaugern aus Elastomeren oder Gummi

Child use and care articles —
Method for determining the release of N-nitrosamines
and N-nitrosatable substances from elastomer or
rubber teats and soothers

Articles de puériculture —
Méthode pour déterminer la libération de
N-nitrosamines et de substances N-nitrosables par les
tétines et les sucettes en élastomère ou en caoutchouc

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 30. Oktober 2016 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 CEN-CENELEC-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, 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.



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

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Kurzbeschreibung	8
5 Reagenzien	8
6 Geräte	9
7 Standardlösungen der N-Nitrosamine	11
7.1 Allgemeines	11
7.2 In Saugteilen identifizierte N-Nitrosamine	11
7.3 Kalibrierlösungen (für das Ansprechverhalten des Detektors)	12
7.4 N-Nitrosamine als interner Standard	12
8 Durchführung	12
8.1 Allgemeines	12
8.2 Probenentnahme	13
8.3 Probe A (zur Bestimmung von N-nitrosierbaren Stoffen)	14
8.3.1 Probenvorbereitung und Auskochen	14
8.3.2 Herstellung von Migrationslösung A (zur Bestimmung von N-nitrosierbaren Stoffen) siehe A.2	14
8.3.3 Nitrosierung von Migrationslösung A (siehe A.3) und Herstellung von Lösung A	15
8.4 Probe B (zur Bestimmung von N-Nitrosaminen)	15
8.4.1 Probenvorbereitung und Auskochen	15
8.4.2 Herstellung der Migrationslösung B (zur Bestimmung von N-Nitrosaminen)	15
8.4.3 Herstellung von Lösung B	15
8.5 Herstellung von Extraktionssäulen für die Lösungen A und B	16
8.6 Extraktion der N-Nitrosamine	16
8.6.1 Aus Lösung A	16
8.6.2 Aus Lösung B	16
8.7 Aufkonzentrieren der N-Nitrosamine	17
8.7.1 In Extrakt A	17
8.7.2 In Extrakt B	17
8.8 Blindwertprobe	17
8.9 Untersuchung	17
8.9.1 Kalibrierfunktion	17
8.9.2 Bestimmung von Probenkonzentrationen	18
9 Berechnung der Ergebnisse	19
9.1 Allgemeines	19
9.2 Variabilität der Ergebnisse und Berechnung von Mittelwerten	19
9.2.1 Anforderungen an Variabilität	19
9.2.2 Variabilitätstest	19
9.2.3 Berechnung des Mittelwerts	20

9.3	Gesamtmenge an N-nitrosierbaren Stoffen, die aus Probe A migrieren und als N-Nitrosamine aus dem Konzentrat A analysiert und angegeben werden	20
9.4	Gesamtmenge an N-Nitrosaminen, die aus Probe B migrieren und als N-Nitrosamine aus dem Konzentrat B analysiert und angegeben werden	20
10	Bestätigung von N-Nitrosaminen.....	21
11	Analysetoleranzen	21
11.1	Allgemeines	21
11.2	Analysetoleranzen (siehe Anhang F)	21
12	Einhaltung der Richtlinie.....	22
13	Prüfbericht.....	22
Anhang A (informativ) Begründungen		23
A.1	Allgemeines	23
A.2	Migrationsbedingungen (siehe 8.3.2).....	23
A.3	Nitrosierungsbedingungen (siehe 8.3.3).....	23
A.4	Masse der genutzten Probe (siehe 8.3.1).....	24
A.5	Getrennte Migrationsvorgänge (siehe 8.3.2 und 8.3.3).....	24
A.6	Doppelprüfungen (siehe 8.1).....	25
A.7	TEA und alternative Detektoren.....	25
A.8	Abweichungen (siehe 9.2, 9.3 und 11).....	25
A.9	Wesentliche Unterschiede zwischen dieser Norm und EN 71-12 [3].....	25
Anhang B (informativ) Geeignetes gaschromatographisches Verfahren		27
Anhang C (normativ) Beispiel einer Ergebnisberechnung und Prüfbericht.....		29
C.1	Allgemeines	29
C.2	Beispiel für die Variabilitätsprüfung und Mittelwertberechnung für Analyseergebnisse	29
C.3	Ergebnisberechnungen und Ergebnistabelle für den Prüfbericht.....	31
C.4	Sonstige Informationen für den Prüfbericht.....	32
Anhang D (informativ) Alternative Verfahren		33
D.1	Allgemeines	33
D.2	Flüssigchromatographie (LC)	33
D.3	MS/MS-Bedingungen.....	34
D.4	Bestätigung und quantitative Bestimmung der nachgewiesenen N-Nitrosamine	35
Anhang E (informativ) Begründung einer N-Nitrosamin-spezifischen Anpassung für NDiNA		36
Anhang F (informativ) Zusammenfassung des Validierungsversuchs von 2015.....		38
F.1	Übersicht	38
F.2	Statistische Anfangsanalyse – N-nitrosierbare Stoffe	38
F.3	Vergleichsgrenze für N-nitrosierbare Stoffe	39
F.4	Berücksichtigung der NDiNA-Vergleichsgrenze	40
F.5	Statistische Ausgangsanalyse – N-Nitrosamine.....	41
F.6	Variabilität zwischen den Bestimmungen	41
F.7	Zusammenfassung der Schlussfolgerungen und Auswirkungen für EN 12868.....	43
Literaturhinweise.....		44
Tabellen		
Tabelle 1 — Salze und ihre Einwaagen für 1 Liter künstliche Speichelprüflösung		9
Tabelle 2 —Namen, Abkürzungen und CAS-Nummern der für diese Norm relevanten N-Nitrosamine und die erforderlichen Bestimmungsgrenzen.....		11
Tabelle 3 — Ablaufdiagramm der Prüfverfahren		13

