

DIN EN 1811



ICS 39.060

Entwurf

Einsprüche bis 2021-12-22
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 1811:2015-10

**Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit von
sämtlichen Stäben, die in durchstochene Körperteile eingeführt werden
und Erzeugnissen, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung
kommen;**

Deutsche und Englische Fassung prEN 1811:2021

Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin;

German and English version prEN 1811:2021

Méthode d'essai de référence relative à la libération du nickel par les assemblages de tiges qui sont introduites dans les parties percées du corps humain et les produits destinés à entrer en contact direct et prolongé avec la peau;

Version allemande et anglaise prEN 1811:2021

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2021-10-22 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 nafuo@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 Feinmechanik und Optik (NAFuO) oder Alexander-Wellendorff-Str. 2, 75172 Pforzheim.

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 63 Seiten

DIN-Normenausschuss Feinmechanik und Optik (NAFuO)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 1811:2021) wurde vom CEN/TC 347 „Analyseverfahren für Allergene“ (Sekretariat: SNV, Schweiz) unter Beteiligung deutscher Experten erarbeitet.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 027-04-07 AA „Analyseverfahren für Allergene und gesundheitlich bedenkliche Metalle“ im DIN-Normenausschuss Feinmechanik und Optik (NAFuO).

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 internationalen Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 3696 siehe DIN ISO 3696

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN 1811:2015-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) in Abschnitt 3 *Begriffe* wurden die Begriffe „Oberflächenbeschaffenheit“ und „demontieren“ aufgenommen;
- b) die Angaben zu Qualitätskontrollmaterialien in 7.3 und dem normativen Anhang B wurden gestrichen;
- c) der Abschnitt 7 *Proben* wurde überarbeitet;
- d) der bisherige Anhang C „Anforderungen an die Probenvorbereitung“ wurde grundlegend überarbeitet. Die Informationen zu Verfahren für Stäbe und Gegenstände mit homogenen und inhomogenen Materialien wurden in Tabelle B.1 zusammengefasst;
- e) B.4.2.5 *Uhren* wurde überarbeitet und durch ein Flussdiagramm für die Probenvorbereitung für vollständige Uhren ergänzt;
- f) in B.5.1.1 wurden Anforderungen zu gedrehtem oder gewebtem Draht ergänzt;
- g) die Literaturhinweise wurden aktualisiert;
- h) das Dokument wurde redaktionell überarbeitet.

Nationaler Anhang NA
(informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen*

— Leerseite —

<i>Titel de:</i>	Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit von sämtlichen Stäben, die in durchstochene Körperteile eingeführt werden und Erzeugnissen, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen
<i>Titel en:</i>	Reference test method for release of nickel from all post assemblies which are inserted into pierced parts of the human body and articles intended to come into direct and prolonged contact with the skin
<i>Titel fr:</i>	Méthode d'essai de référence relative à la libération du nickel par les assemblages de tiges qui sont introduites dans les parties percées du corps humain et les produits destinés à entrer en contact direct et prolongé avec la peau

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Reagenzien	6
6 Geräte	8
7 Proben	8
7.1 Anzahl der Prüfmuster	8
7.2 Probenfläche	8
7.2.1 Definition der Probenfläche	8
7.2.2 Bestimmung der Probenfläche	9
7.2.3 Abdecken von Flächen, die keine Probenflächen sind	9
7.3 Entfetten der Probe vor der Prüfung	9
8 Durchführung	9
8.1 Vorbereitung der Prüflösung	9
8.2 Migrationsverfahren	10
8.3 Blindwerte	11
8.4 Nickelbestimmung	11
8.4.1 Allgemeines	11
8.4.2 Kalibrierlösungen	11
8.4.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze	11
8.4.4 Anzahl der Messungen	11
9 Berechnungen	11
9.1 Nickellässigkeit	11
9.2 Interpretation der Ergebnisse	12
9.2.1 Allgemeines	12
9.2.2 Bewertung der Konformität	12
9.2.3 Messunsicherheit	13
10 Prüfbericht	13
Anhang A (informativ) Erweiterte Messunsicherheit des Prüfverfahrens und Bewertung der Einhaltung der Migrationslimits	14
Anhang B (informativ) Probenvorbereitung von Stäben, die in durchstochene Teile des menschlichen Körpers eingeführt werden und für Erzeugnisse, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen, vor der Prüfung der Nickellässigkeit	16
Anhang C (informativ) Aus ungleichen Materialien hergestellte Erzeugnisse	29
Literaturhinweise	30

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 1811:2021) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 347 „Methods for analysis of allergens“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SNV gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 1811:2011+A1:2015 ersetzen.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Mandats erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation CEN erteilt haben.

