

Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der
Nickellässigkeit von Produkten, die in direkten und länger
andauernden Kontakt mit der Haut kommen
Deutsche Fassung EN 1811 : 1998

DIN
EN 1811

ICS 39.060

Deskriptoren: Nickellegierung, Nickel, Hautkontakt, Prüfverfahren

Reference test method for release of nickel from products intended to
come into direct and prolonged contact with the skin;
German version EN 1811 : 1998

Méthode d'essai de référence pour la libération du nickel par les produits
qui sont destinés à venir en contact direct et prolongé avec la peau;
Version allemande EN 1811 : 1998

Die Europäische Norm EN 1811 : 1998 hat den Status einer Deutschen Norm.

Nationales Vorwort

Die Europäische Norm EN 1811 : 1998 wurde vom CEN/TC 283 unter Beteiligung deutscher Experten ausgearbeitet. Im
DIN Deutsches Institut für Normung e. V. war hierfür der Normenausschuß Feinmechanik und Optik (NAFuO) zuständig.

Fortsetzung 8 Seiten EN

Normenausschuß Feinmechanik und Optik (NAFuO) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

- Leerseite -

ICS 39.060

Deskriptoren: Edelmetall, Nickellegierung, Prüfung, Migration, Nickel, Bestimmung, Drehgeschwindigkeit, Unfallverhütung

Deutsche Fassung

Referenzprüfverfahren zur Bestimmung der Nickellässigkeit von Produkten, die in direkten und länger andauernden Kontakt mit der Haut kommen

Reference test method for release of nickel from products intended to come into direct and prolonged contact with the skin

Méthode d'essai de référence pour la libération du nickel par les produits qui sont destinés à venir en contact direct et prolongé avec la peau

Diese Europäische Norm wurde von CEN am 10. Oktober 1998 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist.

Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Zentralsekretariat oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, der Tschechischen Republik und dem Vereinigten Königreich.

CEN

EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG

European Committee for Standardization
Comité Européen de Normalisation

Zentralsekretariat: rue de Stassart 36, B-1050 Brüssel

Vorwort

Diese Europäische Norm wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 283 „Edelmetalle — Anwendung im Bereich Schmuck und verwandte Produkte“ erarbeitet, dessen Sekretariat von UNI betreut wird.

Diese Europäische Norm muß den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Mai 1999, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Mai 1999 zurückgezogen werden.

Die Anhänge A, B, C, D und E sind informativ.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Dänemark, Deutschland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Luxemburg, Niederlande, Norwegen, Österreich, Portugal, Schweden, Schweiz, Spanien, die Tschechische Republik und das Vereinigte Königreich.

Einleitung

Ungünstige Hautreaktionen gegenüber Nickel sind seit vielen Jahrzehnten bekannt. Gegenwärtig sind Nickel der häufigste Grund einer Kontaktallergie in Europa, und 10 % — 20 % der weiblichen Bevölkerung sind gegen Nickel allergisch. Hautabsorptionen von Nickelionen, die von einigen Nickel enthaltenden Materialien im direkten oder länger andauernden Kontakt mit der Haut abgegeben werden, rufen Sensibilität hervor. Weiteres Aussetzen gegenüber löslichen Nickelsalzen resultiert in allergischer Kontaktdermatitis. Es ist bekannt, daß eine Sensibilität zu Nickel höhere Dosen der Aufnahme benötigt als die Auslösung in schon sensibilisierten Personen. Es gibt einen großen Unterschied im Grad der Sensibilität zu Nickel zwischen einzelnen Personen. Dieses weitverbreitete Gesundheitsproblem hat zur dringenden Einführung einer Anzahl an Maßnahmen gezwungen, die eine Reduzierung seiner weiteren Verbreitung beabsichtigen. Sie beinhaltet diese Norm, die versucht, eine chemische In-vitro-Prüfung zu liefern, die weitestgehend mit den unterschiedlichen biologischen Reaktionen des Menschen übereinstimmt, die auftreten, wenn nickelhaltige Gegenstände in direkten und länger andauernden Kontakt mit der Haut kommen. Die Norm liefert einen Maßstab für die Menge der Nickelabgabe eines Gegenstandes, der eine Woche in künstlichen Schweiß getaucht wird. Es ist der erste Versuch der Normung eines vorher in der Forschung angewandten Prüfverfahrens, und es wird erwartet, daß angesichts weiterer Erfahrung eine baldige Überarbeitung erforderlich wird. Die Norm beschreibt auch die Herstellung eines Referenzmaterials, das dem Labor beim Erreichen einer akzeptierten Genauigkeit behilflich sein soll.

