

**DIN EN 71-5/A1**

ICS 97.200.50

Änderung von  
DIN EN 71-5:1993-07

**Sicherheit von Spielzeug –  
Teil 5: Chemisches Spielzeug (Sets) ausgenommen  
Experimentierkästen;  
Deutsche Fassung EN 71-5:1993/A1:2006**

Safety of toys –

Part 5: Chemical toys (sets) other than experimental sets;  
German version EN 71-5:1993/A1:2006

Sécurité des jouets –

Partie 5: Jeux chimiques (coffrets) autres que les coffres d'expériences chimiques;  
Version allemande EN 71-5:1993/A1:2006

Gesamtumfang 87 Seiten

Normenausschuss Gebrauchstauglichkeit und Dienstleistungen (NAGD) im DIN

## **Nationales Vorwort**

Mit der Änderung A1 der EN 71-5:1993 werden Prüfverfahren zu den sicherheitstechnischen Anforderungen an chemisches Spielzeug (ausgenommen Experimentierkästen) in der EN 71-5:1993 ergänzt.

Diese Änderung 1 der Europäischen Norm über chemisches Spielzeug (Sets) EN 71-5:1993 wurde von der WG 5 des CEN/TC 52 „Sicherheit von Spielzeug“ des Europäischen Komitees für Normung (CEN) im Rahmen der Richtlinie 88/378/EWG erarbeitet.

Das zuständige deutsche Spiegelgremium ist der Unterausschuss NA 039-02-01-02 UA „Chemisches Spielzeug/Fingermalfarben“ im Normenausschuss Gebrauchstauglichkeit und Dienstleistungen (NAGD) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

**Deutsche Fassung**

**Sicherheit von Spielzeug —  
Teil 5: Chemisches Spielzeug (Sets) ausgenommen  
Experimentierkästen**

Safety of toys —  
Part 5: Chemical toys (sets) other than experimental sets

Sécurité des jouets —  
Partie 5: Jeux chimiques (coffrets) autres que les coffres  
d'expériences chimiques

Diese Änderung A1 modifiziert die Europäische Norm EN 71-5:1993. Sie wurde vom CEN am 7. Dezember 2005 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen diese Änderung in der betreffenden nationalen Norm, ohne jede Änderung, einzufügen 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 Änderung 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, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

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

|                                                                                                                                                                                                                                                                 | Seite     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Vorwort .....</b>                                                                                                                                                                                                                                            | <b>3</b>  |
| <b>12 Prüfverfahren .....</b>                                                                                                                                                                                                                                   | <b>5</b>  |
| 12.1 Allgemeines .....                                                                                                                                                                                                                                          | 5         |
| 12.2 Bestimmung der Elemente in keramischen und glasartigen Email-Werkstoffen .....                                                                                                                                                                             | 5         |
| 12.3 Bestimmung von Weichmachern in ofenhärtbaren PVC-Modelliermassen-Sets .....                                                                                                                                                                                | 11        |
| 12.4 Bestimmung der Freisetzung von Benzol, Toluol und Xylolen aus ofenhärtbaren, weichmacherhaltigen PVC-Modelliermassen-Sets und aus Kunststoff-Gussformen-Sets .....                                                                                         | 21        |
| 12.5 Bestimmung des Styrolgehalts in Polystyrolgranulat .....                                                                                                                                                                                                   | 25        |
| 12.6 Identifizierung und Bestimmung von Substanzen in Foto-Entwicklungs-Sets .....                                                                                                                                                                              | 28        |
| 12.7 Bestimmung der organischen Lösemittel .....                                                                                                                                                                                                                | 47        |
| 12.8 Kombiniertes Verfahren für die Bestimmung der Weichmacher in Klebstoffen, Anstrichstoffen und Lacken auf Lösemittelbasis, der filmbildenden Stoffe in Anstrichstoffen und Lacken sowie der Modifier in lösemittelhaltigen Anstrichstoffen und Lacken ..... | 69        |
| <b>Anhang A (normativ) Umweltschutz-, Gesundheits- und Sicherheitsvorkehrungen .....</b>                                                                                                                                                                        | <b>80</b> |
| <b>Anhang B (informativ) Lösemittelgehalt in verschiedenen Matrixsubstanzen und zulässige Höchstkonzentration .....</b>                                                                                                                                         | <b>81</b> |
| <b>Anhang C (informativ) Verfahren für Vorversuche zum Bestimmen der Elemente in keramischen und glasartigen Email-Materialien .....</b>                                                                                                                        | <b>82</b> |
| <b>Anhang D (informativ) Validierung der Prüfverfahren .....</b>                                                                                                                                                                                                | <b>83</b> |
| <b>Anhang ZA (informativ) Abschnitte dieser Europäischen Norm, die grundlegende Anforderungen oder andere Bestimmungen der EG-Richtlinien betreffen .....</b>                                                                                                   | <b>84</b> |
| <b>Literaturhinweise .....</b>                                                                                                                                                                                                                                  | <b>85</b> |

Dieses Dokument (EN 71-5:1993/A1:2006) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 52 „Sicherheit von Spielzeug“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DS gehalten wird.

Diese Änderung zur Europäischen Norm EN 71-5:1993 muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juli 2006, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juli 2006 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EG-Richtlinien.

Zum Zusammenhang mit EG-Richtlinien siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieses Dokumentes ist.

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

**Nach dem ersten Absatz:**

Teil 6: Graphisches Symbol zur Kennzeichnung mit einem altersgruppenbezogenen Warnhinweis

Teil 7: Fingermalfarben — Anforderungen und Prüfverfahren

Teil 8: Schaukeln, Rutschen und ähnliches Aktivitätsspielzeug für den häuslichen Gebrauch (Innen- und Außenbereich)

Teil 9: Organisch-chemische Verbindungen — Anforderungen

Teil 10: Organisch-chemische Verbindungen — Probenvorbereitung und Extraktion

Teil 11: Organisch-chemische Verbindungen — Analysenverfahren

**Nach dem 6. Absatz:**

Die Prüfverfahren zum Bestimmen der jeweiligen Migration und Freisetzung der folgenden Substanzen oder Verbindungen wurden unter einem Mandat, das dem CEN von der Europäischen Kommission erteilt wurde, entwickelt:

- Elemente in keramischen und glasartigen Emailwerkstoffen;
- Weichmacher in Polyvinylchlorid-(PVC-)Modelliermassen-Sets zum Aushärten im Ofen;
- Toluol, Xylol und Benzol beim Erhitzen in Sets mit (PVC-)Modelliermasse(n) zum Aushärten im Ofen und in Sets mit Kunststoff-Formmassen (Schmelzgranulat);
- Styrol in Kunststoff-Gussformen-Sets;
- Substanzen in Foto-Entwicklungs-Sets;
- organische Lösemittel in Klebstoffen, Lacken, Anstrichstoffen usw. und
- Modifizier, Filmbildner und Weichmacher in Anstrichstoffen und Lacken.

Fünf Entwicklungslaboratorien haben die relevanten Prüfverfahren ausgearbeitet. In einem zweiten Schritt wurden die aufgestellten Prüfverfahren (hinsichtlich der Durchführung) durch die Entwicklungs- und Begutachtungslaboratorien (Peer-Review-Verfahren) mit speziell hergestellten oder speziell ausgewählten Proben validiert (siehe Anhang D). Alle Prüfverfahren wurden unter der Leitung von CEN/TC 52/WG 5 entwickelt, das auch EN 71-4 erstellt hat.

**Der 7. Absatz bis einschließlich des 12. Absatzes in der „Einleitung“ müssen gelöscht werden.**

**Der erste Satz im Abschnitt 1 „Anwendungsbereich“ ist durch folgenden Satz zu ersetzen:**

Dieser Teil von EN 71 legt die Anforderungen und Prüfverfahren für die Stoffe und Werkstoffe fest, die in chemischem Spielzeug (Sets), ausgenommen Experimentierkästen, verwendet werden.

**Änderung des Standardtextes im Abschnitt 2 wie folgt:**

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieser Europäischen Norm 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 14517:2004, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Kohlenwasserstoffe und der Oxygenate in Ottokraftstoffen — Multidimensionale Gaschromatographie*

EN ISO 3696:1995, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfverfahren*

**Folgende Verweisungen sind zu löschen:**

ISO 3696:1987, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

**Die folgenden Abschnitte sind hinzuzufügen:**

## 12 Prüfverfahren

### 12.1 Allgemeines

Alle zur Analyse verwendeten Chemikalien müssen von analytischem Reinheitsgrad (pro analysis) sein oder, falls nicht verfügbar, den besten technischen Reinheitsgrad aufweisen. Das Wasser muss dem Grad 3 nach EN ISO 3696 entsprechen oder eine vergleichbare Beschaffenheit haben und muss nachweisbar frei von den zu bestimmenden Analyten sein.

