

DIN EN 71-12

ICS 97.200.50

Einsprüche bis 2015-05-27
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 71-12:2013-07

Entwurf

**Sicherheit von Spielzeug –
Teil 12: N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Stoffe;
Deutsche und Englische Fassung prEN 71-12:2015**

Safety of toys –
Part 12: N-Nitrosamines and N-nitrosatable substances;
German and English version prEN 71-12:2015

Sécurité des jouets –
Partie 12: N-nitrosamines et substances N-nitrosables;
Version allemande et anglaise prEN 71-12:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-03-27 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de 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 nasg@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG), 10772 Berlin (Hausanschrift: 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 55 Seiten

DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG)

Anwendungsbeginn

Anwendungsbeginn dieser Norm ist ...¹⁾

Nationales Vorwort

Dieses Dokument enthält sicherheitstechnische Festlegungen.

Dieses Dokument (prEN 71-12:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 52 „Sicherheit von Spielzeug“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DS (Dänemark) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitskreis NA 095-05-01-02 AK „Sicherheit von Spielzeug – Chemische Eigenschaften“ im DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung des prEN 71-12:2015 beigefügt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 71-12:2013-07 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) die Einleitung gestrichen und den Warnhinweis der Einleitung in 6.2 überführt;
- b) eine Anmerkung, dass im Hinblick auf Elastomere N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Stoffe bis jetzt nur in vulkanisierte Materialien nachgewiesen wurden, aufgenommen;
- c) im jeweils letzten Satz von 4.1 und 4.2 „sollte“ durch „sind ... zu“ ersetzt;
- d) in 6.1 bei den Reagenzien CAS-Nummern ergänzt und die Anforderung, dass eine länger als fünf Tage gelagerte Speichelprüflösung nicht verwendet werden darf, aufgenommen;
- e) mit 6.2.6.3 einen zusätzlichen Unterabschnitt zu „Kalibrierlösungen für Elastomere“ aufgenommen;
- f) in 6.3 „Glasskugeln“ und „Erlenmeyerkolben“ als zusätzliche „Geräte“ und „poröser graphitischer Kohlenstoff, PCG“ als alternative Phase der HPLC-Säule aufgenommen;
- g) die „Probenvorbereitung für anderes Spielzeug und andere Spielzeugteile, ausgenommen Luftballons“ (7.3.2) überarbeitet;
- h) in 8.2 die Anpassung des Injektionsvolumens zugelassen, um eine Bestimmungsgrenze von 0,000 2 mg/l für jedes N-Nitrosamin erzielen zu können;
- i) die Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze (10.1.2) gesenkt;
- j) die Erläuterungen in A.4 um weitere Informationen zur in der Norm definierten Migrationszeit erweitert;
- k) Erläuterungen zu einer möglichen Übernahme der strikteren Grenzwerten aus der deutschen Bedarfsgegenständeverordnung (A.9) aufgenommen;
- l) in Anhang B eine Anmerkung, dass, falls Proben gelagert werden, diese luftdicht verschlossen und im Dunkeln bei Temperaturen unter 25 °C gelagert werden sollten;
- m) Beschluss 2012/160/EU der Kommission [12] in den Literaturhinweisen ergänzt.

1) Wird bei Herausgabe als Norm festgelegt.

Sicherheit von Spielzeug — Teil 12: N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Stoffe

Sécurité des jouets — Partie 12 : N-nitrosamines et substances N-nitrosables

Safety of toys — Part 12: N-nitrosamines and N-nitrosatable substances

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.5a

Inhalt

Seite

Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Anforderungen	6
4.1 Anforderungen an Fingermalfarben	6
4.2 Anforderungen an Elastomere	6
5 Kurzbeschreibung	7
6 Reagenzien und Geräte	7
6.1 Reagenzien	7
6.2 Standards	8
6.3 Geräte	9
7 Probenvorbereitung	10
7.1 Allgemeines	10
7.2 Fingermalfarben	10
7.2.1 N-Nitrosamine	10
7.2.2 N-nitrosierbare Stoffe	10
7.3 Elastomere	11
7.3.1 Probenvorbereitung für Luftballons	11
7.3.2 Probenvorbereitung für anderes Spielzeug und andere Spielzeugteile, ausgenommen Luftballons	11
7.3.3 Nitrosierung	11
7.3.4 Herstellung der Lösung zur Bestimmung von N-Nitrosaminen mit HPLC-MS/MS	12
8 Analysenverfahren	12
8.1 Allgemeines	12
8.2 Bedingungen für die HPLC-Chromatographie	12
8.3 MS/MS-Bedingungen	13
8.4 Bestätigung nachgewiesener N-Nitrosamine	13
9 Berechnung der Ergebnisse für N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Stoffe	14
9.1 Fingermalfarben	14
9.1.1 Allgemeines	14
9.1.2 N-Nitrosamine	14
9.1.3 N-nitrosierbare Stoffe	15
9.2 Elastomere	16
9.2.1 Allgemeines	16
9.2.2 N-Nitrosamine	16
9.2.3 N-nitrosierbare Stoffe	16
10 Qualität	17
10.1 Fingermalfarben	17
10.1.1 Wiederholpräzision, Vergleichspräzision und Messunsicherheit	17
10.1.2 Nachweisgrenze (LOD) und Bestimmungsgrenze (LOQ)	17
10.2 Elastomere	18
10.2.1 Wiederholpräzision, Vergleichspräzision und Messunsicherheit	18
10.2.2 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	18

11	Prüfbericht	19
Anhang A (informativ) Hintergründe und Erläuterungen zu dieser Europäischen Norm		20
A.1	Anforderungen an Fingermalfarben (siehe 4.1)	20
A.2	Anforderungen an Elastomere (siehe 4.2)	20
A.3	Vermeidung von N-Nitrosaminen in Fingermalfarben	20
A.4	Erklärung zur Entscheidung, bei Elastomeren eine statische Migration durchzuführen und Erklärung zu den festgelegten Migrationszeiten	20
A.5	Verweis auf weitere Normen und relevante Abweichungen	21
A.6	Bedingungen für eine Nitrosierung	22
A.7	NDELA in Luftballons	22
A.8	Auswahl der in dieser Norm festgelegten N-Nitrosamine	22
A.9	Hintergrund für eine mögliche Übernahme der strikteren Grenzwerten aus der deutschen Bedarfsgegenständeverordnung	22
Anhang B (informativ) Bedingungen zur Lagerung der Proben		23
Anhang C (informativ) A-Abweichungen		24
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen der EU-Richtlinie 2009/48/EG		25
Literaturhinweise		26

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 71-12:2015) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 52 „Sicherheit von Spielzeug“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DS gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 71-12:2013 ersetzen.

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

Zum Zusammenhang mit EU-Richtlinie 2009/48/EG siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieses Dokuments ist.

Die vorliegende Europäische Norm ist Teil 12 der Europäischen Normen zur Sicherheit von Spielzeug.

Diese Europäische Norm zur Sicherheit von Spielzeug besteht aus den folgenden Teilen:

- Teil 1: Mechanische und physikalische Eigenschaften
- Teil 2: Entflammbarkeit
- Teil 3: Migration bestimmter Elemente
- Teil 4: Experimentierkästen für chemische und ähnliche Versuche
- Teil 5: Chemisches Spielzeug (Sets) ausgenommen Experimentierkästen
- Teil 7: Fingermalfarben — Anforderungen und Prüfverfahren
- Teil 8: Aktivitätsspielzeug für den häuslichen Gebrauch
- Teil 9: Organisch-chemische Verbindungen — Anforderungen
- Teil 10: Organisch-chemische Verbindungen — Probenvorbereitung und Extraktion
- Teil 11: Organisch-chemische Verbindungen — Analysenverfahren
- Teil 12: N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Substanzen
- Teil 13: Brettspiele für den Geruchssinn, Kosmetikkoffer und Spiele für den Geschmackssinn
- Teil 14: Trampoline für den häuslichen Gebrauch

ANMERKUNG 1 Zusätzlich zu den vorstehend genannten Teilen von EN 71 wurden die folgenden Leitlinien-Dokumente veröffentlicht: CEN-Report CR 14379, *Klassifizierung von Spielzeug — Leitlinien*, CEN-Technischer-Bericht CEN/TR 15071, *Sicherheit von Spielzeug — Nationale Übersetzungen von Warnhinweisen und Gebrauchsanleitungen in EN 71* und CEN-Technischer-Bericht CEN/TR 15371, *Sicherheit von Spielzeug — Antworten auf Anfragen zur Interpretation von EN 71-1, EN 71-2 und EN 71-8*.

ANMERKUNG 2 *Kursiv* dargestellte Wörter sind in Abschnitt 3 (Begriffe) definiert.

ANMERKUNG Auf Grund der Tatsache, dass die Europäische Kommission für 2015 bislang nicht ihre Finanzierung der Arbeit der „New Approach“-Consultants bestätigt hat, sind derzeit keine „New Approach“-Consultants verfügbar. Deshalb können die Festlegungen von CEN-CENELEC Guide 15 nicht eingehalten werden.

Dies verhindert weder die Erarbeitung von Norm-Entwürfen noch die Bereitstellung von harmonisierten Normen bei der Kommission. Insbesondere können Norm-Entwürfe ohne Bewertung durch einen Consultant zur Abstimmung vorgelegt werden.

Diese Anmerkung wird in der fertiggestellten, zu veröffentlichenden Fassung gestrichen werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt die Anforderungen und Prüfverfahren zu *N-Nitrosaminen* und *N-nitrosierbaren Stoffen* für folgendes Spielzeug fest:

- Spielzeug und Spielzeugteile aus *Elastomeren*, die für die Verwendung durch Kinder unter 36 Monaten vorgesehen sind;
- Spielzeug und Spielzeugteile aus *Elastomeren*, die in den Mund genommen werden sollen;
- *Fingermalfarben* für Kinder unter 36 Monaten.

BEISPIELE Luftballons und Beißringe sind Beispiele für Spielzeug aus *Elastomeren*.

ANMERKUNG Im Hinblick auf *Elastomere* wurden *N-Nitrosamine* und *N-nitrosierbare Stoffe* bis jetzt nur in vulkanisierte Materialien nachgewiesen.

2 Normative Verweisungen

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

EN ISO 3696, *Wasser für analytische Zwecke — Anforderungen und Prüfungen (ISO 3696)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Fingermalfarbe

speziell für Kinder bestimmtes eingefärbtes pastöses und/oder gelartiges Gemisch, das mit den Fingern und Händen direkt auf geeignete Oberflächen aufgetragen wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Neben Wasser bestehen *Fingermalfarben* hauptsächlich aus Farbstoffen, Bindemitteln, Konservierungsstoffen und Bitterstoffen und dürfen zusätzlich Füllstoffe, Feuchthaltemittel und oberflächenaktive Stoffe enthalten.

[QUELLE: EN 71-7:2014, 3.1]

3.2

Elastomer

Werkstoff, der unter Belastung eine substanzielle, elastische ((vollständig) reversible) Verformung eingehen kann und aus einem dreidimensionalen Netzwerk vernetzter flexibler Polymere besteht

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Vernetzungen können chemische Bindungen in Gummi (wie Naturkautschuk, synthetischer Kautschuk) und vernetzten Silikonen oder physikalische, thermoreversible Fixierpunkte in thermoplastischen *Elastomeren* (TPE) oder eine Kombination aus beiden (TPE-V) sein.

3.3

N-Nitrosamin

durch die funktionelle Gruppe -N=N=O charakterisierter Stoff, der sich üblicherweise durch die Reaktion eines Amins mit einem nitrosierenden Agens bei einem sauren pH-Wert bildet

Anmerkung 1 zum Begriff: Die reagierenden Amine sind in erster Linie sekundäre Amine.

Anmerkung 2 zum Begriff: Nitrit ist ein Beispiel für ein nitrosierendes Agens.

3.4

N-nitrosierbarer Stoff

Stoff, der nach Abgabe in die Prüflösung unter festgelegten Bedingungen eine Nitrosierung durchmacht, wobei ein *N-Nitrosamin* gebildet wird

4 Anforderungen

4.1 Anforderungen an Fingermalfarben

Bei Prüfung nach 7.2 und Abschnitt 8 darf die als Summe aller nachgewiesenen *N-Nitrosamine* entsprechend 9.1 berechnete Konzentration an *N-Nitrosaminen* in *Fingermalfarben* 0,02 mg/kg nicht überschreiten.

Die Migration von *N-nitrosierbaren Stoffen* aus *Fingermalfarben*, berechnet als Summe aller nach Nitrosierung nachgewiesenen *N-Nitrosamine*, darf 1 mg/kg des Spielzeugmaterials nicht überschreiten.

Zumindest der in Tabelle 1 genannte Stoff ist in *Fingermalfarben* zu bestimmen. Falls Hinweise für das Vorhandensein weiterer *N-Nitrosamine* vorliegen, sind auch diese Stoffe zu bestimmen.

Tabelle 1 — Liste von N-Nitrosaminen in Fingermalfarben

Name des Stoffes	CAS-Nummer	Abkürzung
<i>N</i> -Nitrosodiethanolamin	1116-54-7	NDELA

4.2 Anforderungen an Elastomere

Bei Prüfung nach 7.3 und Abschnitt 8 darf die Migration von *N-Nitrosaminen* aus Spielzeug, das für die Verwendung durch Kinder unter 36 Monaten vorgesehen ist, oder aus anderem Spielzeug oder anderen Spielzeugteilen, die in den Mund genommen werden sollen, als Summe aller nachgewiesenen *N-Nitrosamine*, berechnet entsprechend 9.2, 0,05 mg/kg des Spielzeugmaterials nicht überschreiten.

Die Migration von *N-nitrosierbaren Stoffen* aus Spielzeug, das für die Verwendung durch Kinder unter 36 Monaten vorgesehen ist, oder aus anderem Spielzeug oder anderen Spielzeugteilen, die in den Mund genommen werden sollen, darf als Summe aller nach Nitrosierung nachgewiesenen *N-Nitrosamine* berechnet, 1 mg/kg des Spielzeugmaterials nicht überschreiten.

Zumindest die in Tabelle 2 genannten Stoffe sind in *Elastomeren* zu bestimmen. Falls Hinweise für das Vorhandensein weiterer *N-Nitrosamine* vorliegen, sind auch diese Stoffe zu bestimmen.

Tabelle 2 — Liste von N-Nitrosaminen in Elastomeren

Name des Stoffes	CAS-Nummer	Abkürzung
<i>N</i> -Nitrosodiethanolamin	1116-54-7	NDELA
<i>N</i> -Nitrosodimethylamin	62-75-9	NDMA
<i>N</i> -Nitrosodiethylamin	55-18-5	NDEA
<i>N</i> -Nitrosodipropylamin	621-64-7	NDPA
<i>N</i> -Nitrosodiisopropylamin	601-77-4	NDiPA
<i>N</i> -Nitrosodibutylamin	924-16-3	NDBA
<i>N</i> -Nitrosodiisobutylamin	997-95-5	NDiBA

Tabelle 3 (fortgesetzt)

Name des Stoffes	CAS-Nummer	Abkürzung
<i>N</i> -Nitrosodiisononylamin (<i>N</i> -Nitroso- <i>N,N</i> -di(3,5,5-trimethylhexyl)amin)	1207995-62-7	NDiNA
<i>N</i> -Nitrosomorpholin	59-89-2	NMOR
<i>N</i> -Nitrosopiperidin	100-75-4	NPIP
<i>N</i> -Nitrosodibenzylamin	5336-53-8	NDBzA
<i>N</i> -Nitrosomethylphenylamin	614-00-6	NMPhA
<i>N</i> -Nitrosoethylphenylamin	612-64-6	NEPhA

ANMERKUNG Die Grenzwerte für Spielzeug oder Spielzeugteile mit Ausnahme von Luftballons werden noch in den zuständigen Normungsgremien diskutiert, und können demzufolge in einer Neufassung der EN 71-12 (siehe A.9) geändert werden.

5 Kurzbeschreibung

N-Nitrosamine und *N*-nitrosierbare Stoffe migrieren in eine Prüflösung. *N*-nitrosierbare Stoffe werden durch Ansäuern in *N*-Nitrosamine umgewandelt. Die endgültigen Prüflösungen werden mit einer geeigneten validierten Analysetechnik auf *N*-Nitrosamine untersucht. Die Gehalte an *N*-Nitrosaminen und an *N*-nitrosierbaren Stoffen werden in mg/kg Probe angegeben.

Die Prüflösung für *N*-Nitrosamine in *Fingermalfarben* ist Wasser. Die Prüflösung für *N*-nitrosierbare Stoffe in *Fingermalfarben* und für *N*-Nitrosamine und *N*-nitrosierbare Stoffe in *Elastomeren* ist eine Speichelprüflösung.

6 Reagenzien und Geräte

6.1 Reagenzien

Alle Reagenzien müssen, soweit nicht anders festgelegt, analysenreine Chemikalien und destilliertes Wasser oder Wasser von gleichwertiger Reinheit sein, das mindestens dem Reinheitsgrad 3 nach EN ISO 3696 entspricht.

6.1.1 Natriumhydrogencarbonat (CAS-Nr. 144-55-8)

6.1.2 Natriumchlorid (CAS-Nr. 7647-14-5)

6.1.3 Kaliumcarbonat (CAS-Nr. 584-08-7)

6.1.4 Natriumnitrit (CAS-Nr. 7632-00-0)

6.1.5 Salzsäure, (CAS-Nr. 7647-01-0), **wässrige Lösung**, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

6.1.6 Natriumhydroxid, (CAS-Nr. 1310-73-2), **wässrige Lösung**, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$

6.1.7 Speichelprüflösung

($4,2 \pm 0,021$) g Natriumhydrogencarbonat (6.1.1), ($0,5 \pm 0,0025$) g Natriumchlorid (6.1.2), ($0,2 \pm 0,0010$) g Kaliumcarbonat (6.1.3) und ($0,03 \pm 0,00015$) g Natriumnitrit (6.1.4) sind in Wasser zu lösen und mit Wasser auf (950 ± 5) ml zu verdünnen. Die Lösung ist, wenn notwendig, durch tropfenweise Zugabe von Salzsäurelösung (6.1.5) oder Natriumhydroxidlösung (6.1.6) auf einen pH-Wert von $9,0 \pm 0,1$ einzustellen. Die Lösung ist in einen 1-l-Messkolben zu überführen, und dieser ist mit Wasser bis zur Marke aufzufüllen.

Diese Lösung hat eine begrenzte Stabilität. Eine länger als fünf Tage gelagerte Speichelprüflösung darf nicht verwendet werden.

6.1.8 Salzsäurelösung, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$

6.1.9 Natriumhydroxidlösung, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$

6.1.10 Methanol, $\geq 99,9 \%$, HPLC-rein

6.1.11 Ameisensäure, $\geq 99,5 \%$, LC-MS-rein

6.1.12 Eluent A: 0,1 % (Volumenanteil), Ameisensäure in Wasser

6.1.13 Eluent B: 0,1 % (Volumenanteil), Ameisensäure in Methanol

6.2 Standards

N-Nitrosamine werden durch UV-Licht abgebaut. Die Exposition von Extrakten oder Standards gegenüber Quellen wie Sonnenlicht oder Leuchtstoffröhrenlicht sollte vermieden werden. Die Proben und Standards sind durch Umwickeln mit Aluminiumfolie oder durch die Verwendung von Glasgeräten aus Braunglas und durch Lagerung im Dunkeln bei einer Temperatur von $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$ zu schützen.

WARNUNG — *N-Nitrosamine* können aufgrund ihrer Toxizität eine Gefahr für die menschliche Gesundheit darstellen. Personen, die die vorliegende Europäische Norm anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Europäische Norm gibt nicht vor, alle mit ihrem Gebrauch verbundenen möglichen sicherheitstechnischen Probleme anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Benutzers, angemessene Maßnahmen zum Sicherheits- und Gesundheitsschutz festzulegen und für das Einhalten der nationalen gesetzlichen Bestimmungen zu sorgen.

6.2.1 N-Nitrosamine oder deren Lösungen, mit bekannten Reinheiten

6.2.2 Interner Standard, N-Nitrosodiethanolamin-d8 (NDELA-d8), mit bekannter Reinheit

6.2.3 Interner Standard, N-Nitrosodimethylamin-d6 (NDMA-d6), mit bekannter Reinheit

6.2.4 Stammlösung aus N-Nitrosaminen

Eine Stammlösung ist herzustellen, die 10 mg/l eines jeden *N-Nitrosamins* (6.2.1) in Methanol (6.1.10) enthält. Diese Lösung ist im Dunkeln bei $(-18 \pm 3) ^\circ\text{C}$ zu lagern.

ANMERKUNG Zertifizierte N-Nitrosaminestandards sind bei verschiedenen Anbietern mit Angaben zur Lagerung und Stabilität käuflich erhältlich.

6.2.5 Lösungen der internen Standards

6.2.5.1 Stammlösung der internen Standards für Elastomere

Eine Stammlösung ist herzustellen, die 1 mg/l NDELA-d8 (6.2.2) und NDMA-d6 (6.2.3) in Methanol (6.1.10) enthält. Diese Lösung ist im Dunkeln bei $(-18 \pm 3) ^\circ\text{C}$ zu lagern.

6.2.5.2 Arbeitslösung des internen Standards für Fingermalfarben

Eine Arbeitslösung des internen Standards NDELA-d8 (6.2.2) in Wasser ist herzustellen, die 1 mg/l NDELA-d8 (6.2.2) enthält. Diese Lösung ist für einen Tag stabil.

6.2.6 Kalibrierlösungen

6.2.6.1 Kalibrierlösungen für N-Nitrosamine in Fingermalfarben

Durch Verdünnen der Stammlösung der *N-Nitrosamine* (6.2.4) und der Arbeitslösung von NDELA-d8 (6.2.5.2) mit Wasser sind fünf Kalibrierlösungen herzustellen. Die Kalibrierlösungen müssen Konzentrationen von 0,001 mg/l, 0,002 mg/l, 0,005 mg/l, 0,010 mg/l und 0,020 mg/l aufweisen. Jede Kalibrierlösung muss 0,010 mg/l NDELA-d8 enthalten. Diese Lösungen sind für einen Tag stabil.

6.2.6.2 Kalibrierlösungen für N-nitrosierbare Stoffe in Fingermalfarben

Durch Verdünnen der Stammlösungen der *N-Nitrosamine* (6.2.4) mit der Speichelprüflösung (6.1.7) sind fünf Kalibrierlösungen herzustellen. Der Konzentrationsbereich der Kalibrierlösungen muss 0,001 mg/l bis 0,05 mg/l sein. Zu 1 ml jeder Lösung sind 0,020 ml der internen Standardstammlösung hinzuzufügen, die NDELA-d8 und NDMA-d6 (6.2.5.1) enthält. Zum Durchmischen sind die Lösungen zu schütteln. Diese Lösungen sind für einen Tag stabil.

6.2.6.3 Kalibrierlösungen für Elastomere

Durch Verdünnen der Stammlösungen der *N-Nitrosamine* (6.2.4) mit der Speichelprüflösung (6.1.7) sind mindestens fünf Kalibrierlösungen herzustellen, die den gesamten vorgesehenen Kalibrierbereich abdecken. Die Konzentration der niedrigsten Kalibrierlösung muss 0,000 2 mg/l sein. Zu 1 ml jeder Lösung sind 0,020 ml der internen Standardstammlösung hinzuzufügen, die NDELA-d8 und NDMA-d6 (6.2.5.1) enthält. Zum Durchmischen sind die Lösungen zu schütteln. Diese Lösungen sind für einen Tag stabil.

6.3 Geräte

Laborausrüstung, die in Kontakt mit der Probe kommen kann, muss frei von *N-Nitrosaminen* sein.

Allgemein gebräuchliche Laborausrüstung und für die Durchführung des Prüfverfahrens geeignete Geräte sind zu benutzen. Die folgenden Geräte könnten für die Durchführung des in dieser Norm festgelegten Prüfverfahrens verwendet werden.

6.3.1 Vortex-Mischer

6.3.2 Schüttelmaschine

6.3.3 Zentrifuge, die mindestens 20 000 g erreichen kann

6.3.4 Glaskugeln

6.3.5 Erlenmeyerkolben aus Braunglas

6.3.6 Wärmeschrank, der eine Temperatur von (40 ± 2) °C halten kann

6.3.7 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Anlage, gekoppelt an ein Tandem-Massenspektrometer, das mit chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) betrieben wird

6.3.8 Analytische Umkehrphasen-HPLC-Säule, C18, zum Beispiel Macherey-Nagel, Nucleodur C18 Sphinx®, Säulenlänge 50 mm, Innendurchmesser 3 mm, Partikelgröße $1,8 \mu\text{m}^{1)}$. Eine andere Phase, die sich als geeignet erwiesen hat, ist poröser graphitischer Kohlenstoff, PCG, zum Beispiel Thermo Scientific HyperCarb®¹⁾

ANMERKUNG Bei Verwendung dieser HPLC-Säulen unter den in 8.2 angegebenen Bedingungen wurde NDELA nicht im Totvolumen eluiert. Bei der Verwendung einer anderen Säule ist es notwendig dafür zu sorgen, dass NDELA eine ausreichende Retention aufweist und nicht im Totvolumen der verwendeten Säule eluiert.

6.3.9 Membranfilter

1) Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

7 Probenvorbereitung

7.1 Allgemeines

Andere Bestimmungsmethoden als HPLC-MS/MS können nach der Migration Veränderungen dieses Verfahrens erforderlich machen. Für die Nitrosierung ist es zwingend erforderlich, die vorgegebenen Volumenverhältnisse von Probenlösung, Salzsäure und Natriumhydroxid wie auch die vorgegebene Dauer und Temperatur anzuwenden.

N-Nitrosamine werden durch UV-Licht abgebaut. Die Exposition von Proben, Extrakten, Migrationslösungen oder Standardlösungen gegenüber Quellen wie Sonnenlicht oder Leuchtstoffröhrenlicht ist zu vermeiden. Alle Extrakte, Migrations- und Standardlösungen sind durch das Umwickeln mit Aluminiumfolie oder die Benutzung von Glasgeräten aus Braunglas zu schützen. Sofern die Analyse nicht unmittelbar nach deren Herstellung erfolgt, sind Extrakte, Migrations- und Standardlösungen im Dunkeln bei einer Temperatur von $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$ zu lagern.

Bei der Analyse von *Fingermal Farben* und *Elastomeren* sollte ein Methodenblindwert mitgeführt werden, um zu überprüfen, ob Blindwerte auftreten. Für NDELA wurden Blindwerte beobachtet, die aus den verwendeten HPLC-Vials stammten. Das konnte durch das Vorwaschen der HPLC-Vials mit Ethanol oder durch Bestrahlen der Vials mit UV-Licht (8.4) vermieden werden. Sollten *N-Nitrosamine* in der Blindprobe gefunden werden, ist die Ursache zu untersuchen und vor der Analyse der Proben zu beseitigen.

7.2 Fingermal Farben

7.2.1 N-Nitrosamine

Fingermal Farben sind durch Mischen (z. B. mit einem Glasstab) zu homogenisieren.

Etwa 1,0 g der Probe (das genaue Gewicht dokumentieren) ist in ein Probenröhrchen einzuwägen und es sind 0,20 ml der NDELA-d8-Arbeitslösung (6.2.5.2) und 18,8 ml Wasser hinzuzufügen. Nach dem Mischen auf dem Vortex-Mischer für etwa 1 min ist für etwa 15 min kontinuierlich auf einer Schüttelmaschine (6.3.2) zu schütteln. Die Probenlösung ist für etwa 15 min bei etwa 4 000 g zu zentrifugieren. Ein Teil des Überstandes ist in ein zweites Probenröhrchen zu überführen und für etwa 15 min bei 20 000 g zu zentrifugieren. Wenn nötig, ist der Überstand durch einen Membranfilter, der die Analyte nicht zurückhält, zu filtrieren.

7.2.2 N-nitrosierbare Stoffe

Fingermal Farben sind durch Mischen (z. B. mit einem Glasstab) zu homogenisieren.

Etwa 0,4 g der Probe (das genaue Gewicht dokumentieren) ist in ein Probenröhrchen einzuwägen und Speichelprüflösung ist hinzuzufügen, bis das Gesamtgewicht 20 g beträgt (das genaue Gewicht dokumentieren). Nach dem Mischen auf dem Vortex-Mischer für etwa 1 min ist für etwa 15 min kontinuierlich auf einer Schüttelmaschine (6.3.2) zu schütteln, um die Prüflösung zu homogenisieren.

5,0 ml der Prüflösung sind in ein Braunglas-Vial zu überführen und mit 0,5 ml der 1 mol/l Salzsäurelösung (6.1.8) zu versetzen. Das Vial ist zu verschließen, zum Durchmischen zu schütteln, und die Lösung ist für (30 ± 1) min bei $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$ stehen zu lassen. Es ist 1,0 ml der 1 mol/l Natriumhydroxidlösung (6.1.9) hinzuzufügen und zum Durchmischen zu schütteln. Die Lösung ist in ein Zentrifugenröhrchen zu überführen und bei 20 000 g für 15 min zu zentrifugieren. Wenn nötig, ist der Überstand durch einen Membranfilter zu filtrieren.

Diese Prüflösung sollte in einem Kühlschrank bei $(5 \pm 3) ^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden und kann für eine erneute Messung der *N-Nitrosamine* verwendet werden.

1,0 ml der Prüflösung sind unverzüglich in ein braunes HPLC-Vial zu überführen, und 0,020 ml der internen Standardstammlösung sind hinzuzufügen, die NDELA-d8 und NDMA-d6 (6.2.5.1) enthält. Die Lösung ist zum Durchmischen zu schütteln. Die Lösung ist nun für die Messung der *N-Nitrosamine* nach Nitrosierung bereit.

Falls die gemessenen *N-Nitrosaminkonzentrationen* oberhalb des Kalibrierbereichs liegen, können die im Kühlschrank aufbewahrten Prüflösungen für eine erneute Messung mit Speichelprüflösung verdünnt werden.

7.3 Elastomere

7.3.1 Probenvorbereitung für Luftballons

Die Luftballons sind längs in zwei Hälften zu schneiden, um annähernd symmetrische Stücke zu erhalten. Die Hälften sind in Abhängigkeit vom Gewicht der Probe noch einmal längs zu schneiden, um erneut zwei annähernd symmetrische Stücke zu erhalten. Die Luftballonhälften und/oder -viertel sind in einen 50 ml Erlenmeyerkolben (6.3.5) bis zu einem Probengewicht zwischen 3,5 g und 4,5 g einzuwägen. Ein entsprechendes Volumen zwischen 35,0 ml und 45,0 ml der auf $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ vorgewärmten Speichelprüflösung (6.1.7) ist hinzuzufügen, um ein Gewicht-Volumen-Verhältnis von 1:10 zu erhalten. Es ist sicherzustellen, dass die Probe vollständig eingetaucht ist, z. B. durch Hinzufügen von einigen Glaskugeln (6.3.4) [auf $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ vorgewärmt]. Der Kolben ist mit einem Schliffstopfen zu verschließen, und die Lösung ist für (60 ± 3) min bei $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ stehen zu lassen.

Die Prüflösung ist unverzüglich in ein geeignetes Glasgefäß zu dekantieren, um den Migrationsprozess zu beenden. Die Prüflösung wird sowohl für die Bestimmung der *N-Nitrosamine* nach 7.3.4 als auch für die Nitrosierung nach 7.3.3 verwendet. Es ist wichtig, sofort nach dem Dekantieren der Probenlösung mit dem Nitrosierungsschritt fortzufahren.

Diese Prüflösung sollte in einem Kühlschrank bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden und kann für eine erneute Messung der *N-Nitrosamine* verwendet werden. Sie kann nicht für eine erneute Nitrosierung verwendet werden.

7.3.2 Probenvorbereitung für anderes Spielzeug und andere Spielzeugteile, ausgenommen Luftballons

Der elastomere Anteil des Spielzeugs ist, sofern möglich, von anderen Materialien, z. B. zugehörigen Textilien, abzutrennen.

Das Spielzeug oder Spielzeugteil sollte möglichst unzerschnitten geprüft werden. Wenn das nicht möglich ist, ist der elastomere Anteil des Spielzeugs so zu zerschneiden, dass der Anteil an unzugänglichen und inneren Oberflächen so gering wie möglich ausfällt. Die aus den Schnittkanten resultierende Oberfläche sollte so klein wie möglich sein. Die Probe ist bis zu einem Probengewicht zwischen 2,0 g und 4,0 g in einen 50 ml Erlenmeyerkolben (6.3.5) einzuwägen. Ein entsprechendes Volumen zwischen 20,0 ml und 40,0 ml der auf $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ vorgewärmten Speichelprüflösung (6.1.7) ist hinzuzufügen, um ein Gewicht-Volumen-Verhältnis von 1:10 zu erhalten. Es ist sicherzustellen, dass die Probe vollständig eingetaucht und benetzt ist, z. B. durch Hinzufügen von einigen Glaskugeln (6.3.4) [auf $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ vorgewärmt], die verhindern, dass die Probe direkt auf dem Boden des Glasgefäßes liegt und dass die Probenstücke zusammenhaften. Der Kolben ist mit einem Schliffstopfen zu verschließen, und die Lösung ist für (240 ± 5) min bei $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ stehen zu lassen.

Die Prüflösung ist unverzüglich in ein geeignetes Glasgefäß zu dekantieren, um den Migrationsprozess zu beenden. Die Prüflösung wird sowohl für die Bestimmung der *N-Nitrosamine* nach 7.3.4 als auch für die Nitrosierung nach 7.3.3 verwendet. Es ist wichtig, sofort nach dem Dekantieren der Prüflösung mit dem Nitrosierungsschritt fortzufahren.

Diese Prüflösung sollte in einem Kühlschrank bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden und kann für eine erneute Messung der *N-Nitrosamine* verwendet werden. Sie kann nicht für eine erneute Nitrosierung verwendet werden.

7.3.3 Nitrosierung

5,0 ml der Prüflösung sind direkt nach der Migration in ein Braunglas-Vial zu überführen und mit 0,5 ml der 1 mol/l Salzsäurelösung (6.1.8) zu versetzen. Das Braunglas-Vial ist zu verschließen, zum Durchmischen zu schütteln, und die Lösung ist für (30 ± 1) min bei $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ stehen zu lassen. Es ist 1,0 ml der 1 mol/l Natriumhydroxidlösung (6.1.9) hinzuzufügen und zum Durchmischen zu schütteln. Diese Prüflösung wird für die Bestimmung von *N-Nitrosaminen* nach 7.3.4 verwendet.

Diese Prüflösung sollte in einem Kühlschrank bei $(5 \pm 3)^\circ\text{C}$ aufbewahrt werden und kann für eine erneute Messung der *N-Nitrosamine* verwendet werden.

7.3.4 Herstellung der Lösung zur Bestimmung von N-Nitrosaminen mit HPLC-MS/MS

1,0 ml der Prüflösung ist sofort in ein braunes HPLC-Vial zu überführen, und 0,020 ml der internen Standardstammlösung sind hinzuzufügen, die NDELA-d8 und NDMA-d6 (6.2.5.1) enthält. Die Lösung ist zum Durchmischen zu schütteln. Die Lösung ist nun zur Bestimmung der *N-Nitrosamine* bereit.

Falls die gemessenen *N-Nitrosaminkonzentrationen* oberhalb des Kalibrierbereichs liegen, können die im Kühltank aufbewahrten Prüflösungen für eine erneute Messung mit Speichelprüflösung verdünnt werden.

Versuche haben gezeigt, dass das Ansprechverhalten der MS auf das nichtpolare NDiNA in der Speichelprüflösung mit der Zeit abnimmt. Das kann durch Verdünnen der Probe und der Kalibrierlösungen mit Methanol (1:1) vor der Messung von NDiNA vermieden werden. Bei Anzeichen auf das Vorhandensein von NDiNA in der Probe sollte auf diese Weise vorgegangen werden.

8 Analysenverfahren

8.1 Allgemeines

Die Analyse von *N-Nitrosaminen* und *N-nitrosierbaren Stoffen* ist in Übereinstimmung mit den in der vorliegenden Europäischen Norm beschriebenen Analyseverfahren durchzuführen. Alternative Analyseverfahren oder Änderungen an den beschriebenen Verfahren sind nur zulässig, wenn diese in der Lage sind, mindestens die Genauigkeit und Präzision des in dieser Europäischen Norm beschriebenen Verfahrens und eine ausreichende Empfindlichkeit zu erreichen und diese validiert wurden, um zu zeigen, dass die Ergebnisse den Ergebnissen der Standardverfahren entsprechen.

ANMERKUNG Die Erfahrungen und die Ergebnisse des Ringversuchs (siehe Abschnitt 10) haben gezeigt, dass die Detektion mit GC-Verfahren, z. B. mit GC-TEA wie in EN 12868 festgelegt, geeignet ist. Für weitere Informationen siehe auch A.5.

Die hohen Salzgehalte in der Migrationslösung könnten das Einlasssystem bestimmter Massenspektrometer verstopfen. Dieses Problem kann durch die Verwendung eines Schaltventils zwischen Säulenauslass und Massenspektrometer verhindert werden, wobei das Elutionsmittel in den Abfall geleitet wird, bis der Totzeitpeak eluiert ist. Es sollte darauf geachtet werden, dass der Eluentenstrom wieder rechtzeitig in das Massenspektrometer geleitet wird, um das früh eluierende NDELA zu detektieren.

8.2 Bedingungen für die HPLC-Chromatographie

Flussrate: 0,3 ml/min
Säulentemperatur: 30 °C
Injektionsvolumen: 40 µl bis 100 µl, in Abhängigkeit von dem benötigten Volumen, um eine Bestimmungsgrenze (LOQ) von 0,000 2 mg/l für jedes *N-Nitrosamin* zu erzielen
Gradient: siehe Tabelle 3.

Tabelle 4 — Gradientenprofil für die gegebenen HPLC-Bedingungen

Zeit min	Elutionsmittel A %	Elutionsmittel B %
0	90	10
10	10	90
12	10	90
12,2	90	10
14,5	90	10

Die Flussrate, das Injektionsvolumen und das Gradientenprofil hängen von der verwendeten Trennsäule ab. Bei Verwendung anderer Säulen oder Säulendimensionen (6.3.8) können diese Bedingungen abgeändert werden. Die chromatographischen Bedingungen müssen aber dazu geeignet sein, eine ausreichende Retention für das NDELA zu erreichen, damit dieses nicht innerhalb des Totvolumens der verwendeten Säule eluiert.

8.3 MS/MS-Bedingungen

Ionenquelle: APCI
Polarität: positiv
Mindestauflösung: 0,7 Da
Geeignete MRM-Übergänge: siehe Tabelle 4.

Tabelle 5 — Geeignete MRM-Übergänge für die gegebenen MS/MS-Bedingungen

Verbindung	Q1-Masse <i>m/z</i>	Q3-Masse <i>m/z</i>
NDMA	75,0	42,9
		58,0
NDEA	103,1	75,0
NPIP	115,1	69,1
		40,9
NMOR	117,0	86,9
		85,9
NDPA NDiPA	131,1	89,1
		43,1
NDELA	135,0	104,0
		74,0
NDELA-d8	143,0	111,0
		80,2
NDBA NDiBA	159,1	57,1
		103,0
NDMA-d6	81,0	46,1
NDBzA	226,9	91,1
		65,1
NEPhA	150,9	77,1
NMPPhA	136,9	66,0
		107,1
NDiNA	299,0	57,1
		71,1

ANMERKUNG MRM-Übergänge können bei verschiedenen Massenspektrometern unterschiedlich sein. Es ist notwendig, geeignete Übergänge für die quantitative Bestimmung und Identifizierung von *N-Nitrosaminen* zu wählen. Die angegebenen Übergänge wurden mit Stickstoff als Kollisionsgas erhalten.

8.4 Bestätigung nachgewiesener N-Nitrosamine

Mit der HPLC-MS/MS nachgewiesene *N-Nitrosamine* werden über ihr spezifisches Verhältnis der Signalintensitäten der detektierten Ionen bestätigt. Die relativen Signalintensitäten von zwei oder mehr nachgewiesenen Ionen in den untersuchten Proben, angegeben in Prozent der Intensität des intensivsten Ions, müssen denjenigen in einer Kalibrierstandardlösung entsprechen, die der Probe vergleichbare Konzentrationen aufweist und unter den gleichen Bedingungen gemessen wurde, wobei die in Tabelle 5 aufgeführten Toleranzen einzuhalten sind.

Tabelle 6 — Zulässige Höchsttoleranzen für relative Ionenintensitäten

Relative Intensität (% der Signalintensität vom intensivsten Ion)	Toleranzbereich der Signalintensität
> 50 %	± 20 %
> 20 % bis 50 %	± 25 %
> 10 % bis 20 %	± 30 %
≤ 10 %	± 50 %

Die Verwendung anderer Techniken oder *N-Nitrosamine*, deren Nachweis nur über ein Ion geführt werden kann, oder bei denen das Verhältnis der nachgewiesenen Ionen die zulässigen Toleranzen nicht einhält, erfordert andere Bestätigungsverfahren, wie zum Beispiel:

- Ein Aliquot der verbliebenen Prüflösung ist in ein klares, für UV-Strahlung durchlässiges Glasgefäß zu überführen und zusammen mit einer in einem getrennten Glasgefäß in gleicher Weise hergestellten Standardlösung für (180 ± 5) min mit UV-Licht bei einer Wellenlänge von 366 nm zu bestrahlen. Bei nachfolgender Analyse werden Peaks, die durch die Anwesenheit von *N-Nitrosaminen* verursacht wurden, durch Abbau verschwunden oder wesentlich kleiner sein. Falls jedoch einer der Peaks nach der Bestrahlung nicht wesentlich verkleinert ist, weist dies darauf hin, dass der ursprüngliche Peak nicht durch ein *N-Nitrosamin* verursacht wurde.
- Verwenden von mindestens einer alternativen Trennsäule mit unterschiedlicher Selektivität.
- Verwenden eines anderen Detektors (zum Beispiel GC-TEA oder HPLC-DAD mit Nachsäulen-derivatisierung).

9 Berechnung der Ergebnisse für N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Stoffe

9.1 Fingermalfarben

ANMERKUNG Bei den Berechnungen der Ergebnisse zu *Fingermalfarben* in den folgenden Unterabschnitten ist nur NDELA berücksichtigt, da das das einzige, in Tabelle 1 angegebene *N-Nitrosamin* ist. Falls andere *N-Nitrosamine* nachgewiesen werden, ist es wichtig, die Berechnungen in den folgenden Unterabschnitten entsprechend anzupassen.

9.1.1 Allgemeines

Zur Bestimmung von NDELA wird das Kalibrierverfahren mit internem Standard angewendet. Ein *R*-Wert wird aus dem Verhältnis der Intensität des zur Quantifizierung benutzten Ions und der Intensität des entsprechenden Ions des internen Standards bestimmt. Durch Auftragen der NDELA-Konzentration der Kalibrierlösungen gegen den entsprechenden *R*-Wert wird eine Kalibrierkurve erstellt.

9.1.2 N-Nitrosamine

Die Konzentration *c* von NDELA, in mg/l, in der Probenlösung ist direkt aus der Kalibrierkurve zu bestimmen. Dieser ermittelte Wert der Konzentration, in mg/l, entspricht dem Massenanteil, *w*, in mg/kg NDELA in der Probenlösung.

Berechnung des Gehalts *M*, in mg/kg NDELA in der *Fingermalfarbe*:

$$M = w \cdot [(m + 19)/m] \quad (1)$$

Dabei ist

- M der Gehalt an NDELA in der Probe, in mg/kg;
- w der Massenanteil an NDELA in der Probenlösung, in mg/kg;
- m die Masse der Probe, in g.

ANMERKUNG Reines Wasser wird zur Herstellung der Kalibrierlösungen und als Extraktionsmittel für die Proben verwendet. Da die Dichte von Wasser 1 g/cm^3 beträgt, entspricht die gemessene Konzentration c in mg/l dem Massenanteil w in mg/kg, und der Faktor für die Berechnung des NDELA-Gehalts entspricht dem Verhältnis zwischen dem Gesamtgewicht der Probe einschließlich des Extraktionsmittels (18,8 ml Wasser + 0,2 ml d8-NDELA Arbeitslösung = 19 g) und dem Gewicht der Probe.

9.1.3 N-nitrosierbare Stoffe

Die Konzentration c von NDELA, in mg/l, in der Probenlösung nach Nitrosierung ist direkt aus der Kalibrierkurve zu bestimmen. Zur Berechnung der Konzentration $C_{\text{nitrosierbar}}$ in mg/l *N-nitrosierbarer Stoffe* ist ein Verdünnungsfaktor von 1,3 l/kg anzuwenden:

$$w_{\text{nitrosierbar}} = C \cdot 1,3 \quad (2)$$

Dabei ist

- $w_{\text{nitrosierbar}}$ der Massenanteil der *N-nitrosierbaren Stoffe* in der Probenlösung, in mg/kg;
- C die Konzentration von NDELA in der Probenlösung nach der Nitrosierung, in mg/l.

Die NDELA-Konzentration (M) ist zur Ermittlung der *N-nitrosierbaren Stoffe* vom NDELA-Gehalt nach der Nitrosierung abzuziehen. Der Gehalt an *N-nitrosierbaren Stoffen* ($M_{\text{nitrosierbar}}$), in mg/kg, in der analysierten *Fingermalfarbe* ist wie folgt zu berechnen:

$$M_{\text{nitrosierbar}} = (w_{\text{nitrosierbar}} \cdot (m_{\text{gesamt}} / m)) - M \quad (3)$$

Dabei ist

- $M_{\text{nitrosierbar}}$ der Gehalt an *N-nitrosierbaren Stoffen* in der *Fingermalfarbe*, in mg/kg;
- $w_{\text{nitrosierbar}}$ der Massenanteil der *N-nitrosierbaren Stoffe* in der Probenlösung, in mg/kg;
- m_{gesamt} die Gesamtmasse der Probe und der Speichelprüflösung, in g;
- m die Masse der Probe, in g;
- M der Gehalt an NDELA in der *Fingermalfarbe*, in mg/kg.

ANMERKUNG Für die Herstellung der Kalibrierlösungen und als Extraktionsmittel für die Proben wird Speichelprüflösung verwendet. Sie hat bei 20 °C eine Dichte von $1,001 \text{ g/cm}^3$. Aufgrund dessen ist der Unterschied zur Dichte von Wasser von 1 g/cm^3 vernachlässigbar, und die gemessene Konzentration c in mg/l entspricht dem Massenanteil w in mg/kg. Der Faktor für die Berechnung des Gehalts an *N-nitrosierbaren Stoffen* entspricht dem Verhältnis von Gesamtgewicht der Probe einschließlich Speichelprüflösung und dem Probengewicht.