Tabelle C.1 — Beispiel für die Variabilitätsprüfung und Mittelwertberechnung für Probe A.....	30
Tabelle C.2 — Beispiel für die Variabilitätsprüfung und Mittelwertberechnung für Probe B.....	30
Tabelle C.3 — Beispiel endgültiger Ergebnisse und deren Darstellung.....	32
Tabelle D.1 — Gradientenprofil bei den gegebenen HPLC-Bedingungen.....	34
Tabelle D.2 — Geeignete MRM-Übergänge bei den angegebenen MS/MS-Bedingungen	34
Tabelle D.3 — Maximal zulässige Toleranzen für relative Ionenintensitäten.....	35
Tabelle F.1 — Probenbeschreibungen für einen Validierungsversuch.....	38
Tabelle F.2 — Mittelwerte und Berechnungen für die gesamten N-nitrosierbaren Stoffe.....	39
Tabelle F.3 — Mittelwerte für die gesamten N-nitrosierbaren Stoffe nach Verfahren.....	39
Tabelle F.4 — Vergleichsgrenzen für die gesamten N-nitrosierbaren Stoffe nach Verfahren	40
Tabelle F.5 — Vergleichsgrenzen (mg/kg) für einzelne N-nitrosierbare Stoffe.....	40
Tabelle F.6 — Mittelwerte und Berechnungen des Mittelwerts für die gesamten N-Nitrosamine.....	41
Tabelle F.7 — Zusammenfassung von durchschnittlichen Wiederholgrenzen für die Doppelbestimmungen von N-nitrosierbaren Stoffe und N-Nitrosamine	42
Tabelle F.8 — Verfahren, die von Laboratorien angewendet werden (nach Entfernung de Ausreißer)	43

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN 12868:2017) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 252 „Artikel für Säuglinge und Kleinkinder“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juli 2017, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juli 2017 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt EN 12868:1999.

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

In dem vorliegenden Dokument sind im Vergleich zu EN 12868:1999 die folgenden wesentlichen Änderungen enthalten:

- Die allgemein übliche Verfahrensweise, zumindest Doppelbestimmungen durchzuführen, ist als Anforderung übernommen worden, einschließlich der Probenvorbereitung.
- Die Probenvorbereitung wurde genau festgelegt und vereinfacht, was mögliche Ursachen für Ergebnisstreuungen zwischen Laboratorien verringert.
- Die Herstellung des Migrats sowie die Probenvorbereitung einschließlich des Auskochens sind nun zur Bestimmung von N-Nitrosaminen und von N-nitrosierbaren Stoffen separat durchzuführen, was jeweils die Benutzung desselben Gefäßes ohne Umfüllen erlaubt und so den möglichen Verlust migrierter Stoffe vermeidet. Probenmengen wurden angepasst und die Mindestprobenmenge zur Bestimmung von N-nitrosierbaren Stoffen erhöht.
- Die Extraktion der N-Nitrosamine aus den wässrigen Migraten wurde auf ein einziges Verfahren beschränkt, um auf diese Weise die Ergebnisstreuung zwischen Laboren zu verringern. Ein Spülschritt wurde aufgenommen, um die Variabilität infolge möglicher Verluste der Analyten zu vermeiden.
- Ein Variabilitätstest für Mehrfachbestimmungen wurde einbezogen und die Berechnung der Ergebnisse wurde unter Berücksichtigung des aktuellen Standes anerkannter Analyseauswerteverfahren überarbeitet.
- Die Bestätigung der N-Nitrosamine und die Anwendung der Analysetoleranzen wurden erläutert und eine durch den Validierungsversuch nahegelegte N-Nitrosamin-spezifische Anpassung wurde einbezogen.