Die Genauigkeit der Volumenmessgeräte aus Glas sollte der Klasse A entsprechen.

### 12.2 Bestimmung der Elemente in keramischen und glasartigen Email-Werkstoffen

#### 12.2.1 Kurzbeschreibung

Die Keramik- oder Emailprobe wird einem Aufschluss in der Schmelze mit Lithiumtetraborat unterzogen. Nach Dissoziation wird das Schmelzprodukt mit verdünnter Salzsäure extrahiert. Die einzelnen Metalle werden durch Atomemissionsspektralphotometrie bestimmt.

#### 12.2.2 Standards und Reagenzien

##### 12.2.2.1 Standards

ANMERKUNG Diese Element-Standardlösungen sind im Handel erhältlich.

**Tabelle 16 — Standards**

| Element   | Konzentration<br>mg/l |
|-----------|-----------------------|
| Kupfer    | 1 000                 |
| Eisen     | 1 000                 |
| Praseodym | 1 000                 |
| Cobalt    | 1 000                 |
| Zirkonium | 1 000                 |
| Vanadium  | 1 000                 |
| Zinn      | 1 000                 |

Tabelle 17 — Reagenzien

| Chemikalie                                              | Konzentration                          |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Lithiumtetraborat ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) | —                                      |
| Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)                       | $\rho(\text{HCl}) = 1,12 \text{ g/ml}$ |

### 12.2.3 Geräte

ANMERKUNG Da keine genormte Ausrüstung auf dem Markt ist, können nur allgemeine Anleitungen für den Anwender gegeben werden.

#### 12.2.3.1 Platintiegel

#### 12.2.3.2 Muffelofen oder gleichwertiges Gerät, Temperaturbereich: bis $(1\,000 \pm 50)^\circ\text{C}$

#### 12.2.3.3 Analysenwaage, Genauigkeit von höchstens 0,1 mg

#### 12.2.3.4 Glasgeräte (Bechergläser, Trichter, Messkolben und Pipetten)

Vor der Verwendung müssen alle Glasgeräte mit 10%iger Salzsäure (je Volumen) gereinigt werden.

#### 12.2.3.5 Atomemissionsspektrometer

### 12.2.4 Herstellung der Standardlösungen

#### 12.2.4.1 Multielement-Standardlösung I

$c(\text{Cu, Fe, Pr, Co, Zr, V, Sn}) = 10 \text{ mg/l}$

Von jedem der 1 000-mg/l-Standards (12.2.2.1) sind  $(1,0 \pm 0,01)$  ml in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Dem sind 10 ml Salzsäure (12.2.2.2) zuzugeben, worauf zu mischen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen ist.

ANMERKUNG Die Multielement-Standardlösung I darf in einem Kühlschrank bei  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$  für einen Monat aufbewahrt werden.

#### 12.2.4.2 Multielement-Standardlösung II

$c(\text{Cu, Fe, Pr, Co, Zr, V, Sn}) = 5,0 \text{ mg/l}$

Von der Multielement-Standardlösung I sind  $(50 \pm 0,05)$  ml in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Dem sind 10 ml Salzsäure zuzugeben, worauf zu mischen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen ist.

Diese Lösung muss frisch hergestellt werden.

#### 12.2.4.3 Multielement-Standardlösung III

$c(\text{Cu, Fe, Pr, Co, Zr, V, Sn}) = 1,0 \text{ mg/l}$

Von der Multielement-Standardlösung I sind  $(10 \pm 0,02)$  ml in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Dem sind 10 ml Salzsäure zuzugeben, worauf zu mischen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen ist.

### 12.2.5 Blindlösung

In einem Polyethen- oder Polytetrafluorethen-(PTFE-)Kolben sind 90 ml Wasser mit 10 ml Salzsäure zu versetzen.

### 12.2.6 Probenahme

Von jeder Farbe des Materials sind drei Prüfmengen zu nehmen und getrennt zu behandeln.

**ANMERKUNG** Das Homogenisieren der Prüfmengen ist nicht notwendig, da die Materialien geschmolzen wurden und sehr fein gemahlen sind.

### 12.2.7 Probenvorbereitung

Von jeder Prüfmenge sind  $(0,1 \pm 0,05)$  g auf 0,001 g in einen Platintiegel einzuwägen. Es ist 1 g Lithiumtetraborat in den Tiegel zu geben und sorgfältig zu mischen. Der Tiegel ist für 120 min im Muffelofen auf  $(1\,000 \pm 50)$  °C zu erhitzen.

Nach dem Abkühlen auf etwa 500 °C ist der Tiegel aus dem Muffelofen zu nehmen und in ein Glas mit Wasser zu überführen. Es sind 20 ml Salzsäure zuzugeben. Die Lösung ist auf den Siedepunkt zu erwärmen und muss anschließend bis zum vollständigen Auflösen der Probe sieden. Die Lösung ist in einen 250-ml-Messkolben zu überführen und mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen. Gegebenenfalls vorhandener Niederschlag von Siliciumdioxid ist durch Filtration zu entfernen.

### 12.2.8 Durchführung

Die Elementkonzentrationen sind mit den Wellenlängen nach Tabelle 18 zu bestimmen. Im Fall von spektralen Interferenzen ist eine alternative Wellenlänge zu wählen.

**Tabelle 18 — Wellenlängen**

| Element        | Wellenlänge<br>nm |
|----------------|-------------------|
| Kupfer (Cu)    | 324,752           |
| Eisen (Fe)     | 259,942           |
| Praseodym (Pr) | 422,285           |
| Cobalt (Co)    | 228,616           |
| Zirkonium (Zr) | 339,198           |
| Vanadium (V)   | 292,399           |
| Zinn (Sn)      | 189,932           |

Nach Überprüfung der Kalibrierfunktion werden die Proben gemessen.

Vor der Analyse der Lösungen sind die Blindlösungen zu bestimmen.

Das Analysengerät ist regelmäßig zu kalibrieren. Zur Vermeidung von Memory-Effekten sind außerdem Überprüfungen mit der Blindlösung durchzuführen.

### 12.2.9.1 Allgemeines

Es muss der Mittelwert aus den drei Prüfmengen angegeben werden.

Die Metallgehalte werden nach Gleichung (1) berechnet:

$$M_m = \frac{(c_{\text{Probe}} - c_{\text{Blind}}) \times V \times f}{W \times 10\,000} \quad (1)$$

Dabei ist

- $M_m$  der Gehalt des Metalls in der Probe, in % (Massenanteil);
- $c_{\text{Probe}}$  die Konzentration des Metalls in der Analysenlösung, in mg/l;
- $c_{\text{Blind}}$  die Konzentration des Metalls in der Blindlösung, in mg/l;
- $V$  das Volumen der Probenlösung, in ml;
- $f$  der Verdünnungsfaktor;
- $W$  die eingewogene Probenmenge, in g.

Die berechneten Gehalte werden mit den in Tabelle C.1 angegebenen höchstzulässigen Elementkonzentrationen in den Verbindungen verglichen. Sind diese Konzentrationen nicht überschritten, gelten die Anforderungen von EN 71-5 als erfüllt.

Bei Überschreitung dieser Konzentrationen muss die Konzentration der Verbindungen nach Gleichung (2) und 12.2.9.2 berechnet werden:

$$M_m = \frac{(c_{\text{Probe}} - c_{\text{Blind}}) \times V \times f \times f_m}{W \times 10\,000} \quad (2)$$

Dabei ist

- $M_m$  der Gehalt des Metalls in der Probe, in % (Massenanteil);
- $c_{\text{Probe}}$  die Konzentration des Metalls in der Analysenlösung, in mg/l;
- $c_{\text{Blind}}$  die Konzentration des Metalls in der Blindlösung, in mg/l;
- $V$  das Volumen der Probenlösung, in ml;
- $f$  der Verdünnungsfaktor;
- $W$  die eingewogene Probenmenge, in g;
- $f_m$  der Umrechnungsfaktor von Metall zu Metalloxid.