Klinische Epikutantests mit einer kleinen Auswahl an nickelhaltigen Legierungen und Beschichtungen bei nickelsensibilisierten Personen deuten an, daß hohe und niedrige Ergebnisse, die mit der jetzigen analytischen Methode erreicht wurden, eng mit den Epikutantestwirkungen übereinstimmen. Außerdem wurde der Grenzwert der Nickelabgabe von dem europäischen Parlament und der Richtlinie 94/27/EC (OJ Nr L188 vom 22.7.94) auf $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ festgelegt. Um sicherzustellen, daß Gegenstände, die Werte nahe an dieser Zahl liefern, als ein Ergebnis aus Schwierigkeiten, die sich aus dem Prüfverfahren ergeben, besonders wenn es an verschlungen geformten Gegenständen angewendet wird, nicht unnötigerweise vom europäischen Handel ausgeschlossen werden, werden die Zahlen der gemessenen Abgabewerte mit 0,1 multipliziert. Materialien, die anerkannt sind, eine Sensibilität gegen Nickel zu verursachen, werden durch diese Angleichung nicht annehmbar. Von der Anwendung dieser Norm wird vertrauensvoll erwartet, daß die Auslösung von auf Nickel zurückzuführende allergische Kontaktdermatitis deutlich reduziert wird. Erfahrungen mit ihrer Anwendung und weitere epidemiologische und klinische Forschung rechtfertigen Änderungen des Prüfverfahrens und/oder Auslegung der Prüfergebnisse.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren fest, um die Nickelabgabe von Gegenständen, die dafür bestimmt sind, in direkten und länger andauernden Kontakt mit der Haut zu kommen, zu simulieren, und um zu bestimmen, ob die Nickelabgabe solcher Gegenstände größer als $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ ist.

2 Prinzip

Die Gegenstände, die auf Nickelabgabe geprüft werden, werden für eine Woche in eine künstliche Schweiß-Prüflösung gegeben. Die Konzentration an gelöstem Nickel in der Lösung wird mittels Atomabsorptionsspektrometrie, induktiv gekoppeltem Emissions-Spektrometrie oder einer anderen geeigneten analytischen Methode ermittelt. Die Nickelabgabe wird in Mikrogramm pro Quadratzentimeter pro Woche ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$) ausgedrückt.

3 Reagenzien

Wenn nicht anders angegeben müssen alle Reagenzien dem Reinheitsgrad „zur Analyse“ oder besser entsprechen und frei von Nickel sein.

3.1 Entionisiertes und mit Sauerstoff angereichertes Wasser

Ein 2-l-Becherglas von hoher Form wird mit deionisiertem Wasser gefüllt, das eine spezifische Leitfähigkeit von max. $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ hat. Das Wasser wird mit Luft angereichert, indem ein Gasverteilungsrohr (Porosität 1) so in einen Korken eingesetzt wird, daß das untere Rohrende bis zum Boden des Becherglases reicht. Ölfreie Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $150 \text{ ml}/\text{min}$ wird für 30 min durchgeleitet.

3.2 Natriumchlorid

3.3 DL-Milchsäure, $\rho = 1,21 \text{ g}/\text{ml}$, > 88 % Massenanteile.

3.4 Harnstoff

3.5 Ammoniaklösung, $\rho = 0,91 \text{ g}/\text{ml}$, 25 % Massenanteile.

3.6 Verdünnte Ammoniaklösung, 1 % Massenanteile.

10 ml Ammoniaklösung (3.5) werden in ein 250-ml-Becherglas mit 100 ml deionisiertem Wasser gegeben.

Die Lösung wird gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Sie wird in einen 250-ml-Meßkolben überführt und mit deionisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

3.7 Salpetersäure, $\rho = 1,40 \text{ g/ml}$, 65 % Massenanteile.

3.8 Verdünnte Salpetersäure, etwa 5 % Massenanteile.

30 ml Salpetersäure (3.7) werden in ein 500-ml-Becherglas mit 350 ml deionisiertem Wasser gegeben. Die Lösung wird gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Sie wird in einen 500-ml-Meßkolben überführt und mit deionisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt.

3.9 Entfettungslösung

5 g eines anodischen oberflächenaktiven Mittels, wie z. B. Natriumdodecylsulfat oder Natriumalkylarylsulfat, werden in 1000 ml Wasser gelöst. Ein angemessen verdünntes, neutrales, kommerziell erhältliches Reinigungsmittel kann verwendet werden.

3.10 Wachs oder Lack (für galvanische Zwecke geeignet), der eine Oberfläche vor einer Nickelabgabe schützen kann.

Es ist erforderlich, daß das Wachs oder der Lack gezeigt hat, daß er eine Nickelabgabe von einer nickelabgebenden Oberfläche verhindern kann, indem eine oder mehrere Schichten an Wachs oder Lack in der selben Art und Weise wie auf eine zu prüfende Probe aufgetragen werden und nach Abschnitt 6 (siehe Anhang C) auf Nickelabgabe überprüft wird.

4 Apparaturen

4.1 Ein pH-Meßgerät

Auf $\pm 0,02 \text{ pH}$ genau.

4.2 Analytisches Spektrometer

Ein analytisches Spektrometer, mit dem eine Konzentration von 0,01 mg Nickel je Liter nachgewiesen werden kann. Das Instrument hat, nach Optimierung, den Leistungskriterien, wie unter 4.2.1 und 4.2.2 angegeben, zu entsprechen.

Es wird empfohlen, daß entweder ein induktiv gekoppeltes plasmaoptisches Emissions-Spektrometer oder ein Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometer benutzt wird.

