

DIN EN 71-3

ICS 97.200.50

Entwurf

Einsprüche bis 2018-07-18
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 71-3:2017-10

**Sicherheit von Spielzeug –
Teil 3: Migration bestimmter Elemente;
Deutsche und Englische Fassung prEN 71-3:2018**

Safety of toys –
Part 3: Migration of certain elements;
German and English version prEN 71-3:2018

Sécurité des jouets –
Partie 3: Migration de certains éléments;
Version allemande et anglaise prEN 71-3:2018

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2018-05-18 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, 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 118 Seiten

DIN-Normenausschuss Sicherheitstechnische Grundsätze (NASG)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 71-3:2018) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 52 „Sicherheit von Spielzeug“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DS (Dänemark) gehalten wird.

Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss 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.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 71-3:2017-10 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) in Abschnitt 6 wurde die Liste der Reagenzien und Geräte überarbeitet;
- b) die Abschnitte zu Probennahme und Probenherstellung wurden überarbeitet und umstrukturiert, um die Anwendbarkeit der Norm zu erleichtern;
- c) das Sieben der Probe ist nicht mehr erforderlich, so dass auch der entsprechende Anhang (früher Anhang C) gestrichen wurde;
- d) das Verfahren zum Entwachsen der Probe wurde überarbeitet;
- e) das Migrationsverfahren wurde überarbeitet und insbesondere striktere Vorgaben hinsichtlich des pH-Werts festgelegt;
- f) das Verfahren zur Stabilisierung der Migrationslösung überarbeitet;
- g) die Anhänge E und F mit den Prüfverfahren wurden in normativ geändert und Anforderungen an die Leistungsfähigkeiten von alternativen Prüfverfahren bzw. Änderungen der festgelegten Prüfverfahren wurden aufgenommen;
- h) die Berechnung der Messergebnisse wurde überarbeitet, insbesondere wird die Konzentration von Chrom (III) nun durch Subtraktion der Konzentration von Chrom (VI) von der Konzentration von Gesamtchrom ermittelt;
- i) Daten zur Leistungsfähigkeit der Prüfverfahren basierend auf Ergebnissen eines Ringversuchs wurden aufgenommen;
- j) ein neuer informativer Anhang mit Informationen zur Entwicklung der Prüfverfahren wurde aufgenommen;
- k) ein neuer informativer Anhang mit Abschätzungen der Reproduzierbarkeit der Prüfverfahren wurde aufgenommen;
- l) ein neuer Anhang zu Materialien für den visuellen Vergleich der Partikelgröße wurde aufgenommen;
- m) das Analyseverfahren in Anhang E für die „Standardelemente“ wurde überarbeitet;
- n) das Analyseverfahren in Anhang F wurde durch ein neues Prüfverfahren zur Bestimmung von Chrom (VI) ersetzt;
- o) das Analyseverfahren in Anhang G für Organozinn wurde überarbeitet;
- p) diverse Erläuterungen in Anhang H wurden überarbeitet und neue Erläuterungen zur Probenahme und zum Entwachsen aufgenommen.

Sicherheit von Spielzeug — Teil 3: Migration bestimmter Elemente

Sécurité des jouets — Partie 3 : Migration de certains éléments

Safety of toys — Part 3: Migration of certain elements

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm

Dokument-Untertyp:

Dokument-Stage: CEN-Umfrage

Dokument-Sprache: D

STD Version 2.9d

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Anforderungen	9
4.1 Kategorien von Spielzeugmaterialien (siehe H.4)	9
4.2 Spezifische Anforderungen	10
5 Kurzbeschreibung	10
6 Reagenzien und Geräte	11
6.1 Reagenzien	11
6.2 Prüfgeräte	11
7 Probenahme und Probenherstellung	11
7.1 Auswahl der zu prüfenden Teilproben	11
7.2 Probenherstellung	12
7.2.1 Allgemeines	12
7.2.2 Probenahme	12
7.2.3 Entwachsen	14
8 Migrationsverfahren	15
8.1 Herstellung zu prüfender Teilproben vor der Migrationsprüfung	15
8.1.1 Kategorie I: Trockene, brüchige, staubförmige oder geschmeidige Materialien und Kategorie II: Flüssige oder haftende Materialien	15
8.1.2 Kategorie III: Abgeschabt	16
8.2 pH-Wert-Steuerung (siehe H.11)	17
8.2.1 Allgemeines	17
8.2.2 Einstellung des pH-Werts – keine Pufferwirkung durch die Spielzeugmaterial-Probe	17
8.2.3 Einstellung des pH-Werts – Pufferwirkung durch die Spielzeugmaterial-Probe	17
8.3 Migrationsverfahren	18
8.3.1 Migration	18
8.3.2 Filtrierung (siehe H.9)	18
9 Stabilisierung und Analyse von Migrationslösungen	19
9.1 Allgemeines	19
9.2 Standardelemente	19
9.3 Chrom(VI)	19
9.4 Organozinn	20
10 Berechnung der Ergebnisse	20
10.1 Berechnung der Konzentration	20
10.1.1 Allgemeines	20
10.1.2 Berechnung für Chrom (III)	20
10.2 Auswertung der Ergebnisse	20
11 Leistungsfähigkeit der Analysenverfahren	21
11.1 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision	21

11.2	Abschätzung der systematischen Abweichung.....	23
11.3	Nachweisgrenze (LOD) und Bestimmungsgrenze (LOQ)	23
12	Prüfbericht.....	23
Anhang A (informativ) Wesentliche technische Änderungen dieses Dokuments im Vergleich zur vorherigen Fassung		24
Anhang B (informativ) Angaben zur Validierung der Verfahren.....		25
B.1	Allgemeines	25
B.2	Proben des Ringversuchs	25
B.3	Auswahl von Materialkategorie-Element-Kombinationen	26
Anhang C (informativ) Abschätzung der Vergleichpräzision.....		27
Anhang D (informativ) Materialien für den optischen Partikelgrößenvergleich bei Spielzeugmaterialien		29
Anhang E (normativ) Analysenverfahren für Standardelemente		32
E.1	Kurzbeschreibung.....	32
E.2	Arbeitslösungen	32
E.2.1	Stammlösung (M_1)	32
E.2.2	Verdünnte Stammlösung (M_2)	33
E.2.3	Arbeitslösungen	33
E.2.4	Interne Standard-Stammlösung.....	33
E.3	Durchführung	33
E.4	Analyse	33
E.5	Berechnung.....	34
E.5.1	Kalibrierkurve.....	34
E.5.2	Berechnung der Migration	34
Anhang F (normativ) Analysenverfahren für Chrom (VI)		35
F.1	Kurzbeschreibung.....	35
F.2	Reagenzien.....	35
F.3	Prüfgeräte	37
F.4	Durchführung	37
F.5	Analyse	37
F.5.1	Allgemeines	37
F.5.2	Chromatographische Bedingungen	38
F.5.3	Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	38
F.6	Berechnung.....	39
F.6.1	Kalibrierkurve.....	39
F.6.2	Berechnung der Migration	40
Anhang G (normativ) Analysenverfahren für Organozinn (siehe H.10)		41
G.1	Kurzbeschreibung.....	41
G.2	Reagenzien.....	42
G.3	Prüfgeräte	45
G.4	Durchführung	46
G.4.1	Probenderivatisierung.....	46
G.4.2	Kalibrierstandards	47
G.5	Analyse	48
G.5.1	Allgemeines	48
G.5.2	Beispiel für GC-Bedingungen	50
G.5.3	Beispiel für MS-Bedingungen.....	50
G.5.4	Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze	50
G.5.5	Beispiel für ein GC/MS-Chromatogramm	51
G.6	Berechnung.....	51
G.6.1	Kalibrierkurve.....	51

G.6.2	Standard-Addition.....	52
G.6.3	Berechnung der Migration einer einzelnen Organozinnverbindung.....	52
Anhang H (informativ) Erläuterungen		53
H.1	Allgemeines	53
H.2	Mundkontaktverhalten von Kindern (siehe Abschnitt 1)	53
H.3	Hautkontakt (siehe Abschnitt 1).....	54
H.4	Spielzeugkategorien (siehe 4.1).....	54
H.5	Zu prüfende Teilproben (siehe Abschnitt 7)	54
H.6	Größe von Prüfstücken (siehe 7.2)	55
H.7	Abschaben	55
H.8	Stabilität von Chrom (VI) in der Migrationslösung (siehe 9.3).....	55
H.9	Filtrierung von Migrationslösungen (siehe 8.3.2).....	55
H.10	Organozinn (siehe Anhang G)	56
H.11	ph-Wert (siehe 8.2)	57
H.12	Entwachsen (siehe 7.2.3).....	58
Anhang ZA (informativ) Zusammenhang zwischen dieser Europäischen Norm und den grundlegenden Anforderungen der abzudeckenden EU-Richtlinie 2009/48/EG		59
Literaturhinweise.....		60

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 71-3:2018) 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 wird EN 71-3:2013+A2:2017 ersetzen.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Mandates erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinie 2009/48/EG.

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

Die wesentlichen Änderungen gegenüber der vorhergehenden Ausgabe dieser Norm sind in Anhang A beschrieben.

EN 71, *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 Stoffe;*
- *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 der EN 71 wurden die folgenden Leitlinien-Dokumente veröffentlicht: CEN/TR 15071, *Sicherheit von Spielzeug — Nationale Übersetzungen von Warnhinweisen und Gebrauchsanleitungen in EN 71*, und CEN/TR 15371 (alle Teile), *Sicherheit von Spielzeug — Interpretationen*.

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

Einleitung

Die Richtlinie zur Sicherheit von Spielzeug (2009/48/EG) [1] legt für drei Kategorien von *Spielzeugmaterialien* die maximalen Migrationsgrenzwerte fest. Bestimmte Grenzwerte wurden geändert (siehe [4], [5], [6]). Die Grenzwerte für die Migration bestimmter Elemente werden in Milligramm je Kilogramm *Spielzeugmaterial* angegeben und sind in Tabelle 2 dargestellt. Die Grenzwerte sind dazu bestimmt, die Exposition von Kindern gegenüber bestimmten potentiell toxischen Elementen zu minimieren.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt Anforderungen an und Prüfverfahren für die Migration von Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Bor, Cadmium, Chrom(III), Chrom(VI), Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Quecksilber, Nickel, Selen, Strontium, Zinn, Organozinnverbindungen und Zink aus *Spielzeugmaterialien* und Spielzeugteilen fest.

Verpackungsmaterialien werden nicht als Teil des Spielzeugs angesehen, es sei denn, sie haben einen beabsichtigten Spielwert.

ANMERKUNG 1 Siehe hierzu Leitlinie Nr. 12 der Europäischen Kommission zur Anwendung der Richtlinie über die Sicherheit von Spielzeug — Verpackungen [2].

Die Norm enthält Anforderungen an die Migration bestimmter Elemente aus den folgenden Kategorien von *Spielzeugmaterialien*:

- Kategorie I: Trockene, brüchige, staubförmige oder geschmeidige Materialien;
- Kategorie II: Flüssige oder haftende Materialien;
- Kategorie III: Abgeschabte Materialien.

