

DIN EN 17937



ICS 71.080.15; 83.140.01

Einsprüche bis 2023-03-06

Entwurf

**Reglementierte Chemikalien in Erzeugnissen –
Bestimmung des Gehalts von polyzyklischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels Gaschromatographie in Kunststoff und
Gummi in Gegenständen für die breite Öffentlichkeit, die in direkten
Kontakt mit der menschlichen Haut und der Mundhöhle kommen;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17937:2023**

Regulated chemicals in products –

Determination of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by gas chromatography coupled to mass-spectrometry in plastic and rubber in articles supplied to the general public that come into direct contact with human skin and oral cavity;
German and English version prEN 17937:2023

Substances réglementées dans les produits –

Détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse dans les articles en plastique et en caoutchouc fournis au grand public entrant en contact direct avec la peau humaine et la cavité buccale;

Version allemande et anglaise prEN 17937:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-01-06 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfs besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

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

Gesamtumfang 34 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17937:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 462 „Reglementierte Chemikalien in Produkten“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR (Frankreich) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-08-91 AA „Übersichtsanalysen (Screenings) für besonders besorgniserregende Stoffe“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 6427:2013 siehe DIN EN ISO 6427:2014-08

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 6427:2014-08, *Kunststoffe — Bestimmung der extrahierbaren Bestandteile durch organische Lösemittel (Standardverfahren) (ISO 6427:2013); Deutsche Fassung EN ISO 6427:2014*

– *Entwurf* –

E DIN EN 17937:2023-02

– Leerseite –

Reglementierte Chemikalien in Erzeugnissen – Bestimmung des Gehalts von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mittels Gaschromatographie in Kunststoff und Gummi in Gegenständen für die breite Öffentlichkeit, die in direkten Kontakt mit der menschlichen Haut und der Mundhöhle kommen

Regulated chemicals in products – Determination of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by gas chromatography coupled to mass-spectrometry in plastic and rubber in articles supplied to the general public that come into direct contact with human skin and oral cavity

Substances réglementées dans les produits – Détermination de la teneur en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse dans les articles en plastique et en caoutchouc fournis au grand public entrant en contact direct avec la peau humaine et la cavité buccale

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	5
5 Reagenzien	6
6 Prüfgeräte und Materialien	7
7 Probenherstellung und -lagerung	8
7.1 Probenherstellung	8
7.2 Herstellung von Standardlösungen	8
7.3 Probenlagerung	9
8 Durchführung	9
8.1 Extraktion	9
8.1.1 Vorprüfung	9
8.1.2 Extraktionsverfahren	10
8.2 Probenreinigung	11
8.3 Bestimmung mit GC-MS	11
8.3.1 Einstellungen des Gaschromatographen	11
8.3.2 Bedingungen bei der Massenspektrometrie (MS)	12
8.4 Kalibrierung mit internem Standard	12
8.4.1 Allgemeines	12
8.4.2 Erstkalibrierung	12
8.4.3 Verifizierung der Kalibrierung	13
8.5 Messung	13
8.6 Identifizierung	13
9 Berechnung	13
10 Prüfbericht	14
Literaturhinweise	15

Tabellen

Tabelle 1 — PAK-Liste	5
Tabelle 2 — Native (Kalibrierstandards) und deuterierte (interne Standards) PAK-Verbindungen	6
Tabelle 3 — Herstellung von PAK-Lösungen aus Stammlösungen zur Kalibrierung	9
Tabelle 4 — Zur Identifizierung mittels GC/MS zu nutzende Diagnose-Ionen	12

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17937:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 462 „Reglementierte Chemikalien in Produkten“ erarbeitet, dessen Sekretariat von AFNOR gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Einleitung

Die Europäische Kommission änderte im Dezember 2013 auf der Grundlage eines im Jahr 2010 von den deutschen Behörden erarbeiteten Berichts den Anhang XVII der REACH-Verordnung durch Verordnung (EU) Nr. 1272/2013, wobei Eintrag Nummer 50 geändert und die Absätze 5 und 6 hinzugefügt wurden. Diese Verordnung behandelt und beschränkt die Verwendung von acht PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) in Gummi- und Kunststoffzeugnissen, die der breiten Öffentlichkeit angeboten werden und die unter üblichen oder vernünftigerweise vorhersehbaren Nutzungsbedingungen direkt und über längere Zeit oder kurzfristig wiederholt mit der menschlichen Haut oder der Mundhöhle in Berührung kommen.