Hinsichtlich des Umrechnungsfaktors  $f_m$  der einzelnen Metalle siehe Tabelle 19.

| Verbindung                                            | Element | Umrechnungsfaktor |
|-------------------------------------------------------|---------|-------------------|
| Kupferoxid (CuO)                                      | Cu      | 1,251 8           |
| Eisen(III)-oxid (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )     | Fe      | 1,429 7           |
| Praseodym(III)-oxid (Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Pr      | 1,170 3           |
| Cobaltoxid (CoO)                                      | Co      | 1,271 5           |
| Zirkoniumdioxid (ZrO <sub>2</sub> )                   | Zr      | 1,350 8           |
| Divanadiumpentoxid (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )   | V       | 1,785 2           |
| Zinndioxid (SnO <sub>2</sub> )                        | Sn      | 1,269 6           |

### 12.2.9.2 Berechnung der Pigmentgehalte in den Emailproben

#### 12.2.9.2.1 Berechnung der Konzentration des Kupferoxids (CuO) und Zinndioxids (SnO<sub>2</sub>)

Die Konzentrationen des Kupferoxids und des Zinndioxids müssen nach Gleichung (2) berechnet werden.

#### 12.2.9.2.2 Berechnung der Konzentration des Aluminiumcobaltoxid (CoO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Die Konzentration des Aluminiumcobaltoxids muss durch Multiplizieren der nach Gleichung (2) berechneten CoO-Menge mit dem Faktor 2,360 7 berechnet werden.

$$\text{CoO} \times 2,360\ 7 = \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

#### 12.2.9.2.3 Berechnung der Konzentration des Praseodymzirkoniumsilicats (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrSiO<sub>4</sub>)

Die Konzentration des Praseodymzirkoniumsilicats muss durch Multiplizieren der nach Gleichung (2) berechneten Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Menge mit dem Faktor 1,555 8 berechnet werden.

$$\text{Pr}_2\text{O}_3 \times 1,555\ 8 = \text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{ZrSiO}_4 \quad (4)$$

#### 12.2.9.2.4 Berechnung der Konzentration des Vanadiumzirkoniumsilicats (V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + ZrSiO<sub>4</sub>)

Die Menge des Vanadiumzirkoniumsilicats muss durch Multiplizieren der nach Gleichung (2) berechneten V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Menge mit dem Faktor 1,919 8 berechnet werden.

$$\text{V}_2\text{O}_5 \times 1,919\ 8 = \text{V}_2\text{O}_4 + \text{ZrSiO}_4 \quad (5)$$

#### 12.2.9.2.5 Berechnung der Konzentration des Eisen(III)-oxids (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), des Eisen(III)-zirkoniumsilicats (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrSiO<sub>4</sub>) und des Zirkoniumorthosilicats (ZrSiO<sub>4</sub>)

Es ist die Fe<sub>2</sub>O<sub>3 total</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5 total</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3 total</sub> und ZrO<sub>2 total</sub>-Konzentration nach Gleichung (2) zu berechnen.

Wenn Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthalten ist, muss die Konzentration von (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrSiO<sub>4</sub>) nach Gleichung (4) berechnet werden.

Die Menge an ZrO<sub>2</sub> (a) muss durch Multiplizieren der Konzentration von (Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + ZrSiO<sub>4</sub>) mit dem Faktor 0,240 1 berechnet werden.

$$(\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{ZrSiO}_4) \times 0,240\ 1 = \text{ZrO}_2\ (a) \quad (6)$$

Wenn  $V_2O_5$  enthalten ist, muss die Konzentration von  $(V_2O_4 + ZrSiO_4)$  nach Gleichung (5) berechnet werden.

Die Menge an  $ZrO_2$  (b) muss durch Multiplizieren der Konzentration von  $(V_2O_4 + ZrSiO_4)$  mit dem Faktor 0,352 9 berechnet werden.

$$(V_2O_4 + ZrSiO_4) \times 0,352\ 9 = ZrO_2\ (b) \quad (7)$$

Die Mengen  $ZrO_2$  (a) und  $ZrO_2$  (b) müssen beide von  $ZrO_{2\ total}$  subtrahiert werden.

$$ZrO_{2\ total} - (ZrO_2\ (a) + ZrO_2\ (b)) = ZrO_2\ (c) \quad (8)$$

Die Konzentration des Eisen(III)-zirkoniumsilicats ( $Fe_2O_3 + ZrSiO_4$ ) muss aus der nach Gleichung (2) berechneten Menge des  $Fe_2O_3$  berechnet werden.

Die Menge an  $Fe_2O_3$  muss mit dem Faktor 2,147 8 multipliziert werden.

$$Fe_2O_3 \times 2,1478 = Fe_2O_3 \cdot ZrSiO_4 \quad (9)$$

Die Menge an  $ZrO_2$  (d) muss durch Multiplizieren der Konzentration von  $(Fe_2O_3 + ZrSiO_4)$  mit dem Faktor 0,359 3 berechnet werden.

$$(Fe_2O_3 + ZrSiO_4) \times 0,359\ 3 = ZrO_2\ (d) \quad (10)$$

Wenn  $ZrO_2$  (c) >  $ZrO_2$  (d), dann wird die Differenz  $ZrO_2$  (c) –  $ZrO_2$  (d) zum Berechnen von  $ZrO_2$  (e) verwendet.

$$ZrO_2\ (c) - ZrO_2\ (d) = ZrO_2\ (e) \quad (11)$$

Die Menge des  $ZrSiO_{4\ rein}$  wird durch Multiplizieren der Konzentration  $ZrO_2$  (e) mit dem Faktor 1,487 6 berechnet.

$$ZrO_2\ (e) \times 1,487\ 6 = ZrSiO_{4\ rein} \quad (12)$$

Wenn  $ZrO_2$  (c) <  $ZrO_2$  (d), dann wird die Konzentration von  $(Fe_2O_3 + ZrSiO_4)$  durch Multiplizieren der Konzentration  $ZrO_2$  (c) mit dem Faktor 2,783 6 berechnet.

$$ZrO_2\ (c) \times 2,7836 = Fe_2O_3 \cdot ZrSiO_4 \quad (13)$$

Die Menge  $Fe_2O_3$  (a) wird durch Multiplizieren der Konzentration  $(Fe_2O_3 + ZrSiO_4)$  mit dem Faktor 0,465 6 berechnet.

$$Fe_2O_3 + ZrSiO_4 \times 0,465\ 6 = Fe_2O_3\ (a) \quad (14)$$

Die Konzentrationen des reinen Eisen(III)-oxids ( $Fe_2O_{3\ rein}$ ) entspricht der Differenz zwischen ( $Fe_2O_{3\ total}$ ) und  $Fe_2O_3$  (a).

$$Fe_2O_{3\ total} - Fe_2O_3\ (a) = Fe_2O_{3\ rein} \quad (15)$$

### 12.2.10 Prüfbericht

Der Analysenbericht muss mindestens folgende Angaben enthalten:

- a) Art und Kennzeichnung des geprüften Produktes und/oder Materials;
- b) einen Verweis auf diese Europäische Norm;

- c) die Ergebnisse der Prüfungen, angegeben als prozentualer Pigmentgehalt in % (*m/m*) und gerundet auf 0,01 % (*m/m*), jedoch nicht mit mehr als drei signifikanten Stellen;
- d) jegliche Abweichung vom festgelegten Prüfverfahren;
- e) Prüfdatum.

## 12.3 Bestimmung von Weichmachern in ofenhärtbaren PVC-Modelliermassen-Sets

### 12.3.1 Kurzbeschreibung

Der Weichmachergehalt wird durch Lösemittlextraktion mit einem Soxhlet-Extraktor zum quantitativen Extrahieren des Weichmachers aus dem PVC-Material bestimmt. Zum Extrahieren von Phthalsäureestern, Citronensäureestern und Alkylsulfonsäureestern wird Hexan verwendet. Für die Extraktion von Adipinsäurepolyestern wird Methanol verwendet. Eine Vorbestimmung des Weichmachergehalts kann durch Abdampfen des Lösemittels und Wägen des Rückstandes und Identifizieren des Weichmachers durch Infrarotspektroskopie mit abgeschwächter Totalreflexion und Fourier-Transformationstechnik (ATR-FT-IR-Spektroskopie) erfolgen.

Der Gehalt an Weichmacher(n) wird für Phthalsäureester, Citronensäureester und Alkylsulfonsäurephenylester durch Gaschromatographie-Massenspektroskopie (GC/MS) bestimmt. Die quantitative Analyse von Adipinsäureestern erfolgt gravimetrisch.