Die Anforderungen dieses Dokumentes gelten nicht für Spielzeug oder Spielzeugbestandteile, das/die bei bestimmungsgemäßem oder vorhersehbarem Gebrauch und unter Berücksichtigung des Verhaltens von Kindern wegen seiner/ihrer Zugänglichkeit, Funktion, Volumens oder Masse jegliche Gefährdung durch Saugen, Lecken oder Verschlucken oder längeren Hautkontakt eindeutig ausschließt/ausschließen.

ANMERKUNG 2 Für die Zwecke dieser Norm wird für folgendes Spielzeug und Teile von Spielzeug die Wahrscheinlichkeit von Saugen, Lecken oder Verschlucken an/von Spielzeug als wesentlich angesehen (siehe H.2 und H.3):

- Bei jedem Spielzeug, das dazu bestimmt ist, in oder an den Mund genommen zu werden, sowie bei Kosmetikspielzeug und Schreibgeräten, die als Spielzeug eingestuft sind, kann davon ausgegangen werden, dass sie gesaugt, geleckt oder verschluckt werden;
- Bei allen zugänglichen Teilen und Bestandteilen von Spielzeug, das für Kinder bis zu 6 Jahren vorgesehen ist, kann von Mundkontakt ausgegangen werden. Die Wahrscheinlichkeit des Mundkontakts mit Teilen von Spielzeug, das für ältere Kinder vorgesehen ist, wird in den meisten Fällen als nicht signifikant angesehen (siehe H.2).

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 71-1:2014, *Sicherheit von Spielzeug — Teil 1: Mechanische und physikalische Eigenschaften*

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

3.1

Grundmaterial

Material, auf das *Überzüge* aufgebracht oder auf dem sie gebildet werden können

3.2

Überzug

Materialschicht, die auf einem *Grundmaterial* gebildet oder aufgebracht wird und durch *Abschaben* entfernt werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: *Überzüge* können Anstrichstoffe, Firnisse, Lacke, Farbe, polymere *Überzüge* oder andere Stoffe ähnlicher Beschaffenheit einschließen, unabhängig davon, ob diese Metallteilchen enthalten oder nicht, und unabhängig davon, wie sie auf das Spielzeug aufgebracht worden sind.

3.3

Nachweisgrenze

mindestens ein einzelnes Ergebnis, das bei angegebener Wahrscheinlichkeit von einem geeigneten Blindwert unterschieden werden kann; das Ergebnis, c_L , wird durch die folgende Gleichung angegeben:

$$c_L = \bar{x}_{bl} + k \times s_{bl} \quad (1)$$

Dabei ist

$\bar{x}_{bl}$ der Mittelwert der Blindwerte;

s_{bl} die Standardabweichung der Blindwerte;

k ein nach dem gewünschten Vertrauensbereich gewählter numerischer Faktor.

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Verwendung von $k = 3$ reicht üblicherweise aus.

3.4

Bestimmungsgrenze

Mindestmenge an Analyt aus einer Probe, die mit geeigneter Präzision und Genauigkeit quantitativ bestimmt werden kann

Anmerkung 1 zum Begriff: Für die Anwendung dieses Dokumentes entspricht die *Bestimmungsgrenze* dem dreifachen Betrag der *Nachweisgrenze*.

3.5

sonstige ungefärbte oder durchgefärbte Materialien

Materialien, wie z. B. Holz, Leder oder andere poröse Stoffe, die Farbstoffe ohne Bildung eines *Überzugs* absorbieren können

3.6

Papier

durch unregelmäßig vernetzte Fasern gebildeter Bogen mit einer flächenbezogenen Masse von höchstens 400 g/m²

3.7

Pappe

durch unregelmäßig vernetzte Fasern gebildeter Bogen mit einer flächenbezogenen Masse von mehr als 400 g/m²

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Benennung *Pappe* schließt auch Materialien mit einer flächenbezogenen Masse von mehr als 400 g/m² ein, die üblicherweise als Karton bezeichnet werden.

3.8

Abschaben

mechanische Entfernung von *Überzügen* bis auf das *Grundmaterial*, ohne aber das *Grundmaterial* zu entfernen

3.9

Spielzeugmaterial

in Spielzeug vorhandenes und nach EN 71-1:2014, 8.10, als zugänglich bestimmtes Material

4 Anforderungen

4.1 Kategorien von Spielzeugmaterialien (siehe H.4)

Tabelle 1 enthält eine Auflistung üblicher *Spielzeugmaterialien* und ihrer entsprechenden Kategorien. *Spielzeugmaterialien*, die nicht speziell in Tabelle 1 aufgeführt sind, müssen in eine der Kategorien eingeordnet werden.

Tabelle 1 — Querverweistabelle zur Bestimmung der Kategorie

Spielzeugmaterial	Kategorie I	Kategorie II	Kategorie III
<i>Überzüge</i> aus Anstrichstoffen, Firnissen, Lacken, Druckfarben, Polymeren, Schaumstoffen und ähnlichen <i>Überzügen</i>			X
Polymere und ähnliche Materialien, einschließlich Schichtstoffe, mit oder ohne textile Verstärkung, andere Textilien jedoch ausgenommen			X
<i>Papier</i> und <i>Pappe</i>			X
Textilien, unabhängig davon, ob aus Natur- oder Kunstfasern			X
Glas, Keramik, metallische Materialien			X
<i>Sonstige ungefärbte oder durchgefärbte Materialien</i> (z. B. Holz, Faserplatten, Hartfaserplatten, Knochen und Leder)			X
Gepresste Wasserfarbentabletten, Materialien, die eine Spur hinterlassen sollen oder ähnliche Materialien in fester Form, die als solche im Spielzeug erscheinen (z. B. die Minen von Buntstiften, Kreide, Wachskreiden)	X		
Geschmeidige Modelliermaterialien, einschließlich Knetmassen und Abdruckmasse [3]	X		
Flüssige Anstrichstoffe, einschließlich Fingermalfarben, Firnisse, Lacke, flüssige Tinte in Stiften und ähnliche Materialien in flüssiger Form, die als solche im Spielzeug erscheinen (z. B. Schleime, Seifenblasenlösung)		X	
Klebestifte		X	

4.2 Spezifische Anforderungen

Bei Prüfung nach Abschnitt 7 (Probenahme und Probenherstellung), Abschnitt 8 (Migrationsverfahren) und Abschnitt 9 (Stabilisierung und Analyse von Migrationslösungen) darf die Migration von Elementen aus den nach 4.1 eingestuften *Spielzeugmaterialien* die in Tabelle 2 angegebenen Migrationsgrenzwerte nicht überschreiten.

Tabelle 2 — Grenzwerte für die Migration aus Spielzeugmaterialien

Element	Migrationsgrenzwert		
	Kategorie I mg/kg	Kategorie II mg/kg	Kategorie III mg/kg
Aluminium	5 625	1 406	70 000
Antimon	45	11,3	560
Arsen	3,8	0,9	47
Barium	1 500	375	18 750
Bor	1 200	300	15 000
Cadmium	1,3	0,3	17
Chrom(III)	37,5	9,4	460
Chrom(VI)	0,02	0,005	0,2
Cobalt	10,5	2,6	130
Kupfer	622,5	156	7 700
Blei	2,0	0,5	23
Mangan	1 200	300	15 000
Quecksilber	7,5	1,9	94
Nickel	75	18,8	930
Selen	37,5	9,4	460
Strontium	4 500	1 125	56 000
Zinn	15 000	3 750	180 000
Organozinn	0,9	0,2	12
Zink	3 750	938	46 000

5 Kurzbeschreibung

Lösliche Elemente werden aus *Spielzeugmaterialien* unter Bedingungen extrahiert, die simulieren, dass das Material nach dem Verschlucken für einen bestimmten Zeitraum mit Magensäften in Kontakt verbleibt. Die Konzentrationen der löslichen Elemente werden nach drei verschiedenen Verfahren quantitativ bestimmt:

- Verfahren zur Bestimmung der Standardelemente: Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Bor, Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Quecksilber, Nickel, Selen, Strontium, Zinn und Zink;
- Verfahren zur Bestimmung von Chrom (VI);
- Verfahren zur Bestimmung von Organozinn.

6 Reagenzien und Geräte

6.1 Reagenzien

Alle für die Analyse verwendeten Reagenzien einschließlich Wasser müssen analysenrein sein, oder sofern diese nicht verfügbar sind, muss es sich um Reagenzien von bester technischer Reinheit handeln, bei denen hinreichend geringe Gehalte an Verunreinigungen festgestellt wurden, so dass die Durchführung der Analyse möglich ist.

6.1.1 Salzsäurelösung, $c(\text{HCl}) = (0,07 \pm 0,005) \text{ mol/l}$

6.1.2 Salzsäurelösung, $c(\text{HCl}) = (0,14 \pm 0,010) \text{ mol/l}$.

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

6.1.4 Salzsäurelösung, $c(\text{HCl}) = \text{etwa } 2 \text{ mol/l}$

6.1.5 Salzsäurelösung, $c(\text{HCl}) = \text{etwa } 6 \text{ mol/l}$

6.1.6 Isooctan (C_8H_{18}), 99 %

6.2 Prüfgeräte

Es sind übliche Laborgeräte und die folgenden Geräte zu benutzen.

6.2.1 Vorrichtung zur Messung des pH-Wertes, kalibriert und für die Zwecke der vorliegenden Europäischen Norm ausreichend genau

6.2.2 Zentrifuge, die die Feststoffe durch Hochgeschwindigkeitszentrifugieren abtrennen kann (siehe H.9)

6.2.3 Vorrichtung zum Rühren des Gemisches bei einer Temperatur von $(37 \pm 2) ^\circ\text{C}$

Ein Orbital- oder Linearschüttler oder Schüttelwasserbad, der/das in der Lage ist, die Migrationslösung im Verhältnis zur Probe in ständiger Bewegung zu halten.

6.2.4 Kunststoffbehälter mit einem Bruttovolumen zwischen dem 1,6fachen und dem 5,0fachen des Volumens des Salzsäureextrakts

6.2.5 Filterpapier mit hohem Rückhaltevermögen, aschenreines Filterpapier, Partikelrückhaltung in Flüssigkeiten $2,5 \mu\text{m}$

6.2.6 Membranfilter mit Porengrößen von $0,45 \mu\text{m}$, $0,22 \mu\text{m}$ und $0,02 \mu\text{m}$

7 Probenahme und Probenherstellung

7.1 Auswahl der zu prüfenden Teilproben

Eine Laboratoriumsprobe zur Prüfung muss aus einem Spielzeug in der Form, in der es auf den Markt gebracht wird, bestehen. Aus *Spielzeugmaterialien* der einzelnen Spielzeugprobe sind zu prüfende Teilproben zu entnehmen. Identische Materialien im Spielzeug dürfen zusammengefasst und als eine einzelne zu prüfende Teilprobe behandelt werden, zusätzliche Spielzeugproben dürfen jedoch nicht für die Herstellung größerer zu prüfender Teilproben verwendet werden. Aus jeder Farbe jedes *Spielzeugmaterials* werden zu prüfende Teilproben entnommen. Zu prüfende Teilproben dürfen nur dann aus mehr als einem *Spielzeugmaterial* oder einer Farbe zusammengesetzt werden, wenn keine physikalische Trennung einzelner Proben möglich ist, z. B. bei Rasterdruck, gemusterten Textilien usw.