Einleitung

Nickel ist das häufigste Kontaktallergen in Europa und unerwünschte Hautreaktionen gegenüber Nickel sind seit vielen Jahrzehnten bekannt,

Die Hautabsorption von einer ausreichenden Menge Nickelionen, abgegeben von einigen Nickel enthaltenden Materialien, die in durchstochene Ohren oder in andere durchstochene Teile des menschlichen Körpers eingeführt werden oder in unmittelbaren und länger andauernden Kontakt mit der Haut kommen, ist zur Sensibilisierung erforderlich.

Einmal sensibilisiert, ruft ein erneuter Kontakt zu löslichen Nickelsalzen eine allergische Kontaktdermatitis hervor. Es ist bekannt, dass zur Sensibilisierung höhere Aufnahmemengen an Nickel benötigt werden, als zur Auslösung einer Kontaktdermatitis bei bereits sensibilisierten Personen. Es gibt eine große Variationsbreite im Grad der Empfindlichkeit gegenüber Nickel zwischen den einzelnen Individuen. Dieses weitverbreitete Gesundheitsproblem hat zur Ergreifung mehrerer Maßnahmen geführt, mit denen seine Verbreitung eingedämmt werden soll. Diese Maßnahmen umfassen auch die Anforderungen diesem Dokument, mit der eine chemische *In-vitro*-Prüfung geliefert wird, die weitestgehend mit den unterschiedlichen biologischen Reaktionen des Menschen übereinstimmt, die auftreten, wenn metallische oder metallisch beschichtete, nickelhaltige Erzeugnisse in unmittelbaren und länger andauernden Kontakt mit der Haut oder mit durchstochenen Körperteilen kommen. Dieses Dokument liefert ein Verfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit aus einem Erzeugnis, das für eine Woche in künstlichen Schweiß getaucht wird. Klinische Epikutan-Tests mit einer kleinen Auswahl an nickelhaltigen Legierungen und Beschichtungen bei nickelsensibilisierten Personen deuten an, dass die Höhe der Ergebnisse, die mit der jetzigen analytischen Methode ermittelt wurde, eng mit den Ergebnissen der Epikutan-Tests korrespondieren. Für Erzeugnisse, die in unmittelbaren und längeren Kontakt mit der Haut kommen, wurde ein Migrationslimit für die Nickellässigkeit von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ und für sämtliche Stäbe, die in durchstochene Ohren oder andere durchstochene Körperteile eingeführt werden, wurde ein Limit für die Nickellässigkeit von kleiner als $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ in der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates (in der jeweils gültigen Fassung) festgelegt.

ANMERKUNG ZUR ÜBERSETZUNG In dieser Übersetzung werden die folgenden Begriffe synonym verwendet:
Nickellässigkeit und Nickelabgabe,
kombinierte Messunsicherheit und Kenngröße für die Messfähigkeit ($u_{t,r}$).

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren fest, um die Nickellässigkeit von sämtlichen Stäben, die in durchstochene Ohren und in andere durchstochene Teile des menschlichen Körpers eingeführt werden sowie von Erzeugnissen, die unmittelbar und länger mit der Haut in Berührung kommen, zu bestimmen, um festzustellen, ob diese Erzeugnisse Nr. 27 Anhang XVII der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates (REACH) entsprechen.

Brillenfassungen und Sonnenbrillen sind von dem Anwendungsbereich dieses Dokuments ausgenommen.

ANMERKUNG Brillenfassungen und Sonnenbrillen unterliegen den Anforderungen von EN 16128.

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 12472, *Simulierte Abrieb- und Korrosionsprüfung zum beschleunigten Nachweis der Nickelabgabe von mit Auflagen versehenen Gegenständen*

EN ISO 3696, *Water for analytical use — Specification and test methods (ISO 3696)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

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

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

3.1

homogen

von durchgängig einheitlicher Zusammensetzung, die nicht in verschiedene Materialien getrennt werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Ein beschichtetes Material ist nicht homogen.

3.2

repräsentativ

bester Schätzwert für die tatsächliche Migrationsrate aller Oberflächen, die in unmittelbarem und längerem Kontakt mit der Haut unter üblichen und vorhersehbaren Anwendungsbedingungen stehen

3.3

Oberflächenbeschaffenheit

Aussehen und Beschaffenheit einer Oberfläche, die durch ihre Glätte oder Rauheit gekennzeichnet ist

Anmerkung 1 zum Begriff: In der Reihenfolge der zunehmenden Glätte kann die Oberflächenbeschaffenheit typischerweise als bearbeitete Oberfläche, geschliffene Oberfläche, gebürstete Oberfläche, matte Oberfläche, satinierte Oberfläche, spiegelnde Oberfläche oder polierte Oberfläche beschrieben werden.