Dieses Verfahren wird zum Teil auch für die Bestimmung von Weichmachern in Klebstoffen auf Lösemittelbasis sowie in Anstrichstoffen und Lacken auf Lösemittelbasis angewendet (siehe 12.8.4).

### 12.3.2 Standards und Reagenzien

#### 12.3.2.1 Standards

ANMERKUNG Die angegebenen Substanzen (mit Ausnahme der Citrate) sind Beispiele für die Anforderungen in Tabelle 17.

**Tabelle 20 — Phthalsäureester**

| Chemikalie                                                                                                                                                                                                                                                                                    | CAS-Nr     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Bis(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)                                                                                                                                                                                                                                                             | 117-81-7   |
| Diisononylphthalat (DINP)                                                                                                                                                                                                                                                                     | 28553-12-0 |
| Diisodecylphthalat (DIDP)                                                                                                                                                                                                                                                                     | 26761-40-0 |
| Benzylbutylphthalat (BBP)                                                                                                                                                                                                                                                                     | 85-68-7    |
| Di- <i>n</i> -butylphthalat (DBP)                                                                                                                                                                                                                                                             | 84-74-2    |
| Di- <i>n</i> -hexylphthalat (DNHP)                                                                                                                                                                                                                                                            | 84-75-3    |
| Di- <i>n</i> -heptylphthalat (DNHpP)                                                                                                                                                                                                                                                          | 3648-21-3  |
| Di- <i>n</i> -octylphthalat (DNOP)                                                                                                                                                                                                                                                            | 117-84-0   |
| Di- <i>n</i> -nonylphthalat (DNP)                                                                                                                                                                                                                                                             | 84-76-4    |
| Di- <i>n</i> -decylphthalat (DDP)                                                                                                                                                                                                                                                             | 84-77-5    |
| ANMERKUNG 1 Die Chemikalien DEHP, DINP, DIDP, BBP und DBP können bei Modelliermassen für analytische Zwecke verwendet werden. Sie sind für die Verwendung in PVC-Modelliermassen nicht zugelassen. Sie sind jedoch Beispiele für Weichmacher entsprechend den Anforderungen in 9.2.2 und 9.4. |            |
| ANMERKUNG 2 Der technische Reinheitsgrad der Substanzen DINP und DIDP ist üblicherweise ein Gemisch von Isomeren und Homologen.                                                                                                                                                               |            |

Tabelle 21 — Adipinsäurepolyester

| Chemikalie                                                                                                                                                                                                                                          | Handelsnamen                    | CAS-Nr      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------|
| Hexandisäure (Adipinsäure), Polymer mit Propan-1,2-diol, Acetat                                                                                                                                                                                     | Palamoll <sup>a</sup> 632 & 636 | 55799-38-7  |
| Hexandisäure, Polymer mit Butan-1,3-diol und Butan-1,4-diol, Acetat                                                                                                                                                                                 | Palamoll <sup>a</sup> 646       | 150923-12-9 |
| Hexandisäure, Polymer mit 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol und Propan-1,2-diol, Isononylester                                                                                                                                                            | Palamoll <sup>a</sup> 652       | 208945-13-5 |
| Hexandisäure, Polymer mit Butan-1,4-diol und 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol, Isononylester                                                                                                                                                             | Palamoll <sup>a</sup> 654 & 656 | 208945-12-4 |
| Hexandisäure, Polymer mit 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol und 3-Hydroxy-2,2-dimethylpropansäure, Isononylester                                                                                                                                          | Palamoll <sup>a</sup> 858       | 208945-11-3 |
| Kein Name hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung verfügbar                                                                                                                                                                                     | Paraplex <sup>b</sup> G-40      | 39363-92-3  |
| <sup>a</sup> Polymerer Weichmacher, der sich von Adipinsäure und Polyolen (mehrwertige Alkohole) ableitet.<br><sup>b</sup> Polyesteradipat.<br>ANMERKUNG Die Handelsnamen für Adipinsäurepolyester sind Beispiele für diese Typen von Weichmachern. |                                 |             |

Tabelle 22 — Citronensäureester

| Chemikalie                      | CAS-Nr   |
|---------------------------------|----------|
| Tributylacetylcitrat            | 77-89-4  |
| Tris(2-ethylhexyl)-acetylcitrat | 144-15-0 |

Tabelle 23 — Alkylsulfonsäureester

| Chemikalie                  | CAS-Nr     |
|-----------------------------|------------|
| Alkylsulfonsäurephenylester | 91082-17-6 |

### 12.3.2.2 Reagenzien

Tabelle 24 — Lösemittel

| Chemikalie                           | CAS-Nr   |
|--------------------------------------|----------|
| Hexan, analytischer Reinheitsgrad    | 110-54-3 |
| Methanol, analytischer Reinheitsgrad | 67-56-1  |

### 12.3.3 Geräte

12.3.3.1 **Analysenwaage**, Genauigkeit 0,1 mg

12.3.3.2 **Funkensicherer Heizpilz/Wasserbad**

12.3.3.3 **Wärmeschrank**, mit dem eine Temperatur von  $(105 \pm 5) ^\circ\text{C}$  aufrechterhalten werden kann

- 12.3.3.4 Exsikkator**
- 12.3.3.5 150-ml- oder 250-ml-Standkolben mit Glasstopfen**
- 12.3.3.6 Soxhlet-Glasextraktor** mit Siphonbehälter
- 12.3.3.7 Soxhlet-Extraktionshülse** aus Cellulose (Whatman oder gleichwertig)
- 12.3.3.8 Wassergekühlter Glaskühler**
- 12.3.3.9 Baumwolle**
- 12.3.3.10 Messkolben** aus Glas
- 12.3.3.11 Übliche Volumenmessgeräte** aus Glas
- 12.3.3.12 Skalpellklinge** aus nichtrostendem Stahl
- 12.3.3.13 Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR-FT-IR)**
- 12.3.3.14 Gaschromatograph mit Massenspektrometer-Detektor (GC/MS)**

Säule: 50 % Phenyl-, 50 % Dimethylpolysiloxan (ZB-50),  
30 m × 0,25 mm (ID, Innendurchmesser) × 0,25 µm (Filmdicke)

Trärgas: Helium

Fluss: 0,8 ml/min

Injektortemperatur: 290 °C

Injektionsvolumen: 2 µl

Injektionsweise: splitlos

Transfer-Line-Temperatur: 280 °C

Erfassungsbereich: 50 *m/z* bis 550 *m/z*

Laufzeit: 37 min

Ofenprogramm:

| Temperatur-<br>rampe | Anfangstemperatur<br>°C | Haltezeit<br>min | Anstiegsrate<br>°C/min | Endtemperatur<br>°C | Endhaltezeit<br>min |
|----------------------|-------------------------|------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| 1                    | 60                      | 1                | 10                     | 290                 | –                   |
| 2                    | 290                     | 5                | 5                      | 320                 | 5                   |

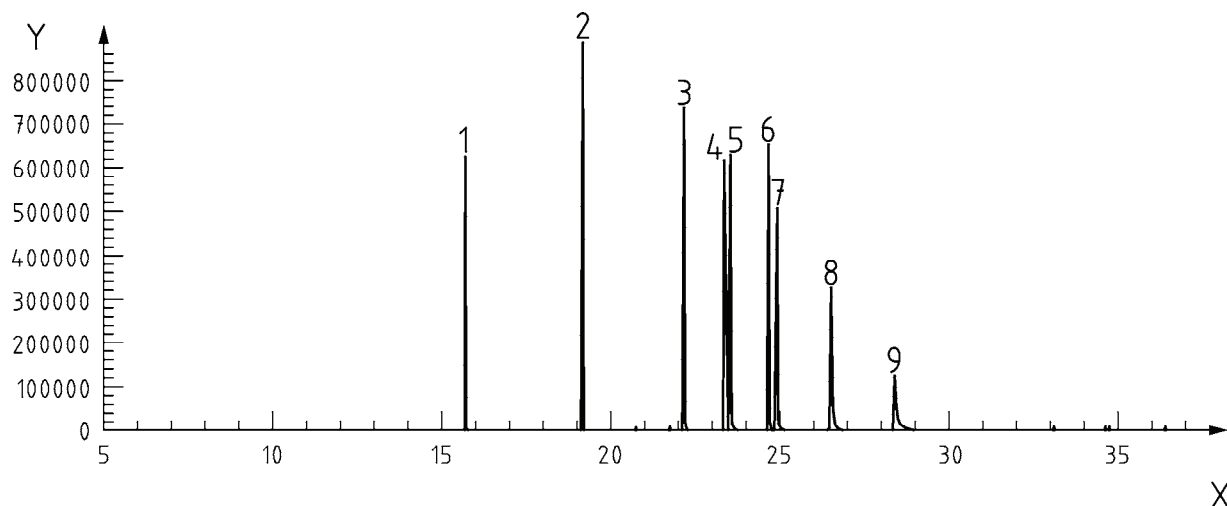
**Quantifizierungionen:**                      **Haupt-Ion *m/z***

Phthalsäureester                                      149

Citronensäureester                                      157

Alkylsulfonsäureester                                      94

Typische Chromatogramme für die Phthalsäureester sind in den Bildern 1 und 2 dargestellt.