ANMERKUNG Diese Anforderung schließt nicht die Herstellung von zu prüfenden Teilproben aus, die für das Material und das *Grundmaterial*, auf das sie aufgebracht sind, repräsentativ sind.

Die Analyse von *Spielzeugmaterialien*, die in Mengen von weniger als 10 mg vorhanden sind, ist nicht erforderlich (siehe H.5).

Vorstehend genanntes schließt nicht die Prüfung von *Spielzeugmaterialien* vor ihrer Verwendung zur Herstellung eines Spielzeugs (Rohmaterialien) aus. In diesen Fällen ist der Herstellungsprozess zu bewerten, um sicherzustellen, dass er nicht die Migration von Elementen aus den *Spielzeugmaterialien* beeinflusst.

7.2 Probenherstellung

7.2.1 Allgemeines

Geeignete Blindlösungen sind zu analysieren, so dass erforderlichenfalls angemessene Korrekturen vorgenommen werden können (z. B. bei Verunreinigung von Reagenzien und Materialien). Wenn das Ergebnis der Blindlösung mehr als die Hälfte des Berichtsgrenzwerts des Labors beträgt, müssen mindestens zwei Blindlösungen analysiert werden, und das Analysenergebnis ist durch den Mittelwert der Blindlösungen zu korrigieren.

ANMERKUNG Im Zusammenhang mit dieser Norm ist mit Berichtsgrenzwert das Ergebnis gemeint, unter dem das Labor nicht das tatsächliche Analysenergebnis für einen bestimmten Analyt im Bericht angibt (z. B. „weniger als X mg/kg“, wobei X der Berichtsgrenzwert ist).

7.2.2 Probenahme

Nach Möglichkeit wird eine zu prüfende Teilprobe von mindestens 100 mg des *Spielzeugmaterials* entnommen, wobei das geeignete Probenahmeverfahren nach Tabelle 3 angewendet wird.

Tabelle 3 — Verfahren der Probenahme

Spielzeugmaterial	Kategorie (Tabelle 1)	Verfahren der Probenahme
Flüssige Anstrichstoffe, einschließlich Fingermalfarben, Firnisse, Lacke, flüssige Tinte in Stiften und ähnliche Materialien in flüssiger Form, die als solche im Spielzeug erscheinen (z. B. Schleime, Seifenblasenlösungen)	II	Die Laborprobe wird gemischt. Tinte in Stiften sollte vor dem Mischen aus der Nachfülleinrichtung des Stiftes entfernt werden.
<i>Überzüge</i> aus Anstrichstoffen, Firnissen, Lacken, Druckfarben, Polymeren, Schaumstoffen und ähnlichen <i>Überzügen</i>	III	ANMERKUNG Proben aus <i>Papier</i> oder <i>Pappe</i>, auf deren Oberflächen Anstrichstoffe, Firnisse, Lacke, Druckfarben, Klebstoffe oder ähnliche Stoffe aufgetragen sind, werden diesem Probenahmeverfahren nicht unterzogen, sondern sind nach dem Probenahmeverfahren für <i>Papier</i> oder <i>Pappe</i> zu behandeln. Der <i>Überzug</i> wird von der Laborprobe durch <i>Abschaben</i> bei Raumtemperatur entfernt, wobei darauf geachtet wird zu vermeiden, dass auch das <i>Grundmaterial</i> abgetragen wird. Es werden Teilchen von etwa 0,5 mm erhalten. Für einen optischen Größenvergleich wird die Verwendung bereits vorbereiteter Materialien empfohlen (siehe Anhang D). Für den Fall, dass der <i>Überzug</i> aus einer dicken Schicht besteht oder nur schwer entfernt werden kann (z. B. biegsame oder weichgemachte Schichten), kann der <i>Überzug</i> abgeschnitten und als polymeres Material geprüft werden. Bei <i>Überzügen</i>, die auf ein nicht polymeres <i>Grundmaterial</i> aufgebracht sind, ist es zulässig, einige Tropfen eines Lösemittels, wie beispielsweise eines Gemischs aus Aceton/Ethanol (1:1), Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran hinzuzugeben, um den <i>Überzug</i> weich zu machen und seine Entfernung vom <i>Grundmaterial</i> zu unterstützen. Wenn ein Lösemittel verwendet wird, werden die Spuren des Lösemittels ausschließlich durch Verdunstung vor der Migration beseitigt. Dieses Verfahren darf nicht angewendet werden, wenn es Hinweise darauf gibt, dass die Verwendung von Lösemitteln die Migration eines Elements aus dem <i>Überzug</i> beeinträchtigen kann. Dieses Verfahren mit Lösemittelunterstützung darf angewendet werden, um vorherige hohe Ergebnisse zu verifizieren, die durch die Freisetzung von Elementen aus abgeschabten <i>Grundmaterialien</i> verursacht worden sein könnten, die unter dem <i>Überzug</i> liegen, z. B. eine hohe Freisetzung von Zink aus einem <i>Überzug</i>, der von einem <i>Grundmaterial</i> abgeschabt wurde, das Zink enthält.
<i>Papier</i> und <i>Pappe</i>	III	Es wird eine zu prüfende Teilprobe hergestellt, indem aus dem <i>Spielzeugmaterial</i> mittels geeigneter Werkzeuge Prüfstücke geschnitten werden. Es ist darauf zu achten, saubere Schnittkanten zu erzeugen. Jedes Maß der Prüfstücke muss möglichst nah bei 6 mm liegen (siehe H.6). Für den optischen Größenvergleich wird die Anwendung bereits vorbereiteter Materialien empfohlen (siehe Anhang D). Falls die Oberfläche einer Probe aus <i>Papier</i> oder <i>Pappe</i> mit einem Anstrichstoff, Firnis, Lack, Druckfarbe, Klebstoff oder einem ähnlichen Material versehen ist, dürfen vom <i>Überzug</i> keine gesonderten zu prüfenden Teilproben entnommen werden. In solchen Fällen sind dem <i>Spielzeugmaterial</i> zu prüfende Teilproben so zu entnehmen, dass auch repräsentative Teile der beschichteten Fläche einbezogen sind.

Spielzeugmaterial	Kategorie (Tabelle 1)	Verfahren der Probenahme
Spielzeug und abnehmbare Teile davon, die vollständig in den Prüfzylinder für kleine Teile hineinpassen (siehe EN 71-1), und die zugängliches Glas, zugängliche Keramik oder zugängliche metallische Materialien enthalten	III	Das Migrationsverfahren wird auf das gesamte Teil einschließlich aller <i>Überzüge</i> angewendet. Teile, deren <i>Überzüge</i> für eine Analyse entfernt wurden, dürfen nicht verwendet werden. Es muss ein gesondertes unverändertes Teil verwendet werden.
Gepresste Wasserfarbentabletten, Materialien, die eine Spur hinterlassen sollen oder ähnliche Materialien in fester Form, die als solche im Spielzeug erscheinen (z. B. die Minen von Buntstiften, Kreide, Wachskreiden)	I	Es wird eine zu prüfende Teilprobe hergestellt, indem aus dem <i>Spielzeugmaterial</i> mittels geeigneter Werkzeuge Prüfstücke geschnitten werden. Es ist darauf zu achten, saubere Schnittkanten zu erzeugen. Jedes Maß der Prüfstücke muss möglichst nah bei 6 mm liegen (siehe H.6). Für den optischen Größenvergleich wird die Anwendung bereits vorbereiteter Materialien empfohlen (siehe Anhang D).
Geschmeidige Modelliermaterialien, einschließlich Knetmassen und Abdruckmasse [3]	I	
Klebestifte	II	
Polymere und ähnliche Materialien, einschließlich Schichtstoffe, mit oder ohne textile Verstärkung, andere Textilien jedoch ausgenommen	III	
Textilien, unabhängig davon, ob aus Natur- oder Kunstfasern, einschließlich Textilfäden	III	
Sonstige ungefärbte oder durchgefärbte Materialien (z. B. Holz, Faserplatten, Hartfaserplatten, Knochen und Leder)	III	

ANMERKUNG Die Anforderungen gelten nicht für unzugängliche *Spielzeugmaterialien* oder Spielzeugbestandteile aus Glas, Keramik und Metall, die nicht in den Prüfzylinder für Kleinteile passen. Die Exposition gegenüber bestimmten Elementen aus unzugänglichen Materialien und größeren harten, nicht verschluckbaren Bestandteilen wird als nicht signifikant angesehen.

Falls eine zu prüfende Teilprobe von 100 mg oder mehr nicht erhalten werden kann, ist aus jedem, in der Laboratoriumsprobe enthaltenen *Spielzeugmaterial* mit einer Masse von mehr als 10 mg eine zu prüfende Teilprobe zu entnehmen. Falls die erhaltene zu prüfende Teilprobe eine Masse zwischen 10 mg und 100 mg hat, ist die Masse im Prüfbericht anzugeben (siehe H.12). In diesem Fall sind die Analysenergebnisse so zu berechnen, als ob eine zu prüfende Teilprobe von 100 mg verwendet worden wäre ($W_{tp} = 100$ mg, siehe H.5).

Wenn eine Probe in Bezug auf Material oder Farbe nicht gleichmäßig ist, ist von allen verschiedenen vorliegenden Materialien mit einer Masse von mehr als 100 mg eine zu prüfende Teilprobe zu entnehmen. Eine zu prüfende Teilprobe, die mit einer Masse zwischen 10 mg und 100 mg vorliegt, darf nicht gesondert, sondern muss gemeinsam mit dem Material geprüft werden, an dem sie befestigt ist. Einzelne zu prüfende Teilproben, die z. B. von gemusterten Textilien oder mehrfarbig bedruckten Oberflächen entnommen wurden, müssen für das gesamte Material repräsentativ sein.

7.2.3 Entwachsen

7.2.3.1 Allgemeines (siehe H.12)

Wenn es Anzeichen dafür gibt, dass die zu prüfende Teilprobe Fett, Öl, Wachs oder ähnliches Material enthält, wird die zu prüfende Teilprobe nach 7.2.3.2 entwachst.

Zu prüfende Teilproben der Kategorie II, die in 0,07 mol/l HCL aufgelöst werden können, dürfen nicht entwachst werden.

Zu prüfende Teilproben, die für die Analyse von Organozinn hergestellt wurden, dürfen nicht entwachst werden.

ANMERKUNG Es gibt bestimmte Arten von Proben, von denen bekannt ist, dass sie Fett, Öl, Wachs oder ein ähnliches Material enthalten. Siehe H.12 für weitere Informationen darüber, welche Proben Wachs enthalten und demzufolge entwachst werden müssten.