Entsprechend der CEN-CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Serbien, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Türkei, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Es wurde nachgewiesen, dass Flaschen- und Beruhigungssauger aus Elastomeren oder Gummi N-Nitrosamine und Stoffe abgeben können, die sich in N-Nitrosamine (N-nitrosierbare Stoffe) umwandeln können. Nach der Stellungnahme des Wissenschaftlichen Lebensmittelausschusses der Europäischen Gemeinschaft können N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Stoffe aufgrund ihrer Toxizität eine Gefahr für die menschliche Gesundheit darstellen [5]. Folglich hat die Europäische Kommission 1993 eine Richtlinie 93/11/EWG [1] erlassen, welche die Freisetzung dieser Stoffe aus Flaschen- und Beruhigungssaugern aus Gummi und Elastomeren regelt. Diese Richtlinie schreibt auch Grundregeln zur Bestimmung der Abgabe dieser Stoffe und Maßgaben für das anzuwendende Analyseverfahren vor.

Diese Europäische Norm hat zum Zweck, ein detailliertes Analyseverfahren zur Identifizierung und Bestimmung der aus Flaschen- und Beruhigungssaugern freigesetzten N-Nitrosamine und N-nitrosierbaren Stoffe bereitzustellen, um das Einhalten der Anforderungen der Richtlinie 93/11/EWG feststellen zu können.

Das vorliegende Verfahren wurde validiert.

Die Prüflaboratorien sollten besonders auf das Einhalten der Arbeitsschutznormen achten. Personen, die diese Norm anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Mit der vorliegenden Europäischen Norm wird nicht beabsichtigt, alle mit ihrer Benutzung verbundenen, möglicherweise vorhandenen sicherheitsrelevanten Probleme anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Benutzers, geeignete Gesundheits- und Sicherheitsmaßnahmen festzulegen und für das Einhalten aller nationalen Vorschriften zu sorgen.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt das Verfahren zur Bestimmung der freigesetzten N-Nitrosamine und N-nitrosierbaren Stoffe aus Flaschen- und Beruhigungssaugern aus Elastomeren oder Gummi in Kontakt mit einer künstlichen Speichelpröflösung zur Prüfung auf Erfüllung der Richtlinie 93/11/EWG fest.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696)*

EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien (ISO/IEC 17025)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Saugteil

flexibles Elastomerteil, das bestimmungsgemäß in den Mund genommen wird

3.2

Beruhigungssauger

Gegenstand, der mit einem Saugteil versehen ist und der dazu dient, das nicht nutritive Saugbedürfnis von Kindern zu befriedigen

Anmerkung 1 zum Begriff: Beruhigungssauger werden auch Schnuller oder Babysauger genannt.

3.3

Flaschensauger

Saugteil, das dem Kind ermöglicht, Nahrung durch Saugen aufzunehmen

3.4

Elastomer

Material, das unter Belastung eine wesentliche, elastische (vollständig reversible) Deformation erfährt und das aus dreidimensional miteinander verknüpften, flexiblen Polymeren besteht

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Verknüpfungspunkte sind durch Vernetzung entstandene chemische Bindungen in Gummi (Naturgummi oder Synthetsegummi inkl. Silikongummi) oder physikalische, thermoreversible Fixierpunkte in thermoplastischen Elastomeren (TPE) oder eine Kombination von beiden (TPEV).

