

DIN EN ISO 7012-1



ICS 87.040

Einsprüche bis 2024-05-15

Entwurf

**Beschichtungsstoffe –
Bestimmung von Konservierungsmitteln in wasserverdünnbaren
Beschichtungsstoffen –
Teil 1: Bestimmung des freien Formaldehyds im Gebinde
(ISO/DIS 7012-1:2024);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 7012-1:2024**

Paints and varnishes –

Determination of preservatives in water-dilutable coating materials –

Part 1: Determination of in-can free formaldehyde (ISO/DIS 7012-1:2024);

German and English version prEN ISO 7012-1:2024

Peintures et vernis –

Détermination des agents de conservation dans les matériaux de revêtement diluables à l'eau –

Partie 1: Détermination du formaldéhyde libre en boîte (ISO/DIS 7012-1:2024);

Version allemande et anglaise prEN ISO 7012-1:2024

Anwendungswarnvermerk

Dieser Entwurf mit Erscheinungsdatum 2024-03-15 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil das beabsichtigte Dokument 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 nab@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 Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB), 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 57 Seiten

DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 7012-1:2024) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35 „Paints and varnishes“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 002-00-15 AA „Bautenbeschichtungen“ im DIN-Normenausschuss Beschichtungsstoffe und Beschichtungen (NAB).

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 1513	siehe	DIN EN ISO 1513
ISO 3251	siehe	DIN EN ISO 3251
ISO 3696	siehe	DIN ISO 3696
ISO 4618	siehe	DIN EN ISO 4618
ISO 5725-2	siehe	DIN EN ISO 5725-2
ISO 15528	siehe	DIN EN ISO 15528

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

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN ISO 1513, *Beschichtungsstoffe — Prüfung und Vorbereitung von Proben*

DIN EN ISO 3251, *Beschichtungsstoffe und Kunststoffe — Bestimmung des Gehaltes an nichtflüchtigen Anteilen*

DIN EN ISO 4618, *Beschichtungsstoffe — Begriffe*

DIN EN 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 EN ISO 15528, *Beschichtungsstoffe und Rohstoffe für Beschichtungsstoffe — Probenahme*

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

– Leerseite –

März 2024

prEN ISO 7012-1

Beschichtungsstoffe – Bestimmung von Konservierungsmitteln in wasserverdünnbaren Beschichtungsstoffen – Teil 1: Bestimmung des freien Formaldehyds im Gebinde (ISO/DIS 7012-1:2024)

Paints and varnishes – Determination of preservatives in water-dilutable coating materials – Part 1: Determination of in-can free formaldehyde (ISO/DIS 7012-1:2024)

Peintures et vernis – Détermination des agents de conservation dans les matériaux de revêtement diluables à l'eau – Partie 1: Détermination du formaldéhyde libre en boîte (ISO/DIS 7012-1:2024)