7.2.3.2 Durchführung der Entwachsung

Es wird ein Filterpapier mit hohem Rückhaltevermögen verwendet (siehe 6.2.5), das so klein wie möglich sein sollte, ohne jedoch den Verlust der zu prüfenden Teilprobe während des Entwachsvorgangs zu riskieren. Die zu prüfende Teilprobe wird auf 0,1 mg genau auf dem Filterpapier gewogen (Wtp). Diese Masse der zu prüfenden Teilprobe wird für die Berechnung der Prüfergebnisse verwendet. Bei Proben der Kategorie II, die Fett, Öl, Wachs oder ein ähnliches Material enthalten, wird die Probe bei $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ für etwa 4 h getrocknet. Das Filterpapier wird sorgfältig gefaltet, so dass die zu prüfende Teilprobe ohne Verlust umschlossen wird. Das Filterpapier wird in die Hülse eines Soxhlet-Extraktors gegeben. In den Kochkolben des Extraktors wird eine Menge Isooctan gegeben, die für das Gerät geeignet ist, und es wird für mindestens 60 min mit mindestens 10 Rückflusszyklen je Stunde extrahiert. Wenn es nach 60 min Anzeichen dafür gibt, dass noch Restmengen von Fett, Öl, Wachs oder einem ähnlichem Material vorhanden sind, wird die Extraktion wie jeweils erforderlich fortgesetzt.

Nach der Extraktion wird das gefaltete Filterpapier, welches die entwachste zu prüfende Teilprobe enthält, bei $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ für etwa 1 h getrocknet, um das verbliebene Lösemittel zu entfernen. Das getrocknete Filterpapier-Stück wird auf 0,1 mg genau gewogen (Wfp). Wfp wird für die Berechnung des Volumens von Wasser und 0,14 M HCl verwendet, die bei dem Migrationsverfahren eingesetzt werden (siehe 8.1.1.1, Proben, die Fett, Öl, Wachs oder ähnliches Material enthalten).

Die Anwendung einer Entwachsstufe ist im Prüfbericht anzugeben (siehe H.12).

8 Migrationsverfahren

8.1 Herstellung zu prüfender Teilproben vor der Migrationsprüfung

8.1.1 Kategorie I: Trockene, brüchige, staubförmige oder geschmeidige Materialien und Kategorie II: Flüssige oder haftende Materialien

8.1.1.1 Proben, die Fett, Öl, Wachs oder ähnliches Material enthalten

Nach dem Entwachsen (siehe 7.2.3) werden Wfp $\times 25$ g Wasser bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ auf 0,05 g in das Gefäß von geeigneter Größe (siehe 6.2.4), das das Filterpapier-Stück enthält, eingewogen.

Mit geeigneten mechanischen Mitteln (z. B. einem Glasstab, einem Stößel oder einem ähnlichen Hilfsmittel) wird das Filterpapier, das die entwachste Probe in Wasser enthält, homogenisiert.

Es werden Wfp $\times 25$ g 0,14 mol/l Salzsäurelösung (siehe 6.1.2) auf 0,05 g bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ hinzugefügt und durchmischt.

ANMERKUNG Für diese gemessenen Zusätze kann für das Wasser und die Salzsäurelösung eine Dichte von 1,0 g/ml angenommen werden, und die Lösungen können unter Verwendung geeigneter Dosiereinrichtungen volumetrisch präzise auf 0,05 ml hinzugefügt werden.

Es wird mit dem geeigneten Verfahren zur Einstellung des pH-Werts, das in 8.2 festgelegt ist (pH-Wert-Steuerung), fortgefahren.

8.1.1.2 Proben, die kein Fett, Öl, Wachs oder ähnliches Material enthalten

Die zu prüfende Teilprobe wird auf 0,001 g (Wtp) in das Gefäß von geeigneter Größe (siehe 6.2.4) eingewogen. Es werden $Wtp \times 50$ g einer wässrigen Lösung von 0,07 mol/l HCl (siehe 6.1.1) auf 0,05 g bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ hinzugefügt.

Bei zu prüfenden Teilproben mit einer Masse zwischen 10 mg und 100 mg werden 5,0 ml von 0,07 mol/l HCl (siehe 6.1.1) bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ hinzugefügt.

Es wird mit dem geeigneten in 8.2 (pH-Wert-Steuerung) festgelegten Verfahren zur Einstellung des pH-Werts fortgefahren.

8.1.2 Kategorie III: Abgeschabt

8.1.2.1 Glas, Keramik und metallische Materialien

Das Spielzeug oder Spielzeugteil wird in ein 50-ml-Gefäß mit einer Nennhöhe von 60 mm und einem Nenndurchmesser von 40 mm eingewogen.

Es wird ein ausreichendes Volumen einer wässrigen Lösung von 0,07 mol/l HCl (siehe 6.1.1) bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ hinzugefügt, so dass das Spielzeug oder Spielzeugteil gerade so bedeckt ist.

ANMERKUNG Ein Gefäß dieser Größe kann Bestandteile/Spielzeug aufnehmen, die/das in den Prüfzylinder für Kleinteile passen/passt.

Es wird mit dem geeigneten in 8.2 (pH-Wert-Steuerung) festgelegten Verfahren zur Einstellung des pH-Werts fortgefahren.

8.1.2.2 Papier und Pappe

Die zu prüfende Teilprobe wird auf 0,001 g (Wtp) in das Gefäß (siehe 6.2.4) von geeigneter Größe eingewogen.

$Wtp \times 25$ g Wasser werden auf 0,05 g bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ hinzugefügt.

Mit geeigneten mechanischen Mitteln (z. B. einem Glasstab, einem Stößel oder einem ähnlichen Hilfsmittel) wird die zu prüfende Teilprobe in Wasser homogenisiert.

Es werden $Wtp \times 25$ g 0,14 mol/l Salzsäurelösung (siehe 6.1.2) auf 0,05 g bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ hinzugefügt und durchmischt.

Es wird mit dem geeigneten Verfahren zur Einstellung des pH-Werts, das in 8.2 festgelegt ist (pH-Wert-Steuerung), fortgefahren.

8.1.2.3 Sonstige Materialien

Die zu prüfende Teilprobe wird auf 0,001 g (Wtp) in das Gefäß von geeigneter Größe (siehe 6.2.4) eingewogen.

Es werden $Wtp \times 50$ g einer wässrigen Lösung von 0,07 mol/l HCl (siehe 6.1.1) auf 0,05 g bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ hinzugefügt.

Bei zu prüfenden Teilproben mit einer Masse zwischen 10 mg und 100 mg werden 5,0 ml von 0,07 mol/l HCl (siehe 6.1.1) bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ hinzugefügt.

Es wird mit dem geeigneten in 8.2 (pH-Wert-Steuerung) festgelegten Verfahren zur Einstellung des pH-Werts fortgefahren.

8.2 pH-Wert-Steuerung (siehe H.11)

8.2.1 Allgemeines

Vor Beginn des Migrationsverfahrens wird der pH-Wert eingestellt nach den Festlegungen in

- 8.2.2 (Einstellung des pH-Werts — keine Pufferwirkung durch die Spielzeugmaterial-Probe), wenn nicht erwartet wird, dass die zu prüfende Teilprobe eine signifikante Menge basischer Materialien/Puffermaterialien enthält; oder
- 8.2.3 (Einstellung des pH-Werts — Pufferwirkung durch die Spielzeugmaterial-Probe), wenn erwartet wird, dass die zu prüfende Teilprobe eine signifikante Menge basischer Materialien/Puffermaterialien enthält.

Um sicherzustellen, dass der richtige pH-Wert während des gesamten Migrationsverfahrens aufrechterhalten wird, müssen am Ende des Verfahrens Kontrollmessungen der pH-Wert-Einstellung durchgeführt werden (siehe 8.3, Migrationsverfahren).

Probenarten, bei denen eine genaue pH-Wert-Kontrolle am wichtigsten ist, schließen Kreide, Fingermalfarben, Wachskreiden, Pigmente, Anstrichstoffe, feste Wasserfarbentabletten und insbesondere *Papier* und *Pappe* ein.

Für jedes Probenlos (d.h. Proben, die während des gesamten Migrationsverfahrens zur selben Zeit entnommen wurden) muss die pH-Wert-Kontrollmessung an mindestens einer Lösung jeder Materialart innerhalb des Loses durchgeführt werden. Wenn der gemessene pH-Wert kleiner als 1,10 oder größer als 1,30 ist, müssen auch die restlichen Lösungen in dem Los für Proben dieser Art überprüft werden.

Migrationslösungen mit einem pH-Wert von weniger als 1,10 oder mehr als 1,30 sind zu verwerfen, und eine neue zu prüfende Teilprobe ist unter Anwendung des Migrationsverfahrens für Proben mit hohem Puffervermögen zu analysieren (siehe 8.2.3, Einstellung des pH-Werts — Pufferwirkung durch die Spielzeugmaterial-Probe).

8.2.2 Einstellung des pH-Werts – keine Pufferwirkung durch die Spielzeugmaterial-Probe

8.2.2.1 Nach dem Hinzufügen von verdünnter Salzsäure nach den Angaben in dem entsprechenden Unterabschnitt von 8.1 (Herstellung von zu prüfenden Teilproben vor der Migrationsprüfung), wird das Gemisch behutsam für etwa 1 min geschüttelt, um den Inhalt zu durchmischen.

8.2.2.2 Der pH-Wert des Gemischs wird bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ gemessen.

8.2.2.3 Wenn der pH-Wert größer als 1,30 ist, werden 2 mol/l HCl (siehe 6.1.4) unter Mischen tropfenweise hinzugefügt, bis der pH-Wert im Bereich von 1,10 bis 1,30 liegt. Dann wird mit den Migrationschritten (siehe 8.3, Migrationsverfahren) fortgefahren.

8.2.3 Einstellung des pH-Werts – Pufferwirkung durch die Spielzeugmaterial-Probe

8.2.3.1 Das Gemisch wird behutsam geschüttelt, um den Inhalt zu durchmischen.

8.2.3.2 Das Gemisch wird für mindestens 5 min bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ stehen gelassen.

8.2.3.3 Der pH-Wert des Gemischs wird bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ gemessen (pH1).

Wenn pH1 im Bereich von 1,10 bis 1,20 liegt, wird mit dem Migrationsverfahren (8.3, Migrationsverfahren) fortgefahren.

Wenn pH1 größer als 1,20 ist, werden 6 mol/l HCl (siehe 6.1.5) unter Mischen tropfenweise hinzugefügt, bis der pH-Wert im Bereich von 1,10 bis 1,20 liegt.

8.2.3.4 Das Gemisch wird für mindestens 5 min bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ stehen gelassen.

8.2.3.5 Der pH-Wert des Gemischs wird bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ gemessen (pH2).

Wenn pH2 im Bereich von 1,10 bis 1,20 liegt, wird mit dem Migrationsverfahren (8.3, Migrationsverfahren) fortgefahren.

Wenn pH2 größer als 1,20 ist, werden 6 mol/l HCl (siehe 6.1.5) unter Mischen tropfenweise hinzugefügt, bis der pH-Wert im Bereich von 1,10 bis 1,20 liegt.

8.2.3.6 Das Gemisch wird für mindestens 10 min bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ stehen gelassen.

8.2.3.7 Der pH-Wert des Gemischs wird bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ gemessen (pH3).

Wenn pH3 im Bereich von 1,10 bis 1,20 liegt, wird mit dem Migrationsverfahren (8.3, Migrationsverfahren) fortgefahren.

Wenn pH3 größer als 1,20 ist, werden 6 mol/l HCl (siehe 6.1.5) unter Mischen tropfenweise hinzugefügt, bis der pH-Wert im Bereich von 1,10 bis 1,20 liegt.