- 3.4**
Probenfläche
 α
Oberfläche(n), die in die Prüflösung eingetaucht wird/werden und nicht mit Abdeckungsmittel abgedeckt ist/sind
- 3.5**
demontieren
in seine Einzelteile zu zerlegen, ohne diese Teile oder deren Oberflächenbeschaffenheit zu beschädigen
- 3.6**
Stab
Ohrstecker oder Piercing-Gegenstand
- 3.7**
Prüflösung
Lösung hergestellt nach 8.1
- 3.8**
Abgabelösung
Lösung, die sich aus dem Migrationsverfahren entsprechend 8.2 ergibt

4 Kurzbeschreibung

Die auf Nickellässigkeit zu prüfende Probe wird für die Dauer von einer Woche in eine Lösung von künstlichem Schweiß eingelegt. Die Konzentration des in der Lösung gelösten Nickels wird mit einem geeigneten analytischen Verfahren bestimmt, z. B. mit induktiv gekoppelter Plasma-Spektrometrie. Die Nickellässigkeit wird in Mikrogramm pro Quadratzentimeter je Woche ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$) angegeben.

Gegenstände mit nicht nickelhaltigen Außenbeschichtungen, die in direkten und länger andauernden Kontakt mit der Haut sind müssen nach EN 12472 und anschließend nach dieser Norm geprüft werden.

ANMERKUNG Informationen über die Anwesenheit von Nickel können durch die Durchführung eines der in CEN/TR 12471 angegebenen Tests erhalten werden. (in Vorbereitung).

5 Reagenzien

Wenn nicht anders angegeben, müssen alle Reagenzien, Materialien und Gerätschaften, die in Kontakt mit den Prüfmustern oder Reagenzien kommen als nickelfrei nachgewiesen sein und alle Reagenzien dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ oder besser entsprechen.

- 5.1 Deionisiertes Wasser** nach EN ISO 3696, Qualität 2.
- 5.2 Natriumchlorid**, NaCl.
- 5.3 DL-Milchsäure**, $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, > 88 % (m/m).
- 5.4 Harnstoff**, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.
- 5.5 Natriumhydroxid**, Plätzchen, Reinheit ≥ 98 %, wasserfrei.

5.5.1 Zubereitung von 1 M Natriumhydroxidlösung.

4 g $\pm$ 0,01 g Natriumhydroxid (5.5) einwiegen, in ein 100-ml-Becherglas überführen und 50 ml deionisiertes Wasser (5.1) hinzufügen. Unter Rühren auf Raumtemperatur abkühlen. Die Lösung in einen 100-ml-Messkolben überführen und bis zur Marke mit deionisiertem Wasser (5.1) auffüllen.

Alternativ ist es möglich, eine 1 M Fertiglösung zu verwenden.

5.5.2 Zubereitung von 0,1 M Natriumhydroxidlösung.

25 ml der 1 M Natriumhydroxidlösung (5.5.1) in einen 250-ml-Messkolben geben und bis zur Marke mit deionisiertem Wasser (5.1) auffüllen.

Alternativ ist es möglich, eine 0,1 M Fertiglösung zu verwenden.

5.6 Salzsäure, 32 % (m/m).

5.6.1 Zubereitung von 0,1 M Salzsäurelösung.

1 ml Salzsäure (5.6) in einen 100-ml-Messkolben überführen und bis zur Marke mit deionisiertem Wasser (5.1) auffüllen.

Alternativ ist es möglich, eine 0,1 M Fertiglösung zu verwenden.

5.7 Salpetersäure, 65 % bis 70 % (m/m).

5.7.1 Verdünnte Salpetersäure, etwa 5 % (m/m).

30 ml Salpetersäure (5.7) in ein 500-ml-Becherglas mit etwa 350 ml deionisiertem Wasser (5.1) geben. Rühren und auf Raumtemperatur abkühlen. Die Lösung in einen 500-ml-Messkolben überführen und mit deionisiertem Wasser (5.1) bis zur Marke auffüllen.

5.8 Entfettungslösung

5 g eines anionischen oberflächenaktiven Mittels, wie z. B. Natriumdodecylsulfat oder Natriumalkylaurylsulfat in 1 000 ml deionisiertem Wasser (5.1) lösen. Ein angemessen verdünntes, neutrales, handelsüblich erhältliches Reinigungsmittel darf verwendet werden.

5.9 Wachs oder Abdecklack (für galvanische Zwecke geeignet), das/der die Nickelabgabe aus einer Oberfläche verhindert.

Wachs oder Abdecklack müssen nach einfachem oder mehrfachem Auftrag auf das Prüfmuster geeignet sein, die Nickellässigkeit von einer Nickel-abgebenden Oberfläche zu verhindern. Der Nickelgehalt der Abgabelösung darf durch das Abdeckmittel nicht beeinflusst werden. Das Wachs/der Abdecklack muss auf seine Eignung für die vorgesehene Verwendung getestet werden.