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	8
4.1 Allgemeines	8
4.1.1 Gleichgewichtszustände des freien In-can-Formaldehyds in der Beschichtungsmatrix . .	8
4.1.2 Gleichgewichtszustände des freien In-can-Formaldehyds während der Extraktion	8
4.1.3 Gleichgewichtszustände des freien In-can-Formaldehyds während der Derivatisierung .	8
4.2 Kurzbeschreibung von Verfahren A: Derivatisierung mit Acetylaceton (ACAC) in Kombination mit einem photometrischen Nachweis	9
4.2.1 Derivatisierung mit Acetylaceton (ACAC)	9
4.2.2 Nachweis und Quantifizierung mit einem Spektralphotometer	9
4.3 Kurzbeschreibung von Verfahren B: Derivatisierung mit Dinitrophenylhydrazin (DNPH) in Kombination mit flüssigchromatographischer Trennung und UV/VIS-Nachweis	9
4.3.1 Derivatisierung mit Dinitrophenylhydrazin (DNPH)	9
4.3.2 Trennung, Nachweis und Quantifizierung mit LC-UV/VIS	9
4.4 Kurzbeschreibung von Verfahren C: flüssigchromatographische Trennung mit anschließender Nachsäulenderivatisierung mit Acetylaceton und nachfolgender Quantifizierung mit UV/VIS-Nachweis	9
4.4.1 Trennung von freiem Formaldehyd durch Flüssigchromatographie	9
4.4.2 Nachsäulenderivatisierung mit Acetylaceton (ACAC) und Quantifizierung mit UV/VIS-Nachweis	9
5 Gerät	10
5.1 Allgemeine Ausrüstung	10
5.2 Gerät für die Extraktion	10
5.3 Gerät für Verfahren A: photometrisches Verfahren mit ACAC-Derivatisierung	10
5.4 Gerät für Verfahren B: LC-UV/VIS-Verfahren mit DNPH-Derivatisierung	10
5.5 Gerät für Verfahren C: LC mit Nachsäulen-ACAC-Derivatisierung und UV/VIS-Nachweis .	11
6 Reagenzien und Werkstoffe	11
6.1 Allgemeines	11
6.2 VERFAHREN A: Reagenzien für die Derivatisierung mit ACAC	12
6.3 VERFAHREN B: Reagenzien für die Derivatisierung mit DNPH	12
6.4 VERFAHREN C: Reagenzien für die Nachsäulen-Derivatisierung mit ACAC	12
6.5 Reagenzien für die Titration des Formaldehydstandards	13
6.5.1 Allgemeines	13
7 Durchführung	13
7.1 Probenahme	13
7.2 Extraktion	13
7.3 Analyse und Nachweis: Verfahren A: Derivatisierung mit Acetylaceton (ACAC) in Kombination mit einem photometrischen Nachweis	14
7.3.1 Verfahren zur Derivatisierung mit ACAC	14
7.3.2 Photometrische Analyse der Bezugslösungen	14
7.3.3 Probenmessung für die photometrische Analyse	15
7.3.4 Quantifizierung des freien In-can-Formaldehydgehaltes	15
7.4 Analyse und Nachweis: Verfahren B: Derivatisierung mit Dinitrophenylhydrazin (DNPH) in Kombination mit flüssigchromatographischer Trennung und UV/VIS-Nachweis	16
7.4.1 Verfahren zur Derivatisierung mit DNPH	16
7.4.2 LC-Verfahren	16

7.5	Analyse und Nachweis: Verfahren C: flüssigchromatographische Trennung mit Nachsäulen-ACAC-Derivatisierung und UV/VIS-Nachweis	18
7.5.1	LC-Verfahren	18
8	Präzision	19
8.1	Allgemeines	19
8.2	Wiederholgrenze r	20
8.3	Vergleichgrenze R	20
9	Prüfbericht	20
Anhang A	(normativ)	22
A.1	Bestimmung der Formaldehydkonzentration: iodometrisches Verfahren	22
A.2	Bestimmung der Formaldehydkonzentration: pH-Wert-Verfahren	22
Anhang B	(informativ) Beispiel für HPLC-Bedingungen für Verfahren B: Derivatisierung mit DNPH	24
B.1	Messgerätekenngößen	24
Anhang C	Beispiel für HPLC-Bedingungen für Verfahren C: Nachsäulenderivatisierung mit ACAC	25
C.1	Messgerätekenngößen	25
Anhang D	(informativ) Ergebnisse des Ringversuches	26
Literaturhinweise		27

Tabellen

Tabelle C.1 — Ergebnisse des Ringversuches — Verfahren A Photometrie	26
Tabelle C.2 — Ergebnisse des Ringversuches — Verfahren B — LC-UV/VIS	26

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 7012-1:2024) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35 „Paints and varnishes“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 139 „Lacke und Anstrichstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 7012-1:2024 wurde von CEN als prEN ISO 7012-1:2024 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Directives, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Directives, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO Liste der empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 35, *Paints and varnishes*, Unterkomitee SC 16, *Chemical analysis*, erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 7012 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

1 Anwendungsbereich

Das Verfahren beschreibt die quantitative Bestimmung des Gehaltes an freiem Formaldehyd im Gebinde (In-can-Formaldehyd) in wasserverdünnbaren Beschichtungsstoffen.

ANMERKUNG Das Normdokument kann auch für Polymerdispersionen angewendet werden.

Das Bestimmungsverfahren A für freien In-can-Formaldehyd kann für Pigment-Systeme nur bedingt geeignet sein, da die Eigenfärbung des Stoffes einen Einfluss auf den Nachweis haben kann.

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).