8.2.3.8 Das Gemisch wird für mindestens 10 min bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ stehen gelassen.

8.2.3.9 Der pH-Wert des Gemischs wird bei $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ gemessen (pH4).

Wenn pH4 im Bereich von 1,10 bis 1,20 liegt, wird mit dem Migrationsverfahren (8.3, Migrationsverfahren) fortgefahren.

Wenn pH4 größer als 1,20 ist, werden 6 mol/l HCl (siehe 6.1.5) unter Mischen tropfenweise hinzugefügt, bis der pH-Wert im Bereich von 1,10 bis 1,20 liegt. Anschließend wird mit dem Migrationsverfahren (8.3, Migrationsverfahren) fortgefahren.

8.3 Migrationsverfahren

8.3.1 Migration

Bei Glas, Keramik und metallischen Materialien wird das Gefäß abgedeckt und der Inhalt für (125 ± 5) min bei $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ stehen gelassen.

Die pH-Wert-Kontrollmessungen nach 8.2.1 werden durchgeführt. Die zusätzlichen pH-Wert-Messungen und Wiederholungsprüfungen werden wie jeweils erforderlich durchgeführt.

Bei allen anderen Materialien wird das Gefäß (siehe 6.2.4) verschlossen und das Gemisch bei $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ für $(62,5 \pm 2,5)$ min mit einer Drehzahl von $(150 \pm 20) \text{ min}^{-1}$ gerührt. Dann wird mit dem Rühren aufgehört und die Gefäße werden für weitere $(62,5 \pm 2,5)$ min bei $(37 \pm 2)^\circ\text{C}$ stehen gelassen.

Die pH-Wert-Kontrollmessungen nach 8.2.1 werden durchgeführt. Die zusätzlichen pH-Wert-Messungen und Wiederholungsprüfungen werden wie jeweils erforderlich durchgeführt.

8.3.2 Filtrierung (siehe H.9)

8.3.2.1 Allgemeines

Unmittelbar danach werden die Feststoffe von der Lösung mittels Filtrierung durch ein Membranfilter (siehe 6.2.6) abgetrennt. Es werden Filter mit einer Porengröße von $0,45 \mu\text{m}$ verwendet. Spritzenfilter mit einer Membran aus Celluloseacetat werden empfohlen. Mitunter kann die Filtrierung sehr langsam sein. In* diesen Fällen darf Zentrifugierung (siehe H.9) angewendet werden, um Partikel vor der Filtrierung zu entfernen.

Wenn es spezielle Bedenken bezüglich hoher Ergebnisse bei Kupfer gibt, siehe 8.3.2.2 (Proben, die den Grenzwert für Kupfer überschreiten).

8.3.2.2 Proben, die den Grenzwert für Kupfer überschreiten

In einigen seltenen Fällen können bei Kupfer hohe Ergebnisse erhalten werden, die auf winzige Kupferpartikel zurückzuführen sind, die unlösliche Bestandteile enthalten (worauf gewöhnlich z. B. ein Tyndall-Effekt oder ein blau oder grün gefärbtes Filtrat hinweist). Wenn die Migrationsgrenzwerte für Kupfer überschritten werden, werden die Migrations- und Filtrierungsschritte unter Anwendung eines Membranfilters (siehe 6.2.6) wiederholt, der eine Porengröße von 0,02 µm hat. Es wird empfohlen, das Migrationsgemisch zu zentrifugieren (siehe H.9) und mit einem Filter der Porengröße 0,45 µm vor der endgültigen Filtrierung mit einem 0,02-µm-Filter zu filtrieren, um unlösliche Kupfer enthaltende Partikel zu entfernen.

9 Stabilisierung und Analyse von Migrationslösungen

9.1 Allgemeines

Für die in 9.2 bis 9.4 festgelegten Verfahren ist jeweils ein bestimmtes Volumen der vorbereiteten Migrationslösung erforderlich (siehe 8.3, Migrationsverfahren). Für die Analyse von Standardelementen sind etwa 4 ml erforderlich, 2 ml für die Analyse von Chrom (VI) und etwa 5 ml für die Analyse von Organozinn.

Obwohl es zulässig ist, Migrationslösungen zu verdünnen, um ausreichende Volumina für die Analysen bereitzustellen, sollte darauf geachtet werden, dabei genau vorzugehen und ohne die *Nachweisgrenze* des Labors und sonstige analytische Qualitätsparameter zu beeinträchtigen.

9.2 Standardelemente

Wenn die Migrationslösungen (siehe 8.3, Migrationsverfahren) vor der Analyse länger als 24 h aufzubewahren sind, müssen sie durch Hinzufügen einer geeigneten Menge Salzsäure so stabilisiert werden, dass die HCl-Konzentration der aufbewahrten Lösung etwa 1 mol/l ist.

Die Migrationslösung wird nach Anhang E analysiert.

Alternative Analysenverfahren oder Änderungen der Verfahren dieser Europäischen Norm sind nur zulässig, wenn sie in der Lage sind, mindestens die Genauigkeit und Präzision der in Anhang E festgelegten Verfahren zu erreichen. Die Empfindlichkeit jeglicher alternativer Verfahren oder Änderungen muss angemessen sein, und sie müssen validiert worden sein, um zu zeigen, dass die erreichten Ergebnisse denen entsprechen, die mit den Verfahren in diesem Dokument erzielt werden.

Insbesondere dürfen die *Bestimmungsgrenzen* (en: limit of quantification, LOQ) nicht mehr als 50 % der entsprechenden Grenzwerte betragen, die in Tabelle 2 angegeben sind.

ANMERKUNG Erfahrungen haben gezeigt, dass der Nachweis mittels ICP-OES für *Spielzeugmaterialien* der Kategorie III geeignet ist.

9.3 Chrom(VI)

Die Migrationslösung (siehe 8.3, Migrationsverfahren) wird unverzüglich nach F.4 neutralisiert. Nach der Neutralisierung ist die Probe für mindestens 3 h stabil.

Alternative Analysenverfahren oder Änderungen der Verfahren dieser Europäischen Norm sind nur zulässig, wenn sie in der Lage sind, mindestens die Genauigkeit und Präzision der in Anhang F festgelegten Verfahren zu erreichen. Die Empfindlichkeit jeglicher alternativer Verfahren oder Änderungen muss angemessen sein, und sie müssen validiert worden sein, um zu zeigen, dass die erreichten Ergebnisse denen entsprechen, die mit den Verfahren in dieser Europäischen Norm erzielt werden.

Insbesondere dürfen die *Bestimmungsgrenzen* (LOQ) nicht mehr als 50 % der entsprechenden Grenzwerte betragen, die in Tabelle 2 angegeben sind.

ANMERKUNG Erfahrungen haben gezeigt, dass der Nachweis mittels IC mit Nachsäulenderivatisierung und UV/VIS-Detektion für *Spielzeugmaterialien* der Kategorie III geeignet ist.

9.4 Organozinn

Die Migrationslösung (siehe 8.3, Migrationsverfahren) muss so schnell wie möglich, vorzugsweise innerhalb von 24 h, nach Anhang G analysiert werden.

Alternative Analysenverfahren oder Änderungen der Verfahren dieser Europäischen Norm sind nur zulässig, wenn sie in der Lage sind, mindestens die Genauigkeit und Präzision der in Anhang G beschriebenen Verfahren zu erreichen. Die Empfindlichkeit jeglicher alternativer Verfahren oder Änderungen muss angemessen sein, und sie müssen validiert worden sein, um zu zeigen, dass die erreichten Ergebnisse denen entsprechen, die mit den Verfahren in dieser Norm erzielt werden.

Insbesondere dürfen die *Bestimmungsgrenzen* (LOQ) einzelner Organozinnverbindungen nicht mehr als etwa 15 % der Grenzwerte für Organozinn betragen, die in Tabelle 2 angegeben sind.

10 Berechnung der Ergebnisse

10.1 Berechnung der Migration

10.1.1 Allgemeines

Die Migration von Elementen aus *Spielzeugmaterial* wird berechnet nach:

- E.5 für Standardelemente (Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Bor, Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Quecksilber, Nickel, Selen, Strontium, Zinn und Zink);
- F.6 für Chrom (VI);
- G.6 für Organozinn.

10.1.2 Berechnung für Chrom (III)

Chrom (III) wird nach der folgenden Gleichung berechnet:

$$C_{\text{Cr(III)}} = C_{\text{Cr(total)}} - C_{\text{Cr(VI)}} \quad (2)$$

Dabei ist

- $C_{\text{Cr(III)}}$ die Konzentration von Chrom (III), in mg/kg;
- $C_{\text{Cr(total)}}$ die Konzentration von Chrom (alle Formen), in mg/kg;
- $C_{\text{Cr(VI)}}$ die Konzentration von Chrom (VI), in mg/kg.

ANMERKUNG Die Konzentration von Chrom (VI) liegt oftmals unter 2 % der Gesamtkonzentration und kann üblicherweise in Gleichung (2) vernachlässigt werden.

10.2 Auswertung der Ergebnisse

Analysenergebnisse müssen unter Verwendung der Daten in Abschnitt 11 ausgewertet werden und bei der Bewertung, ob Proben die Anforderungen an den Migrationsgrenzwert erfüllen oder nicht.

In Übereinstimmung mit den üblichen Maßnahmen zur analytischen Qualitätssicherung ist es erforderlich, dass Laboratorien ihre eigenen Daten hinsichtlich der Leistungsfähigkeit der Analysenverfahren ermitteln, einschließlich der Messunsicherheit (siehe Abschnitt 11, Leistungsfähigkeit der Analysenverfahren, und Anhang C).

11 Leistungsfähigkeit der Analysenverfahren

11.1 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision

Tabelle 4 und Tabelle 5 zeigen die vorläufigen Ergebnisse eines Ringversuchs, der im September 2017 durchgeführt wurde. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieses Normentwurfs war die statistische Beurteilung noch nicht abgeschlossen, und die Werte könnten sich in der endgültigen Norm noch ändern.

Tabelle 4 — Ergebnisse eines Ringversuchs für Standardelemente

Element	Material-kategorie	Material-Nummer ^a	<i>l</i> ^b	<i>n</i> ^c	<i>x</i> ^d mg/kg	<i>CV</i> _R ^e %	<i>CV</i> _r ^f %	<i>CV</i> _i ^g %
Al	I	1	18	17	7 122	7,6	2,7	5,7
Al	II	5	18	16	133,8	6,2	3,6	5,6
B	II	4	18	15	303,7	10,3	3,0	5,8
As	I	1	18	17	3,74	12,6	5,8	9,5
As	II	6	17	16	0,958	13,5	7,9	5,8
Cd	III	12	18	17	26,2	12,1	2,0	5,9
Ba	II	5	18	16	363,4	6,4	2,5	4,7
Ba	III	13	18	14	5 842	36,3	4,3	7,6
Co	III	12	18	17	223,4	10,8	2,9	5,0
Cr(III)	I	1	18	16	37,3	7,4	2,7	6,1
Cr(III)	II	9	18	17	7,25	8,0	2,4	5,8
Cr(III)	III	12	18	16	1 110	17,6	3,5	8,0
Cu	I	1	18	17	767,3	11,5	3,6	7,4
Cu	II	4	18	16	156,5	5,8	2,5	4,8
Hg	II	6	17	16	1,23	23,4	7,5	13,1
Mn	I	2	18	15	1 676	10,2	2,5	6,4
Mn	II	4	18	16	301	6,2	3,4	4,2
Ni	III	11	18	14	1 774	20,8	2,3	7,1
Pb	III	11	18	14	39,4	27,1	3,2	7,3
Pb	I	2	18	16	2,11	15,7	6,4	9,2
Pb	II	6	18	15	0,613	19,8	5,4	8,7
Sb	III	12	18	16	712,7	33,9	3,3	19,8
Se	II	6	18	16	9,53	8,5	4,1	7,7
Sn	III	13	18	13	25,74	36,8	10,8	12,2
Sr	III	12	18	16	10 017	10,3	2,2	6,7
Sr	I	2	18	16	5 310	14,8	2,3	5,6
Zn	III	12	18	15	9 236	12,4	1,9	9,4
Zn	II	4	18	16	108,6	16,1	10,0	11,1

^a Siehe B.2 für mehr Informationen über die in dem Ringversuch verwendeten Materialien.