Um die Durchsetzung dieser Beschränkung zu unterstützen, hat die Europäische Kommission beim Europäischen Komitee für Normung (CEN) und beim Europäischen Komitee für elektrotechnische Normung (CENELEC) die Erarbeitung von harmonisierten Normen für die analytische Bestimmung der jeweiligen Konzentrationen der 8 in Nummer 50 von Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (REACH) angeführten karzinogenen PAK in Kunststoff- und Gummierzeugnissen beauftragt (siehe Normungsauftrag M/556).

Ein von CEN-CENELEC zusammengestellter Technischer Lenkungsausschuss der Arbeitsgruppe 13 „PAK“ (CEN-CLC/BT/WG 13) musste diesen Auftrag in einer Rahmenuntersuchung untersuchen, die klären sollte, ob Verfahren zur Bestimmung des PAK-Gesamtgehaltes in Gummi- und Kunststoffzeugnissen existieren, und darüber hinaus auch, ob die Marktaufsichtsbehörden bei der Durchführung zerstörungsfreier Screeningtests durch spektroskopische Verfahren unterstützt werden könnten.

Die Rahmenuntersuchung, die auf einer aktuellen Literaturrecherche beruhte, kam zu dem Ergebnis, dass die Notwendigkeit besteht, eine harmonisierte Norm zur Unterstützung der Rechtsvorschriften nach Verordnung (EU) Nr. 1272/2013 zu erarbeiten; die Erarbeitung erfolgt im Anschluss.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gesamtgehaltes der 8 regulierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), siehe Tabelle 1, in Kunststoff- und Gummierzeugnissen durch GC-MS (Gaschromatographie/Massenspektrometrie) auf 0,1 mg PAK/kg bei Kunststoff und auf 0,2 mg PAK/kg bei Gummi fest.

Tabelle 1 — PAK-Liste

PAK	CAS-Nummer
Benzo[a]pyren (BaP)	CAS-Nummer: 50-32-8
Benzo[e]pyren (BeP)	CAS-Nummer: 192-97-2
Benzo[a]anthracen (BaA)	CAS-Nummer: 56-55-3
Chrysen (CHR)	CAS-Nummer: 218-01-9
Benzo[b]fluoranthen (BbFA)	CAS-Nummer: 205-99-2
Benzo[j]fluoranthen (BjFA)	CAS-Nummer: 205-82-3
Benzo[k]fluoranthen (BkFA)	CAS-Nummer: 207-08-9
Dibenzo[a,h]anthracen (DBahA)	CAS-Nummer: 53-70-3

ANMERKUNG Andere PAK-Verbindungen können ebenfalls mit diesem Verfahren analysiert werden, wenn die Eignung überprüft wurde.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN ISO 22892:2011, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie (ISO 22892:2006)*

ISO 1407:2011, *Rubber — Determination of solvent extract*

ISO 21461:2012, *Rubber — Determination of the aromaticity of oil in vulcanized rubber compounds*

3 Begriffe

In diesem Dokument werden keine Begriffe aufgeführt.

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

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

4 Kurzbeschreibung

Die Probe wird mit Toluol (oder n-Heptan) durch Soxhlet-Extraktion oder Randall-Extraktion (automatisierte Soxhlet-Extraktion) oder durch Extraktion im Ultraschallbad extrahiert. Der Extrakt wird konzentriert und

Interferenzen werden mithilfe eines Reinigungsverfahrens entfernt. Anschließend wird ein Aliquot mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert.

Die PAK werden mittels GC-MS durch den Vergleich der relativen Retentionszeiten und der relativen Peakhöhen (oder Peakflächen) in Bezug auf die hinzugefügten internen Standards identifiziert und quantifiziert.

5 Reagenzien

WARNUNG — Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe können krebserregend sein, stehen im Verdacht, das Kind im Mutterleib zu schädigen, können bei längerem oder wiederholtem Kontakt zu Organschädigungen führen und können bei Verschlucken und/oder Einatmen eine tödliche Wirkung haben. Es müssen geeignete Maßnahmen ergriffen werden, um für Sicherheit zu sorgen.

Alle Reagenzien müssen von anerkannter analytischer Reinheit sein, sofern nichts anderes angegeben ist.

- Toluol, CAS-Nummer: 108-88-3, oder n-Heptan, CAS-Nummer: 142-82-5
- Ethanol, CAS-Nummer: 64-17-5
- Cyclohexan, CAS-Nummer: 110-82-7
- PAK-Standardlösungen

Die Standards müssen so ausgewählt werden, dass ihr Verhalten dem der entsprechenden Analyten entspricht und dass sie ohne Weiteres quantifiziert werden können (siehe Tabelle 2).

Alle erworbenen PAK-Standard-Materialien müssen eine 98%ige oder bessere Reinheit aufweisen und in Bezug auf ihre Reinheit, ihr Konzentrationsniveau und Echtheit vom Hersteller zertifiziert sein. In Cyclohexan verdünnte PAK-Standards können angenommen werden.