ISO 1513, *Paints and varnishes — Examination and preparation of test samples*

ISO 3696, *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods*

ISO 4618, *Paints and varnishes — Vocabulary*

ISO 15528, *Paints, varnishes and raw materials for paints and varnishes — Sampling*

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:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

gebrauchsfertiger Zustand

Zustand, in dem ein Produkt entsprechend den Anweisungen des Herstellers im richtigen Verhältnis gemischt und falls erforderlich im richtigen Verhältnis mit den richtigen Verdünnungsmitteln verdünnt ist, so dass es zum Beschichten nach dem festgelegten Verfahren geeignet ist

[QUELLE: ISO 11890-2:2020, 3.47]

3.2

Gehalt an freiem Formaldehyd im Gebinde (freiem In-can-Formaldehyd)

Formaldehydkonzentration in [mg/kg], die als Konservierungsmittel im Gebinde (in-can) in der Beschichtung vorhanden ist und mit Verfahren A entsprechend 7.3, d. h. photometrischer Nachweis nach Derivatisierung mit Acetylaceton, oder mit Verfahren B entsprechend 7.5, d. h. Flüssigchromatographie nach Derivatisierung mit DNPH, oder mit Verfahren C entsprechend 7.6, d. h. Flüssigchromatographie mit Nachsäulenderivatisierung mit Acetylaceton, bestimmt wird, wobei für alle drei Verfahren Wasser als Extraktionslösemittel verwendet wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Ausgehend von 1 kg Beschichtungsstoff oder Polymerdispersion entspricht er der Menge an Formaldehyd in Milligramm, die zum Zeitpunkt der Derivatisierung ungebunden in der Probe vorhanden ist.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Einheit Milligramm je Kilogramm entspricht der Einheit ppm (parts per million). In diesem Dokument wird die Einheit Milligramm je Kilogramm verwendet.

Anmerkung 3 zum Begriff: Da sich der freie Formaldehyd mit dem gebundenen Formaldehyd im Gleichgewicht befindet und dieses Gleichgewicht durch das Lösemittel beeinflusst werden kann, unterscheidet sich der Gehalt an freiem Formaldehyd in Wasser unter Umständen von dem in einem anderen Lösemittel. Die Definition 3.1 ist nur in Bezug auf Wasser als Extraktionslösemittel anwendbar.

3.3

Gesamtgehalt an Formaldehyd im Gebinde (In-can-Formaldehyd)

Konzentration an freiem und gebundenem Formaldehyd im Beschichtungsstoff in [mg/kg]

3.4

Gehalt an gebundenem Formaldehyd

Konzentration an Formaldehyd (in [mg/kg]), der, nachdem sich das Gleichgewicht zwischen dem freien Formaldehyd und den Depotstoffen eingestellt hat, an die Depotsubstanz gebunden bleibt und potenziell von einer Formaldehyd-Depotsubstanz freigesetzt werden kann (Differenz zwischen Gesamt-Formaldehydkonzentration und Konzentration an freiem Formaldehyd)

3.5

Beschichtungsstoff

flüssiges, pastenförmiges oder pulverförmiges Produkt, das, auf ein Substrat aufgetragen, eine haftende Beschichtung mit schützenden, dekorativen und/oder anderen spezifischen Eigenschaften ergibt

[QUELLE: EN ISO 4618:2023, 3.48]

3.6

wasserverdünnbarer Beschichtungsstoff

Beschichtungsstoff (3.5), in dem das Bindemittel in Wasser löslich ist

[QUELLE: EN ISO 4618:2023-05, 2.272]

3.7

Formaldehyd-Depotsubstanz

Verbindung, die über einen längeren Zeitraum Formaldehyd freisetzt

3.8

Extinktion

Schwächung eines Lichtstrahles beim Durchgang durch ein Medium auf Grund von Absorption und Streuung. Sie hängt von der Wellenlänge der Strahlung ab

[QUELLE: ISO 13320:2009, 3.1.7]

3.9

Konservierungsmittel

Stoff, der das Wachstum unerwünschter Mikroorganismen verhindert

[QUELLE: ISO 8124-7, 3.6]

3.10

Topfkonservierungsmittel

Lagerkonservierungsmittel

Biozid, das während der Lagerung das Wachsen von Mikroorganismen in einer Vorratslösung eines Beschichtungsstoffes oder eines wasserverdünnbaren Beschichtungsstoffes verhindert

[QUELLE: ISO 4618:2023-05, 3.141]

4 Kurzbeschreibung

4.1 Allgemeines

Dieses Dokument beschreibt drei Verfahren zur Bestimmung von freiem In-can-Formaldehyd in Beschichtungsmatrizes, die validiert wurden, um vergleichbare Ergebnisse für ausgewählte Proben in Bezug auf ihre Vergleichsgrenzen statistisch für die Verfahren A und B und mit einem einzelnen Vergleich für das Verfahren C auszuweisen.