### Legende

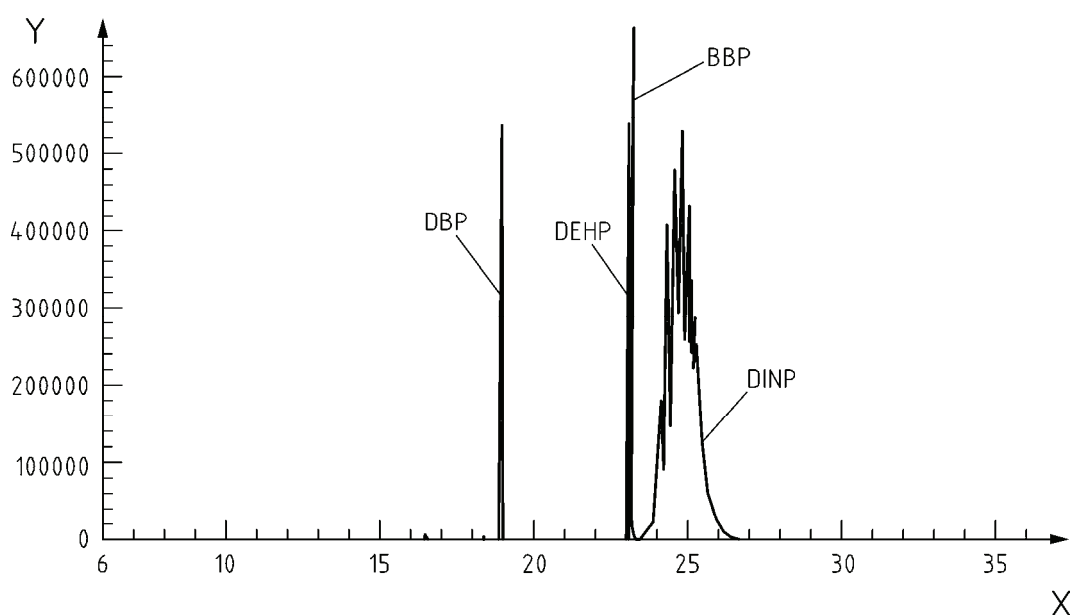
Y Respons  
X Zeit, in min

### Gemisch 1 (10 µg/ml)

|   |                                                    |   |                             |
|---|----------------------------------------------------|---|-----------------------------|
| 1 | Diethylphthalat                                    | 6 | Dicyclohexylphthalat        |
| 2 | Di- <i>n</i> -butylphthalat                        | 7 | Di- <i>n</i> -octylphthalat |
| 3 | Di- <i>n</i> -hexylphthalat                        | 8 | Di- <i>n</i> -nonylphthalat |
| 4 | Benzylbutylphthalat und Bis(2-ethylhexyl)-phthalat | 9 | Di- <i>n</i> -decylphthalat |
| 5 | Di- <i>n</i> -heptylphthalat                       |   |                             |

ANMERKUNG 1, 2, 4 und 6 sind unzulässige Substanzen.

**Bild 1 — Gesamt-Ionenchromatogramm eines Gemisches von Phthalaten**



### Legende

Y Respons

X Zeit, in min

### Gemisch 2 (10 µg/ml)

DBP Di-*n*-butylphthalat

DEHP Benzylbutylphthalat

BBP Bis(2-ethylhexyl)-phthalat

DINP Diisononylphthalat

**Bild 2 — Gesamt-Ionenchromatogramm eines Gemisches von Phthalaten**

## 12.3.4 Herstellung der Standardlösungen

### 12.3.4.1 Stammlösungen

Es sind Stammlösungen der Phthalsäure-, Citronensäure- und Alkylsulfonsäureester mit Hexan herzustellen.

**Tabelle 25 — Stammlösungen I**

| Stammlösung         | Lösemittel | Ester                                | Konzentration<br>µg/ml |
|---------------------|------------|--------------------------------------|------------------------|
| Phthalsäureester 1a | Hexan      | Diisononylphthalat (DINP)            | 5 000                  |
| Phthalsäureester 1b | Hexan      | Diisodecylphthalat (DIDP)            | 5 000                  |
| Phthalsäureester 1c | Hexan      | Bis(2-ethylhexyl)-phthalat (DEHP)    | 500                    |
|                     |            | Benzylbutylphthalat (BBP)            | 500                    |
|                     |            | Di- <i>n</i> -butylphthalat (DBP)    | 500                    |
|                     |            | Di- <i>n</i> -hexylphthalat (DNHP)   | 500                    |
|                     |            | Di- <i>n</i> -heptylphthalat (DNHpP) | 500                    |
|                     |            | Di- <i>n</i> -octylphthalat (DNOP)   | 500                    |
|                     |            | Di- <i>n</i> -nonylphthalat (DNP)    | 500                    |
|                     |            | Di- <i>n</i> -decylphthalat (DDP)    | 500                    |

Tabelle 25 (fortgesetzt)

| Stammlösung           | Lösemittel | Ester                           | Konzentration<br>µg/ml |
|-----------------------|------------|---------------------------------|------------------------|
| Citronensäureester 3a | Hexan      | Tributylacetylcitrat            | 500                    |
| Citronensäureester 3b | Hexan      | Tris(2-ethylhexyl)-acetylcitrat | 1 000                  |
| Alkylsulfonsäureester | Hexan      | Alkylsulfonsäurephenylester     | 5 000                  |

Die Stammlösungen der Adipinsäurepolyester sind mit Methanol herzustellen.

Tabelle 26 — Stammlösungen II

| Stammlösung             | Lösemittel | Ester                 | Konzentration<br>µg/ml |
|-------------------------|------------|-----------------------|------------------------|
| Adipinsäurepolyester 2a | Methanol   | Palamoll 632 oder 636 | 5 000                  |
| Adipinsäurepolyester 2b | Methanol   | Palamoll 646          | 5 000                  |
| Adipinsäurepolyester 2c | Methanol   | Palamoll 652          | 5 000                  |
| Adipinsäurepolyester 2d | Methanol   | Palamoll 654 oder 656 | 5 000                  |
| Adipinsäurepolyester 2e | Methanol   | Palamoll 858          | 5 000                  |
| Adipinsäurepolyester 2f | Methanol   | Paraplex G-40         | 5 000                  |

ANMERKUNG Die Stammlösungen der Adipinsäurepolyester werden vorwiegend zu Identifizierungszwecken verwendet.

#### 12.3.4.2 Kalibrierlösungen

Es sind Kalibrierlösungen (Std 1 bis Std 5) mit einem Gemisch der Bestandteile aus den Stammlösungen durch angemessene Lösemittel-Verdünnungen mittels Pipetten in 100-ml-Messkolben und anschließendes Auffüllen bis zur Marke mit Hexan herzustellen. Tabelle 27 gibt die Konzentration von jedem Analyten in der Kalibrierlösung an.

Tabelle 27 — Kalibrierlösungen

| Stammlösung       | Konzentrationen<br>µg/ml |       |       |       |       |
|-------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                   | Std 1                    | Std 2 | Std 3 | Std 4 | Std 5 |
| Stammlösung 1a    | 50                       | 125   | 250   | 375   | 500   |
| Stammlösung 1b    | 50                       | 125   | 250   | 375   | 500   |
| Stammlösung 1c    | 10                       | 15    | 20    | 25    | 30    |
| Stammlösung 3 (a) | 10                       | 15    | 20    | 25    | 30    |
| Stammlösung 3 (b) | 50                       | 100   | 150   | 200   | 250   |
| Stammlösung 4     | 10                       | 15    | 20    | 25    | 30    |

### 12.3.4.3 Stabilität der Standardlösungen

Stabilitätsversuche haben ergeben, dass die Weichmacher-Stammlösungen und die Kalibrierlösungen für 6 Monate im Kühlschrank bei  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$  aufbewahrt werden können.

