

Sicherheit von Spielzeug
Teil 11: Organisch-chemische Verbindungen — Analysenverfahren
Deutsche Fassung prEN 71-11:2003

DIN
EN 71-11

ICS 97.200.50

Einsprüche bis 2003-11-30

Entwurf

Safety of toys —
Part 11: Organic chemical compounds — Methods of analysis;
German version prEN 71-11:2003

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an nagd@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Gebrauchstauglichkeit und Dienstleistungen (NAGD) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument prEN 71-11 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 52 „Sicherheit von Spielzeug“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DS gehalten wird.

Der zuständige deutsche Arbeitsausschuss ist der Arbeitsausschuss UA 2.1.14 „Organisch-chemische Substanzen in Spielzeug“ im Normenausschuss Gebrauchstauglichkeit und Dienstleistungen (NAGD) im DIN.

Dieser Teil der EN 71 sollte in Verbindung mit Teil 9 (Anforderungen) und Teil 10 (Probenvorbereitung und Extraktion) gelesen werden.

Diese Norm beschreibt Analysenverfahren, mit denen die Übereinstimmung mit den in EN 71-9 festgelegten chemischen Anforderungen bewertet werden kann, wenn die Spielzeug- und Spielzeugmaterial-extrakte entsprechend den Probenahmeverfahren nach EN 71-10 hergestellt wurden.

Fortsetzung 56 Seiten prEN

Normenausschuss Gebrauchstauglichkeit und Dienstleistungen (NAGD)
im DIN Deutsches Institut für Normung e. V.

— *Entwurf* —

— Leerseite —

— Entwurf —

CEN/TC 52

Datum: 2003-08

prEN 71-11

CEN/TC 52

Sekretariat: DS

Sicherheit von Spielzeug — Teil 11: Organisch-chemische Verbindungen — Analyseverfahren

Safety of toys — Part 11: Organic chemical compounds — Methods of analysis

ICS:

Deskriptoren

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

Inhalt

	Seite
Vorwort.....	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich.....	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe.....	6
4 Umweltschutz-, Gesundheitsschutz- und Sicherheitsmaßnahmen.....	6
5 Analysenverfahren	7
5.1 Flammschutzmittel.....	7
5.1.1 Kurzbeschreibung.....	7
5.1.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel.....	7
5.1.3 Geräte	8
5.1.4 Durchführung	8
5.1.5 Bestimmung.....	8
5.1.6 Qualitativer Nachweis.....	8
5.1.7 Berechnung der Analytkonzentration.....	9
5.1.8 Validierung und Präzision	9
5.2 Farbmittel.....	9
5.2.1 Kurzbeschreibung.....	9
5.2.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel.....	9
5.2.3 Standardlösungen.....	11
5.2.4 Geräte	12
5.2.5 Durchführung	13
5.2.6 Qualitativer Nachweis.....	13
5.2.7 Berechnung der Analytkonzentration.....	13
5.2.8 Validierung und Präzision	13
5.2.9 Zusätzliche Angaben	14
5.3 Primäre aromatische Amine.....	15
5.3.1 Kurzbeschreibung.....	15
5.3.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel.....	15
5.3.3 Geräte	16
5.3.4 Durchführung	17
5.3.5 Berechnung der Analytkonzentration.....	17
5.3.6 Validierung und Präzision	18
5.3.7 Zusätzliche Angaben	18
5.4 Monomere und Lösemittel	18
5.4.1 Hochleistungsflüssigchromatographie - Verfahren 1 (HPLC 1).....	18
5.4.2 Hochleistungsflüssigchromatographie - Verfahren 2 (HPLC 2).....	20
5.4.3 Headspace-GC/ECD - Verfahren 3 (HS-GC-ECD).....	21
5.4.4 Headspace-Gaschromatographie/MSD - Verfahren 4 (HS-GC/MSD).....	23
5.4.5 Festphasenextraktion, Gaschromatographie/MSD - Verfahren 5 (SPE, GC/MSD).....	26
5.5 Holzschutzmittel.....	30
5.5.1 Kurzbeschreibung.....	30
5.5.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel.....	30
5.5.3 Standardlösungen.....	31
5.5.4 Geräte	31
5.5.5 Durchführung	32
5.5.6 Berechnung der Analytkonzentration.....	33
5.5.7 Validierung und Präzision	33
5.6 Konservierungsstoffe.....	33
5.6.1 Kurzbeschreibung.....	33
5.6.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel.....	34

	Seite
5.6.3 Standardlösungen	34
5.6.4 Geräte.....	34
5.6.5 Durchführung	35
5.6.6 Berechnung der Analytkonzentration.....	35
5.6.7 Validierung und Präzision.....	36
5.7 Weichmacher.....	36
5.7.1 Kurzbeschreibung	36
5.7.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel.....	36
5.7.3 Standardlösungen	37
5.7.4 Geräte.....	37
5.7.5 Durchführung	38
5.7.6 Berechnung der Analytkonzentration.....	38
5.7.7 Validierung und Präzision.....	39
Anhang A (informativ) Analysenverfahren für flüchtige Monomere und Lösemittel	40
A.1 Statisches Headspace-GC/MS-Verfahren.....	40
A.1.1 Kurzbeschreibung	40
A.1.2 Reagenzien	40
A.1.3 Referenzlösungen.....	41
A.1.4 Geräte.....	41
A.1.5 Durchführung	42
A.1.6 Berechnung der Analytkonzentration.....	43
A.1.7 Validierung und Präzision.....	44
A.2 GC/MS-Verfahren mit thermischer Desorption	47
A.2.1 Kurzbeschreibung	47
A.2.2 Reagenzien	47
A.2.3 Geräte.....	47
A.2.4 Durchführung	49
A.2.5 Berechnung der Analytkonzentration.....	51
A.2.6 Validierung und Präzision.....	52
Anhang ZA (informativ) Abschnitte in dieser Europäischen Norm, die grundlegende Anforderungen oder andere Vorgaben von EU-Richtlinien betreffen	55
Literaturhinweise	56

Vorwort

Dieses Dokument prEN 71-11 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 52 „Sicherheit von Spielzeug“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DS gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

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

Zum Zusammenhang mit EU-Richtlinien siehe informativen Anhang ZA, der Bestandteil dieses Dokumentes ist.

Die vorliegende Norm stellt den Teil 11 der Europäischen Norm zur Sicherheit von Spielzeug dar.

Dieser Teil sollte in Verbindung mit Teil 9 und Teil 10 gelesen werden.

Diese Europäische Norm enthält die beiden folgenden Anhänge:

- Anhang A (informativ), Analysenverfahren für flüchtige Monomere und Lösemittel;
- Anhang ZA (informativ), Abschnitte in dieser Europäischen Norm, die grundlegende Anforderungen oder andere Vorgaben von EU-Richtlinien betreffen.