4.1.1 Gleichgewichtszustände des freien In-can-Formaldehyds in der Beschichtungsmatrix

Wird einem Beschichtungsstoff eine Formaldehyd-Depotsubstanz zugegeben, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem an die Formaldehyd-Depotsubstanz gebundenen Formaldehyd und dem freien In-can-Formaldehyd ein. Dieses Gleichgewicht hängt vom pH-Wert, der Beschichtungsmatrix, der Formaldehyd-Depotsubstanz und der Temperatur ab. Außerdem stellt sich bei wasserverdünnbaren Beschichtungsstoffen auch ein Gleichgewicht zwischen dem freien In-can-Formaldehyd und der Matrix selbst ein. Der freie In-can-Formaldehyd kann unterschiedliche Gleichgewichtsreaktionen eingehen, z. B. mit Wasser zur Bildung eines Hydrats oder mit anderen Formaldehydmolekülen zur Bildung von Trimeren.

Bei einem Beschichtungsstoff muss zwischen dem Gesamtformaldehydgehalt (freier und gebundener Formaldehyd) und dem Gehalt an freiem In-can-Formaldehyd unterschieden werden. In dieser Norm wird unter dem Gehalt an freiem In-can-Formaldehyd die Formaldehydkonzentration verstanden, die entweder nach Verfahren A, d. h. Derivatisierung mit Acetylaceton und anschließendem photometrischem Nachweis mit Quantifizierung, oder nach Verfahren B, d. h. Derivatisierung mit DNPH und anschließendem Nachweis mit Quantifizierung in einer HPLC-UV/VIS-Analyse, oder nach Verfahren C, d. h. HPLC-Trennung mit anschließender Nachsäulenderivatisierung mit Acetylaceton und nachfolgender Quantifizierung mit UV/VIS-Nachweis, bestimmt wird.

4.1.2 Gleichgewichtszustände des freien In-can-Formaldehyds während der Extraktion

Zusätzlich zu den in 4.1.1 genannten Gleichgewichtszuständen in der Beschichtungsmatrix wird das Gleichgewicht des freien In-can-Formaldehyds während der Extraktion auch durch das Extraktionslösemittel beeinflusst.

Je nach Art des Extraktionslösemittels, dem Verhältnis zwischen Probe und Lösemittel, der Extraktionszeit und dem pH-Wert kann sich das Gleichgewicht zwischen gebundenem und freiem In-can-Formaldehyd nach beiden Seiten verschieben. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, das geeignete Extraktionslösemittel und die entsprechenden Extraktionsbedingungen zu wählen.

ANMERKUNG Wird für die Extraktion ein anderes Lösemittel als Wasser verwendet, entspricht der für den freien In-can Formaldehyd erhaltene Wert nicht mehr den Festlegungen in 3.1. Die Definition 3.1 bezieht sich ausschließlich auf das Gleichgewicht in Wasser.

4.1.3 Gleichgewichtszustände des freien In-can-Formaldehyds während der Derivatisierung

Der freie In-can-Formaldehyd im Extrakt (oder nach der chromatographischen Trennung) wird durch die chemische Reaktion mit einem Derivatisierungsmittel derivatisiert. Die Reaktion dient ebenfalls der Herstellung des Gleichgewichtes. Um eine vollständige Derivatisierung sicherzustellen, wird ein Überschuss an Derivatisierungsmittel hinzugefügt.

4.2 Kurzbeschreibung von Verfahren A: Derivatisierung mit Acetylaceton (ACAC) in Kombination mit einem photometrischen Nachweis

4.2.1 Derivatisierung mit Acetylaceton (ACAC)

Um den photometrischen Nachweis von Formaldehyd zu ermöglichen, muss eine Derivatisierung durchgeführt werden. Bei der Derivatisierung wird nach der Reaktion mit Formaldehyd ein Chromophor zugeführt, der die Eigenschaft hat, ultraviolettes (UV) oder sichtbares (VIS) Licht zu absorbieren.

Die Derivatisierung wird vor der photometrischen Analyse durchgeführt (Vorsäulenderivatisierung).

Freier In-can-Formaldehyd wird mithilfe von Acetylaceton und Ammonium-Ionen zu 3,5-Diacetyl-1,4-Dihydrolutidin derivatisiert (Hantzsch-Reaktion). Das Absorptionsmaximum der Verbindung liegt bei einer Wellenlänge von 412 nm.

4.2.2 Nachweis und Quantifizierung mit einem Spektralphotometer

Mit einem Spektralphotometer wird das Formaldehyd-ACAC-Reaktionsprodukt quantifiziert, das wiederum zur Berechnung der Konzentration des freien In-can-Formaldehyds in der Beschichtungsmatrix verwendet werden kann.