4.2.1 Minimale Genauigkeit

Bei 10 Messungen der Absorption der vollständigen Matrix-Eichlösung, die 0,05 mg Nickel pro Liter enthält, darf die Standardabweichung 10 % nicht übersteigen.

4.2.2 Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenze wird angesehen als die doppelte Standardabweichung von 10 Messungen der Adsorption der vollständigen Matrix-Lösung, mit einem Nickelgehalt, der gerade über der Null-Eichlösung liegt. Die Nachweisgrenze von Nickel in einer Matrix, die der endgültigen Prüflösung ähnlich ist, hat besser als 0,01 mg/l zu sein.

4.3 Thermostatisch geregeltes Wasserbad oder Ofen

Ein thermostatisch geregeltes Wasserbad oder Ofen, die fähig sind, eine Temperatur von $(30 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ zu halten.

4.4 Gefäß mit Deckel

Ein Gefäß mit Deckel, beide aus einem nichtmetallinen, nickelfreien und salpetersäurebeständigen Material, wie z. B. Glas und/oder Polypropylen und/oder Polytetrafluoräthylen und/oder Polystyrol. Die Probe muß mit einer Haltevorrichtung, die aus denselben Materialien wie oben aufgelistet hergestellt ist, so in eine Flüssigkeit gehängt werden, daß der Kontakt der Probefläche (5.1.1) mit den Wänden und dem Boden des Gefäßes möglichst gering ist. Die Größe und Form des Gefäßes und der Haltevorrichtung müssen so gewählt werden, daß das Volumen der Prüflösung zur vollständigen Bedeckung des zu prüfenden Objekts, möglichst gering ist.

Um jede Spur von Nickel zu entfernen, müssen das Gefäß und die Haltevorrichtung vorbehandelt werden, indem sie mindestens 4 h in einer Lösung aus verdünnter Salpetersäure (3.8) gelagert werden. Nach der Säurebehandlung werden das Gefäß und die Haltevorrichtung mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet.

5 Proben

5.1 Probefläche

5.1.1 Definition der Probefläche

Nur die Oberflächen eines Gegenstands, der in direkten und länger anhaltenden Kontakt mit der Haut kommt, müssen analysiert werden. In dieser Norm sind diese Oberflächen als „Probeflächen“ definiert.

5.1.2 Bestimmung der Probefläche

Die Bestimmung der Probefläche (a) in Quadratzentimetern wird durch Markieren der Konturen der Probefläche erreicht und setzt voraus, daß der Gegenstand bestimmungsgemäß getragen oder benutzt wird (siehe Anhang C). Um den nötigen Grad an analytischer Empfindlichkeit zu erreichen, muß eine minimale Probefläche von $0,2 \text{ cm}^2$ geprüft werden. Wenn nötig, können identische Gegenstände zusammen behandelt werden, um die Mindestprobefläche zu erhalten.

ANMERKUNG: Wenn ein Gegenstand auf seine Übereinstimmung mit der Richtlinie 94/27/EC geprüft wird, dann hängt die Genauigkeit, mit der die Probefläche des Gegenstandes geprüft wird, von der Nickelabgabe des Gegenstandes ab. Je näher die Nickelabgabe an dem durch die Richtlinie festgelegten Grenzwert von $0,5 \text{ mg/cm}^2/\text{Woche}$ liegt, um so genauer ist die Probefläche zu bestimmen.

5.1.3 Flächen, die anders als die Probeflächen sind

Um die Nickelabgabe von Flächen, die keine Probeflächen sind, zu verhindern, müssen solche Flächen entfernt oder vor der Prüflösung geschützt werden. Dies kann nach der Entfettung (siehe 5.2) erreicht werden, z. B. mit einer oder mehreren Schichten an Wachs oder Lack, die wirksam vor Nickelabgabe schützen (3.10). Anhang C gibt einen Leitfaden zum Beschichten der geschützten Flächen vor der Prüfung. Wenn es nicht möglich ist, alle Flächen, außer den Probeflächen zu entfernen oder zu schützen, z. B. bei bestimmten Uhrarmbändern, muß eine solche ungeschützte Oberfläche als Teil der Probefläche betrachtet werden.

ANMERKUNG: Falls die Nickelabgabe eines Gegenstandes als nicht akzeptabel erachtet wird, weil nichtaussagekräftige Oberflächen als Teil der Probefläche betrachtet werden, ist die Zerlegung des Gegenstandes und das Prüfen aller inneren Komponenten auf

Nickelabgabe in Betracht zu ziehen. Falls die Nickelabgabe von solchen inneren Komponenten bedeutend ist, kann es angemessen sein, die äußeren Komponenten jede für sich zu prüfen, vorausgesetzt, diese oder die Materialien, aus denen die Gegenstände gefertigt wurden (siehe Anhang D), sind verfügbar.

5.2 Probenvorbereitung

Die Proben werden vorsichtig für 2 min bei Raumtemperatur in der Entfettungslösung (3.9) geschwenkt. Danach gründlich mit deionisiertem Wasser gespült und getrocknet. Nach der Entfettung sollten die Gegenstände mit Plastikzangen oder sauberen Schutzhandschuhen gehandhabt werden.