### 12.3.5 Probenahme

Handelsübliche Modelliermassen werden im Allgemeinen als rechteckige Blöcke in den Handelsverpackungen angeboten. Repräsentative Prüfmengen der Modelliermasse können ohne weitere Behandlung genommen werden.

### 12.3.6 Probenvorbereitung

Für jede Probe sind zwei mit A und B gekennzeichnete Standkolben (12.3.3.5) in einem Wärmeschrank (12.3.3.3) bei  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$  für  $(30 \pm 5)$  min vorzuwärmen.

Die Standkolben sind aus dem Wärmeschrank zu nehmen und in einem Exsikkator für  $(30 \pm 5)$  min abkühlen zu lassen.

Nach dem Abkühlen sind die Kolben genau zu wägen und die Massen aufzuzeichnen.

Mit einem Skalpell oder einem anderen geeigneten Schneidwerkzeug sind kleine repräsentative Stücke ( $< 5$  mm) aus der Mitte und den Seiten der Probe zu schneiden.

Von den abgeschnittenen Stücken sind  $(1 \pm 0,2)$  g auf 0,1 mg in eine Soxhlet-Hülse einzuwägen, und die Hülse ist oben mit etwa 0,2 g Baumwolle in Form eines Stopfens zu verschließen, um ein Entweichen von anorganischem Füllstoff aus der Hülse zu verhindern.

### 12.3.7 Durchführung

ANMERKUNG Bei der Handhabung der Chemikalien und Geräte sollten alle Sicherheitsvorkehrungen eingehalten werden. Es sollte ein angemessener Abzug verwendet werden.

#### 12.3.7.1 Extraktion der Phthalsäureester, Citronensäureester und Alkylsulfonsäureester

In den Kolben A sind etwa  $(50 \pm 1)$  ml Hexan zu geben.

ANMERKUNG 1 Das Volumen des Hexans kann in Abhängigkeit von der Größe der Glasgeräte zum Erreichen des Überlaufpegels und zum Erhalt eines zweckmäßigen Rückflusses angepasst werden.

Die Soxhlet-Hülse ist in den Soxhlet-Extraktor einzusetzen, worauf Kolben A, Soxhlet-Extraktor und Kühler miteinander zu verbinden und auf einen Heizpilz zu stellen sind.

Es ist unter leichtem Rückfluss für  $6 \text{ h} \pm 30 \text{ min}$  zu erhitzen.

Nach 6 h ist der Heizpilz auszuschalten und dem Hexan ausreichend Zeit zum Abkühlen einzuräumen.

Jegliches im Soxhlet-Extraktor zurückgebliebene überschüssige Hexan ist in den Standkolben A zu dekantieren.

ANMERKUNG 2 Für den Umweltschutz wird das Auffangen des verdampften Lösemittels angeraten.

#### 12.3.7.2 Extraktion von Adipinsäurepolyestern

12.3.7.1 ist mit dem vorgewogenen Standkolben B und etwa  $(50 \pm 1)$  ml Methanol zu wiederholen.

ANMERKUNG In Abhängigkeit von der Größe der Glasgeräte und um sowohl den Überlaufpegel zu erreichen als auch einen zweckmäßigen Rückfluss zu erhalten, kann das Volumen des Methanols angepasst werden.

### 12.3.7.3 Abdampfen des Lösemittels und Wägen

Die beiden Kolben A und B sind so lange auf ein Dampfbad zu setzen, bis das gesamte Hexan und Methanol verdampft sind.

Nach dem Abdampfen des Hexans und Methanols sind die Kolben A und B in einen  $(105 \pm 5)$  °C heißen Wärmeschrank (12.3.3.3) zu überführen.

Nach  $(30 \pm 5)$  min sind die beiden Kolben A und B aus dem Wärmeschrank zu nehmen und in einem Exsikkator abzukühlen.

Nach dem Abkühlen für  $(30 \pm 5)$  min sind die beiden Kolben A und B genau zu wägen und deren Massen aufzuzeichnen.

Die Kolben sind zum Erreichen der Massekonstanz so oft wieder in den Wärmeschrank zu stellen und zu trocknen, bis die Differenz zwischen zwei Folgewägungen für jeden Kolben höchstens 0,000 5 g beträgt.

Die Massen sind aufzuzeichnen und der mit Lösemittel extrahierbare Gehalt sowohl für Hexan als auch für Methanol zu bestimmen.

### 12.3.7.4 Blindwertbestimmung

Es ist der Blindwert des Rückstandes im Lösemittel durch Abdampfen von 50 ml Hexan und 50 ml Methanol in zwei vorgewogenen und mit C und D gekennzeichneten Kolben entsprechend den Verfahrensschritten in 12.3.6 (unter Weglassen der Probe und der Extraktionsschritte) und 12.3.7.1 zu bestimmen. Wenn der berechnete Blindwert für ein Lösemittel  $\geq 0,001$  g ist, wird die Bestimmung mit einer anderen Lösemittelcharge so lange wiederholt, bis der Blindwert  $< 0,001$  g ist.

### 12.3.7.5 GC/MSD-Bestimmung von Phthalsäureestern, Citronensäureestern und Alkylsulfonsäureestern

Nach Abschluss des Wägens, wie in 12.3.7.1 beschrieben, sind  $(50 \pm 2)$  ml Hexan in den Kolben A zu geben.

Der Kolben A ist mit einem Stopfen zu verschließen und das Hexan zum vollständigen Lösen des Weichmachereextrakts zu schwenken.

Die Lösung ist in einen 250-ml-Messkolben zu dekantieren, der Kolben mehrfach mit Hexan auszuspülen, diese Hexan-Lösung jeweils in den 250-ml-Messkolben zu überführen und dieser letztendlich bis zur Marke aufzufüllen.

Es sind (falls notwendig) weitere verdünnte Lösungen mit Hexan herzustellen, so dass die Endkonzentration in der Lösung innerhalb des linearen Konzentrationskalibrierbereichs für den vorliegenden Weichmacher liegt.

Es ist eine Teilmenge des Hexans in ein Probengläschen mit Kappe für die GC/MS-Analyse (Bedingungen wie in 12.3.3.14 beschrieben) zu überführen.

Die erhaltenen GC/MS-Spektren sind mit bekannten Spektren oder Esterstandards zu vergleichen, um die qualitative Bestimmung der Weichmacher oder jeglicher anderer Verbindungen zu ermöglichen.

Es ist eine Kalibrierkurve des Messsignals (Respons) gegen die bekannten Standardkonzentrationen aufzutragen.

Aus der Kalibrierkurve ist der Respons des in der Blindprobe/Probe gefundenen Esters zu bestimmen und die Esterkonzentration in µg/ml unter Berücksichtigung von jeder Verdünnungsstufe zu interpolieren.

### 12.3.7.6 ATR-FT-IR-Bestimmung von Adipinsäurepolyestern

Nach Abschluss des Wägens, wie in 12.3.7.2 beschrieben, sind  $(50 \pm 2)$  ml Methanol in den Kolben B zu geben.

Der Kolben B ist mit einem Stopfen zu verschließen und das Methanol zum vollständigen Lösen des Weichmacherextrakts zu schwenken.

Die Lösung ist in einen 250-ml-Messkolben zu dekantieren, der Kolben mehrfach mit Methanol auszuspülen, diese Methanol-Lösung jeweils in den 250-ml-Messkolben zu geben und diese letztendlich bis zur Marke aufzufüllen.

Die erhaltenen Infrarotspektren sind mit einer geeigneten Spektren-Datenbank zu vergleichen.

### 12.3.8 Auswertung

#### 12.3.8.1 Berechnung des lösemittlextrahierbaren, Weichmacher enthaltenden Gehalts

##### 12.3.8.1.1 Mit Hexan extrahierbarer Materialgehalt, in % (m/m), der durch GC/MS als Phthalsäure-, Citronensäure- und Alkylsulfonsäureester identifiziert wurde

$$M_{\text{Hexan}} = \frac{W_{A+E} - W_A}{W_S} \times 100 \quad (16)$$

Dabei ist

$M_{\text{Hexan}}$  der Gehalt des mit Hexan extrahierbaren Materials, in % (m/m);

$W_{A+E}$  die Masse des Kolbens A und des Extrakts, in g;

$W_A$  die Masse des Kolbens A, in g;

$W_S$  die Masse der Probe, in g.