ANMERKUNG 1 Bei der Verwendung von Wachs werden die Proben in das geschmolzene Wachs getaucht. Um die Haftung des Wachses zu verbessern, kann der Artikel vorgewärmt werden, sofern die Arteikeigenschaften nicht verändert werden

ANMERKUNG 2 Um Risse und Spalten zu überdecken, kann es notwendig sein, mehr als eine Schicht Lack aufzutragen, 2 bis 3 Schichten mögen erforderlich sein, um das gewünschte Ergebnis zu erzielen. Es kann hilfreich sein, die Qualität des Abdeckens visuell mit einer schwachen (z. B. 2- bis 5-fachen) Lupe zu prüfen.

6 Geräte

6.1 Übliche Laborausstattung.

6.2 Ein pH-Messgerät, Messungenauigkeit $\pm$ pH 0,05.

6.3 Analytisches Messgerät, mit dem eine Konzentration von 0,01 mg Nickel je Liter in der aufbereiteten Abgabelösung nachgewiesen werden kann.

Es wird empfohlen, ein Spektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (optische Emission: ICP-OES oder Massenspektrometer: ICP-MS) oder ein Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer (GF-AAS) zu verwenden.

6.4 Thermostatisch geregeltes Wasserbad oder Trockenschrank mit oder ohne Kühlmöglichkeit, mit einer Temperaturkonstanz von (30 ± 2) °C.

6.5 Gefäß mit Deckel, aus einem nichtmetallischen, nicht Nickel abgebenden und Salpetersäurebeständigen Material, wie z. B. Glas und/oder Polypropylen und/oder Polytetrafluorethylen und/oder Polystyrol.

Die Probe muss mit einer Haltevorrichtung, die aus denselben Materialien wie oben aufgelistet hergestellt ist, so in die Flüssigkeit gehängt werden, dass der Kontakt der Probenfläche (7.2.1) mit den Wänden und dem Boden des Gefäßes verhindert wird. Größe und Form des Gefäßes und der Haltevorrichtung müssen so gewählt werden, dass das Volumen der Prüflösung zur vollständigen Bedeckung des Prüfmusters möglichst gering ist.

ANMERKUNG Ein Faden kann verwendet werden, um die Proben in die Flüssigkeit zu hängen, ohne das Gefäß zu berühren.

Um jede Spur von Nickel zu entfernen, müssen das Gefäß und die Haltevorrichtung vorbehandelt werden, indem sie für mindestens 4 h in einer Lösung aus verdünnter Salpetersäure (5.7.1) gelagert werden. Nach dieser Säurereinigung das Gefäß und die Haltevorrichtung mit deionisiertem Wasser spülen und trocknen.

6.6 Gerät für die Längenmessung, z. B. digitaler Messschieber mit einer Mindestauflösung von mindestens 50 μ m oder ein Mikrometer mit einer Mindestauflösung von mindestens 5 μ m.

7 Proben

7.1 Anzahl der Prüfmuster

Es müssen mindestens drei Prüfmuster der gleichen Charge geprüft werden, falls möglich.

7.2 Probenfläche

7.2.1 Definition der Probenfläche

Nur die Oberfläche(n), die unmittelbaren und längeren Hautkontakt kommt/kommen und/oder die Kontakt mit durchstochenen Körperteilen hat/haben, müssen geprüft werden (d.h. die Probenfläche).

Das Prüflabor muss sich auf B.4 beziehen, um zu bestimmen, welche Flächen zu prüfen sind.

Bei der Berechnung der Probenfläche für die Bestimmung der Nickellässigkeit dürfen die Flächen der nicht nickelhaltigen Teile nicht mitgerechnet werden.

7.2.2 Bestimmung der Probenfläche

Die Bestimmung der Probenfläche (a) in Quadratcentimetern erfolgt durch Anzeichnen des Umrisses der Probenfläche unter der Annahme, dass der Artikel bestimmungsgemäß getragen oder benutzt wird (siehe Anhang B), und durch Messen mit einem geeigneten Messgerät (6.6).

Um den erforderlichen Grad an analytischer Empfindlichkeit zu erreichen, muss eine Mindestprobenfläche von $0,2 \text{ cm}^2$ geprüft werden. Wenn nötig, können identische Artikel zusammen geprüft werden, um diese Mindestprobenfläche zu erhalten.

Je näher die Nickellässigkeit an den durch die EG-Verordnung festgelegten Migrationslimits liegt oder je kleiner die Prüffläche ist, umso genauer muss die Oberflächenmessung sein.

7.2.3 Abdecken von Flächen, die keine Probenflächen sind

Um die Freisetzung von Nickel aus anderen Bereichen als dem Probenbereich zu verhindern, müssen diese Bereiche entfernt oder vor der Prüflösung geschützt werden. Dies kann nach dem Entfetten (siehe 7.3) durch das Auftragen einer oder mehrerer Schichten eines Waxes oder Lackes (5.9) erreicht werden, der nachweislich vor Nickelfreisetzung schützt.