ANMERKUNG: Diese Säuberungsstufe ist vorgesehen, um äußeres Fett und Hautausscheidungen, die durch das Handhaben herrühren, zu beseitigen, nicht aber Schutzschichten. Es wird jedoch auch im wesentlichen jede Nickelverunreinigung beseitigt, die auf der Oberfläche des Gegenstandes vorhanden sein kann. Wenn die Bestimmung dieser Nickelverunreinigung gefordert wird, sollte der Reinigungsvorgang ausgelassen werden. Jedoch sollte allgemein eingeschätzt werden, daß das Auslassen des Reinigungsvorganges auch die Nickelabgabe des Gegenstands beeinflussen kann.

5.3 Referenzscheibe

Als Qualitätskontrolle kann die Nickelabgabe einer Referenzscheibe bestimmt werden (siehe Anhang A und Anhang B).

Bei bereits benutzten Referenzscheiben ist es wichtig, daß beide Seiten der Referenzscheibe vor jeder Prüfung abgeschliffen werden. Ein Minimum von 0,05 mm muß von jeder Oberfläche mit Naßschleifpapier Nr 600 gefolgt von Nr 1200 abgeschliffen werden. Die Scheibe wird dann auf dieselbe Weise wie die Proben entfettet (5.2).

6 Durchführung

6.1 Vorbereitung der Prüflösung

Die Prüflösung, die künstlichen Schweiß darstellt, besteht aus deionisiertem und mit Sauerstoff angereicherterem Wasser (3.1) mit folgendem Inhalt:

- 0,5 % Massenanteile Natriumchlorid (3.2);
- 0,1 % Massenanteile Milchsäure (3.3);
- 0,1 % Massenanteile Harnstoff (3.4); und
- Ammoniaklösung, 1 % (3.6).

(1,00 ± 0,01) g Harnstoff, (5,00 ± 0,01) g Natriumchlorid und (940 ± 20) µl Milchsäure werden in ein 1000-ml-Becherglas überführt. 900 ml frisch zubereitetes deionisiertes und mit Sauerstoff angereichertes Wasser (3.1) werden zugeführt und gerührt, bis alle zugesetzten Reagenzien komplett aufgelöst sind. Das pH-Meßgerät wird entsprechend den Anweisungen des Herstellers mit frisch zubereiteter Pufferlösung kalibriert. Die pH-Elektrode wird in die Prüflösung eingetaucht. Sie wird leicht gerührt und verdünnte Ammoniaklösung (3.6) zugegeben, bis ein stabiler Wert von (6,50 ± 0,10) pH erreicht wird. Die Lösung wird in einen 1000-ml-Meßkolben überführt und mit deionisiertem und mit Sauerstoff angereicherterem Wasser bis zur Volumenmarke aufgefüllt. Vor Gebrauch wird sichergestellt, daß der pH-Wert der Prüflösung im Bereich vom 6,40 bis 6,60 liegt.

Die Prüflösung ist innerhalb von 3 h zu verbrauchen.

6.2 Abgabeverfahren

6.2.1 Die Probe wird, an einer Haltevorrichtung aufgehängt, in das Prüfgefäß (4.4) eingebracht. Eine Menge der Prüflösung wird zugegeben, die ungefähr 1 ml pro cm² der Probefläche entspricht. Die hängende Probe muß vollständig eingetaucht werden. Es ist jedoch nicht notwendig, die Flächen einzutauchen, die komplett durch Wachs oder Lack geschützt sind. Das Mindestvolumen an Prüflösung muß, unabhängig von der Oberflächengröße, 0,5 ml betragen. Die Probenfläche und die Menge an benötigter Prüflösung werden notiert. Das Gefäß wird mit einem dichten Deckel verschlossen, um das Verdampfen der Prüflösung zu verhindern. Das Gefäß wird in einem thermostatisch geregelten Wasserbad oder einem Ofen (4.3) bei (30 ± 2) °C für 168 h (1 Woche) bewegungslos stehen gelassen.

Wenn eine Referenzscheibe (5.3) bestimmt wird, sollte sie in 3 ml der Prüflösung aufgehängt und auf dieselbe Weise wie die Probe behandelt werden.

6.2.2 Nach einer Woche wird die Probe aus der Prüflösung genommen und mit einer kleinen Menge deionisiertem Wasser abgespült, das der Prüflösung zugegeben wird. Die Prüflösung wird quantitativ in einen angemessen großen Meßkolben überführt, der mit Säure ausgewaschen wurde (siehe Anmerkung). Um eine Rückablage des gelösten Nickels zu verhindern, werden verdünnte Salpetersäure (3.8) und deionisiertes Wasser zur Prüflösung gegeben, um eine Konzentration von ungefähr 1 % Salpetersäure zu erreichen, wenn der Meßkolben bis zur Markierung (*V* ml) aufgefüllt wird. Das geringste Endvolumen, auf das die Probelösung verdünnt wird, beträgt 2 ml.

ANMERKUNG: Bei der Wahl der Größe des Meßkolbens sollte die Empfindlichkeit der Instrumente, die für die Nickelbestimmung (siehe 4.2) benutzt werden, in Betracht gezogen werden.