4.3 Kurzbeschreibung von Verfahren B: Derivatisierung mit Dinitrophenylhydrazin (DNPH) in Kombination mit flüssigchromatographischer Trennung und UV/VIS-Nachweis

4.3.1 Derivatisierung mit Dinitrophenylhydrazin (DNPH)

Der freie In-can-Formaldehyd kann mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin derivatisiert werden, wodurch eine Verbindung entsteht, die durch Flüssigchromatographie getrennt und mit einem UV/VIS-Detektor bei 360 nm nachgewiesen werden kann.

4.3.2 Trennung, Nachweis und Quantifizierung mit LC-UV/VIS

Zur Trennung der verschiedenen Aldehyd-DNPH-Reaktionsprodukte wird Flüssigchromatographie eingesetzt. Der anschließende UV/VIS-Nachweis dient der Erkennung und Quantifizierung der Konzentration des Formaldehyd-DNPH-Reaktionsprodukts, wodurch der Gehalt an freiem In-can-Formaldehyd in den Beschichtungsproben berechnet werden kann.

Bei der Derivatisierung mit DNPH muss die Bestimmung des Gehalts an freiem In-can-Formaldehyd mithilfe einer LC-UV/VIS-Analyse erfolgen, da bei der Reaktion mit DNPH auch eine Empfindlichkeit gegenüber anderen Aldehyden besteht, die eine Bestimmung mit einem Spektralphotometer beeinträchtigen könnten.

4.4 Kurzbeschreibung von Verfahren C: flüssigchromatographische Trennung mit anschließender Nachsäulenderivatisierung mit Acetylaceton und nachfolgender Quantifizierung mit UV/VIS-Nachweis

4.4.1 Trennung von freiem Formaldehyd durch Flüssigchromatographie

Vor der Derivatisierung wird eine Flüssigkeitschromatographie durchgeführt. Sie wird zur Trennung des freien Formaldehyds von allen anderen im Wasserextrakt vorkommenden Stoffbestandteilen eingesetzt, um Störungen beim Nachweis zu vermeiden.

4.4.2 Nachsäulenderivatisierung mit Acetylaceton (ACAC) und Quantifizierung mit UV/VIS-Nachweis

Für den Nachweis des getrennten Formaldehyds wird die Derivatisierung wie in 4.2.1 beschrieben durchgeführt, in diesem Fall durch Beimischung von ACAC am Säulenauslass. Die Quantifizierung erfolgt in-line mit UV/VIS-Nachweis am Absorptionsmaximum des Formaldehyd-ACAC-Reaktionsprodukts, d. h. bei 412 nm.

5 Gerät

5.1 Allgemeine Ausrüstung

5.1.1 Präzisionswaage

Mit einer Fehlergrenze von 0,000 1 g.

5.1.2 Geeignete Messkolben zur Kalibrierung, mit geschliffenen Glasstopfen

5.1.3 Geeignete Pipetten

5.2 Gerät für die Extraktion

5.2.1 Zentrifuge, die in der Lage ist, einen klaren Überstand zu erzeugen

ANMERKUNG Eine Beschleunigung von mindestens 20 000-mal g hat sich als geeignet erwiesen. Eine Beschleunigung über 5 000 g wird empfohlen.

5.2.2 Röhrchen für das Zentrifugieren, die der Beschleunigung standhalten können

5.2.3 Ultrafiltrationszentrifugenröhrchen, falls erforderlich

5.2.4 Messgefäße aus Glas (Kolben oder Messzylinder), mit geeignetem Fassungsvermögen und geschliffenen Glasstopfen

ANMERKUNG Bei Standardbedingungen wird häufig ein 25-ml-Glasgefäß verwendet.

5.2.5 Einmalfilter, z. B. 0,2 µm, und Spritzen

5.3 Gerät für Verfahren A: photometrisches Verfahren mit ACAC-Derivatisierung

5.3.1 Spektralphotometer, ausgelegt für eine Wellenlänge von 412 nm

5.3.2 Geeignete Küvetten

5.4 Gerät für Verfahren B: LC-UV/VIS-Verfahren mit DNPH-Derivatisierung

5.4.1 LC-(HPLC- oder UHPLC-)System

Ausgestattet mit einem Probeninjektionssystem, einem Lösemittelpumpsystem, das Lösemittel mischen kann, einem Probenfach, das die erforderliche Temperatur aufrechterhalten kann, und einem Säulenfach mit Temperaturregelung, einem UV-VIS-Detektor [oder optional einem Diodenarraydetektor (DAD)], einem Entgasungssystem und Datenverarbeitungssoftware. Das eingesetzte LC-System muss in der Lage sein, die in der Norm geforderte Leistung bezüglich der Durchflüsse, der Drücke, der Temperaturregelung und des Probenvolumens zu erbringen und die sonstigen Anforderungen zu erfüllen.