##### 12.3.8.1.2 Methanolextrahierbarer Materialgehalt, in % (m/m), der durch ATR-FT-IR als Adipinsäurepolyester identifiziert wurde

$$M_{\text{Methanol}} = \frac{W_{B+E} - W_B}{W_S} \times 100 \quad (17)$$

Dabei ist

$M_{\text{Methanol}}$  der Gehalt des mit Methanol extrahierbaren Materials, in % (m/m);

$W_{B+E}$  die Masse des Kolbens B und des Extrakts, in g;

$W_B$  die Masse des Kolbens B, in g;

$W_S$  die Masse der Probe, in g.

##### 12.3.8.1.3 Kombiniertes (mit Hexan + Methanol) extrahierbarer Materialgehalt, in % (m/m)

$$M_{\text{te+p}} = (16) + (17) \quad (18)$$

Dabei ist

$M_{te+p}$  der gesamte extrahierbare Materialgehalt einschließlich Weichmacher, in % (m/m).

ANMERKUNG Werte für den kombinierten (Hexan + Methanol) extrahierbaren Materialgehalt von < 30 % erfordern keine weitere Charakterisierung der einzelnen Weichmacher. Wenn gezeigt werden kann, dass lediglich die in Tabelle 17 angegebenen Weichmacher verwendet wurden, sollten sie als gesamter extrahierbarer Materialgehalt in % (m/m) angegeben werden.

### 12.3.8.2 Berechnung und Identifizierung des Weichmachergehalts durch GC/MS-Analyse

#### 12.3.8.2.1 Identifizierung der Weichmacher

Es sind die nach 12.3.7.5 und 12.3.7.6 identifizierten Weichmacher aufzuzeichnen.

#### 12.3.8.2.2 Berechnung des Weichmachergehalts durch GC/MS

##### 12.3.8.2.2.1 Phthalsäureester-Gehalt, in % (m/m), durch GC/MS

$$M_{PAE} = \frac{c_{e1} \times 250 \text{ ml} \times f}{W_S \times 10\,000} \quad (19)$$

Dabei ist

$M_{PAE}$  der Gehalt an Phthalsäureester, in % (m/m);  
 $c_{e1}$  die Konzentration der Extraktlösung, in µg/ml;  
 $f$  der Verdünnungsfaktor;  
 $W_S$  die Masse der Probe, in g.

$$c_{e1} = W_{A+E} - W_A \quad (20)$$

Dabei ist

$c_{e1}$  die Konzentration der Extraktlösung, in µg/ml;  
 $W_{A+E}$  die Masse des Kolbens A und des Extrakts, in g;  
 $W_A$  die Masse des Kolbens A, in g.

##### 12.3.8.2.2.2 Citronensäureester-Gehalt, in % (m/m), durch GC/MS

$$M_{CAE} = \frac{c_{e2} \times 250 \text{ ml} \times f}{W_S \times 10\,000} \quad (21)$$

Dabei ist

$M_{CAE}$  der Gehalt an Citronensäureester, in % (m/m);  
 $c_{e2}$  die Konzentration der Extraktlösung, in µg/ml;  
 $f$  der Verdünnungsfaktor;  
 $W_S$  die Masse der Probe, in g.

$$c_{e2} = W_{B+E} - W_B \quad (22)$$

Dabei ist

- $c_{e2}$  die Konzentration der Extraktlösung, in  $\mu\text{g/ml}$ ;
- $W_{B+E}$  die Masse des Kolbens B und des Extrakts, in g;
- $W_B$  die Masse des Kolbens B, in g.

#### 12.3.8.2.2.3 Alkylsulfonsäureester-Gehalt, in % (m/m), durch GC/MS

$$M_{AAE} = \frac{c_e \times 250 \text{ ml} \times f}{W_S \times 10\,000} \quad (23)$$

Dabei ist

- $M_{AAE}$  der Gehalt an Alkylsulfonsäureester, in % (m/m);
- $c_e$  die Konzentration der Extraktlösung, in  $\mu\text{g/ml}$ ;
- $f$  der Verdünnungsfaktor;
- $W_S$  die Masse der Probe, in g.

#### 12.3.9 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss folgende Angaben enthalten:

- a) Art und Kennzeichnung des geprüften Produktes und/oder Materials;
- b) einen Verweis auf diese Europäische Norm;
- c) die Prüfergebnisse, angegeben als:
  - identifizierte Weichmacher;
  - Gehalt des mit Hexan extrahierbaren Materialgehalts, in % (m/m);
  - Gehalt des mit Methanol extrahierbaren Materialgehalts, in % (m/m), der mittels ATR-FT-IR als Adipinsäurepolyester identifiziert wurde;
  - Gehalt des kombinierten (mit Hexan + Methanol) extrahierbaren Materialgehalts, in % (m/m);
  - Phthalsäureester-Gehalt, in % (m/m), durch GC/MS;
  - Citronensäureester-Gehalt, in % (m/m), durch GC/MS;
  - Alkylsulfonsäureester-Gehalt, in % (m/m), durch GC/MS;
- d) jegliche Abweichung vom festgelegten Prüfverfahren;
- e) das Prüfdatum.

### 12.4 Bestimmung der Freisetzung von Benzol, Toluol und Xylolen aus ofenhärtbaren, weichmacherhaltigen PVC-Modelliermassen-Sets und aus Kunststoff-Gussformen-Sets

#### 12.4.1 Kurzbeschreibung

Die Bestimmung der Freisetzung von Benzol, Toluol und Xylolen aus im Ofen zu härtenden, weichmacherhaltigen PVC-Modelliermassen-Sets und aus mit Polystyrol hergestellten Kunststoff-Formmassen-Sets erfolgt durch Headspace-Gaschromatographie mit einem Massenspektrometer-Detektor unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens.

## 12.4.2 Standards und Reagenzien

Tabelle 28 — Standards

| Chemikalie      | CAS-Nr   |
|-----------------|----------|
| Toluol          | 108-88-3 |
| Benzol          | 71-43-2  |
| <i>o</i> -Xylol | 95-47-6  |
| <i>m</i> -Xylol | 108-38-3 |
| <i>p</i> -Xylol | 106-42-3 |

Tabelle 29 — Lösemittel

| Chemikalie                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | CAS-Nr  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Methanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 67-56-1 |
| ANMERKUNG Als Alternative darf ein hochsiedendes Lösemittel, wie Dodecan (frei von den zu analysierenden Verbindungen), anstatt von Methanol verwendet werden, um den Dampfdruck im Headspace-Probengläschen zu vermindern. Dies ist besonders relevant, wenn das Probengläschen nicht unter Druck gesetzt wird (siehe Headspace-Bedingungen in 12.4.3.2). |         |

## 12.4.3 Geräte

## 12.4.3.1 Gaschromatograph mit Massenspektrometer-Detektor (GC/MS)

Die Messung des Benzols, Toluols und der Xylole erfordert einen mit Split/Splitlos-Injektorsystem ausgestatteten Gaschromatographen, der mit einem Massenspektrometer-Detektor gekoppelt ist.

Säule: 5 % vernetztes Phenylmethylsiloxan, 95 % Dimethylpolysiloxan (DB-VRX<sup>1)</sup> ),  
30 m × 0,25 mm (ID) × 0,25 µm (Filmdicke)

Injektionstemperatur: 300 °C

Injektionsmodus: Split, Splitlos-Zeit, 0 min bis 1,5 min

Interface-Temperatur: 250 °C

Ionenquellentemperatur: 250 °C

Erfassungszeit: von 2 min bis 22 min

Massenbereich: von 30 *m/z* bis 500 *m/z*

Datenerfassung: 1 Scan/s

ANMERKUNG Andere Bedingungen dürfen angewendet werden, vorausgesetzt, sie führen zu besseren oder vergleichbaren Ergebnissen.

1) DB-VRX ist ein Beispiel eines handelsüblichen Produkts. Diese Information ist eine Empfehlung für Anwender dieser Europäischen Norm und stellt keine Bedingung des CEN dar.