6.3 Bestimmung des Nickels

Für die Bestimmung des Nickelgehaltes der Prüflösung wird ein analytisches Spektrometer (siehe 4.2) benutzt.

6.4 Anzahl der Wiederholungen

Wann immer möglich, muß die Bestimmung an mindestens zwei identischen Proben durchgeführt werden.

6.5 Blindversuche

Doppelte Blindversuche müssen zur selben Zeit wie die Prüfung der Proben durchgeführt werden, wobei identische Gefäße und Haltevorrichtungen benutzt werden müssen. Das Prüfverfahren ist identisch, mit der Ausnahme, daß keine Probe in das Gefäß eingebracht wird. Identische Mengen der Prüflösung, des Spülwassers und der verdünnten Salpetersäure müssen benutzt werden.

7 Berechnungen

7.1 Nickelabgabe

Die Nickelabgabe einer Probe, *d*, ausgedrückt in Mikrogramm pro Quadratzentimeter pro Woche (µg/cm²/Woche) ist durch die folgende Gleichung gegeben:

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

Dabei ist:

a die Probefläche des Prüfgegenstandes, in Quadratzentimetern (cm²);

- V das Verdünnungsvolumen der Prüflösung, in Millilitern (ml);
- C_1 die Nickelkonzentration in der verdünnten Prüflösung nach einer Woche, in Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$);
- C_2 der Durchschnittswert der Nickelkonzentration in der Blindprobe nach einer Woche, in Mikrogramm pro Liter ($\mu\text{g/l}$).

7.2 Auswertung der Resultate

Das in 7.1 erhaltene Ergebnis, d , wird mit 0,1 multipliziert, um eine angepaßte analytische Zahl zu erhalten.

Die Nickelabgabe einer Probe muß als größer $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ angesehen werden, wenn die angepaßte Zahl größer als $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ ist.

ANMERKUNG: Aufgrund der Ungenauigkeit der Methode in dieser Norm wird ein Multiplikationsfaktor zur Anpassung des analytischen Ergebnisses benötigt, um die Faktoren in Betracht zu ziehen, die in Anhang A beschrieben sind, einschließlich der charakteristischen Eigenschaften der Ausführung, die im Laborversuch erhalten worden sind.

8 Prüfbericht

Der Prüfbericht jeder Bestimmung muß mindestens folgende Informationen enthalten:

- Die Bezeichnung der Probe einschließlich Herkunft, Annahmedatum und Probenform;
- das Probenahmeverfahren;
- ein Hinweis auf diese Norm, z. B. EN 1811;
- Beschreibung der Probefläche, einschließlich der Größe der Probefläche, ausgedrückt in Quadratzentimetern;
- das Volumen der benutzten Testlösung;
- für jede Wiederholung, die Nickelabgabe und ihre angepaßte Zahl;
- jede Abweichung von diesem Standardverfahren, wenn von Bedeutung;
- jede ungewöhnliche Beobachtung während der Bestimmung;
- Beginn und Ende der Prüfung;
- die Bezeichnung des ausführenden Laboratoriums;
- Unterschriften des Laborleiters und des Sachbearbeiters.

Anhang A (informativ)

Statistische Unsicherheit des Prüfverfahrens und der Auswertung der Ergebnisse

Die meisten chemischen Prüfmethoden sind darauf ausgelegt, den gesamten Anteil einer Substanz in einem Material zu messen. Dies macht es normalerweise möglich, ein genaues Ergebnis, mit guter statistischer Übereinstimmung zwischen Laboratorien zu erhalten, weil ein absoluter oder wahrer Wert vorhanden ist.

Um die Überprüfung der Einschränkung in der Anwendung von Nickel in der EC-Nickel-Direktive¹⁾ möglich zu machen, mißt diese Norm das Maß der Nickelabgabe von einem Gegenstand. Mit diesem Typ einer chemischen Prüfung ist das Ergebnis abhängig von den spezifizierten Bedingungen der Prüfung, da kein absoluter oder wahrer Wert vorhanden ist. Folglich ist es schwieriger, eine enge statistische Übereinstimmung zwischen Laboratorien zu erhalten, wenn solche Migrations-(oder Abgabe-)Prüfungen durchgeführt werden.

Dies wird durch statistische Aussagen belegt, die in einem europäischen Ringversuch erhalten wurden, der 1993 mit einer früheren Version dieser Methode nach ISO 5725 ausgeführt wurde. Sieben Laboratorien machten Versuche an zwei homogenen Materialien mit bekannter Fläche und mit Abgabewerten an Nickel von ungefähr $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ und $1,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$. Die gefundenen Ergebnisse variierten bis zu 22 % innerhalb der Laboratorien und bis zu 45 % zwischen den Laboratorien. Außerdem wären die Zahlen ungefähr dreimal höher, wenn sie sich auf eine 95 %ige Aussagewahrscheinlichkeit beziehen würden (z. B. Wiederholbarkeit, $r = 0,33 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ und Reproduzierbarkeit, $R = 0,68 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ bei einer Grenze von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$).