3.5

Gummi

Elastomerarten

3.6

N-Nitrosamin

durch die funktionelle Gruppe N-NO (N-Nitroso) charakterisierte Substanz, die sich üblicherweise durch die Reaktion eines Amins mit einem nitrosierenden Agens, z. B. Nitrit, bei einem sauren pH-Wert bildet

3.7

N-nitrosierbarer Stoff

Substanz, die nach Freisetzung in die Speichelprüflösung (5.5) unter den in 8.3.3 festgelegten Bedingungen nitrosiert wird, wobei ein N-Nitrosamin gebildet wird

3.8

N-Nitroamin

durch die funktionelle Gruppe N-NO₂ (N-Nitro) charakterisierte Substanz, bei der eine NO₂-Gruppe an ein Amin gebunden ist und die auch als N-Nitramin bezeichnet wird

3.9

gebrauchsfertiges Erzeugnis

Erzeugnis, das dazu vorgesehen ist, ohne eine notwendige Reinigung vor dem ersten Gebrauch benutzt zu werden, jedoch wiederverwendet werden kann

4 Kurzbeschreibung

N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Stoffe migrieren unter festgelegten Bedingungen in eine nitrithaltige Speichelprüflösung. Zwei Migrationsvorgänge werden durchgeführt: Migration A für die Bestimmung von N-nitrosierbaren Stoffen (Bestimmung als N-Nitrosamine aus der Migrationslösung A nach Nitrosierung) und Migration B zur Bestimmung der N-Nitrosamine (aus Migrationslösung B). Nach Extraktion aus der Migrationslösung und Aufkonzentrierung werden die Konzentrate mittels Gaschromatographie mit Chemilumineszenzdetektor (TEA) auf N-Nitrosamine untersucht. Freigesetzte N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Stoffe werden als N-Nitrosamine in Milligramm je Kilogramm der Probe angegeben.

5 Reagenzien

Soweit nicht anders festgelegt, müssen alle Chemikalien analysenrein und frei von N-Nitrosaminen und N-nitrosierbaren Stoffen sein (siehe 8.8).

5.1 destilliertes Wasser oder Wasser von gleichwertiger Reinheit, das mindestens dem Reinheitsgrad 3 nach EN ISO 3696 entspricht.

5.2 wässrige Ammoniumhydroxidlösung, CAS 1336-21-6, c(NH₄OH) = 0,1 mol/l.

5.3 Salzsäure (CAS 7647-01-0).

5.3.1 verdünnte Salzsäure, c(HCl) = 0,1 mol/l.

5.3.2 verdünnte Salzsäure, c(HCl) = 1,0 mol/l.

5.4 Natriumhydroxid (CAS 1310-73-2).

5.4.1 Natriumhydroxidlösung, c(NaOH) = 0,1 mol/l.

5.4.2 Natriumhydroxidlösung, c(NaOH) = 1,0 mol/l.

5.5 Speichelprüflösung.

Tabelle 1 — Salze und ihre Einwaagen für 1 Liter künstliche Speichelprüflösung

Salze	CAS	Einwaage (g) ^a
Natriumhydrogencarbonat	144-55-8	4,2 ± 0,021
Natriumchlorid	7647-14-5	0,5 ± 0,002 5
Kaliumcarbonat	584-08-7	0,2 ± 0,001
Natriumnitrit	7632-00-0	0,03 ± 0,001
^a Toleranzen sind, mit Ausnahme von Natriumnitrit, ±0,5 % der Einwaage.		

Die Speichelprüflösung ist aus den in Tabelle 1 angegebenen Einwaagen der Salze durch Lösen in (950 ± 5) ml Wasser (5.1) herzustellen.

Die Speichelprüflösung muss einen pH-Wert von (9,0 ± 0,1) besitzen. Die Lösung ist, wenn notwendig, durch tropfenweise Zugabe von 0,1-molarer Salzsäure (5.3.1) oder 0,1-molarer Natriumhydroxidlösung (5.4.1) einzustellen. Die Lösung ist in einen 1l-Messkolben zu überführen und dieser ist mit Wasser (5.1) bis zur Marke aufzufüllen.

Da die Speichelprüflösung eine begrenzte Stabilität besitzt, darf sie nach fünf Tagen nicht mehr verwendet werden.

5.6 Ethanol (CAS 64-17-5), absolut

5.7 Dichlormethan (CAS 75-09-2)

5.8 Glaswolle, mit Dichlormethan (5.7) gewaschen

5.9 Kieselgur

ANMERKUNG 1 Beispiele für geeignete Kieselgur sind Extrelute[®], Toxelut[®] pH 9,0 oder Chromabond XTR[®].