^b *l* ist die Anzahl der Laboratorien, die ein Ergebnis für diesen Parameter angegeben haben.

^c *n* ist die Anzahl der Ergebnisse, die bei den statistischen Berechnungen nach Beseitigung von Ausreißern verwendet wurden.

^d *x* ist der Mittelwert der angenommenen Ergebnisse.

^e *CV*_R ist der Variationskoeffizient der Vergleichpräzision.

^f *CV*_r ist der Variationskoeffizient der Wiederholpräzision (der die relative Streubreite zwischen Wiederholungsmessungen derselben Migration angibt).

^g *CV*_i ist die relative Zwischenstandardabweichung (die die relative Streubreite zwischen zwei Migrationen an verschiedenen Tagen im selben Labor angibt).

Tabelle 5 — Ergebnisse eines Ringversuchs für Chrom (VI)

Element	Material-kategorie	Material-Nummer ^a	l^b	n^c	$\bar{x}^d$ mg/kg	CV_R^e %	CV_r^f %	CV_i^g %
Cr(VI)	I	3	9	7	0,022	62,4	4,0	25,8
Cr(VI)	II	8	9	9	0,012	56,3	7,8	30,2
Cr(VI)	III	14	9	8	2,88	37,4	4,1	11,3

^a Siehe B.2 für mehr Informationen über die in dem Ringversuch verwendeten Materialien.
^b l ist die Anzahl der Laboratorien, die ein Ergebnis für diesen Parameter angegeben haben.
^c n ist die Anzahl der Ergebnisse, die bei den statistischen Berechnungen nach Beseitigung von Ausreißern verwendet wurden.
^d $\bar{x}$ ist der Mittelwert der angenommenen Ergebnisse.
^e CV_R ist der Variationskoeffizient der Vergleichspräzision.
^f CV_r ist der Variationskoeffizient der Wiederholpräzision (der die relative Streubreite zwischen Wiederholungsmessungen derselben Migration angibt).
^g CV_i ist die relative Zwischenstandardabweichung (die die relative Streubreite zwischen zwei Migrationen an verschiedenen Tagen im selben Labor angibt).

Tabelle 6 — Ergebnisse eines Ringversuchs für Organozinnverbindungen

Element	Material-kategorie	Material-Nummer ^a	l^b	n^c	$\bar{x}^d$ mg/kg	CV_R^e %	CV_r^f %	CV_i^g %
Butylzinn	II	7	11	7	0,137	40,5	7,5	15,2
Butylzinn	III	15	11	10	27,6	37,7	7,8	10,9
Dibutylzinn	II	7	11	7	0,072	59,5	8,3	10,6
Dibutylzinn	III	15	11	10	20,4	37,1	5,0	8,5
Tributylzinn	III	15	11	10	7,64	71,7	4,3	14,0
Summe Butylzinn + Dibutylzinn	II	7	11	8	0,196	43,51	8,4	9,7
Summe Butylzinn + Dibutylzinn + Tributylzinn	III	15	11	10	55,7	34,83	5,6	8,5

^a Siehe B.2 für mehr Informationen über die in dem Ringversuch verwendeten Materialien.
^b l ist die Anzahl der Laboratorien, die ein Ergebnis für diesen Parameter angegeben haben.
^c n ist die Anzahl der Ergebnisse, die bei den statistischen Berechnungen nach Beseitigung von Ausreißern verwendet wurden.
^d $\bar{x}$ ist der Mittelwert der angenommenen Ergebnisse.
^e CV_R ist der Variationskoeffizient der Vergleichspräzision.
^f CV_r ist der Variationskoeffizient der Wiederholpräzision (der die relative Streubreite zwischen Wiederholungsmessungen derselben Migration angibt).
^g CV_i ist die relative Zwischenstandardabweichung (die die relative Streubreite zwischen zwei Migrationen an verschiedenen Tagen im selben Labor angibt).

Mehr Informationen über den Ringversuch stehen in Anhang B zur Verfügung.

11.2 Abschätzung der systematischen Abweichung

Um die systematische Abweichung des Verfahrens abzuschätzen, wurden während des Ringversuchs Experimente mit aufgestockten Proben durchgeführt. Die Konzentration der Migrationslösung wurde ohne Wissen der teilnehmenden Laboratorien und für jede verwendete Analyt-Matrix-Kombination um einen Faktor von etwa 3 erhöht. Das Ergebnis dieser Experimente mit aufgestockten Proben ergab für jeden Analyt eine Wiederfindung nahe 100 %. Die systematische Abweichung des Verfahrens war daher minimal.

11.3 Nachweisgrenze (LOD) und Bestimmungsgrenze (LOQ)

Die *Nachweisgrenzen* (en: Limit of Detection, LOD) und die *Bestimmungsgrenzen* (en: Limit of Quantification, LOQ) für Cr(VI) und Organozinn sind in Anhang F bzw. Anhang G angegeben. Für die Standardelemente sind die mit ICP-MS nach den in dieser Norm festgelegten Verfahren erhaltenen *Bestimmungsgrenzen* (LOQ) 50 Mal besser als gefordert (siehe Tabelle 2).

In dem Ringversuch wurde eine Blindprobe von Material der Kategorie II auf Chrom (VI) geprüft. In 5 von 8 Laboratorien wurde kein Chrom (VI) nachgewiesen und es wurden LOQs unterhalb des Grenzwerts angegeben. 1 Laborergebnis hat den maximalen Migrationsgrenzwert überschritten. Das in dieser Norm festgelegte Verfahren ist daher in der Lage, ausreichend niedrige LOQs für *Spielzeugmaterial*proben der Kategorie II zu erreichen.

12 Prüfbericht

In Übereinstimmung mit der üblichen Laborpraxis muss der Prüfbericht mindestens Folgendes enthalten:

- a) einen Titel, z. B. Prüfbericht, Messprotokoll;
- b) den Namen und die Anschrift des Laboratoriums und den Namen und die Anschrift des Auftraggebers;
- c) eine Seriennummer oder vergleichbare eindeutige Identifikation für den Prüfbericht, die auf jeder Seite zusammen mit einer Seitenangabe in Form von Seite ... von ... ausgegeben werden sollte;
- d) die Einzelheiten zur Identifizierung des Auftraggebers für die Proben und Identifizierungszeichen, die für die Proben vom Laboratorium genutzt werden, z. B. Probennummern;
- e) das Eingangsdatum der Artikel und das/die Prüfdatum/Prüfdaten;
- f) Identifizierung des verwendeten Analysenverfahrens;
- g) eine Verweisung auf dieses Dokument (d. h. prEN 71-3:2018);
- h) eine Angabe zu allen Abweichungen von der Norm und alle Umgebungsbedingungen, die sich auf die Ergebnisse auswirken können;
- i) die Prüfergebnisse selbst mit Einheiten und der Messunsicherheit (falls zur Unterstützung der Interpretation der Ergebnisse gefordert);
- j) den Namen, die Position und Unterschrift oder eine andere Identifizierung der Person, die für den Prüfbericht und das Ausgabedatum des Berichts die Verantwortung übernimmt;
- k) eine Erklärung darüber, dass die Ergebnisse nur für die geprüften Gegenstände gelten.

Anhang A (informativ)

Wesentliche technische Änderungen dieses Dokuments im Vergleich zur vorherigen Fassung

Tabelle A.1 — Wesentliche technische Änderungen dieser Europäischen Norm im Vergleich zur vorherigen Fassung

Abschnitt/Absatz/ Tabelle/Bild	Änderung
6	Die Liste der Reagenzien und Prüfgeräte wurde überarbeitet.
7	Die Probenahme und Probenherstellung wurden überarbeitet und neu gegliedert, um die Benutzerfreundlichkeit der Norm zu verbessern. Insbesondere ist Sieben nicht mehr erforderlich, und der entsprechende Anhang mit Anforderungen an Siebe (früherer Anhang C) wurde gestrichen. Des Weiteren wurde das Verfahren der Entwachsung überarbeitet.
8	Das Migrationsverfahren wurde überarbeitet und ausführlichere Verfahren zur Überprüfung des pH-Werts vor und nach der Migration wurden eingeführt.
9	Die Stabilisierung der Migrationslösung wurde überarbeitet. Der Status der Prüfverfahren (enthalten in Anhang E, Anhang F und Anhang G) wurde auf normativ geändert. Leistungsanforderungen bezüglich der Anwendung von Änderungen der Anhänge und Alternativen zu den festgelegten Prüfverfahren wurden eingeführt.
10	Die Berechnung wurde überarbeitet, insbesondere wird Chrom (III) jetzt durch Subtraktion der Chrom (VI)-Konzentration von der Gesamt-Chromkonzentration berechnet.
11	Daten zur Leistungsfähigkeit der Analysenverfahren wurden auf der Grundlage der Ergebnisse einer Validierung des Prüfverfahrens und insbesondere der Ergebnisse eines Ringversuchs eingeführt.
Anhang B	Ein neuer informativer Anhang wurde eingeführt, der Angaben zur Entwicklung der Verfahren enthält.
Anhang C	Ein neuer informativer Anhang mit Abschätzungen der Vergleichpräzision wurde hinzugefügt.
Anhang D	Ein neuer Anhang bezüglich der Verwendung von Materialien für einen optischen Partikelgrößenvergleich wurde hinzugefügt.
Anhang E	Das Prüfverfahren für Standardelemente wurde geringfügig überarbeitet.
Anhang F	Die Prüfverfahren für Chrom (III) und Chrom (VI) wurden durch ein Prüfverfahren für Chrom (VI) ersetzt, das in der Lage ist, Chrom (VI) an den Grenzwerten für alle Materialkategorien zu bestimmen.
Anhang G	Das Prüfverfahren für Organozinn wurde überarbeitet.
Anhang H	Verschiedene Erläuterungen wurden überarbeitet und neue Erläuterungen bezüglich der Probenahme und der Entwachsung wurden hinzugefügt.
ANMERKUNG Die technischen Änderungen, auf die vorstehend verwiesen wird, sind die wesentlichen Änderungen gegenüber der vorherigen Fassung. Die Liste ist keine erschöpfende Liste aller Änderungen gegenüber der vorherigen Fassung.	