Dieser Grad der Unsicherheit erzeugt Probleme für Hersteller und Durchführungsbehörden, wenn Prüfungsergebnisse nahe der erlaubten Grenze der Richtlinie liegen.

In solchen Fällen ist es statistisch nicht möglich, einen Gegenstand mit Sicherheit bestehen oder durchfallen zu lassen. Dies führt zwangsläufig zu Unstimmigkeiten in der Auswertung der Ergebnisse.

Es gibt unter Standard-Prüfbedingungen keinen Zusammenhang zwischen dem gesamten Nickelgehalt einer Substanz oder Zubereitung und seiner löslichen Nickelabgabe. Darum ist das Messen des gesamten Nickelgehaltes und das Konvertieren des Ergebnisses auf einen Wert der Nickelabgabe keine zuverlässige Antwort auf dieses Problem.

Die Parameter, die höchstwahrscheinlich die Prüfergebnisse der Nickelabgabe beeinflussen, beinhalten Messungen der Oberfläche; Effektivität des Entfettungsmittels und der Schutzschicht; Temperaturschwankungen und Zusammensetzung des künstlichen Schweißes, insbesondere sein Sauerstoffgehalt während der Prüfungsdauer; Bewegung oder Rührung des Prüfgegenstandes; das Verhältnis der Oberfläche der Prüffläche zum Volumen des künstlichen Schweißes und die Weise, wie der Gegenstand in der Prüflösung aufgehängt ist. Das Vorkommen von Oberflächendefekten beeinflusst zusätzlich das Prüfergebnis.

Der Gebrauch von zertifiziertem Referenzmaterial sollte in der Regel die statistische Übereinkunft, die zwischen den Laboratorien erhalten wird, verbessern. Sein Gebrauch würde aber zu Schwierigkeiten führen, wenn sich bei der Entscheidung, ob ein Gegenstand bei einem Wert nahe

¹⁾ Richtlinie 94/27/EC des Europäischen Parlaments und des Rates vom 30. Juni 1994 (veröffentlicht im Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften Nr L 188 vom 22. Juli 1994).

0,5 µg/cm²/Woche besteht oder durchfällt, darauf verlassen wird. Das Referenzmaterial sollte nur als Qualitätskontrolle benutzt werden (siehe Anhang B).

Ein Prüfverfahren, wie in dieser Norm beschrieben, das Ergebnisse erzeugt, die bei homogenem Material einer einfachen Form bis zu 120 % zwischen den Laboratorien (CVR = 45 %) variieren, würde normalerweise als Referenzmethode für technisch nicht anwendbar betrachtet werden. In der Realität bestehen oder fallen die meisten Gegenstände klar durch diese Prüfung und nur in relativ wenigen Fällen wird ein Ergebnis in diesen Bereich der Unsicherheit fallen. Wenn dies vorkommt, ist es wichtig, daß Laboratorien die Ergebnisse in derselben Weise auswerten.

Um eine gleichbleibende Auswertung der Prüfergebnisse zu erreichen, ist in dieser Norm eine Anpassung eingeführt worden. Diese Anpassung ist für alle Ergebnisse

anzuwenden, welche Meßtechnik auch immer für die Endbestimmung benutzt wird. Die oben genannten statistischen Daten zeigen, daß, unter idealen Bedingungen, ein Faktor von 0,4 es ermöglicht, Prüfergebnisse bei homogenen Gegenständen mit genau bekannter Fläche und mit einer tatsächlichen Nickelabgabe von mehr als 0,5 µg/cm²/Woche mit 95 %iger Aussagewahrscheinlichkeit zu bestimmen. Ein allgemeiner Mangel an Erfahrung mit der Analyse von Handelsgegenständen, zusammen mit den Schwierigkeiten bei der Messung von Oberflächen und geschützten Flächen, die anders als die Probestfläche sind, rechtfertigt jedoch die Verwendung eines Faktors von 0,1 in der Auswertung von Prüfergebnissen.

Das analytische Ergebnis wird, wie in Abschnitt 7 beschrieben, angepaßt.

Ein annähernd gleicher Ansatz wurde in EN 71-3:1994 zugrunde gelegt.

Anhang B (informativ)

Regeln für die Produktion und Vorbereitung von Referenzmaterial

Zur vorschriftsmäßigen Herstellung des Referenzmaterials muß eine Menge von mindestens 1 kg legiert werden. Gold (99,99 %), Kupfer (99,9 %), Nickel (99,9 %) und Zink (99,9 %) werden mit einer Genauigkeit von ± 0,1 g eingewogen, um folgende Zusammensetzung zu erzielen:

Element	Gehalt Massenanteil in %
Au	76,0
Cu	16,0
Ni	6,0
Zn	2,0

Alternativ ist es möglich, eine Vorlegierung mit folgender Zusammensetzung zu verwenden:

Element	Gehalt Massenanteil in %
Cu	66,7
Ni	25,0
Zn	8,3

und 24 % Massenanteil von dieser Vorlegierung zusammen mit 76 % Massenanteil Gold einzuwiegen.

Nach dem Mischen werden die Metalle zusammen in einem Keramiktiegel, vorzugsweise in einem Induktionsschmelzofen unter Vakuum oder Schutzgas geschmolzen.