Das Prüflabor sollte in B.4 nachsehen, um festzulegen, welche Oberflächen zu prüfen sind.

ANMERKUNG Wenn die Kontaktzone mit der Haut repräsentativ für den gesamten Artikel ist, kann erwogen werden, ihn ohne Abdeckung zu prüfen. Siehe B.4 für eine Anleitung.

7.3 Entfetten der Probe vor der Prüfung

Die Probe wird vorsichtig für 2 min bei Raumtemperatur in der Entfettungslösung (5.8) geschwenkt. Danach wird sie gründlich mit deionisiertem Wasser (5.1) gespült und mit einem saugfähigen Papier getrocknet. Nach dem Entfetten müssen die Prüfmuster mit Kunststoffzangen oder sauberen Schutzhandschuhen angefasst werden.

ANMERKUNG Diese Reinigungsstufe ist vorgesehen, um Fett- und Hautabsonderungen, die durch das Berühren auf den Proben hinterlassen werden, zu beseitigen, nicht aber vorhandene Schutzauflagen.

8 Durchführung

8.1 Vorbereitung der Prüflösung

Die Prüflösung besteht aus deionisiertem Wasser (5.1) mit folgendem Inhalt:

- 0,5 % (m/m) Natriumchlorid (5.2);
- 0,1 % (m/m) Milchsäure (5.3);
- 0,1 % (m/m) Harnstoff (5.4); und
- 1 M (5.5.1) und 0,1 M (5.5.2) Natriumhydroxidlösung.

Die Prüflösung muss wie folgt hergestellt werden:

900 ml frisch bereitgestelltes deionisiertes Wasser (5.1) in einem 1 000-ml-Becherglas vorlegen. $1,00 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ Harnstoff (5.4), $5,00 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ Natriumchlorid (5.2) und $1,00 \text{ g} \pm 0,01 \text{ g}$ Milchsäure (5.3) zugeben und rühren, bis alle zugesetzten Reagenzien gelöst sind.

Ein pH-Messgerät entsprechend den Anweisungen des Herstellers mithilfe frisch zubereiteter Pufferlösung kalibrieren.

Die pH-Elektrode in die Prüflösung eintauchen und den pH-Wert bestimmen. Langsam und vorsichtig tropfenweise 1 M Natriumhydroxid (5.5.1) zusetzen, bis ein pH-Wert von 5,5 erreicht ist; anschließend unter ständigem Rühren langsam und vorsichtig 0,1 M Natriumhydroxid (5.5.2) zusetzen, bis ein pH-Wert von $6,5 \pm 0,05$ erreicht ist und stabil bleibt.

Den pH-Wert 10 min nach der letzten Zugabe des 0,1 M Natriumhydroxid messen, um sicherzustellen, dass der pH-Wert im Bereich von $6,5 \pm 0,05$ liegt.

Die Lösung in einen 1 000-ml-Messkolben überführen und bis zur Marke mit deionisiertem Wasser auffüllen. Vor der Verwendung sicherstellen, dass der pH-Wert der Prüflösung im Bereich von $(6,5 \pm 0,05)$ liegt.

Wenn es erforderlich ist, den pH-Wert der Lösung vor der Prüfung auf $(6,5 \pm 0,05)$ zu senken, muss dies durch langsame und vorsichtige, tropfenweise Zugabe von 0,1 M Salzsäure (5.6.1) unter ständigem Rühren erfolgen.

Für jede Prüfung muss die Prüflösung innerhalb der letzten 24 h hergestellt worden sein.

8.2 Migrationsverfahren

ANMERKUNG 1 Im nachfolgenden Text steht der Begriff „Prüflösung“ für die nach 8.1 hergestellte Lösung, der Begriff „Abgabelösung“ steht für die Lösung, die man unmittelbar aus dem Migrationsverfahren erhält. Siehe auch Begriffe 3.8 und 3.7.

Die an der Haltevorrichtung aufgehängte, entfettete Probe (7.3) in ein Prüfgefäß (6.5) einbringen. Je cm^2 Probenfläche ungefähr 1 ml Prüflösung zugeben. Die Probenfläche muss vollständig eingetaucht sein. Es ist nicht erforderlich, die Flächen einzutauchen, die vollständig durch Wachs oder Abdecklack (siehe 7.1.3) geschützt sind. Das Mindestvolumen an Prüflösung muss, unabhängig von der Größe der Probenfläche, 0,5 ml betragen. Die Probenfläche und die Menge an eingesetzter Prüflösung notieren. Das Gefäß mit einem dichten Deckel verschließen, um das Verdampfen der Prüflösung zu verhindern. Das Gefäß störungs- und bewegungsfrei in einem thermostatisch geregelten Wasserbad oder einem Trockenschrank (6.4) bei $(30 \pm 2)^\circ\text{C}$ für (168 ± 2) h belassen.