Einleitung

Die Europäische Norm EN 71 zur Sicherheit von Spielzeug besteht aus den folgenden Teilen:

- Teil 1: *Mechanische und physikalische Eigenschaften;*
- Teil 2: *Entflammbarkeit;*
- Teil 3: *Migration bestimmter Elemente;*
- Teil 4: *Experimentierkästen für chemische und ähnliche Versuche;*
- Teil 5: *Chemisches Spielzeug (Sets) ausgenommen Experimentierkästen;*
- Teil 6: *Graphisches Symbol zur Kennzeichnung mit einem altersgruppenbezogenen Warnhinweis;*
- Teil 7: *Fingermalfarben — Anforderungen und Prüfverfahren;*
- Teil 8: *Schaukeln, Rutschen und ähnliches Aktivitätsspielzeug für den häuslichen Gebrauch (Innen- und Außenbereich);*
- Teil 9: *Organisch-chemische Verbindungen — Probenvorbereitung und Extraktion;*
- Teil 10: *Organisch-chemische Verbindungen — Anforderungen;*
- Teil 11: *Organisch-chemische Verbindungen — Analyseverfahren.*

Die Normen EN 71-9, EN 71-10 und EN 71-11 wurden von der Europäischen Kommission mandatiert (M/229), um die Risiken, die sich aus in Spielzeug enthaltenen organischen Verbindungen ergeben, zu behandeln, indem die potentielle Exposition gegenüber denjenigen Stoffen, die als am risikoreichsten für die Gesundheit angesehen werden, und die toxikologischen Auswirkungen dieser Stoffe betrachtet werden.

Diese Norm legt die Analyseverfahren fest, mit denen die Übereinstimmung mit den in EN 71-9 festgelegten chemischen Anforderungen bewertet werden kann, wenn die Spielzeug- und Spielzeugmaterialieextrakte entsprechend den Probenahmeverfahren von EN 71-10 hergestellt wurden.

Der vorliegende Normteil über die Analyseverfahren sollte in Verbindung mit EN 71-9, worin die Anforderungen hinsichtlich bestimmter organisch-chemischer Verbindungen in Spielzeug enthalten sind, und EN 71-10, in der die Probenvorbereitung und die Extraktionsverfahren beschrieben sind, gelesen werden.

Diese Norm berücksichtigt die 1992 veröffentlichte Stellungnahme der Toxikologischen Sektion des Scientific Advisory Committee (wissenschaftlich beratender Ausschuss) (EUR 13976), nach der empfohlen wird, dass bestimmten Gruppen von chemischen Verbindungen, die in Spielzeug und Spielzeugmaterialien verwendet werden, besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist. Bei der Erarbeitung dieser Norm hat das CEN/TC 52 organische Chemikalien betrachtet, die in folgende Gruppen eingeteilt werden können:

- Lösemittel;
- Konservierungsstoffe;
- Weichmacher;
- Flammschutzmittel;
- Monomere;
- Biozide;
- Verarbeitungshilfsmittel;
- Farbmittel.

1 Anwendungsbereich

Der vorliegende Teil 11 der Europäischen Norm EN 71 zur Sicherheit von Spielzeug legt die Verfahren zur Analyse der entsprechend den Probenahmeverfahren in EN 71-10 hergestellten Spielzeug- und Spielzeugmaterial-Extrakte fest, um die Übereinstimmung mit den in EN 71-9 festgelegten chemischen Anforderungen bewerten zu können.

Diese Norm legt die Analysenverfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der folgenden Gruppen organischer Chemikalien fest:

- Flammenschutzmittel;
- Farbmittel;
- primäre aromatische Amine;
- nicht-flüchtige Monomere und Lösemittel;
- flüchtige Monomere und Lösemittel;
- Holzschutzmittel;
- Konservierungsstoffe;
- Weichmacher.

2 Normative Verweisungen

Diese Europäische Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Europäischen Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation (einschließlich Änderungen).

EN 71-9, *Sicherheit von Spielzeug — Teil 9: Organisch-chemische Verbindungen — Anforderungen*.

EN 71-10, *Sicherheit von Spielzeug — Teil 10: Organisch-chemische Verbindungen — Probenvorbereitung und Extraktion*.

3 Begriffe

Für die Anwendung dieser Europäischen Norm gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Spielzeugmaterial

Material, aus denen Spielzeuge und Spielzeugteile hergestellt sind

4 Umweltschutz-, Gesundheitsschutz- und Sicherheitsmaßnahmen

Bei der Erarbeitung dieser Norm wurde die möglichst weitgehende Verringerung der durch die angewendeten Analysenverfahren hervorgerufenen Umweltbelastungen berücksichtigt.

Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, bei den in dieser Norm festgelegten Analyseverfahren sichere und angemessene Vorgehensweisen zur Handhabung der Materialien anzuwenden.

- Die Hersteller sind hinsichtlich bestimmter Einzelheiten, wie Material-Sicherheitsdatenblätter und anderen Empfehlungen, zu konsultieren.
- In allen Laboratoriumsbereichen sind Schutzbrille und Schutzkittel zu tragen.
- Mit giftigen und/oder human-karzinogenen Substanzen ist vorsichtig umzugehen.
- Zur Herstellung von Lösungen mit organischen Lösemitteln muss ein Abzug benutzt werden.
- Die Lösemittel sind entsprechend den Umweltafordernungen zu entsorgen.

5 Analysenverfahren

ANMERKUNG Alle Chemikalien sollten von analytischem Reinheitsgrad (pro analysi) sein oder, falls nicht verfügbar, dem besten technischen Reinheitsgrad entsprechen. Das Wasser sollte doppelt destilliert sein oder eine ähnliche Beschaffenheit aufweisen und nachweisbar frei von den analytischen Zielverbindungen sein.

5.1 Flammschutzmittel

5.1.1 Kurzbeschreibung

Das Flammschutzmittel wird extrahiert und mittels Flüssigchromatographie-UV/Massenspektrometrie (LC/DAD/MS) analysiert. Die quantitative Bestimmung wird durch Anwendung eines Kalibrierverfahrens mit externem Standard durchgeführt.