Nach dem homogenen Schmelzen wird die Legierung in eine Kühlkokille aus Gußeisen mit einer Mindestdicke von 8 mm gegossen. Nach dem Abkühlen auf Raumtempera-

tur an der Luft, wird das Gußteil durch Abbürsten mit einer alkalischen Entfettungslösung gereinigt. Zum Homogenisieren der Legierung wird das Gußteil anschließend 15 min bei 800 °C unter Schutzgas geglüht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird es kalt gewalzt. In der Regel sollte die Reduktionsrate so groß wie möglich sein, mindestens aber 50 %.

Die Homogenität der Legierung ist durch Analysieren von zwei Proben von gegenüberliegenden Enden und Seiten des Gußteiles zu prüfen. Die Grenzwerte in der endgültigen Zusammensetzung sollten ± 0,1 % Gold und ± 0,2 % Kupfer bzw. Nickel und Zink nicht überschreiten.

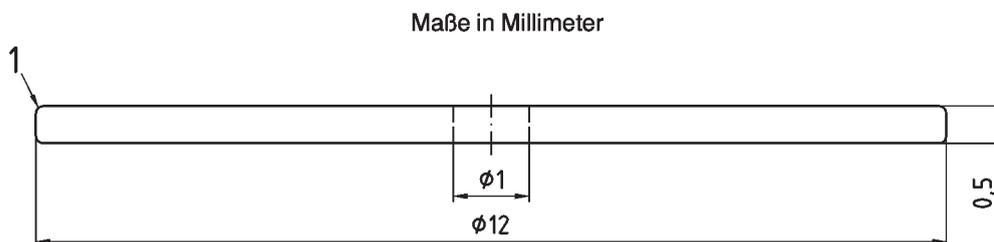
Das Zwischenglühen wird für 15 min bei 800 °C unter Schutzgas durchgeführt. Nach jedem Glühverfahren wird das Material langsam von 800 °C auf ungefähr 550 °C unter Schutzgas abgekühlt (Kühlungsrate ungefähr 50 °C/min) und nachher mit Wasser abgeschreckt. Für den letzten Schritt des Kaltwalzens ist eine Reduktionsrate von ungefähr 70 % notwendig, um eine Enddicke von 0,5 mm zu erreichen. Dann ist ein letzter Glühvorgang bei 800 °C für 15 min nötig. Die Vickershärte des Bleches sollte im Endzustand (190 ± 5) HV betragen.

Die Oberfläche des Bleches wird mit Naßschleifpapier Nr 1200 abgeschliffen. Scheiben der folgenden Form und Größe werden aus dem Blech ausgestanzt und die Kanten abgerundet.

- Durchmesser: (12,0 ± 1,0) mm
- Dicke: (0,5 ± 0,1) mm
- Durchmesser des Mittelloches: (1,0 ± 0,2) mm

Das fertige Referenzmaterial sollte eine (unangepaßte) Nickelabgabe von (0,4 ± 0,2) µg/cm²/Woche aufweisen, wenn es nach dieser Norm geprüft wird.

WARNUNG: Es wird empfohlen, alle Vorgänge so auszuführen, daß Verunreinigungen der Oberfläche des Materials mit Nickel vermieden werden. Scheiben können mehrmals benutzt werden, wenn sie vor jeder Prüfung der Nickelabgabe auf jeder Seite mit Naßschleifpapier Nr 600 und anschließend mit Nr 1200 (siehe 5.3) abgeschliffen werden.



1 glatte Ecken

Bild B.1: Scheibe

Anhang C (informativ)

Identifizierung und Bestimmung von Probeflächen und Beschichten von nichtaussagekräftigen Flächen

C.1 Identifizierung und Bestimmung von Probeflächen

Wenn die Probefläche identifiziert wird, sind die Elastizität der Haut und die Art und Weise, wie Gegenstände mit der Haut in Kontakt kommen, zu berücksichtigen.

Wenn Gegenstände aus einheitlichen Material(ien) hergestellt scheinen, ist es in der Regel in Betracht zu ziehen, die ganze Oberfläche zu prüfen (ob sie ganz in direkten oder länger andauernden Kontakt mit der Haut kommt oder nicht), da Fehler durch das Verfahren des Schützens der nichtaussagekräftigen Flächen auftreten können.

Für Artikel, die aus rundem Draht (Durchmesser < 3 mm), der miteinander verbunden ist, gefertigt sind, wie z.B. Halsketten oder Armbänder, sollte die Berechnung der Oberfläche die projizierte Fläche von aussagekräftigen Oberflächen berücksichtigen, es sei denn, daß der Draht durch die Haut durchgeht, dann ist die wahre Oberfläche angebracht.

Bei Artikeln, die aus quadratischen, rechteckigen, ovalen usw. Abschnitten oder rundem Draht (Durchmesser ≥ 3 mm) gemacht sind, ist anzunehmen, daß sie die Haut rund um den Artikel bis zu einer Tiefe von 2 mm niederdrücken. In gleichem Maße sollten, wenn die Oberfläche von Teilen des Artikels in Kontakt mit der Haut Vertiefungen oder Niederdrückungen von ≤ 2 mm beinhaltet, die projizierten Flächen in die Probefläche eingeschlossen werden.