Anhang B (informativ)

Angaben zur Validierung der Verfahren

B.1 Allgemeines

Die in dieser Norm festgelegten Prüfverfahren wurden durch die technische Projektleitung der Überarbeitung von EN 71-3:2013+A1:2014 und durch ein begutachtendes Labor sowie in einem Ringversuch validiert. Die Ergebnisse des Ringversuchs sind in 11.1 (Wiederholpräzision und Vergleichpräzision) angegeben. Die Ergebnisse der technischen Projektleitung und des begutachtenden Labors stehen in Einklang mit den Ergebnissen des Ringversuchs und wurden bei den Abschätzungen, die in Anhang C bereitgestellt werden, berücksichtigt.

B.2 Proben des Ringversuchs

Tabelle B.1 enthält eine Übersicht über die Proben, die in dem Ringversuch geprüft wurden. Die Proben wurden speziell für die Validierung des Verfahrens hergestellt. Obwohl die Proben drei Materialkategorien abgedeckt haben, war es nicht möglich, die gesamte Vielfalt möglicher *Spielzeugmaterialien* (die verschiedene Matrixeffekte verursachen könnten) abzudecken. Es war auch nicht möglich, Proben herzustellen, die alle in dieser Norm festgelegten spezifischen Probenvorbereitungsschritte, wie z. B. das Entwachsen, abdecken.

Tabelle B.1 — Proben des Ringversuchs

Material-kategorie	Material-Nummer	Elemente	Grundmaterial
I	1	Al, As, Cr, Cu	Gemisch aus Calciumsulfat und Magnesiumoxid
	2	Mn, Pb, Sr	Quarzmehl
	3	Cr(VI)	Gemisch aus Calciumsulfat und Magnesiumoxid
II	4	B, Cu, Mn, Zn	Anstrichstoff auf Wasserbasis
	5	Al, Ba	Anstrichstoff auf Wasserbasis
	6	As, Hg, Pb, Se	Anstrichstoff auf Wasserbasis
	7	Organozinnverbindungen	Fingermalfarbe
	8	Cr(VI)	Fingermalfarbe
	9	Cr	Fingermalfarbe
	10	Keine	Fingermalfarbe
III	11	Ni, Pb	Polymeres Material
	12	Co, Cd, Cr, Sb, Sr, Zn	Polymeres Material
	13	Ba, Sn	Polymeres Material
	14	Cr(VI)	Sol-Gel, auf SiO ₂ -Basis
	15	Organozinnverbindungen	Polymeres Material

B.3 Auswahl von Materialkategorie-Element-Kombinationen

In Übereinstimmung mit der Richtlinie 2009/48/EG legt dieses Dokument Grenzwerte für die Migration von 19 Elementen für drei verschiedene Materialkategorien fest, d. h. insgesamt 57 Grenzwerte (siehe Tabelle 2). Aufgrund begrenzter Ressourcen war es nicht möglich, Referenzmaterialien für alle 57 Element-Materialkategorie-Kombinationen herzustellen und zu prüfen. Daher wurde bei der Planung der Überarbeitung von EN 71-3:2013+A1:2014 eine Priorisierung der Element-Materialkategorie-Kombinationen vorgenommen. Diese Priorisierung beruhte hauptsächlich auf der angegebenen Migration von Elementen in der Praxis und auf der Bedeutung für die Entwicklung und Validierung der Verfahren.

Die Entscheidung, ob eine Element-Materialkategorie-Kombination bei den Referenzmaterialien für die Überarbeitung von EN 71-3:2013+A1:2014 einbezogen wurde, beruhte auf Folgendem:

- auf der Priorität der Element-Materialkategorie-Kombinationen, d. h. Kombinationen mit hoher Priorität (gemeldete Migration von Elementen in der Materialkategorie) wurden bevorzugt;
- die Repräsentation jedes Elements in mindestens einer Materialkategorie wird als entscheidend für den Zweck der Entwicklung/Validierung von Verfahren betrachtet, da dies (ein) Referenzmaterial(ien) für alle betreffenden Elemente ermöglicht;
- in Anbetracht der finanziellen Beschränkungen und des eingeschränkten Zeitrahmens für die Überarbeitung von EN 71-3 war es nicht möglich, alle Element-Materialkategorie-Kombinationen abzudecken.

Da sich das Projekt auf die Entwicklung/Validierung der Verfahren konzentriert hat, wurde der Gesichtspunkt, alle Elemente in mindestens einer Materialkategorie abzudecken, als wichtiger angesehen, als alle Element-Material-Kombinationen mit hoher/mittlerer Priorität abzudecken. Um die Anzahl der Element-Materialkategorie-Kombinationen zu begrenzen, wurden folglich nur sehr wenige Elemente in alle Materialkategorien einbezogen.

Um die fehlenden Daten für bestimmte Element-Materialkategorie-Kombinationen auszugleichen, wurden Abschätzungen der Vergleichspräzision in Anhang C aufgenommen.

Anhang C (informativ)

Abschätzung der Vergleichpräzision

Während der Überarbeitung von EN 71-3:2013+A1:2014 wurde eine große Menge von Daten, z. B. von der technischen Projektleitung und dem begutachtenden Labor sowie in dem Ringversuch erzeugt. In der Norm konnten nur wenige Daten angegeben werden. Ausgehend von den Daten und den Fachkenntnissen der beteiligten Fachleute hat die verantwortliche Arbeitsgruppe versucht, die Ergebnisse und die durch die Überarbeitung dieses Projekts (SA/CEN/2013-03, Migration bestimmter Elemente) erlangten Erkenntnisse zusammenzufassen, um den Anwender dieser Norm bei der Erfüllung der Anforderungen der Richtlinie 2009/48/EG zu unterstützen.

In diesem Prozess wurden insbesondere die folgenden Gesichtspunkte betrachtet:

- die begrenzten Fachkenntnisse der an dem Ringversuch beteiligten Laboratorien, insbesondere hinsichtlich der geänderten Verfahren für Organozinn und Chrom (VI), da diese Verfahren erst kurz vor dem Ringversuch bereitgestellt wurden;
- um die Anwendung der Norm zu erleichtern, wurden vier ausgewogene Niveaus für die relative Vergleichpräzision eingeführt, die aus den Daten des Ringversuchs und den Daten der technischen Projektleitung und des begutachtenden Labors abgeleitet wurden;
- die Standardabweichungen insbesondere hinsichtlich der Vergleichpräzision erhöhen sich gewöhnlich, wenn die Elementkonzentrationen geringer werden, was sich auch in dem Ringversuch gezeigt hat. Als allgemeine Regel wurde dem durch ein höheres Niveau der Vergleichpräzision im Allgemeinen unter 10 mg/kg in Tabelle C.1 Rechnung getragen.
- unter Berücksichtigung der Priorisierung von Element-Materialkategorie-Kombinationen und der Notwendigkeit, die Lücken für Kombinationen zu füllen, für die während der Überarbeitung der Norm keine Referenzmaterialien zur Verfügung standen (siehe Anhang B);
- Anwendung der Norm auf eine große Bandbreite von Materialien innerhalb der Materialkategorien;
- Entwicklung einer Leitlinie für die grundsätzliche Gleichwertigkeit anderer Verfahren in Bezug auf die Ergebnisse mit den in dieser Norm angegebenen Verfahren;
- Anerkennung, dass die abgeschätzten Vergleichpräzisionsdaten nicht dafür vorgesehen sind, die Daten der Standardabweichung (und Messunsicherheit) zu ersetzen, welche von jedem Labor erstellt werden müssen (es werden auch keine Anforderungen bezüglich anerkannter Verfahren erfüllt).

Tabelle C.1 enthält Abschätzungen der relativen Vergleichpräzision für die Elemente für jede Materialkategorie bei einer Konzentration, deren Wert etwa am Grenzwert liegt.

Tabelle C.1 — Abschätzung der relativen Vergleichpräzision bei Konzentrationen, die etwa den Grenzwerten in Tabelle 2 entsprechen

Element	Abgeschätzter Variationskoeffizient der Vergleichpräzision (CV_R)		
	%		
	Materialkategorie I	Materialkategorie II	Materialkategorie III
Aluminium	15	15	15
Antimon	30	30	30
Arsen	20	20	20
Barium	20	15	30
Bor	15	15	15
Cadmium	20	20	15
Chrom (III)	15	20	15
Chrom (VI)	50	50	50
Cobalt	15	20	15
Kupfer	15	15	15
Blei	20	20	30
Mangan	15	15	15
Quecksilber	30	30	20
Nickel	20	20	20
Selen	15	20	15
Strontium	15	15	15
Zinn	20	20	30
Organozinn	50	50	50
Zink	15	15	15

Anhang D (informativ)

Materialien für den optischen Partikelgrößenvergleich bei Spielzeugmaterialien

Bei der Herstellung von Laborproben von *Spielzeugmaterialien* für die Analyse ist es wichtig, die Partikelgröße zu steuern. Versuche haben gezeigt, dass die Vorteile des Siebens von Proben zur Steuerung der Partikelgröße in einigen Fällen durch die Unbequemlichkeit und den Verlust von Probenmaterial aufgehoben werden. Aus diesem Grund wird empfohlen, Vergleichsmaterialien zu verwenden, mit denen Laborproben optisch verglichen werden können.

Materialien für den optischen Vergleich können bequem aus üblichen *Spielzeugmaterialien* hergestellt werden wie z. B.:

- polymeren Materialien;
- *Papier* und *Pappe*;
- textilen Materialien;
- Anstrichstoffen und *Überzügen*;
- natürlichen Materialien wie z. B. Holz, Faserplatten, Knochen, Leder usw.

Diese Norm empfiehlt, Materialien für den optischen Vergleich nach 7.2 (Tabelle 3) herzustellen. Es können Materialien für den optischen Vergleich hergestellt werden, welche die Größenkriterien (siehe nachfolgend) erfüllen, und die gemessen oder gesiebt wurden, um sicherzustellen, dass sie die Anforderungen erfüllen. Zur einfachen Anwendung können die Vergleichsmaterialien in durchsichtigen Behältern gelagert werden und sind vorsichtig zu behandeln, damit die Partikelgrößen sich mit der Zeit nicht wesentlich ändern. Sie sollten in regelmäßigen Abständen überprüft werden.