Standardlösungen und Extrakte sollten an einem dunklen Ort (z. B. in Braunglas) bei etwa $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$ gelagert werden. Diese Standardlösungen und Extrakte dürfen nach 1 Jahr nicht mehr verwendet werden.

- Interne Standards

Mindestens 3 interne Standards müssen verwendet werden, wobei eine jeder Ringsystemfamilie, wie in Tabelle 2 aufgeführt, Anwendung finden muss. Die in Tabelle 2 aufgeführten internen Standards sind Beispiele. Es dürfen auch andere interne Standards verwendet werden, solange sie mindestens die Ringsysteme 3+, 4+ und 5+ repräsentieren.

Tabelle 2 — Native (Kalibrierstandards) und deuterierte (interne Standards) PAK-Verbindungen

Kalibrierstandard	Ringsystem	Interner Standard
Benzo[a]anthracen	3+	Benzo[a]anthracen-d12
Chrysen	3+	Benzo[a]anthracen-d12
Benzo[k]fluoranthren	4+	Benzo[b]fluoranthren-d12
Benzo[b]fluoranthren	4+	Benzo[b]fluoranthren-d12
Benzo[j]fluoranthren	4+	Benzo[b]fluoranthren-d12
Benzo[a]pyren	5+	Benzo[a]pyren-d12
Benzo[e]pyren	5+	Benzo[a]pyren-d12
Dibenzo[a,h]anthracen	5+	Benzo[a]pyren-d12

6 Prüfgeräte und Materialien

Um Störeinflüsse zu vermeiden, wird empfohlen, Kunststoffe oder andere organische Materialien zu vermeiden.

Es wird empfohlen, die üblichen Geräte und Laborgeräte aus Glas nach EN ISO 4787:2021 und das Folgende zu verwenden:

- Analysenwaage, mit einer Fehlergrenze von mindestens 0,1 mg zum Wägen der Proben.

Eine Analysenwaage mit einer Fehlergrenze von mindestens 0,01 mg muss von Laboren verwendet werden, die ihre Stammlösungen aus reinen Chemikalien herstellen;
- Mikropipetten, 50 µl und 100 µl;
- Pipette, mit einem Volumen von 0,5 ml bis 5 ml;
- Glasfläschchen (braun);
- Gaschromatograph mit Massenspektrometrie-Kopplung (MS) mit der Möglichkeit der Elektronenionisation (EI) und Einzelionenerfassungsmodus (SIM, en: single ion monitoring) oder Tandem-Massenspektrometrie (MS/MS) mit multiplem Reaktionsmonitoringmodus (MRM).

GC-Kapillarsäule: Es wird ausdrücklich empfohlen, eine speziell für die PAK-Analyse vorgesehene GC-Säule mit einer Säulenlänge von mindestens 30 m, einem Innendurchmesser von 0,25 mm bis 0,32 mm und einer Filmdicke von 0,17 µm bis 0,25 µm zu verwenden.

Desaktivierte gerade Borosilikatglas-Liner mit einem kleinen Stück desaktivierter Glaswolle – dieser Liner darf verwendet werden, solange das Auflösungsvermögen zufriedenstellend ist.

Ein alternativer Liner ist ein nicht desaktivierter Split/Splitlos-Liner mit Glaswolle (gerader Liner mit 4 mm Innendurchmesser).

Die Liner müssen vor der Benutzung mit einem Silanisierungsmittel desaktiviert werden. Eine weitere Alternative ist ein Split/Splitlos-Liner mit Fluorkohlenstoff-Einlassdichtung. Ein derartiger Liner ist bereits mit konditionierter silanisierter Glaswolle ausgestattet.

Andere Liner dürfen verwendet werden, wenn sie zu annehmbaren Ergebnissen führen.

Es wird empfohlen, eine vergoldete Dichtung oder eine ähnliche nicht reaktive Dichtung für den GC-Injektionsanschluss zu verwenden.

GC/MS-Autosampler-Fläschchen aus Braunglas mit polytetrafluorethylen (PTFE)-beschichteten Kappen.

Crimper-Werkzeug.

- Extraktionsgerät:
 - Ultraschallbad: Mindestleistung 200 W mit einer Flüssigkeitsoberfläche von 706 cm² – dies entspricht 0,28 W/cm² – ohne Korb und mit einem innen- oder außenliegenden Thermostat;
 - Soxhlet-Extraktor mit Rückflusskühler mit einem Fassungsvermögen von 50 ml oder 100 ml und mit Kolben mit einem Nennvolumen von 250 ml;
 - Randall-Extraktion (automatisierte Soxhlet-Extraktion);
- Material für die Probenreinigung: