

DIN EN 71-16

ICS 97.190

Einsprüche bis 2023-12-27

Entwurf**Sicherheit von Spielzeug –
Teil 16: Bestimmte Flammenschutzmittel in Spielzeugmaterialien;
Deutsche und Englische Fassung prEN 71-16:2023**

Safety of toys –
Part 16: Certain flame retardants in toy materials;
German and English version prEN 71-16:2023

Sécurité des jouets –
Partie 16: Certains retardateurs de flamme dans les matériaux de jouets;
Version allemande et anglaise prEN 71-16:2023

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2023-10-27 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 nasg@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 Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin.

Es wird gebeten, mit den Kommentaren zu diesem Entwurf jegliche relevanten Patentrechte, die bekannt sind, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 37 Seiten

DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 71-16:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 52 „Sicherheit von Spielzeug“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DS (Dänemark) gehalten wird.

Das zuständige deutsche 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 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 5725-2	siehe	DIN ISO 5725-2
ISO 5725-3	siehe	DIN ISO 5725-3
ISO 11843-2	siehe	DIN ISO 11843-2:2006-06

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 ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

DIN ISO 5725-3, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 3: Präzisionsmaße eines vereinheitlichten Messverfahrens unter Zwischenbedingungen*

DIN ISO 11843-2:2006-06, *Erkennungsfähigkeit — Teil 2: Verfahren im Fall der linearen Kalibrierung (ISO 11843-2:2000; Text Deutsch, Englisch)*

– *Entwurf* –

E DIN EN 71-16:2023-12

– Leerseite –

**Sicherheit von Spielzeug – Teil 16: Bestimmte Flammschutzmittel in
Spielzeugmaterialien**

Safety of toys – Part 16: Certain flame retardants in toy materials

Sécurité des jouets – Partie 16: Certains retardateurs de flamme dans les matériaux de jouets

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	3
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Anforderungen	6
5 Kurzbeschreibung	6
6 Reagenzien und Prüfeinrichtung	7
6.1 Reagenzien	7
6.2 Standards	7
6.3 Prüfeinrichtung	8
7 Probenvorbereitung	9
8 Analyseverfahren	9
8.1 Allgemeines	9
8.2 Chromatographische Bedingungen	9
8.3 MS-Bedingungen:	10
9 Leistungsfähigkeit des Verfahrens	11
9.1 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision	11
9.2 Bestimmungsgrenzen	11
10 Berechnung des Ergebnisses	11
10.1 Allgemeines	11
10.2 Spezielle Berechnung des TCPP-Gehaltes	11
10.3 Berechnung des TCEP-, TCPP- und TDCP-Gehaltes	12
11 Prüfbericht	12
Anhang A (informativ) Hintergründe und Erläuterungen — TCPP und seine Isomere	13
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen der abzudeckenden Richtlinie 2009/48/EG	14
Literaturhinweise	15

Tabellen

Tabelle 1 — Grenzwerte für bestimmte chlorierte phosphorhaltige Flammschutzmittel in Spielzeugmaterial	6
Tabelle 2 — Typisches Schema zur Herstellung von Kalibrierstandardlösungen	8
Tabelle 3 — Chromatographische Bedingungen	9
Tabelle 4 — MS-Bedingungen	10
Tabelle 5 — Ausgewählte Ionen für die GC-MS	10
Tabelle 6 — Ausgewählte Ionen für die GC-MS/MS	10
Tabelle 7 — Ergebnisse des Ringversuches an einem flammschutzmittelhaltigen Spielzeugmaterial	11
Tabelle ZA.1 — Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und Richtlinie 2009/48/EG	14

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 71-16:2023) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 52 „Sicherheit von Spielzeug“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DS gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, den die Europäische Kommission CEN erteilt hat. Der Ständige Ausschuss der EFTA-Staaten genehmigt anschließend diese Aufträge für ihre Mitgliedsstaaten.

Zum Zusammenhang mit EU-Rechtsvorschriften siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieses Dokuments ist.

Zusätzliche Informationen zu den Hintergründen und Erläuterungen zu den verschiedenen Anforderungen sind in Anhang A enthalten.

Dieses Dokument ist der 16. Teil der Normenreihe EN 71 über die Sicherheit von Spielzeug.

EN 71, Sicherheit von Spielzeug, besteht aus 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 10: Organisch-chemische Verbindungen — Probenvorbereitung und Extraktion;
- Teil 11: Organisch-chemische Verbindungen — Analysenverfahren;
- Teil 12: N-Nitrosamine und N-nitrosierbare Stoffe;
- Teil 13: Brettspiele für den Geruchssinn, Kosmetikkoffer und Spiele für den Geschmackssinn;
- Teil 14: Trampoline für den häuslichen Gebrauch;
- Teil 15: Formamid in Spielzeugmaterial aus Schaumstoff (in Erarbeitung);
- Teil 16: Bestimmte Flammenschutzmittel in Spielzeugmaterialien (in Erarbeitung) (dieses Dokument);
- Teil 17: Isothiazolinone in wässrigem Spielzeugmaterial (in Erarbeitung);
- Teil 18: Phenol in wässrigem und polymerem Spielzeugmaterial (in Erarbeitung);

— *Teil 19: Migration von Bisphenol A aus Spielzeugmaterial* (in Erarbeitung).

Es obliegt dem Anwender dieser Norm, zu bestimmen, ob ein Spielzeug in den Anwendungsbereich mehrerer der vorstehend genannten Teile der Normenreihe EN 71 fällt oder nicht, und jede anwendbare Norm entsprechend anzuwenden. Normative Verweisungen von einem Teil der Normenreihe EN 71 auf einen anderen sind deshalb üblicherweise nicht in den einzelnen Teilen enthalten.

ANMERKUNG 1 Zusätzlich zu den vorstehend aufgeführten Teilen der Normenreihe EN 71 wurden die folgenden Dokumente veröffentlicht:

- CEN/TR 15071, *Sicherheit von Spielzeug — Nationale Übersetzungen von Warnhinweisen und Gebrauchsanleitungen in Normenreihe EN 71*;
- CEN/TR 15371 (alle Teile), *Sicherheit von Spielzeug — Interpretationen*;
- CEN/TR 16918, *Sicherheit von Spielzeug — Mundkontaktverhalten von Kindern mit Spielzeug*;
- CEN/TR 17695, *Sicherheit von Spielzeug — Mechanische und physikalische Eigenschaften — Leitlinien zur Einstufung von Geschossspielzeug nach EN 71-1*;
- CEN/TS 17973, *Sicherheit von Spielzeug — Einstufung von schleimartigen Materialien* (in Erarbeitung);
- CEN ISO/TR 8124-8, *Sicherheit von Spielzeug — Teil 8: Leitlinien zur Alterseinstufung*.

ANMERKUNG 2 *Kursiv* dargestellte Wörter (abgesehen von Dokumententiteln) sind in Abschnitt 3 (Begriffe) festgelegt.

Einleitung

Nach Richtlinie 2009/48/EG über die Sicherheit von Spielzeug [1], Artikel 46, darf „die Kommission (...) spezifische Grenzwerte für chemische Stoffe beschließen, die in Spielzeug verwendet werden, das zur Verwendung durch Kinder unter 36 Monaten bestimmt ist, bzw. in anderem Spielzeug, das dazu bestimmt ist, in den Mund genommen zu werden“.

Im Juni 2014 änderte die Europäische Kommission Anhang II, Anlage C, dieser Richtlinie entsprechend und beschloss spezifische Grenzwerte für TCEP (Tris(2-chlorethyl)phosphat), TCPP (Tris(2-chlorisopropyl)phosphat) und TDCP (Tris(1,3-dichlorisopropyl)phosphat) in Spielzeug (siehe Richtlinie 2014/79/EU der Kommission [2]). Die Grenzwerte berücksichtigen die Stellungnahme des Wissenschaftlichen Ausschusses „Gesundheits- und Umweltrisiken“ (SCHER, en: Scientific Committee on Health and Environmental Risks) „Opinion on tris(2-chloroethyl)phosphate (TCEP) in Toys“ (Tris(2-chlorethyl)phosphat in Spielzeug) [3].

Diese Europäische Norm enthält ein Prüfverfahren zur Überprüfung der Übereinstimmung mit diesen Grenzwerten.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt Anforderungen und ein Prüfverfahren für bestimmte chlorierte phosphorhaltige Flamm-
schutzmittel in Spielzeugmaterialien fest. Dieses Dokument ist anwendbar auf Spielzeug, das zur Verwendung
durch Kinder unter 36 Monaten bestimmt ist, oder Spielzeug, das dazu bestimmt ist, in den Mund genommen
zu werden.

ANMERKUNG Die Leitlinie Nr. 11 der Europäischen Kommission zur Anwendung der Richtlinie 2009/48/EG über die
Sicherheit von Spielzeug [10] enthält Hinweise, die bei der Einstufung von Spielzeug für Kinder unter 36 Monaten oder für
Kinder ab 36 Monaten helfen.

2 Normative Verweisungen

Es gibt keine normativen Verweisungen in diesem Dokument.

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

Probe

Teil des zu prüfenden Spielzeugmaterials

4 Anforderungen

Die Konzentration bestimmter chlorierter phosphorhaltiger Flammenschutzmittel in Spielzeugmaterial darf bei
der Prüfung nach Abschnitt 7 und Abschnitt 8 nicht die in Tabelle 1 angegebenen Grenzwerte übersteigen.

ANMERKUNG Die Grenzwerte in Tabelle 1 entsprechen den in der Richtlinie 2009/48/EG [1] festgelegten Grenzwerten,
die auf Richtlinie (EU) 2014/79 der Kommission [2] beruhen.

**Tabelle 1 — Grenzwerte für bestimmte chlorierte phosphorhaltige Flammenschutzmittel in
Spielzeugmaterial**

Verbindung	CAS-Nr.	Anforderung/Grenzwert mg/kg
Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP)	115-96-8	5
Tris(2-chlorisopropyl)phosphat (TCPP)	13674-84-5	5
Tris[2-chlor-1-(chlormethyl)ethyl]phosphat (TDCP)	13674-87-8	5

5 Kurzbeschreibung

Die *Probe* wird in kleine Stücke geschnitten und in einem Ultraschallbad mit Toluol bei einer Temperatur
von 60 °C extrahiert. Der Extrakt wird mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC-MS oder
GC-MS/MS) analysiert.

6 Reagenzien und Prüfeinrichtung

6.1 Reagenzien

Sofern nicht anders festgelegt, müssen alle Reagenzien analysenrein sein oder einen höheren Reinheitsgrad aufweisen. Für käuflich erworbene Stoffe gelten die vom Hersteller angegebenen Lagerungsbedingungen und Informationen zur Stabilität.

6.1.1 Toluol (CAS-Nr. 108-88-3)

6.1.2 Isopropanol (CAS-Nr. 67-63-0)

6.1.3 Extraktionslösung

Durch Verdünnung der Stammlösung des internen Standards (6.2.3) mit Toluol (6.1.1) auf eine Konzentration von 1,0 mg/l wird eine Extraktionslösung hergestellt, beispielsweise indem 5 ml der Stammlösung des internen Standards (6.2.3) in einen 500-ml-Messkolben überführt und mit Toluol (6.1.1) bis zur Marke aufgefüllt werden.

6.1.4 Fällungslösung

Durch Verdünnung der Stammlösung des internen Standards (6.2.3) mit Isopropanol (6.1.2) auf eine Konzentration von 1,0 mg/l wird eine Fällungslösung hergestellt, beispielsweise indem 5 ml der Stammlösung des internen Standards (6.2.3) in einen 500-ml-Messkolben überführt und mit Isopropanol (6.1.2) bis zur Marke aufgefüllt werden.

6.1.5 Gemisch aus Toluol (6.1.1) und Isopropanol (6.1.2), 1:1 (V/V)

6.2 Standards

6.2.1 Kalibrierstandards

Die folgenden Kalibrierstandards können entweder als Reinstoff oder in Lösung, jeweils mit bekannter Reinheit, erworben werden.