Tabelle D.1 — Materialien für den optischen Partikelgrößenvergleich bei Spielzeugmaterialien

Spielzeugmaterial	Kategorie (Tabelle 1)	Partikelgröße des Vergleichsmaterials
Überzüge aus Anstrichstoffen, Firnissen, Lacken, Druckfarben, Polymeren, Schaumstoffen und ähnlichen Überzügen	III	Etwa 0,5 mm Hergestellt durch <i>Abschaben</i> von Materialien und Passieren durch ein Metallsieb mit einer Nenn-Maschenweite von 0,500 mm
Polymere und ähnliche Materialien, einschließlich Schichtstoffe, mit oder ohne textile Verstärkung, andere Textilien jedoch ausgenommen	III	Etwa 6 mm in mindestens einer Abmessung. Die optischen Vergleichsmaterialien müssen dem Analytiker als Stücke von annehmbarer Größe aus einer Vielzahl von Materialien mit unterschiedlichen Dicken vorliegen, wobei einige 3 Abmessungen von 6 mm aufweisen und einige nur 2 Abmessungen von 6 mm (wenn es sich dabei um dünnere Stücke handelt).
Papier und Pappe	III	Etwa 6 mm in mindestens einer Abmessung. Es wird eine Auswahl von Partikeln aus Materialien mit unterschiedlichen Dicken hergestellt, die annehmbare Porengrößen von Materialien aufweisen, die üblicherweise in Spielzeugen verwendet werden.
Textilien, unabhängig davon, ob aus Natur- oder Kunstfasern	III	Etwa 6 mm in mindestens einer Abmessung. Es wird eine Auswahl von Partikeln aus Materialien mit unterschiedlichen Dicken hergestellt, die annehmbare Porengrößen von Materialien aufweisen, die üblicherweise in Spielzeugen verwendet werden.
Spielzeug und abnehmbare Teile davon, die vollständig in den Prüfzylinder für kleine Teile hineinpassen (siehe EN 71-1), und die zugängliches Glas, zugängliche Keramik oder zugängliche metallische Materialien enthalten	III	Kein Vergleichsmaterial erforderlich
Sonstige ungefärbte oder durchgefärbte Materialien (z. B. Holz, Faserplatten, Hartfaserplatten, Knochen und Leder)	III	Etwa 6 mm in mindestens einer Abmessung. Die optischen Vergleichsmaterialien müssen dem Analytiker als Stücke von annehmbarer Größe aus einer Vielzahl von Materialien mit unterschiedlichen Dicken vorliegen, wobei einige 3 Abmessungen von 6 mm aufweisen und einige nur 2 Abmessungen von 6 mm (wenn es sich dabei um dünnere Stücke handelt).
Gepresste Wasserfarbentabletten, Materialien, die eine Spur hinterlassen sollen oder ähnliche Materialien in fester Form, die als solche im Spielzeug erscheinen (z. B. die Minen von Buntstiften, Kreide, Wachskreiden)	I	Etwa 6 mm in mindestens einer Abmessung. Die optischen Vergleichsmaterialien müssen dem Analytiker als Stücke von annehmbarer Größe aus einer Vielzahl von Materialien mit unterschiedlichen Dicken vorliegen, wobei einige 3 Abmessungen von 6 mm aufweisen und einige nur 2 Abmessungen von 6 mm (wenn es sich dabei um dünnere Stücke handelt).

Spielzeugmaterial	Kategorie (Tabelle 1)	Partikelgröße des Vergleichsmaterials
Geschmeidige Modelliermaterialien, einschließlich Knetmassen und Abdruckmasse [3]	I	Etwa 6 mm in mindestens einer Abmessung. Die optischen Vergleichsmaterialien müssen dem Analytiker als Stücke von annehmbarer Größe aus einer Vielzahl von Materialien mit unterschiedlichen Dicken vorliegen, wobei einige 3 Abmessungen von 6 mm aufweisen und einige nur 2 Abmessungen von 6 mm (wenn es sich dabei um dünnere Stücke handelt).
Flüssige Anstrichstoffe, einschließlich Fingermalfarben, Firnisse, Lacke, flüssige Tinte in Stiften und ähnliche Materialien in flüssiger Form, die als solche im Spielzeug erscheinen (z. B. Schleime, Seifenblasenlösungen)	II	Es ist kein Vergleichsmaterial erforderlich.
Klebestifte	II	Etwa 6 mm in mindestens einer Abmessung Die optischen Vergleichsmaterialien müssen dem Analytiker als Stücke von annehmbarer Größe aus einer Vielzahl von Materialien mit unterschiedlichen Dicken vorliegen, wobei einige 3 Abmessungen von 6 mm aufweisen und einige nur 2 Abmessungen von 6 mm (wenn es sich dabei um dünnere Stücke handelt).

Anhang E (normativ)

Analysenverfahren für Standardelemente

E.1 Kurzbeschreibung

Dieses Verfahren dient der mengenmäßigen Bestimmung von Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Bor, Cadmium, Chrom, Cobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Quecksilber, Nickel, Selen, Strontium, Zinn und Zink in der Migrationslösung (siehe 8.3, Migrationsverfahren). Die Migrationslösung und deren Verdünnungen werden direkt mittels ICP-MS analysiert.

E.2 Arbeitslösungen

E.2.1 Stammlösung (M_1)

Es wird eine Stammlösung (M_1) hergestellt, indem die handelsüblichen Stammlösungen der einzelnen Elemente (Konzentration = 1 000 mg/l) in einer Salzsäurelösung (siehe 6.1.1) auf ein Volumen von 50 ml verdünnt werden, entsprechend dem Programm in Tabelle E.1.

Tabelle E.1 — Programm zur Herstellung der Stammlösung M_1

Element	Volumen Stammlösung ml	Volumen ml	Konzentration mg/l
Aluminium	0,5	50,0	10,0
Antimon	0,5	50,0	10,0
Arsen	0,5	50,0	10,0
Barium	0,5	50,0	10,0
Bor	0,5	50,0	10,0
Cadmium	0,5	50,0	10,0
Chrom(VI)	0,5	50,0	10,0
Cobalt	0,5	50,0	10,0
Kupfer	0,5	50,0	10,0
Blei	0,5	50,0	10,0
Mangan	0,5	50,0	10,0
Quecksilber	0,05	50,0	1,0
Nickel	0,5	50,0	10,0
Selen	0,5	50,0	10,0
Strontium	0,5	50,0	10,0
Zinn	0,5	50,0	10,0
Zink	0,5	50,0	10,0

E.2.2 Verdünnte Stammlösung (M_2)

Es werden 0,5 ml der Stammlösung M_1 in Salzsäurelösung (siehe 6.1.1) auf 50 ml verdünnt.

E.2.3 Arbeitslösungen

Die verdünnten Stammlösungen (M_1) und (M_2) werden der Reihe nach mit Salzsäurelösung (siehe 6.1.1) verdünnt, um Standards für die Kalibrierung nach dem Programm in Tabelle E.2 zu erhalten.

Tabelle E.2 — Programm zur Herstellung der Arbeitslösungen

Arbeitslösungen	Volumen M_1 ml	Volumen M_2 ml	Volumen HCl (6.1.1) ml	Gesamt- volumen ml	Konzentration jedes Elements $\mu\text{g/l}^a$
Arbeitslösung W_1		1,25	48,75	50,0	2,5
Arbeitslösung W_2		2,5	47,50	50,0	5,0
Arbeitslösung W_3		5,0	45,0	50,0	10,0
Arbeitslösung W_4	0,125		49,875	50,0	25,0
Arbeitslösung W_5	0,250		49,75	50,0	50,0
Arbeitslösung W_6	0,50		49,50	50,0	100,0
^a Die Konzentration von Quecksilber beträgt 0,25 $\mu\text{g/l}$, 0,50 $\mu\text{g/l}$, 1,00 $\mu\text{g/l}$, 2,5 $\mu\text{g/l}$, 5,0 $\mu\text{g/l}$ bzw. 10,0 $\mu\text{g/l}$.					

E.2.4 Interne Standard-Stammlösung

Es wird eine interne Standard-Stammlösung hergestellt, indem 250 μl einer handelsüblichen Stammlösung, die mindestens ein Element enthält, z. B. Bismut, Indium, Lithium oder Yttrium (100 $\mu\text{g/ml}$ in 7%iger HNO_3 [Volumenanteil]) auf ein Volumen von 500 ml verdünnt werden. Diese Lösung kann entweder verwendet werden, um die Standard- und Probenlösungen herzustellen, oder zum Mischen dieser Lösungen mithilfe eines kontinuierlichen Durchflusses vor dem Eintritt in die Zerstäuberkammer.

E.3 Durchführung

Es wird die Migrationslösung (siehe 8.3, Migrationsverfahren) verwendet. Die Elemente müssen innerhalb des Bereichs der Kalibrierkurve liegen, weshalb Verdünnungen der Migrationslösungen erforderlich sein können. Beispielsweise kann eine Verdünnungsreihe von 2, 20, 200 und 2 000 verwendet werden.

E.4 Analyse

Die Migrationslösung kann direkt mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) analysiert werden, um den Gehalt der Standardelemente (Aluminium, Antimon, Arsen, Barium, Bor, Cadmium, Cobalt, Chrom, Kupfer, Blei, Mangan, Quecksilber, Nickel, Selen, Strontium, Zinn und Zink) zu bestimmen.

Das Messgerät wird nach den Herstelleranweisungen optimiert. Die *Bestimmungsgrenze* für jedes Element sollte deutlich unter den in Tabelle 2 festgelegten Grenzwerten liegen, geteilt durch die Verdünnung, die durch die Migrationsprüfung verursacht wurde (50). Eine Verdünnung ist oftmals erforderlich, wenn Elemente, die nahe oder über der Migrationsgrenze (siehe Tabelle 2) liegen, bestimmt werden.

Tabelle E.3 enthält empfohlene Isotopen (m/z) für die Bestimmung von Elementen in der Migrationslösung mittels ICP-MS.

Tabelle E.3 — Empfohlene Isotopen (m/z) für die Bestimmung von Elementen in der Migrationslösung mittels ICP-MS

Element	Empfohlenes Isotop	Element	Empfohlenes Isotop
Aluminium	²⁷ Al	Blei	²⁰⁸ Pb
Antimon	¹²¹ Sb	Mangan	⁵⁵ Mn
Arsen	⁷⁵ As	Quecksilber	²⁰² Hg
Barium	¹³⁷ Ba	Nickel	⁶⁰ Ni
Bor	¹¹ B	Selen	⁸² Se
Cadmium	¹¹¹ Cd	Strontium	⁸⁷ Sr
Chrom	⁵² Cr	Zinn	¹¹⁸ Sn
Cobalt	⁵⁹ Co	Zink	⁶⁶ Zn
Kupfer	⁶⁵ Cu		

Es ist darauf zu achten, mehratomige und isobare Störungen zu vermeiden (z. B. von ArC⁺ bei der Bestimmung von Chrom), was bedeutet, dass das Messgerät entweder mit einem Stoß-Reaktions-System oder einem hochauflösenden Massenspektrometer ausgestattet sein sollte.

E.5 Berechnung

E.5.1 Kalibrierkurve

Kalibrierkurven jedes relevanten Elements werden durch Auftragen der Konzentration der Standards des zu untersuchenden Elementes gegen das Messsignal erstellt.

Kalibrierkurven für die Berechnung von Analysenergebnissen müssen einen Korrelationskoeffizienten von mindestens 0,990 aufweisen.

E.5.2 Berechnung der Migration

Die Migration des Elements aus der zu prüfenden Teilprobe wird wie folgt berechnet (E.1):

$$\text{Migration} = \frac{C \cdot V \cdot 1\,000 \cdot f}{A} \quad (\text{E.1})$$

Dabei ist

- Migration die Abgabe eines Elements aus der Probe, in mg/kg;
- C die Konzentration des Elements in der Migrationslösung, in mg/l;
- V das Volumen der hinzugefügten Simulanz, in ml;
- A die Masse der zu prüfenden Teilprobe, in mg;
- f der Verdünnungsfaktor, der für alle während der Analyse vorgenommenen Verdünnungen geeignet ist.

Die Ergebnisse werden auf so viele signifikante Stellen angegeben, wie es für die Präzision der Analyse angemessen ist.