5.4.2 Geeignete Säule (z. B. RPC8-, RPC18-Säule)

Für die Entwicklung dieses Prüfverfahrens wurden Umkehrphasen-C18-Partikelsäulen eingesetzt. Jede Säule, die eine ausreichende Auflösung erreicht, darf verwendet werden. Die Retentionszeiten und die Reihenfolge der Elution ändern sich möglicherweise abhängig von der eingesetzten Säule und müssen überwacht werden.

5.4.3 Fläschchen aus reaktionsträgen Stoffen (z. B. Glas)

Die mit einer geeigneten Verschlusskappe, z. B. einer Septumkappe [mit einer mit Poly(tetrafluorethylen) beschichteten Gummimembran] oder einer vorgeschlitzten Kappe, verschlossen werden können.

ANMERKUNG Eine Kappe ist dann geeignet, wenn bei der Analyse keine Störungen durch die Kappe auftreten.

5.5 Gerät für Verfahren C: LC mit Nachsäulen-ACAC-Derivatisierung und UV/VIS-Nachweis

5.5.1 LC- (HPLC- oder UHPLC-)System mit Nachsäulenreaktor

Ein LC-System wie in 5.4.1 beschrieben verwenden. Ein isokratisches Trennsystem, das zur Ausgabe von Löse-mitteln geeignet ist, reicht aus. Für die Nachsäulenderivatisierung ist eine zweite isokratische Pumpe erforder-lich. Außerdem muss ein Mischsystem, bestehend aus einem T-Stück und einer Reaktionsspirale (vorzugsweise aus nichtrostendem Stahl, Länge 1,5 m, Innendurchmesser 0,02 Zoll) in einem Gehäuse, eingesetzt werden, das auf 95 °C beheizt werden kann.

5.5.2 Geeignete Säule (z. B. RPC8-, RPC18-Säule)

Eine Säule vom Typ C18 verwenden, die für eine 100 % wässrige mobile Phase geeignet ist.

6 Reagenzien und Werkstoffe

Für die Analyse nur Reagenzien von anerkannter analytischer Qualität verwenden, sofern nicht anders festge-legt.

6.1 Allgemeines

6.1.1 Vollentsalztes Wasser, Reinheitsgrad 1 nach ISO 3696

ANMERKUNG Vollentsalztes Wasser neigt zu mikrobieller Kontamination. Es sollte vollentsalztes Wasser mit niedri-ger mikrobieller Kontamination (koloniebildende Einheiten (KBE) < 100) verwendet werden oder es sollte durch Prüfung sichergestellt werden, dass die mikrobielle Kontamination des vollentsalzten Wassers keinen Einfluss auf die Messergeb-nisse hat. Formaldehyd als Konservierungsmittel kann möglicherweise mit den Mikroorganismen reagieren.

6.1.2 Formaldehydlösung, Gehalt 30 % bis 40 %

6.1.3 Formaldehyd-Stammlösung

Eine Formaldehyd-Stammlösung mit einer Konzentration von etwa 1 g/l wird durch Verdünnen einer geeig-neten Menge einer 30-40 %igen Formaldehydlösung (6.1.2) mit vollentsalztem Wasser hergestellt (und auf 0,001 g gewägt).

Zur Bestimmung des genauen Formaldehydgehaltes der Formaldehydlösung oder einer aus der ursprüngli-chen Formaldehydlösung verdünnten Stammlösung wird eines der in Anhang A aufgeführten Titrationsver-fahren (iodometrisches Verfahren oder Säure-Base-Verfahren) eingesetzt.

6.1.4 Stammlösungen für die Kalibrierung

Ausgehend von der Formaldehyd-Stammlösung (6.1.3) wird in mehreren Schritten verdünnt, um den Arbeits-bereich des Messgerätes abzudecken, zum Beispiel. von 0,1 mg/l bis 100 mg/l, entsprechend den jeweiligen Gehalten im zu prüfenden Produkt von etwa 0,1 mg/kg bis 100 mg/kg.

Die Kalibrierung wird nach dem externen Standardverfahren durchgeführt.

Bezugslösungen für mindestens fünf Kalibrierpunkte, einschließlich Blindprobe, vorbereiten.