5.1.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel

5.1.2.1 Standards

5.1.2.1.1 Pentabromdiphenylether, technisches Isomerengemisch, CAS-Nr. 32534-81-9

5.1.2.1.2 Octabromdiphenylether, technisches Isomerengemisch, CAS-Nr. 32536-52-0

5.1.2.1.3 o-Trikresylphosphat, 98 %, CAS-Nr. 78-30-8

5.1.2.1.4 Tris(2-chlorethyl)-phosphat, 99,5 %, CAS-Nr. 115-96-8

5.1.2.2 Reagenzien und Lösemittel

5.1.2.2.1 Acetonitril

5.1.2.2.2 Dichlormethan

5.1.2.2.3 Ammoniumacetat

5.1.2.2.4 Mobile Phase A: Ammoniumacetat, 10-millimolare wässrige Lösung, mit Essigsäure auf pH 3,6 eingestellt

5.1.2.2.5 Mobile Phase B: Acetonitril

5.1.3 Geräte

Flüssigchromatographie mit DAD-Spektralphotometer und MS-Detektor

Säule:	Zorbax Eclipse XDB C18 (3,5 µm) 2,1 mm × 150 mm, oder eine gleichwertige Säule
Vorsäule:	C18-(ODS octadecyl), 4 mm × 2,0 mm, Phenomenex, oder eine gleichwertige Vorsäule
Mobile Phase A:	10 mmol Ammoniumacetat, pH 3,6
Mobile Phase B:	Acetonitril
Injektionsvolumen:	5 µl
Laufzeit:	30 min
Fluss:	0,3 ml/min
DAD-Modus:	(240 ± 20) nm
DAD-Bereich:	(200 – 800) nm
Zerstäuber:	30 psi.g.
Trockengas:	10 l/min
MS-Bereich:	(110 – 500) <i>m/z</i>
MS-Modus:	Positiv-Scan (Erfassung von positiv geladenen Ionen)
Ionisation:	ESI ⁺
Fragmentor:	80 V
Gradient:	Siehe Tabelle 1

Tabelle 1 — LC-Gradientenprogramm

Zeit min	Mobile Phase A %	Mobile Phase B %
0	60	40
7	40	60
17	2	98
35	2	98

5.1.4 Durchführung

5.1.4.1 Kalibrierstandards

Es werden Standardmischlösungen der Analyte (5.1.2.1) in Acetonitril jeweils mit den folgenden Konzentrationen hergestellt: 1,0 µg/ml, 2,0 µg/ml, 4,0 µg/ml und 8,0 µg/ml.

5.1.5 Bestimmung

Es ist mit der flüssigchromatographischen Bestimmung unter den in 5.1.3 beschriebenen Bedingungen fortzufahren. Die Kalibrierstandards (5.1.4.1) und der nach EN 71-10:200x, 8.1.1.3, erhaltene Extrakt sind zu injizieren.

5.1.6 Qualitativer Nachweis

Bei einem positiven Nachweis sollte der Match-Faktor einer Übereinstimmung von mindestens 85 % entsprechen.

5.1.7 Berechnung der Analytkonzentration

Die Konzentration des Analyten im Extrakt wird mittels der Kalibrierkurve bestimmt, die unter Verwendung der Standards aufgestellt wurde.

5.1.8 Validierung und Präzision

Tabelle 2 — Validierung und Präzision

Bestandteil	Nachweisgrenze	Grenze des Arbeitsbereiches	Relative Standardabweichung (Konzentrationsniveau: 5 µg/ml) Standardlösungen (entspricht 50 mg/kg in der Probe)
	µg/ml	mg/kg	
Pentabromdiphenylether (insgesamt 3 Isomere)	0,6	50	2,0
Octabromdiphenylether (insgesamt 4 Isomere)	0,4	50	1,2
o-Trikresylphosphat	0,4	50	2,4
Tris(2-chlorethyl)- phosphat	0,1	50	2,6

— Korrelationskoeffizient (r): > 0,995;

— Linearitätsbereich: (0,5 – 8,0) µg/ml.

5.2 Farbmittel

5.2.1 Kurzbeschreibung

Farbmittel werden mit Flüssigchromatographie mit Diodenarraydetektor (LC/DAD) nachgewiesen und semi-quantitativ bestimmt. Wird ein positiver qualitativer Nachweis erhalten, kann die Absicherung mittels LC/MS erfolgen.

5.2.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel

ANMERKUNG Diese Farbmittel sind nicht als Reinchemikalien erhältlich. Die nachfolgend angegebenen Analyte sind jeweils mit einem typischen Anbieter und der entsprechenden Bestell-Nr. versehen.

5.2.2.1 Standards

5.2.2.1.1 Colour Index (C.I.) Disperse Blue 1

z. B. Sigma Aldrich 21 564-3

5.2.2.1.2 C.I. Disperse Blue 3

z. B. Sigma Aldrich 21 565-1

5.2.2.1.3 C.I. Disperse Blue 106

z. B. Fluka 28241

5.2.2.1.4 C.I. Disperse Blue 124

z. B. Fluka 21620

5.2.2.1.5 C.I. Disperse Yellow 3

z. B. Sigma Aldrich 21 568-6

5.2.2.1.6 C.I. Disperse Orange 3

z. B. Sigma Aldrich 36 479-7

5.2.2.1.7 C.I. Disperse Orange 37

z. B. Fluka 21603

5.2.2.1.8 C.I. Disperse Red 1

z. B. Sigma Aldrich 34 420-6

5.2.2.1.9 C.I. Solvent Yellow 1

z. B. Sigma Aldrich 18 636-8

5.2.2.1.10 C.I. Solvent Yellow 2

z. B. Sigma Aldrich 11 449-9

5.2.2.1.11 C.I. Solvent Yellow 3

z. B. Sigma Aldrich 12 156-8

5.2.2.1.12 C.I. Basic Red 9

z. B. Sigma Aldrich 21 559-7

5.2.2.1.13 C.I. Basic Violet 1

z. B. Sigma Aldrich 19 809-9

5.2.2.1.14 C.I. Basic Violet 3

z. B. Sigma Aldrich 86 099-9

5.2.2.1.15 C.I. Acid-Rot 26

z. B. Sigma Aldrich 19 976-1

5.2.2.1.16 C.I. Acid Violet 49

z. B. Sigma Aldrich S334294

5.2.2.2 Reagenzien und Lösemittel

5.2.2.2.1 Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung, 40 % in Wasser

5.2.2.2.2 Zitronensäure

5.2.2.2.3 Ammoniumacetat**5.2.2.2.4 Acetonitril****5.2.2.2.5 Tetrahydrofuran****5.2.2.2.6 Ethanol, absolut****5.2.2.2.7 Ammoniumhydroxid, etwa 35 % (V/V)****5.2.2.2.8 Eisessig****5.2.2.2.9 Ammoniumacetat, 10-millimolare wässrige Lösung**

In einen 1 000-ml-Messkolben werden 0,77 g Ammoniumacetat auf 0,1 g eingewogen. Der Kolben wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und der Inhalt mit Essigsäure auf pH 3,6 eingestellt.

5.2.2.2.10 Citrat-gepuffertes Tetrabutylammoniumhydroxid

13,6 g Tetrabutylammoniumhydroxid-Lösung (5.2.2.2.1) und 2,8 g Zitronensäure werden jeweils auf 0,1 g in einen 1 000-ml-Messkolben eingewogen. Der Kolben wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und mit Ammoniumhydroxid (5.2.2.2.7) auf pH 9 eingestellt.

5.2.3 Standardlösungen

Bei der Herstellung der Farbmittel-Stammlösungen sollten - falls bekannt - jeweils die Reinheitsangaben der Farbmittel berücksichtigt werden. In Fällen, in denen dieser Wert nicht bekannt ist, wird eine Reinheit von 100 % angenommen. Die konzentrierten Stammlösungen sind im Kühlschrank bei (2 – 8) °C aufzubewahren.

5.2.3.1 Standard-Stammlösung (50 µg/ml), Gemisch 1

In einen 50-ml-Messkolben sind jeweils (5 ± 1) mg der nachstehend angegebenen Farbmittel auf 0,1 mg einzuwägen. Nach Zugabe von 25 ml Ethanol (5.2.2.2.8) muss zum Lösen sorgfältig durchgemischt werden. Der Kolben ist zum vollständigen Lösen der Farbmittel für 15 min in ein Ultraschallbad zu stellen. Anschließend wird mit Ethanol bis zur Marke aufgefüllt.

- C.I. Disperse Blue 1;
- C.I. Disperse Blue 106;
- C.I. Disperse Blue 124;
- C.I. Disperse Orange 3;
- C.I. Disperse Orange 37;
- C.I. Solvent Yellow 1;
- C.I. Solvent Yellow 2;
- C.I. Solvent Yellow 3;
- C.I. Basic Red 9;
- C.I. Basic Violet 1;
- C.I. Basic Violet 3.

5.2.3.2 Standard-Stammlösung (50 µg/ml), Gemisch 2

In einen 50-ml-Messkolben sind jeweils (5 ± 1) mg der nachstehend angegebenen Farbstoffe auf 0,1 mg einzuwiegen. Nach Zugabe von 25 ml Ethanol (5.2.2.2.8) muss zum Lösen sorgfältig durchgemischt werden. Der Kolben ist zum vollständigen Lösen der Farbstoffe für 15 min in ein Ultraschallbad zu stellen. Anschließend wird mit Ethanol bis zur Marke aufgefüllt.

- C.I. Disperse Blue 3;
- C.I. Disperse Yellow 3;
- C.I. Disperse Red 1;
- C.I. Acid Red 26;
- C.I. Acid Red 49.

5.2.4 Geräte

5.2.4.1 Filter, PTFE-Membran, 0,45 µm

5.2.4.2 Ultraschallbad

5.2.4.3 HPLC mit Diodenarraydetektor

Säule: Phenomenex Luna C18(2), 5 µm, 250 mm × 4,6 mm, oder eine gleichwertige Säule
 Vorsäule: 2 × LunaC18(2) Securiguard Cartridges, oder eine gleichwertige Vorsäule
 Säulentemperatur: 25 °C
 Mobile Phase A: Citrat-gepuffertes Tetrabutylammoniumhydroxid
 Mobile Phase B: Tetrahydrofuran
 Mobile Phase C: Acetonitril
 Fluss: 0,8 ml/min
 Injektionsvolumen: (5 – 50) µl
 Gradient: Siehe Tabelle 3
 Analysendauer: 35 min
 Wellenlängenbereich: (275 – 760) nm
 Auflösungsfaktor: 4,8 nm
 Erfassungsrate: 1 Spektrum je Sekunde

Tabelle 3 — Gradientenprogramm

Zeit min	Mobile Phase A %	Mobile Phase B %	Mobile Phase C %
0	80,0	10,0	10,0
2,50	80,0	10,0	10,0
30,0	5,0	48,0	47,0
35,0	5,0	48,0	47,0
45,0	80,0	10,0	10,0

5.2.5 Durchführung

5.2.5.1 Kalibrierstandards

Mit den Standard-Stammlösungen Gemisch 1 (5.2.3.1) und Gemisch 2 (5.2.3.2) sind Farbmittel-Kalibrierstandards in Ethanol jeweils in den Konzentrationen 1 µg/ml, 2 µg/ml, 3 µg/ml, 4 µg/ml und 5 µg/ml herzustellen.

5.2.5.2 Bestimmung

Es ist mit der flüssigchromatographischen Bestimmung unter den in 5.2.4.3 beschriebenen Bedingungen fortzufahren. Die Farbmittel-Kalibrierstandards der Standard-Stammlösungen Gemisch 1 und 2 (5.2.5.1) und die nach EN 71-10:200x, 8.1.3.3 erhaltene ethanolische Phase sind zu injizieren.

5.2.6 Qualitativer Nachweis

Bei einem positiven Nachweis sollte der Match-Faktor einer Übereinstimmung von mindestens 85 % entsprechen.

5.2.7 Berechnung der Analytkonzentration

Die Konzentration des Analyten im Extrakt wird mittels der Kalibrierkurven bestimmt, die mit den Standards aufgestellt wurden.

5.2.8 Validierung und Präzision

Tabelle 3 — Validierung und Präzision

Bestandteil	Relative Standardabweichung (Konzentrationsstufe: 5 µg/ml) Standardlösungen (entspricht 10 mg/kg in der Probe)	Grenze des Arbeitsbereiches mg/kg
C.I. Disperse Blue 1	1,8	10
C.I. Disperse Blue 3	4,9	10
C.I. Disperse Blue 106	4,4	10
C.I. Disperse Blue 124	2,2	10
C.I. Disperse Yellow 3	0,3	10
C.I. Disperse Orange 3	1,6	10
C.I. Disperse Orange 37	2,8	10
C.I. Disperse Red 1	1,6	10
C.I. Solvent Yellow 1	1,1	10
C.I. Solvent Yellow 2	1,1	10
C.I. Solvent Yellow 3	1,6	10
C.I. Basic Red 9	1,1	10
C.I. Basic Violet 1	1,5	10
C.I. Basic Violet 3	1,0	10
C.I. Acid Red 26	2,1	10
C.I. Acid Violet 49	1,4	10

— Korrelationskoeffizient (r): > 0,995;

— Linearitätsbereich: (1 – 5) µg/ml.

5.2.9 Zusätzliche Angaben

Es ist ratsam, mit Hilfe der Software, die für den Betrieb des LC/DAD verwendet wird, eine Spektrenbibliothek aller in 5.2.2.1 angegebenen Farbstoffe einzurichten. Falls verfügbar, sollten zusammen mit den Daten der Match-Faktoren, Einzelheiten zu den Retentionszeiten und zu Lambda-Max eines jeden Farbstoffes dokumentiert werden.

Es wurde beobachtet, dass einige der Farbstoffe in zwei oder mehr chromatographische Peaks auftrennen. Die davon betroffenen Farbstoffe waren C.I. Acid Red 26, C.I. Disperse Blue 3, C.I. Acid Violet 49 und C.I. Basic Violet 1. Mittels LC/MS, gekoppelt mit LC/DAD wurde versucht, diese Peaks zu charakterisieren. Die für die LC/MS-Analyse angewendeten Bedingungen werden nachstehend im Einzelnen angegeben.

5.2.9.1 Instrumentelle LC/MS-Bedingungen für die Absicherungsanalyse

Säule: Phenomenex MAX RP 80 Å, 150 mm × 2 mm, oder eine gleichwertige Säule
 Mobile Phase A: Ammoniumacetat, 10 mmol, mit Essigsäure auf pH 3,6 eingestellt
 Mobile Phase B: Acetonitril
 Fluss: 0,3 ml/min
 Gradient: Siehe Tabelle 5

Tabelle 5 — Gradientenprogramm

Zeit min	Mobile Phase A %	Mobile Phase B %
0	60,0	40,0
15,0	40,0	60,0
25,0	20,0	80,0
28,0	20,0	80,0
30,0	60,0	40,0
32,0	60,0	40,0

5.2.9.2 LC/MS- und LC/MS/MS-Absicherung

Bei der Bestimmung der Massenionen der jeweiligen Farbstoffe wurde festgestellt, dass C.I. Solvent Yellow 2 und C.I. Solvent Yellow 3 ein identisches Massenion (M^+ 226,1) liefern. Die Prüfung der Chromatogramme der selektiven Ionenaufzeichnung (SIR-Modus) ergab, dass zwei verschiedene, gut getrennte Peaks jeweils mit M^+ 226,1 auftraten.

Des Weiteren wurden zusätzliche, unerwartete Peaks in den SIR-Chromatogrammen gefunden. Diese wurden Verunreinigungen in den Farbstoffstandards zugeordnet, die ähnliche Massen wie die untersuchten Farbstoffe besitzen.

Mittels LC/MS/MS wurden beide Probleme überwunden. Diese Technik ist erst seit den frühen 1990er Jahren im Handel erhältlich und erlaubt den sicheren Nachweis von Verbindungen. LC/MS alleine liefert normalerweise keine Fragmentierung der Verbindungen wie die GC/MS und lässt das Mutter- M^+ -Ion oft intakt. Mit der Einführung der MS/MS-Technik kann das erste Massenspektrogramm als Screening für das interessierende Mutter- M^+ -Ion verwendet werden. Dieses Ion wird dann in einer Stoßkammer fragmentiert; die Fragmente (Tochterionen) werden im SIM-Modus mittels weiterem MS detektiert.

Das Selektieren des Mutter-M⁺-Ions im Vorfeld, gekoppelt mit der Fragmentierung dieses Ions, bedeutet eine sehr geringe Nachweisunsicherheit. Durch Anwendung dieses Verfahrens konnten die beiden Peaks im SIR-Chromatogramm des M⁺-Ions 226,1 zugeordnet werden. Des Weiteren weist diese Technik eine geringe Interferenz mit den Chromatogrammen der Verunreinigungen auf.

ANMERKUNG Mit einem Massenspektrometer vom Typ Micromass Quattro Ultima mit MassLynx-Betriebssystem erwiesen sich für die Analyse von Farbstoffen folgende Bedingungen als geeignet:

Polarität:	Positivionen-Elektrospray (ES ⁺)
Kapillare:	3,00 kV
Temperatur der Ionenquelle:	120 °C
Desolvationstemperatur:	400 °C
Zusatzgas-Durchflussmenge:	105 l/h
Desolvationsgas-Durchflussmenge:	619 l/h
Multiplizier:	650 V

5.3 Primäre aromatische Amine

5.3.1 Kurzbeschreibung

Aromatische Amine werden in wässrigen Extrakten von Spielzeugmaterialien bestimmt. Nach der Flüssig-Flüssig-Extraktion der aromatischen Amine mit *tert*-Butylmethylether werden die Lösungen mittels GC/MS bestimmt, indem mit externen Standards kalibriert wird.

5.3.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel

5.3.2.1 Standards

5.3.2.1.1 Benzidin

5.3.2.1.2 Anilin

5.3.2.1.3 2-Naphtylamin

5.3.2.1.4 3,3'-Dichlorbenzidin

5.3.2.1.5 3,3'-Dimethoxybenzidin

5.3.2.1.6 3,3'-Dimethylbenzidin

5.3.2.1.7 2-Methoxyanilin

5.3.2.1.8 o-Toluidin

5.3.2.1.9 4-Chloranilin

5.3.2.2 Lösemittel und Reagenzien

5.3.2.2.1 Acetonitril

5.3.2.2.2 *tert*-Butylmethylether, HPLC-Reinheitsgrad

5.3.2.2.3 *n*-Hexan, HPLC-Reinheitsgrad

5.3.2.2.4 Chromabond XTR (Poröses Kieselgur-Granulat)

5.3.2.3 Standard-Stammlösung (100 µg/ml)

In einen 100-ml-Messkolben sind jeweils (10 ± 1) mg eines aromatischen Amins auf 0,1 mg einzuwägen. Nach Zugabe von 25 ml Acetonitril (5.3.2.2) muss zum Lösen sorgfältig durchmischt werden. Zum vollständigen Lösen ist der Kolben für 10 min in ein Ultraschallbad zu stellen. Anschließend wird mit Acetonitril bis zur Marke aufgefüllt.

Die Standard-Stammlösung ist im Kühlschrank bei (2 – 8) °C aufzubewahren.

5.3.3 Geräte**5.3.3.1 Ultraschallbad****5.3.3.2 Messpipetten aus Glas****5.3.3.3 Homogenisator (z. B. Vortexmischer)****5.3.3.4 Zentrifuge****5.3.3.5 Gaschromatograph mit MSD**

Vor der Analyse ist sicherzustellen, dass das GC/MS-Gerät vollständig gereinigt wurde, da die Bestimmung der aromatischen Amine mit dieser Technik durch andere Verunreinigungen beeinflusst wird. Es wird empfohlen, dass der Probeneinlass deaktiviert ist und eine amin-spezifische Säule verwendet wird.

Folgende GC/MS-Bedingungen erwiesen sich für die Bestimmung der aromatischen Amine als geeignet:

Injektion:	Splitlos (ohne Probenteilung)
Waschlösemittel:	<i>n</i> -Hexan
Säulenlänge:	30 m
Säuleninnendurchmesser (ID):	0,25 mm
Phase:	RTX-5-Amin oder eine gleichwertige
Dünnschichtdicke:	0,25 µm
Trägergas:	Helium
Trägergas-Durchflussmenge:	0,8 ml/min
Injektortemperatur:	250 °C
Transfer Line:	280 °C
Ofenprogramm:	60 °C für 3 min, Temperaturanstieg um 7 °C/min auf 280 °C, Halten für 4 min, Temperaturanstieg um 10 °C/min auf 300 °C, Halten für 2 min
Gesamtlaufzeit:	43 min
Injektionsvolumen:	2 µl
MSD-Verzögerungszeit:	5 min
Modus:	Vollerfassung (70 u bis 400 u)

5.3.3.6 Ionen für den quantitativen Nachweis

Für jedes aromatische Amin ist das Molekülion als Zielion, gefolgt von zwei Bestätigungsgionen für die qualitative Bestätigung, zu wählen.

Tabelle 6 — Ziel- und Bestätigungsgionen

Aromatisches Amin	Zielion	Bestätigungsgion 1	Bestätigungsgion 2
o-Toluidin	106	107	77
2-Methoxyanilin	108	123	80
4-Chloranilin	127	129	92
2-Naphtylamin	143	115	116
Benzidin	184	183	185
Anilin	93	92	94
3,3'-Dimethylbenzidin	212	213	106
3,3'-Dichlorbenzidin	252	254	126
3,3'-Dimethoxybenzidin	244	201	229

5.3.4 Durchführung

5.3.4.1 Kalibrierstandards

Aus der Standard-Stammlösung (5.3.2.3) sind jeweils Kalibrierstandards mit den Aminkonzentrationen 1 µg/ml, 2,5 µg/ml, 5 µg/ml, 10 µg/ml und 20 µg/ml in *tert*-Butylmethylether herzustellen.

Die Kalibrierstandards sind im Kühlschrank bei (2 – 8) °C aufzubewahren.

5.3.4.2 Bestimmung

Es ist mit der gaschromatographischen Bestimmung unter den in 5.3.3.5 beschriebenen Bedingungen fortzuführen. Die Kalibrierstandards (5.3.4.1) und die entsprechend 8.1.4.5, 8.2.2.5, 8.4.2.5, 8.5.2.5 oder 8.6.2.5 von EN 71-10 erhaltenen *tert*-Butylmethylether-Phasen sind zu injizieren.

5.3.5 Berechnung der Analytkonzentration

Die Konzentration des Analyten im Extrakt wird mittels der Kalibrierkurve, die mit den Standards aufgestellt wurde, bestimmt. Die Aminkonzentrationen in der Kalibrierkurve entsprechen der Aminkonzentration in der Probe, ausgedrückt in mg/kg oder, im Fall von Flüssigkeiten, in mg/l.

5.3.6 Validierung und Präzision

Tabelle 7 — Validierung und Präzision

Bestandteil	Nachweisgrenze µg/ml	Grenze des Arbeitsbereiches mg/kg	Relative Standardabweichung (Konzentrationsniveau: 5 µg/ml) Standardlösungen (entspricht 5 mg/kg in der Probe)	Wiederfindung Konzentrationsniveau: 2,5 µg/ml
o-Toluidin	0,4	5	3,7	93
2-Methoxyanilin	0,3	5	3,2	95
4-Chloranilin	0,6	5	3,8	87
2-Naphtylamin	0,3	5	2,3	84
Benzidin	0,3	5	3,2	85
Anilin	0,3	5	5,0	102
3,3'-Dimethylbenzidin	0,3	5	1,9	82
3,3'-Dichlorbenzidin	0,2	5	2,6	81
3,3'-Dimethoxybenzidin	0,2	5	3,0	77

— Korrelationskoeffizient (r): > 0,995;

— Linearitätsbereich: (1 – 20) µg/ml.

5.3.7 Zusätzliche Angaben

Es wurde untersucht, welchen Einfluss das Einengen des Extraktionslösemittels *tert*-Butylmethylether bei 50°C bis zur Trocknung auf die Amin-Wiederfindung hat. Die resultierenden Wiederfindungsraten der Ziel-Amine waren um 40 % geringer, so dass sie den Einfluss des Einengens bis zur Trocknung auf die Aminwiederfindung zeigten. Das Verfahren erfordert ein Abdampfen des Lösemittels auf etwa 5 ml am Rotationsverdampfer. Der Inhalt wird in ein 10-ml-Reagenzglas überführt und mit Stickstoff bei Raumtemperatur auf ein Extrakt-Endvolumen von 1 ml reduziert.

Auf Grund der polaren Eigenschaften einiger Amine sind für die Durchführung dieser Analyse unbedingt saubere Chromatographie-Bedingungen notwendig.

5.4 Monomere und Lösemittel

ANMERKUNG In dieser Norm sind die Monomere und Lösemittel durch fünf Verfahren (5.4.1 bis 5.4.5) berücksichtigt.

5.4.1 Hochleistungsflüssigchromatographie - Verfahren 1 (HPLC 1)

5.4.1.1 Kurzbeschreibung

Acrylamid wird ohne Probenvorbereitung und -derivatisierung in wässrigen Migraten mittels Hochleistungsflüssigchromatographie bestimmt.

5.4.1.2 Standards

5.4.1.2.1 Acrylamid

5.4.1.2.2 Stammlösung von Acrylamid in Wasser, 1 000 µg/ml

5.4.1.3 Gerät

HPLC-DAD

Säule: M&N CC250/3 Nucleosil 100-5 C18, oder eine gleichwertige Säule
 Säulenlänge: 250 mm, Durchmesser: 3 mm, Porengröße: 100 Å, Partikelgröße: 5 µm
 Säulentemperatur: 25 °C
 Mobile Phase: Entionisiertes Wasser
 Fluss: 0,85 ml/min
 Injektionsvolumen: 100 µl
 Laufzeit: 10 min
 DAD/UV-Wellenlänge: 198 nm

5.4.1.4 Durchführung

5.4.1.4.1 Kalibrierstandards

Aus der Stammlösung (5.4.1.2.2) werden Acrylamid-Kalibrierstandards in Wasser jeweils in den Konzentrationen 20 µg/l, 40 µg/l, 80 µg/l, 200 µg/l und 400 µg/l hergestellt.

5.4.1.4.2 Bestimmung

Eine Teilmenge des nach EN 71-10:200x, 6.4, erhaltenen wässrigen Extraktes ist in ein 2-ml-Autosamplergläschen zu überführen und dieses mit einer Bördelkappe zu verschließen.

Es ist mit der flüssigchromatographischen Bestimmung unter den in 5.4.1.3 beschriebenen Bedingungen fortzufahren. Die Kalibrierstandards (5.4.1.4.1) und der wässrige Extrakt sind zu injizieren.