ANMERKUNG 2 Zum Erreichen der Nitrosaminfreiheit kann Kieselgur 1 h auf 200 °C aufgeheizt, abgekühlt und mit Dichlormethan (5.7) gewaschen werden, oder kann geglüht werden, z. B. 4 h lang bei 550 °C.

5.10 Seesand, mit Säure gewaschen und geglüht

5.11 gereinigter Stickstoff

5.12 Siedekörnchen

6 Geräte

6.1 Übliche Laborgeräte.

Glasgeräte aus Braunglas und/oder aus Glas, das durch das Umhüllen mit Aluminiumfolie lichtgeschützt ist, sind zu verwenden, um einen Abbau der N-Nitrosamine zu vermeiden.

Um das Entweichen von N-Nitrosaminen oder N-nitrosierbaren Stoffen zu vermeiden, sind die Kolben mit Glasschliffstopfen zu verschließen.

Die Kolben für die Migration sind vor Gebrauch mit Ammoniumhydroxidlösung (5.2) auszuwaschen und anschließend mit Wasser (5.1) zu spülen und zu trocknen.

ANMERKUNG Hierdurch soll unkontrollierte Nitrosierung verhindert werden, die durch einen direkten Kontakt der Probe mit sauren Oberflächen stattfinden könnte.

6.2 Wärmeschrank, eingestellt auf $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

6.3 Säulen zur Festphasenextraktion (SPE-Säulen).

Die Kapazität der Säulen muss nach Konditionierung entsprechend 8.5 das gesamte wässrige Migrat vollständig absorbieren (siehe 8.6).

ANMERKUNG 1 Geeignete Säulen sind für gewöhnlich Glassäulen mit einer Länge von etwa 450 mm und einem inneren Durchmesser von (18 ± 2) mm oder einer Länge von etwa 300 mm und einem inneren Durchmesser von (26 ± 2) mm. Die Säulen können mit einem auslaufseitigen Hahn ausgestattet sein (z. B. mit Polytetrafluorethylen-Küken), um den Eluentenstrom einstellen zu können.

ANMERKUNG 2 Alternativ zu selbst hergestellten Säulen sind geeignete vorgefüllte SPE-Säulen für den Einmalgebrauch im Handel erhältlich. Sie können verwendet werden, vorausgesetzt, dass sie frei von N-Nitrosaminen sind und eine ausreichende Kapazität besitzen.

6.4 Sinterglasfritten für Säulen (6.3).

6.5 Reduzierkolben, Glasgeräte für die Aufkonzentrierung (8.7) oder jeder geeignete automatische Verdampfer, der in der Lage ist, das Volumen des Extrakts A oder B (60 ml oder darüber, siehe 8.6) auf $(0,9 \pm 0,1)$ ml einzuengen.

6.6 Wasserbad, das auf Temperaturen zwischen $40 ^\circ\text{C}$ und $60 ^\circ\text{C}$ eingestellt werden kann.

6.7 GC-Glasvials mit Septum, die frei von N-Nitrosaminen sind.

6.8 UV-Lampe, die für die Bestätigung von N-Nitrosaminen nach 10.1 a) geeignet ist. Die Bestrahlung der Kalibrierlösung mit der höchsten Konzentration an N-Nitrosaminen in einem UV-transparenten Glasfläschchen muss innerhalb eines angemessenen Zeitraumes (1–3 h) einen Abbau der N-Nitrosamine hervorrufen und dadurch die Intensität ihrer Peaks deutlich verringern.

ANMERKUNG Es hat sich gezeigt, dass langwellige UV-Lampen (365 nm) die Intensität der Peaks aus der Kalibrierlösung mit der höchsten Konzentration an N-Nitrosaminen deutlich verringern, mittel- oder kurzwellige UV-Lampen sind jedoch im Allgemeinen auch geeignet.

6.9 UV-transparente Glasfläschchen zur Verwendung bei der Bestätigung von N-Nitrosaminen nach 10.1 a).

6.10 pH-Messgerät mit einer pH-relativen Fehlergrenze von höchstens $(\pm 0,2)$.

6.11 Chemilumineszenzdetektor (Thermal Energy Analyser, TEA, siehe A.7).

6.12 Gaschromatographie (GC).

Das GC-System muss die in dieser Norm genannten N-Nitrosamine chromatographisch trennen, so, dass ihre Peakflächen mit der Peakfläche des internen Standards (siehe 7.4) ins Verhältnis gesetzt werden können. Es muss auch N-Nitroamine (3.8) von den genannten N-Nitrosaminen trennen.