ANMERKUNG Wenn eine handelsübliche zertifizierte Formaldehyd-Stammlösung verwendet wird, werden die Bezugs-lösungen durch Verdünnen der Stammlösung mit Wasser in Messkolben hergestellt.

6.1.5 Carrez-Lösungen (optional)

6.1.5.1 Carrez-Lösung I (optional)

3,6 g Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat in 100 ml vollentsalztem Wasser lösen.

6.1.5.2 Carrez-Lösung II (optional)

7,2 g Zink-Sulfat-Heptahydrat in 100 ml vollentsalztem Wasser lösen.

6.2 VERFAHREN A: Reagenzien für die Derivatisierung mit ACAC

6.2.1 Ammoniumacetat je Analyse (j. A.)

6.2.2 2,4-Pentandion (Acetylaceton)

6.2.3 Essigsäure, 100 % (Eisessig)

6.2.4 Acetylaceton-Reagenz

In einen 500-ml-Messkolben 75 g Ammoniumacetat einwiegen. 1 ml Acetylaceton (2,4-Pentandion) und 1,5 ml 100 %ige Essigsäure zugeben und mit vollentsalztem Wasser auf 500 ml auffüllen.

ANMERKUNG Das Acetylaceton-Reagenz ist chemisch instabil. Es darf für Bestimmungen bei Raumtemperatur höchstens 14 Tage lang verwendet werden.

6.3 VERFAHREN B: Reagenzien für die Derivatisierung mit DNPH

6.3.1 2,4-Dinitrophenyl-Hydrazin(DNPH)-Pulver

6.3.2 Acetonitril

6.3.3 Citronensäure, Monohydrat

6.3.4 Natriumcitrat, dreibasisches Dihydrat

6.3.5 NaOH, 1 M

6.3.6 O-Phosphorsäure (85 %)

6.3.7 Citrat-Pufferlösung, 1M pH 3:

16,8 g Zitronensäuremonohydrat und 5,9 g dreibasisches Natriumcitrat-Dihydrat in 100 ml vollentsalztem Wasser lösen und mithilfe von 1 M NaOH und Indikatorpapier auf pH 3 einstellen.

6.3.8 DNPH-Lösung

6.3.8.1 Derivatisierungslösung B

0,3 g DNPH (2,4-Dinitrophenyl-Hydrazin) in einen 50-ml-Messkolben auf 10 mg einwiegen. Eine Menge Acetonitril, die ausreicht, um das DNPH zu lösen, und 0,5 ml Phosphorsäure (85 %) zugeben. Danach mit Acetonitril bis zum Messtrich auffüllen und homogenisieren. Die so hergestellte Lösung wird vor der Verwendung um den Faktor 10 verdünnt.

6.4 VERFAHREN C: Reagenzien für die Nachsäulen-Derivatisierung mit ACAC

6.4.1 Ammoniumacetat j. A.

6.4.2 2,4-Pentandion (Acetylaceton) j. A.

6.4.3 Essigsäure, 100 % (Eisessig)

6.4.4 Acetylaceton-Nachsäulenreagenz

In einen 500-ml-Messkolben 31 g Ammoniumacetat einwiegen. 2,5 ml Acetylaceton (2,4-Pentandion) und 3,75 ml 100%ige Essigsäure zugeben und mit vollentsalztem Wasser auf 500 ml auffüllen (und zur vollständigen Auflösung gründlich mischen).

ANMERKUNG Das Acetylaceton-Reagenz ist chemisch instabil. Es darf für Bestimmungen bei Raumtemperatur höchstens 14 Tage lang verwendet werden.

6.5 Reagenzien für die Titration des Formaldehydstandards

6.5.1 Allgemeines

Die folgenden Reagenzien werden für die Titration des Formaldehydstandards benötigt, um die Formaldehydkonzentration nach den in Abschnitt A.1 und Abschnitt A.2 beschriebenen Verfahren zu bestimmen.

6.5.2 Reagenzien für das iodometrische Titrationsverfahren (Abschnitt A.1)

6.5.2.1 Formaldehydlösung, Gehalt 30 % bis 40 %

6.5.2.2 Iodwasser, 0,05 mol/l

6.5.2.3 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$

6.5.2.4 Stärkelösung, 1 % löslich, nach Zulkowsky

6.5.3 Wässrige Natriumthiosulfatlösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1 \text{ mol/l}$

6.5.4 Reagenzien für das pH-Wert-Titrationsverfahren (Abschnitt A.2)

6.5.4.1 Formaldehydlösung, Gehalt 30 % bis 40 %

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

6.5.4.3 Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$

6.5.4.4 Wasserfreies Natriumsulfit > 98 %

7 Durchführung

7.1 Probenahme

Die Probe nach ISO 1513 für die Prüfung im gebrauchsfertigen Zustand vorbereiten.