Trärgas: Helium (He)

| Temperatur-<br>rampe | Anfangstemperatur<br>°C | Haltezeit<br>min | Anstiegsrate<br>°C/min | Endtemperatur<br>°C | Endhaltezeit<br>min |
|----------------------|-------------------------|------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| 1                    | 35                      | 10               | 7                      | 150                 | –                   |
| 2                    | 150                     | 0                | 20                     | 220                 | 6                   |

| Lösemittel | Typische Retentionszeit<br>min | Lösemittel      | Typische Retentionszeit<br>min |
|------------|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| Benzol     | 3,4                            | <i>m</i> -Xylol | 10,5                           |
| Toluol     | 5,6                            | <i>o</i> -Xylol | 12,3                           |

#### Detektorbedingungen für die Bestimmung von Benzol, Toluol und Xylenen:

| Quantifizierungsionen: | Haupt-Ion <i>m/z</i> |
|------------------------|----------------------|
| Benzol                 | 78                   |
| Toluol                 | 91                   |
| Xylole                 | 91                   |

#### 12.4.3.2 Bedingungen für die Headspace-Analyse

Gleich(gewichts)drucksystem (Das Probengläschen wird mit dem Trärgas unter Druck gesetzt. Nach Erreichen des Gleichgewichts wird das Ventil für eine bestimmte Zeitspanne zum Einbringen der Probe in die Säule geöffnet.)

Druckschleifensystem (Das Probengläschen wird mit dem Trärgas unter Druck gesetzt. Anschließend wird das Ventil gedreht und die Schleife mit der Probe gefüllt. Dann wird das Ventil erneut gedreht, um die Probe in die Säule einzuleiten.)

Trärgas: He, eingestellt auf 45 KPa

Thermostatisierungstemperatur: 130 °C bei Probenmaterial auf PVC-Basis; 180 °C bei Probenmaterial aus Polystyrol

Nadeltemperatur: 140 °C bei Probenmaterial auf PVC-Basis; 190 °C bei Probenmaterial aus Polystyrol

Transfer-Line-Temperatur: 140 °C bei Probenmaterial auf PVC-Basis; 190 °C bei Probenmaterial aus Polystyrol

Injektionszeit: 0,05 min

Druckaufbaudauer: 4 min

Thermostatisierungsdauer: 30 min

Verweilzeit: 0,2 min

#### 12.4.3.3 Andere Laborgeräte

Die Glasgeräte sollten vor der Verwendung gereinigt, vorzugsweise mit wenigen Millilitern Dichlormethan ausgespült und getrocknet werden, um eine Verunreinigung mit Benzol, Toluol oder Xylenen zu vermeiden.

##### 12.4.3.3.1 Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 0,1 mg

**12.4.3.3.2 Kühlschrank**, der eine Temperatur von  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$  aufrechterhalten kann

**12.4.3.3.3 Braune Probengläschen** für die Headspace-Probenahme

**12.4.3.3.4 Messpipetten**, Ma volumen von 0,5 ml, 1 ml, 2 ml, 10 ml und 20 ml

**12.4.3.3.5 Messkolben aus braunem Glas**, Ma volumen von 10 ml, 20 ml, 50 ml und 100 ml

**12.4.3.3.6 Dosierspritze**, Ma volumen von 1 000  $\mu\text{l}$

#### 12.4.4 Herstellen der Standardlösungen

Von jedem Standard (Benzol, Toluol, *m*-, *p*-, *o*-Xylol) sind etwa 100 mg in einen Messkolben genau einzuwägen, mit Methanol zu lösen und auf 100 ml aufzufüllen. Diese Standard-Stammlösung ist mit Methanol so zu verdünnen, dass Standardlösungen mit den Konzentrationen 5  $\mu\text{g/ml}$ , 10  $\mu\text{g/ml}$ , 20  $\mu\text{g/ml}$ , 50  $\mu\text{g/ml}$  und 100  $\mu\text{g/ml}$  erhalten werden.

Die Lösungen müssen in Glasgefäßen (12.4.3.3.3 und 12.4.3.3.5) bei  $(4 \pm 2)^\circ\text{C}$  aufbewahrt und gehandhabt werden. Die Standard-Stammlösung muss innerhalb von einem Monat verwendet werden. Die Standardlösungen müssen frisch hergestellt werden.

#### 12.4.5 Probenahme

Die für das Verfahren zutreffende Probe ist PVC-Modelliermasse oder Polystyrolgranulat. Es werden repräsentative Probenmengen des Materials ohne weiteres Homogenisieren entnommen. Die Proben müssen bis zur Analyse in einem dichten Behälter aufbewahrt werden, um Verluste von flüchtigen Substanzen zu vermeiden.

#### 12.4.6 Probenvorbereitung

Es ist keine spezielle Probenvorbereitung erforderlich. Bei PVC-Material ist jede Prüfmenge als Einzelstück ähnlicher Form und Masse zu nehmen.

Es sind möglichst von jeder Farbe des Materials Prüfmengen zu nehmen und diese getrennt zu behandeln.

In jedes von fünf Headspace-Probengläschen ist eine Prüfmenge von  $(1 \pm 0,05)$  g auf 0,001 g einzuwägen. Anschließend sind 500  $\mu\text{l}$  der verschiedenen Standardlösungen (12.4.4) zuzugeben, um jeweilige Standardadditionen von 2,5  $\mu\text{g}$ , 5  $\mu\text{g}$ , 10  $\mu\text{g}$ , 25  $\mu\text{g}$  und 50  $\mu\text{g}$  zu erhalten.

Jedes Probengläschen ist schnell zu verschließen und bei Umgebungstemperatur für 1 h aufzubewahren.

#### 12.4.7 Durchführung

Vor der Injektion ist jede Prüfmenge im Headspace-GC-System für genau 30 min auf  $130^\circ\text{C}$  bei Analyse von Probenmaterial auf PVC-Basis oder  $180^\circ\text{C}$  bei Analyse von Probenmaterial aus Polystyrol zu erwärmen. Des Weiteren ist ein leeres Probengläschen als Blindprobe zu analysieren, um zu bestimmen, ob die Umgebungsluft zu einer Verunreinigung (Kontamination) führt.

Die Proben sind unter den in 12.4.3.1 festgelegten GC-Bedingungen zu analysieren.

#### 12.4.8 Auswertung

Die Peakflächen der einzelnen Bestandteile sind in einem Diagramm gegen die einzelnen zugesetzten Konzentrationen aufzutragen. Die Extrapolation der Gerade auf die Konzentrationsachse (Schnittpunkt) entspricht als Absolutwert der eigentlichen Konzentration des Analyten in der Probe.

Der Regressionskoeffizient (*r*) muss besser als 0,995 sein.

#### 12.4.9 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens folgende Angaben enthalten:

- a) Art und Kennzeichnung des geprüften Produktes und/oder Materials;
- b) einen Verweis auf diese Europäische Norm;
- c) die Prüfergebnisse, angegeben als:
  - aus PVC oder Polystyrol freigesetztes Benzol, in mg/kg;
  - aus PVC oder Polystyrol freigesetztes Toluol, in mg/kg;
  - aus PVC oder Polystyrol freigesetztes Xylol, in mg/kg;
- d) jegliche Abweichung vom festgelegten Prüfverfahren;
- e) das Prüfdatum.

#### 12.4.10 Kritische Kontrollpunkte

Das Volumen an Standardlösung muss der Oberfläche im unteren Bereich des Probengläschens zugegeben werden. Auf Grund der Flüchtigkeit der organischen Verbindungen muss das Probengläschen unmittelbar anschließend dicht verschlossen werden.

Die Erhitzungsdauer des Spielzeugmaterials muss für jede Probe genau 30 min betragen. Die Temperatur des Heizblocks zur Thermostatisierung muss auf genau 130 °C bei Modellermassen auf PVC-Basis und genau 180 °C bei Polystyrolgranulat geregelt werden.

Das Septum des Headspace-Probengläschens darf keinen Einfluss auf die Ergebnisse haben (Inertheit, keine Freisetzungen, keine Adsorption).

### 12.5 Bestimmung des Styrolgehalts in Polystyrolgranulat

#### 12.5.1 Kurzbeschreibung

Die Menge des Styrols in Polystyrol wird durch Gaschromatographie mit Massenspektroskopie als Nachweissystem durchgeführt. Die quantitative Bestimmung wird durch Kalibrierung mit externen Standards des Styrolmonomers erreicht.

Das Verfahren ist für die quantitative Bestimmung von Styrol innerhalb eines Analytkonzentrationsbereichs von etwa (50 bis 3 000) mg/kg Polystyrol geeignet.

#### 12.5.2 Standards und Reagenzien

##### 12.5.2.1 Standard

Tabelle 30 — Standard

| Chemikalie                                        |
|---------------------------------------------------|
| Styrol, aufbewahrt bei $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$ |