Sollten andere als die in der vorliegenden Norm (Tabelle 2) genannten N-Nitrosamine gefunden werden, muss das GC-System zu ihrer Trennung und Identifizierung angepasst werden können.

N-Nitrosamine, die nicht identifiziert werden können, müssen nach 10.1 a) bestätigt und gemäß 9.1 quantifiziert und angegeben werden.

ANMERKUNG Anhang B gibt ein Beispiel für gaschromatographische Bedingungen, die zum Erreichen der geforderten Trennungen geeignet sind.

7 Standardlösungen der N-Nitrosamine

7.1 Allgemeines

WARNUNG — N-Nitrosamine können aufgrund ihrer Toxizität eine Gefahr für die menschliche Gesundheit darstellen. Die genutzten Geräte, die mit N-Nitrosaminen in direktem Kontakt standen, sollten nach dem Gebrauch sorgfältig behandelt werden, um N-Nitrosamin-Rückstände zu zerstören, zum Beispiel durch Spülen mit 15 %igem HBr (CAS 10035-10-6)/Eisessig (CAS 64-19-7), Bestrahlung mit UV-Licht oder sonstige geeignete Verfahren.

Die Konzentration der N-Nitrosamin-Standardlösungen kann sich durch UV-Licht, Verflüchtigung und/oder Adsorption während der Lagerung verändern. Daher sind mit Schliffstopfen versehene Behälter aus Braunglas und/oder aus Glas, das durch das Umhüllen mit Aluminiumfolie lichtgeschützt ist, zu verwenden. Ebenso müssen alle Lösungen vor dem Überführen von Flüssigkeit durch kräftiges Schütteln der Gefäße homogenisiert werden (einige N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Stoffe reichern sich an Gefäßinnenwänden an).

Zertifizierte N-Nitrosamin-Standards und ihre Gemische können von verschiedenen Lieferanten bezogen werden. Eine Zertifizierung muss Angaben zu Lagerung und Stabilität, sowie zur Reinheit der Substanzen enthalten, die bei der Berechnung der Mengen für die Standardlösungen zu berücksichtigen sind.

Stammlösungen (etwa 1 mg/ml) der N-Nitrosamine müssen in Ethanol (5.6) vorliegen und in einem Gefrierschrank gelagert werden.

Interne Standard- und Kalibrierlösungen (7.4 und 7.3) müssen bei Temperaturen unter 5 °C im Dunkeln gelagert werden und können bis zu zwei Wochen verwendet werden.

7.2 In Saugteilen identifizierte N-Nitrosamine

Die in Tabelle 2 aufgeführten N-Nitrosamine und/oder die jeweiligen N-nitrosierbaren Stoffe wurden in Saugteilen identifiziert und sind zu prüfen und als Kalibrierstandards zu verwenden.

Tabelle 2 —Namen, Abkürzungen und CAS-Nummern der für diese Norm relevanten N-Nitrosamine und die erforderlichen Bestimmungsgrenzen

Name	Abkürzung	CAS	BG (mg/kg)
N-Nitrosodimethylamin	NDMA	62-75-9	0,001
N-Nitrosodiethylamin	NDEA	55-18-5	0,001
N-Nitrosodipropylamin	NDPA	621-64-7	0,001
N-Nitrosodiisobutylamin	NDiBA	997-95-5	0,001
N-Nitrosodibutylamin	NDBA	924-16-3	0,001
N-Nitrosopiperidin	NPIP	100-75-4	0,001
N-Nitrosopyrrolidin	NPYR	930-55-2	0,001
N-Nitrosomorpholin	NMOR	59-89-2 oder 67587-56-8	0,001
N-Nitroso-N-ethyl-N-phenylamin	NEPhA	612-64-6	0,005
N-Nitroso-N-methyl-N-phenylamin	NMPhA	614-00-6	0,005
N-Nitroso-N,N-di(3,5,5-trimethylhexyl)amin auch als N-Nitrosodiisononylamin bekannt	NDiNA	1207995-62-7	0,005
N-Nitrosodibenzylamin	NDBzA	5336-53-8	0,005
ANMERKUNG N-Nitrosamine sind in der Reihenfolge der Elution, wie in Bild B.1 dargestellt, aufgeführt.			