Mindestens repräsentative Doppelproben des zu prüfenden Produktes (oder bei Mehrkomponenten-Beschichtungsstoffen jedes einzelnen Produktes) nehmen, wie in ISO 15528 festgelegt, und jede Probe für die Prüfung vorbereiten.

7.2 Extraktion

$(2,5 \pm 0,3) \text{ g}$ wasserverdünnbarer Beschichtungsstoff auf $0,001 \text{ g}$ in ein 25-ml-Messglas einwiegen. Mit vollentsalztem Wasser auf 25 ml auffüllen und bis zur Homogenisierung schütteln (in der Regel reichen zwei Minuten Schütteln von Hand aus).

Die Probe durch Schütteln oder mechanisches Rühren vollständig homogenisieren. Das gesamte Gemisch oder ein aliquoter Teil wird spätestens eine Stunde nach dem vorherigen Schritt in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Das Röhrchen wird verschlossen und mindestens 20 Minuten lang mit einer geeigneten Drehzahl zentrifugiert, um eine möglichst transparente Lösung zu erhalten. Falls eine Trübung auftritt, kann der Überstand vor der Derivatisierung mit einem 0,2-µm-Einmalfilter filtriert werden. Alternativ wird ein Ultrafiltrationszentrifugenröhrchen verwendet.

ANMERKUNG 1 Wenn die Lösung nach der Filtration und Zentrifugation trüb ist, die Probe erneut wägen und mit den Carrez-Lösungen anstelle von Wasser verdünnen. Das Verhältnis der beiden Lösungen muss 1 zu 1 sein, z. B. 2,5 g der Probe einwiegen und 2 ml Carrez I und 2 ml Carrez II hinzufügen. Dann 15 bis 20 Minuten schütteln und zentrifugieren.

ANMERKUNG 2 Um eine klare Probe zu erhalten, erleichtert das Einfrieren oder Zentrifugieren bei niedriger Temperatur, z. B. von –1 °C bis 5 °C, die Filtration der Probe vor dem Derivatisierungsschritt.

Bleibt die Lösung trüb, erleichtert das Einfrieren oder Zentrifugieren bei niedriger Temperatur, z. B. von –1 °C bis 5 °C, die Filtration der Probe vor dem Derivatisierungsschritt.

7.3 Analyse und Nachweis: Verfahren A: Derivatisierung mit Acetylaceton (ACAC) in Kombination mit einem photometrischen Nachweis

7.3.1 Verfahren zur Derivatisierung mit ACAC

Gleiche Mengen des nach 7.2 gewonnenen Extraktes und des ACAC-Reagenzes (6.2.4) mischen. Das Gemisch vor der Analyse mindestens 2 Stunden, höchstens aber 4 Stunden bei Raumtemperatur ohne direkte Sonneneinstrahlung stehen lassen.

Eine Blindprobe ohne Probe wird auf die gleiche Weise vorbereitet, jedoch unter Verwendung von vollentsalztem Wasser anstelle des Probenextraktes (7.2).

Darüber hinaus kann eine weitere Blindprobe ohne Reagenzien mit vollentsalztem Wasser anstelle des ACAC-Reagenzes vorbereitet werden. Diese Blindprobe zeigt die Absorption durch die Matrix, die nicht vom ACAC-Derivat herrührt.

7.3.2 Photometrische Analyse der Bezugslösungen

Für jeden Kalibrierpunkt die Derivatisierung nach 7.3.1 durchführen.

Die Extinktion der Bezugslösungen E_i bei 412 nm wird in Bezug auf die Extinktion einer Blindprobe E_0 in einem Spektralphotometer bestimmt.

Die Extinktion der Blindlösung E_0 wird von der Extinktion der Probe E_i subtrahiert, um die durch die Zugabe der Reagenzien verursachte Eigenfärbung der Bezugslösung auszugleichen.

ANMERKUNG Abhängig vom eingesetzten Photometer kann der für die Extinktion erhaltene Wert bereits der Differenz $E_i - E_0$ entsprechen.

Die Extinktion der Bezugslösungen E_i wird gegen die Formaldehydkonzentration aufgetragen. Eine lineare Regression wird durchgeführt.

((Eine Grafik hinzufügen?))

Die Kalibrierkurve ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$E_i [a.u.] - E_0 [a.u.] = a \cdot c_i + b \quad (1)$$