Bei sehr kleinen Prüfmuster kann es notwendig sein, mehr als ein Prüfmuster in das Gefäß zu legen, um die erforderliche Mindestfläche zu erreichen. In diesem Fall sollten die Prüfmuster sich nicht gegenseitig berühren.

Nach (168 ± 2) h die Probe aus der Abgabelösung entnehmen. Um die in Hohlräumen der Probe vorhandene Abgabelösung zu sammeln, muss das Prüfmuster auf geeignete Weise gedreht werden.

ANMERKUNG 2 Aufgrund der Struktur des Artikels kann das Spülen mit einem kleinen Volumen der Testlösung (8.1) notwendig sein, um die gesamte Abgabelösung aufzufangen. Die Spüllösung zur Abgabelösung hinzugeben.

Die Abgabelösung wird quantitativ in einen Messkolben geeigneter Größe überführt, welcher vorher einer Säurereinigung mit verdünnter Salpetersäure (5.7.1) unterzogen wurde. Um eine Verluste (Ablagerung/Fällung) des gelösten Nickels zu verhindern, wird die Abgabelösung aufbereitet, indem verdünnte Salpetersäure (5.7.1) zugegeben wird, dass eine Salpetersäure-Konzentration von etwa 1 % (V/V) erreicht wird, wenn der Kolben bis zur Marke mithilfe der Prüflösung aufgefüllt ist.

Bei der Auswahl der Größe des Messkolbens muss die Empfindlichkeit der für die Nickelbestimmung verwendeten Messgeräte berücksichtigt werden (siehe 6.3). Das minimale Endvolumen, auf das die Abgabelösung verdünnt werden darf, beträgt 2 ml.

Wenn ein Filtern erforderlich ist, um eine Beschädigung des Analysespektrometers oder eine Verstopfung der Kapillare des Geräts zu vermeiden, sollte ein Spritzenfilter mit einer geeigneten Membrangröße verwendet werden, um Partikel aus der Trennlösung vor der Analyse zu entfernen.

8.3 Blindwerte

Für jede Probe müssen gleichzeitig mit der Prüfung der Probe doppelte Blindversuche durchgeführt werden. Es müssen identische Gefäße und Halter verwendet werden, und das Prüfverfahren ist identisch, außer dass keine Probe in die Gefäße gegeben wird. Es müssen identische Mengen der Prüflösung und der verdünnten Salpetersäure verwendet werden.

8.4 Nickelbestimmung

8.4.1 Allgemeines

Der Nickelgehalt der aufbereiteten Abgabelösung muss mit einem analytischen Spektrometer (siehe 6.3) nach dem folgenden Verfahren bestimmt werden.

8.4.2 Kalibrierlösungen

Die zur Bestimmung von Nickel verwendeten Kalibrierlösungen müssen mit der Matrix der Prüflösung zuzüglich zugesetzter Salpetersäure übereinstimmen und den erwarteten Konzentrationsbereich von Nickel in den aufbereiteten Abgabelösungen abdecken.

8.4.3 Nachweis- und Bestimmungsgrenze

Zur Ermittlung von Nachweis und Bestimmungsgrenze wird empfohlen, ein etabliertes Verfahren wie z. B. das in den IUPAC-Empfehlungen [4] beschriebene zu verwenden und Konzentrationswerte sowie die Nachweisgrenze selbst als Migrationsraten anzugeben. Wenn es nötig ist, die Abgabelösung zu verdünnen, muss die Nickelkonzentration der durch diese Verdünnung erhaltenen aufbereiteten Abgabelösung über der instrumentellen Bestimmungsgrenze liegen.

8.4.4 Anzahl der Messungen

Es müssen mindestens Doppelbestimmungen aus jeder aufbereiteten Abgabelösung durchgeführt werden.

9 Berechnungen

9.1 Nickellässigkeit

Die Nickellässigkeit d einer Probe, angegeben in Mikrogramm pro Quadratzentimeter je Woche ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$), ist durch die Gleichung (1) gegeben:

$$d = \frac{V \times (C_1 - C_2)}{1000 \times a} \quad (1)$$

Dabei ist

a die Probenfläche (3.4) des Prüfmusters, in Quadratzentimeter (cm^2);

ANMERKUNG Weitere Informationen zur Bestimmung der Probenfläche können in 7.2.2 gefunden werden.

- V das Volumen der aufbereiteten Abgabelösung nach der Verdünnung, in Milliliter (ml);
- C_1 der Mittelwert der Nickelkonzentration der aufbereiteten Abgabelösung nach einer Woche, in Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$);
- C_2 der Mittelwert der Nickelkonzentration des Blindwertes nach einer Woche, in Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$).