5.4.1.5 Berechnung der Analytkonzentration

Die Konzentration des Analyten im Extrakt ist mittels Kalibrierkurve zu bestimmen, die mit den Standards aufgestellt wurde.

5.4.1.6 Validierung und Präzision

Tabelle 8 — Validierung und Präzision

Bestandteil	Grenze des Arbeitsbereiches im wässrigen Extrakt µg/l	Relative Standardabweichung (RSD) bei 20 µg/l
Acrylamid	20	0,6

— Korrelationskoeffizient (r): > 0,995;

— Linearitätsbereich: (20 – 400) µg/l.

5.4.2 Hochleistungsflüssigchromatographie - Verfahren 2 (HPLC 2)

5.4.2.1 Kurzbeschreibung

Phenol, Bisphenol A und Isophoron werden in wässrigen Migraten durch Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) mit Ultraviolett-Diodenarray- (UV/DAD) und Fluoreszenzdetektion (FLD) bestimmt. Die beiden Detektoren sind in Reihe angeordnet, beginnend mit dem UV/DAD.

5.4.2.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel

5.4.2.2.1 Standards

5.4.2.2.1.1 Phenol, mindestens 99 %

ANMERKUNG Das Phenol sollte farblos oder schwach gelb sein. Bei einer blassroten Färbung sollte die Substanz nicht verwendet werden.

5.4.2.2.1.2 Bisphenol A, mindestens 99 %

5.4.2.2.1.3 Isophoron, mindestens 98 %

5.4.2.2.2 Lösemittel

Methanol, HPLC-Reinheitsgrad.

5.4.2.2.3 Standard-Stammlösungen

Folgende Lösungen sind herzustellen:

1 g (0,1 g) Phenol in 1 000 ml (100 ml) Methanol.

1 g (0,1 g) Bisphenol A in 1 000 ml (100 ml) Methanol.

1 g (0,1 g) Isophoron in 1 000 ml (100 ml) Methanol.

5.4.2.3 Gerät

Flüssigkeitschromatograph mit UV-DAD- und Fluoreszenz-Detektor

Säule:	LATEK 250 × 4 Nucleosil 100-5 C18, oder eine gleichwertige Säule	
Säulentemperatur:	20 °C	
Mobile Phase:	MeOH : H ₂ O = 65 : 35; isokratisch	
Fluss:	0,8 ml/min	
Injektionsvolumen:	40 µl	
Detektoren:	Für Phenol:	UV-DAD: 274 nm
	Für Isophoron:	UV-DAD: 238 nm
	Für Bisphenol A:	FLD: Anregungswellenlänge E_x = 275 nm, Emissionswellenlänge E_m = 313 nm

5.4.2.4 Durchführung

5.4.2.4.1 Kalibrierstandards

5.4.2.4.1.1 Bisphenol A

Aus der Bisphenol-A-Stammlösung (5.4.2.2.3) sind Bisphenol-A-Kalibrierstandards in Wasser jeweils mit den Konzentrationen 10 µl/l, 20 µl/l, 30 µl/l, 40 µl/l und 50 µl/l herzustellen.

5.4.2.4.1.2 Phenol

Aus der Phenol-Stammlösung (5.4.2.2.3) sind Phenol-Kalibrierstandards in Wasser jeweils mit den Konzentrationen 1 000 µl/l, 3 000 µl/l, 7 500 µl/l, 15 000 µl/l und 45 000 µl/l herzustellen.

5.4.2.4.1.3 Isophoron

Aus der Isophoron-Stammlösung (5.4.2.2.3) sind Isophoron-Kalibrierstandards in Wasser jeweils mit den Konzentrationen 100 µl/l, 300 µl/l, 750 µl/l, 1 500 µl/l und 4 500 µl/l herzustellen.

ANMERKUNG Wässrige Lösungen von Phenol, Bisphenol A und Isophoron sind im Kühlschrank bei 4 °C unter Lichtausschluss für 3 Wochen haltbar.

5.4.2.4.2 Bestimmung

Eine Teilmenge des nach EN 71-10:200x, 6.4, erhaltenen wässrigen Extraktes ist in ein 2-ml-Autosamplergläschen zu überführen und dieses mit einer Bördelkappe zu verschließen.

Es ist mit der flüssigchromatographischen Bestimmung unter den in 5.4.2.3 beschriebenen Bedingungen fortzufahren. Die Kalibrierstandards (5.4.2.4.1) und der wässrige Extrakt sind zu injizieren.

5.4.2.5 Berechnung der Analytkonzentration

Die Konzentration des Analyten bzw. der Analyte im Extrakt ist mittels der Kalibrierkurve zu bestimmen, die mit den Standards aufgestellt wurde.

5.4.2.6 Validierung und Präzision

Tabelle 9 — Validierung und Präzision

Bestandteil	Grenzwert im wässrigen Extrakt mg/l	Relative Standardabweichung	Korrelationskoeffizient <i>r</i>	Linearitätsbereich µg/l
Phenol	15	0,3 bei 15 mg/l	> 0,995	1 000 – 45 000
Bisphenol A	0,1	1,5 bei 0,03 mg/l	> 0,995	10 – 50
Isophoron	3	0,8 bei 1,5 mg/l	> 0,995	500 – 4 500

5.4.3 Headspace-GC/ECD - Verfahren 3 (HS-GC-ECD)

5.4.3.1 Kurzbeschreibung

Trichlorethylen und Dichlormethan werden mittels Headspace-GC/ECD bestimmt.

5.4.3.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel**5.4.3.2.1** Standards**5.4.3.2.1.1** Trichlorethylen**5.4.3.2.1.2** Dichlormethan**5.4.3.2.2** Reagenzien und Lösemittel**5.4.3.2.2.1** Aceton**5.4.3.2.2.2** Natriumchlorid**5.4.3.2.3** Standard-Stammlösung

Die Stammlösung wird durch Verdünnen von 100 µl Trichlorethylen in 10 ml Aceton hergestellt. Die erhaltene Lösung wird mit Aceton 1 : 10 verdünnt. Anschließend werden 100 µl Dichlormethan zu 10 ml dieser Lösung gegeben.

Die Konzentration in µg/ml wird mit Hilfe der Dichte von jedem Bestandteil berechnet.

Tabelle 10 — Konzentration der Substanz

Verbindung	Dichte g/ml	Konzentration µg/ml
Trichlorethylen	1,476	1,5
Dichlormethan	1,325	13

ANMERKUNG Die wässrige Lösung kann im Kühlschrank bei 4 °C unter Lichtausschluss für 3 Wochen aufbewahrt werden. Es können keine Konzentrationsänderungen festgestellt werden.