Die Probefläche von Artikeln, die hauptsächlich aus Blechmaterial gefertigt sind, wie z.B. Uhrgehäuse, einige Medaillen und Medaillons, kann als die Fläche angenom-

men werden, die bei allen Teilen innerhalb 2 mm der nicht eingedrückten Oberfläche mit Hautkontakt projiziert wird.

Der Designer eines Artikels kann imstande sein, einen Hinweis über seine Oberfläche zu geben, insbesondere wenn computergesteuerte Entwürfe benutzt wurden.

Es ist zugelassen autokatalytische Beschichtungsmethoden zu benutzen, um die Oberfläche zu messen.

C.2 Beschichtung von nichtaussagekräftigen Flächen

Eine Anzahl an Schutzlacken, die in der galvanischen Industrie benutzt werden, sind vorgeschlagen worden. Die wichtigen Punkte bei ihrer Auswahl und Gebrauch sind:

- wirksam vor dem Zutritt des künstlichen Schweißes zu den nichtaussagekräftigen Flächen schützend, vorzugsweise in einer einzigen Schicht;
- Pinselauftrag möglich und lufttrocknend;
- ausreichende Farbintensität, um seine Grenzen klar sichtbar zu machen und um jeglichen Zerfall während der Prüfung zu identifizieren;
- sie dürfen den künstlichen Schweiß nicht verunreinigen und die Abgabe und Analyse des Nickels nicht beeinträchtigen;
- eine leicht zu identifizierende Haltbarkeit;
- sicher im Gebrauch;
- die Entfettung vor dem Auftragen kann einfach, ohne chemische oder physikalische Änderung der Metalloberfläche, erreicht werden.

Anhang D (informativ)

Artikel, die aus Material gefertigt werden, das kleine Mengen Nickel abgeben kann

Wo die Probefläche von einem Artikel aus einem homogenen Material zusammengesetzt ist kann angenommen werden, daß die Nickelabgabe von der Probefläche des Artikels dieselbe ist wie die des homogenen Materials. Wo der Artikel aus mehreren Metallen/Legierungen zusammengesetzt ist, die alle eine angepaßte Nickelabgabe von weniger als $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ haben, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, daß die Fläche des Artikels im Kontakt mit der Haut auch weniger als $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ Nickel abgeben wird, obwohl es für den Hersteller notwendig ist zu überprüfen, ob es das erste Mal und danach regelmäßig der Fall ist.

Es gibt jedoch einige Fälle, bei denen die Nickelabgabe von solchen zusammengesetzten Materialien den Wert von $0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{Woche}$ überschreiten kann. Es obliegt daher dem Hersteller, wachsam gegenüber den Situationen zu sein, in denen sie entstehen können. Diese beinhalten:

- das Auftreten von Kontakt-Korrosion, wenn eine nickelhaltige Legierung in elektrischen Kontakt mit einem inaktiveren Metall/Legierung innerhalb der Probefläche kommt. Beispiele sind (a) der Kontakt eines Edelstahles von nahe an der untersten Grenze liegender Passivität, aufgrund eines niedrigen Chromanteils oder eines hohen Schwefelanteils, mit einem inaktiveren Metall/Legierung wie Gold, Platin oder einem höher legierten Edelstahl; (b) Hartlötens von Edelstahl mit einer auf Silber basierenden Legierung;

- der Wechsel von Oberflächenbeschaffenheiten als Ergebnis des Schweißens, Hartlötens, Lötens oder anderer Hitzebehandlung; oder Beschädigung an der Oberfläche während der Montage;
- jedes Entfettungs-, Schleif- oder Polierverfahren, das die Oberfläche des Artikels verändert.

Beim Berechnen des Wertes der Nickelabgabe für nickelhaltige Materialien, für die homogene Proben mit einheitlicher Form verfügbar sind, z. B. Scheiben, ist es notwendig, den erhaltenen Wert mit 0,4 zu multiplizieren, um die Schwankungen der Reproduzierbarkeit und Wiederholbarkeit der Methode auszugleichen. Beim Berechnen des Wertes der Nickelabgabe von Artikeln ist es notwendig, den erhaltenen Wert mit 0,1 zu multiplizieren und dabei die obige Abweichung und auch Fehler in Betracht zu ziehen, die durch Abdecken der nichtaussagekräftigen Flächen; bei den Messungen der Flächen, die in direkten und verlängerten Kontakt mit der Haut kommen; und beim Prüfen von uneinheitlichen Formen, entstehen.

Wo beschichtete Proben geprüft werden, die repräsentativ für das Material sind, das in der Produktion der fertigen Artikel verwendet wird, sind sie zur selben Zeit wie die Artikel vorzubereiten, die auf den Markt kommen werden. Dabei sind dieselben Beschichtungsbedingungen, Techniken und Lösungen zu benutzen.

Anhang E (informativ)

Literaturhinweise

EN 71-3 : 1994

Sicherheit von Spielzeug — Teil 3: Migration bestimmter Elemente

ISO 5725

Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results