9.2 Interpretation der Ergebnisse

9.2.1 Allgemeines

Ein Ringversuch zu diesem Prüfverfahren wurde im Jahre 2008 nach ISO 5725 (alle Teile) durchgeführt. Hierbei wurde von 15 Laboratorien die Nickellässigkeit aus drei nickelhaltigen Materialien definierter Abmessung bestimmt.

Die kombinierte Messunsicherheit $u_{t,r}$ aus diesen Versuchen definiert die gesamte relative Unsicherheit der berechneten Nickellässigkeit (9.1). Hierbei handelt es sich um eine Kombination der relativen Vergleichspräzisionen der Oberflächenbestimmung $s_{R,rel}$ (Fläche) und der analytischen Bestimmung der Nickellässigkeit $s_{R,rel}$ (Ni). Die Messunsicherheit aus diesem Versuch nach ISO 5725 (alle Teile) beträgt 46 %.

Für die Berechnung des Bereichs zur Bewertung der Einhaltung des Grenzwertes wird die resultierende erweiterte Messunsicherheit verwendet.

9.2.2 Bewertung der Konformität

9.2.2.1 Allgemeines

Es ist erforderlich, dass die Ergebnisse in allen Laboratorien nach dem gleichen Verfahren ausgewertet werden.

Wenn mehr als eine Probe desselben Artikels geprüft wird, muss die Nickellässigkeit jeder Probe mit dem jeweiligen Migrationsgrenzwert übereinstimmen, damit der Artikel in Verkehr gebracht werden darf.

Zum Vergleich der Messwerte mit dem Migrationslimit und zur Entscheidung bezüglich deren Einhaltung sind die folgenden Kriterien anzuwenden.

Dieser Abschnitt ist nur anwendbar, falls die Messunsicherheit nach 9.2.1 verwendet wird.

9.2.2.2 Erzeugnisse mit einem Migrationslimit von $0,5 \mu\text{g/cm}^2/\text{Woche}$

Aufgrund der kombinierten Messunsicherheit von 46 % ist ein Erzeugnis nur dann nicht übereinstimmend, wenn die Nickellässigkeit größer $0,88 \mu\text{g/cm}^2/\text{Woche}$ ist. Daher soll ein Erzeugnis angenommen und für den Markt freigegeben werden, wenn der gemessene Wert geringer oder gleich $0,88 \mu\text{g/cm}^2/\text{Woche}$ ist.

ANMERKUNG Weitere Erklärungen siehe Anhang A.

9.2.2.3 Erzeugnisse mit einem Migrationslimit von $0,2 \mu\text{g/cm}^2/\text{Woche}$

Aufgrund der kombinierten Messunsicherheit von 46 % ist ein Erzeugnis nur dann nicht übereinstimmend, wenn die Nickellässigkeit größer oder gleich $0,35 \mu\text{g/cm}^2/\text{Woche}$ ist. Daher soll ein Erzeugnis angenommen und für den Markt freigegeben werden, wenn der gemessene Wert geringer ist als $0,35 \mu\text{g/cm}^2/\text{Woche}$.

ANMERKUNG Weitere Erklärungen siehe Anhang A.

9.2.3 Messunsicherheit

Laboratorien dürfen zur Entscheidungsfindung Schätzwerte für die kombinierte Messunsicherheit $u_{t,r}$ verwenden, die kleiner als der oben genannte Wert sind. In diesen Fällen ist es erforderlich, die Gründe dafür detailliert vorzulegen, in dem die Quellen der Unsicherheit detailliert aufgeführt sind, begleitet von entsprechenden experimentellen Nachweisen. Diese Informationen müssen in den Prüfbericht aufgenommen werden.

10 Prüfbericht

Der Prüfbericht jeder Bestimmung muss mindestens die folgenden Informationen enthalten:

- a) Bezeichnung der Probe, einschließlich Herkunft, Annahmedatum, Beschreibung;
- b) Hinweis auf dieses Dokument, d. h. prEN 1811:2021;
- c) detaillierte Beschreibung der Probenvorbereitung, einschließlich der Entfernung von Teilen und der möglichen Anwendung von EN 12472;
- d) Probenfläche, die zur Berechnung verwendet wurde, ausgedrückt in Quadratzentimeter und Informationen über Bereiche, die ausgeschlossen wurden;
- e) falls zutreffend, Details zum Gebrauch von Wachs oder Abdecklack zum Schutz von Oberflächen während des Eintauchens in die Prüflösung;
- f) das Volumen der verwendeten Prüflösung;
- g) für jede Wiederholungsmessung den Wert der Nickellässigkeit;
- h) Erläuterung jeglicher Verwendung einer anderen kombinierten Messunsicherheit als des Wertes, der durch den Ringversuch bestimmt wurde (siehe Anhang A);
- i) die Bestimmungsgrenze des Verfahrens;
- j) eine Erklärung zur Einhaltung oder Nichteinhaltung des jeweiligen Grenzwertes für die Probe;
- k) alle ungewöhnlichen Beobachtungen während der Bestimmung;
- l) Datum des Beginns und des Abschlusses der Prüfung;
- m) Angabe des Labors, das die Analyse durchführt;
- n) Unterschrift und Name einer/von autorisierten Person(en).