6.2.1.1 Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) (CAS-Nr. 115-96-8)

6.2.1.2 Tris(2-chlorisopropyl)phosphat-Isomerengemisch (TCPP-Isomerengemisch) (CAS-Nr. 13674-84-5) (siehe A.1)

6.2.1.3 Tris[2-chlor-1-(chlormethyl)ethyl]phosphat (TDCP) (CAS-Nr. 13674-87-8)

6.2.2 Interner Standard

Triphenylphosphat-d15 (CAS-Nr. 1173020-30-8), mit bekannter Reinheit.

6.2.3 Stammlösung des internen Standards

Wenn der interne Standard (6.2.2) als Reinstoff erworben wird, wird eine Stammlösung mit einem Gehalt an Triphenylphosphat-d15 (6.2.2) von 10 mg/l hergestellt, beispielsweise indem (5 ± 1) mg Triphenylphosphat-d15 (6.2.2) in einen 50-ml-Messkolben eingewogen und mit Toluol (6.1.1) bis zur Marke aufgefüllt werden. Diese Lösung muss im Dunkeln bei (5 ± 3) °C aufbewahrt werden.

Wenn der interne Standard (6.2.2) als Lösung erworben wird, ist dies die Stammlösung.

6.2.4 Lösungen des Kalibrierstandards

6.2.4.1 TCEP-, TDCP- und TCPP-Stammlösung

Wenn die Stoffe (6.2.1) als Reinstoffe erworben werden, wird für jeden Stoff eine Stammlösung mit einem Gehalt des Stoffes (6.2.1) von 1 000 mg/l hergestellt, beispielsweise indem (25 ± 2) mg des Stoffes (6.2.1) in einen 25-ml-Messkolben eingewogen und mit dem Gemisch aus Toluol und Isopropanol (6.1.5) bis zur Marke aufgefüllt werden. Diese Lösungen müssen im Dunkeln bei (5 ± 3) °C aufbewahrt werden.

Wenn die Stoffe (6.2.1) als Lösungen erworben werden, sind dies die Stammlösungen.

6.2.4.2 TCEP-, TDCP- und TCPP-Zwischenverdünnung

Die Zwischenverdünnung wird aus den TCEP-, TDCP- und TCPP-Stammlösungen (6.2.4.1) hergestellt. Die Konzentration jedes Stoffes muss 20 mg/l betragen.

Dies wird beispielsweise erreicht, indem 1 ml der Stammlösung (6.2.4.1) in einen 50-ml-Messkolben überführt und mit dem Gemisch aus Toluol und Isopropanol (6.1.5) bis zur Marke aufgefüllt werden.

6.2.4.3 TCEP-, TDCP- und TCPP-Kalibrierstandardlösungen

Die Konzentrationen der Kalibrierlösungen müssen für jeden Stoff zwischen 0,05 mg/l und 1,0 mg/l liegen und jede Lösung muss 1,0 mg/l des internen Standards (6.2.2) enthalten.

Ein typisches Schema zur Herstellung von fünf Kalibrierlösungen ist in Tabelle 2 angegeben. Die TCEP-, TDCP- und TCPP-Zwischenverdünnung (6.2.4.2) sowie ein 10-ml-Messkolben werden verwendet.

100 µl der Stammlösung des internen Standards (6.2.3) werden in jeden Messkolben überführt und jeder Messkolben wird mit dem Gemisch aus Toluol und Isopropanol (6.1.5) bis zur Marke aufgefüllt.

Diese Lösungen weisen eine Stabilität von einem Tag auf.

Tabelle 2 — Typisches Schema zur Herstellung von Kalibrierstandardlösungen

Nr. Mess- kolben	TCEP-, TDCP- und TCPP-Zwischenver- dünnung (6.2.4.2) (µl)	Stammlösung des internen Standards (6.2.3) (µl)	Endgültiges Volumen (ml)	Phosphat- konzentration (mg/l)
1	25	100	10	0,050
2	50	100	10	0,10
3	100	100	10	0,20
4	250	100	10	0,50
5	500	100	10	1,00

6.3 Prüfeinrichtung

6.3.1 Ultraschallbad, mit regelbarer Wärmequelle.

6.3.2 Pipetten, in den benötigten Größen, oder variable Pipetten

6.3.3 Geeignete Extraktionsgefäße (z. B. 30-ml-Flasche mit Schraubverschluss)

6.3.4 Messkolben, in den benötigten Größen