Anhang A (informativ)

Erweiterte Messunsicherheit des Prüfverfahrens und Bewertung der Einhaltung der Migrationslimits

Die Ergebnisse eines Ringversuchs nach ISO 5725 im Jahre 2008 ergaben als Schätzwert für die kombinierte erweiterte Messunsicherheit einen Wert von $u_{t,r} = 46 \%$. Diese Kenngröße für die Messfähigkeit $u_{t,r}$ wird mit den relativen Vergleichspräzisionen der Oberflächenbestimmung $s_{R,r}^2(Fläche)$ und der analytischen Bestimmung der Nickellässigkeit $s_{R,r}^2(Ni)$ durch die folgende Gleichung in Bezug gesetzt:

$$u_{t,r}^2 = s_{R,r}^2(Fläche) + s_{R,r}^2(Ni) \quad (A.1)$$

Zur Entscheidung, ob die Nickellässigkeit eines Prüfmusters das entsprechende Migrationslimit überschreitet, wird ein t-Test angewendet. Diese Prüfung entscheidet darüber, ob der ermittelte Wert für die Nickellässigkeit das Migrationslimit signifikant überschreitet. Dies ist der Fall, wenn die untere Grenze des Vertrauensbereiches der gemessenen Nickellässigkeit den gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwert überschreitet. Dies kann in einer Weise umgeformt werden, dass ein Wert den Grenzwert signifikant überschreitet, wenn er größer als der Grenzwert plus die Hälfte der Weite des Vertrauensintervalls des Messwertes ist. Das Vertrauensintervall des gemessenen Wertes wird als die erweiterte Messunsicherheit gewertet, d.h. die kombinierte Messunsicherheit mal den Erweiterungsfaktor $k(\alpha)$. Der Test ist einseitig, da der gesetzliche Grenzwert keine Messunsicherheit aufweist. Die Erfahrung hat gezeigt, dass die Verteilung von experimentellen Daten einer logarithmischen Normalverteilung nicht einer Normalverteilung folgt; dies gilt besonders im Bereich des geringeren gesetzlichen Grenzwertes. Somit wird die Abschätzung für die erweiterte Messunsicherheit nach Multiplikation der Einzelunsicherheiten aufsummiert.

Unter Berücksichtigung des oben genannten ist der Entscheidungsgrenzwert für die Übereinstimmung definiert als

$$\bar{d}_{meas} \leq d_{lim} \cdot (1 + k(\alpha) \cdot u_{t,r}) \quad (A.2)$$

Dabei ist

$k(\alpha)$ Erweiterungsfaktor für das gewählte Signifikanzniveau (0,05) und der einseitigen t-Test, der den entsprechenden Wert von 1,65 gibt; bei Annahme von einer hohen Zahl von Freiheitsgraden für die kombinierte Messunsicherheit;

d_{lim} der gesetzliche Grenzwert von $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ bzw. $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$;

d_{meas} der Wert der Nickellässigkeit (Wert d in Gleichung (1)). Es ist zu beachten, dass $\bar{d}_{meas}$ durch den Mittelwert aus wiederholten Konzentrationsmessungen gebildet wird;

$u_{t,r}$ die kombinierte Messunsicherheit.

ANMERKUNG Ein Leitfaden für die Bewertung der Messunsicherheit wird im ISO-Guide 98-3: „Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995)“ und insbesondere für analytische Messverfahren im EURACHEM/CITAC Guide 2012 „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ angegeben. Erläuterungen zum Verhältnis von Analysenergebnis, erweiterter Messunsicherheit und Grenzwerten werden im EURACHEM/CITAC Guide 2007 „Use of uncertainty information in compliance assessment“ gegeben.

Unter Verwendung des Entscheidungskriteriums für Erzeugnisse die dem Migrationslimit von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ entsprechen müssen, wird ein Erzeugnis als nicht-übereinstimmend erachtet, wenn der Wert der Nickellässigkeit d (9.1) größer $0,88 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ ist. Für Erzeugnisse, die dem Migrationslimit von $0,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ entsprechen müssen, wird ein Erzeugnis dann als nicht-übereinstimmend erachtet, wenn der Wert der Nickellässigkeit d (9.1) größer oder gleich $0,35 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ beträgt.