5.4.3.3 Geräte

Es wird ein Headspace-Probennehmer in Verbindung mit dem GC/ECD verwendet.

Headspace-Probennehmer

Ofentemperatur:	95 °C
Nadeltemperatur:	95 °C
Transfer Line Temperatur:	110 °C
Zyklusdauer:	61 min
Thermostatische Zeitspanne:	120 min
Druckanstiegsdauer:	2,0 min
Injektionsdauer:	0,04 min

Gaschromatograph

Säule:	J & W, DB-624, Länge: 75 m, ID: 0,53 mm; Dünnschichtdicke: 3 µm, oder eine gleichwertige Säule
Trägergas:	Stickstoff
Injektion:	Splitlos

Injektortemperatur: 200 °C
 Detektortemperatur: 300 °C
 Ofenprogramm: Anfangstemperatur: 40 °C
 Startphase: 5 min
 Temperaturgradient A: 2 °C/min
 Endtemperatur A: 65 °C
 Endphase A: 0 min
 Temperaturgradient B: 10 °C/min
 Endtemperatur B: 200 °C
 Endphase B: 5 min
 Laufzeit: 36 min

5.4.3.4 Durchführung

5.4.3.4.1 Kalibrierstandards

Aus der Stammlösung (5.4.3.2.3) werden Kalibrierstandards durch Verdünnungen von jeweils 1 Teil zu 10, 30, 60, 120 und 140 Teilen mit Aceton hergestellt.

5.4.3.4.2 Bestimmung

10,0 ml des nach EN 71-10:200x, 6.4, erhaltenen wässrigen Extraktes werden in ein 20-ml-Autosamplerglas überführt und mit 5 g Natriumchlorid versetzt. Das Probengefäß ist mit einer Bördelkappe zu verschließen und zum Lösen der Feststoffe zu schütteln. Es wird mit der GC/ECD-Headspaceanalyse unter den in 5.4.3.3 beschriebenen Bedingungen fortgefahren. Die Kalibrierstandards sind in der gleichen Art und Weise zu behandeln.

5.4.3.5 Berechnung der Analytkonzentration

Die Konzentration des Analyten im Extrakt ist mittels der Kalibrierkurve zu bestimmen, die mit den Standards aufgestellt wurde.

5.4.3.6 Validierung und Präzision

Tabelle 11 — Validierung und Präzision

Bestandteil	Bestimmungsgrenze µg/l	Grenze des Arbeitsbereichs µg/l	Relative Standardabweichung	Korrelationskoeffizient <i>r</i>	Linearitätsbereich
Trichlorethylen	1,0	20	1,4 bei 13 µg/l	> 0,995	(0,9 – 13) µg/l
Dichlormethan	0,01	0,06	3,0 bei 0,04 mg/l	> 0,995	(0,01 – 0,13) mg/l

5.4.4 Headspace-Gaschromatographie/MSD - Verfahren 4 (HS-GC/MSD)

5.4.4.1 Kurzbeschreibung

Methanol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (alle Isomere) und Cyclohexanon werden in einem wässrigen Extrakt durch Headspace-Gaschromatographie mit einem massenselektiven Detektor bestimmt.

5.4.4.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel**5.4.4.2.1** Standards**5.4.4.2.1.1** Methanol, 99 %**5.4.4.2.1.2** Toluol, 99 %**5.4.4.2.1.3** Ethylbenzol, 99 %**5.4.4.2.1.4** Xylol (alle Isomere), 99 %**5.4.4.2.1.5** Cyclohexanon, 99 %**5.4.4.2.2** Reagenzien und Lösemittel**5.4.4.2.2.1** Natriumchlorid**5.4.4.2.2.2** Aceton**5.4.4.2.3** Standard-Stammlösung

Alle Stammlösungen sind in µl/ml herzustellen. Die Konzentration in µg/ml ist mit Hilfe der Dichte von jeder Verbindung zu berechnen.

Die Analyte, die mit diesem analytischen Verfahren bestimmt werden, sind in zwei Gruppen zu teilen. Für beide Gruppen sind getrennte Kalibrierstandards herzustellen.

Die beiden Standard-Stammlösungen sind herzustellen, indem die in Tabelle 12 jeweils für eine Verbindung angegebenen Volumina in einen 20-ml-Messkolben gegeben und mit Aceton verdünnt werden.

Tabelle 12 — Herstellung der Stammlösung

Verbindung	Volumen µl	Dichte mg/µl	Konzentration mg/ml
Gruppe 1: Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol, p-Xylol, m-Xylol und Cyclohexanon			
Toluol	200	0,865	8,7
Ethylbenzol	200	0,867	8,7
o-Xylol	200	0,870	8,7
p-Xylol	200	0,866	8,7
m-Xylol	200	0,868	8,7
Cyclohexanon	200	0,947	9,5
Gruppe 2: Methanol			
Methanol	200	0,791	7,9

5.4.4.3 Geräte

5.4.4.3.1 Headspace-Probenehmer

Ofentemperatur: 95 °C
 Nadeltemperatur: 95 °C
 Transfer Line Temperatur: 110 °C
 Zyklusdauer: 61 min
 Thermostatische Zeitspanne: 120 min
 Druckanstiegsdauer: 2,0 min
 Injektionsdauer: 0,04 min

5.4.4.3.2 Gaschromatograph-Massenspektrometer

Säule: Supelco WAX-10, Länge: 60 m, ID: 0,32 mm; Dünnschichtdicke: 0,5 µm, oder eine gleichwertige Säule
 Trägergas: Helium
 Injektion: Split 1:5
 Injektortemperatur: 220 °C
 Detektortemperatur: 250 °C
 Ofenprogramm: Anfangstemperatur: 40 °C
 Startphase: 10 min
 Temperaturgradient A: 4 °C/min
 Endtemperatur A: 110 °C
 Schlussphase A: 0 min
 Temperaturgradient B: 8 °C/min
 Endtemperatur B: 230 °C
 Schlussphase B: 10 min
 Laufzeit: 52,5 min
 MS-Modus: Selektive Ionenregistrierung (SIM)

Tabelle 13 — Ausgewählte Ionen

Verbindung	Ausgewählte Ionen <i>m/z</i>
Methanol	29; 32; 31
Toluol	65; 91; 92
Ethylbenzol	71; 91; 106
<i>o</i> -Xylol	91; 105; 106
<i>p</i> -Xylol	91; 105; 106
<i>m</i> -Xylol	91; 105; 106
Cyclohexanon	55; 69; 98

5.4.4.4 Durchführung**5.4.4.4.1** Kalibrierstandards**5.4.4.4.1.1** Gruppe 1: Toluol, Ethylbenzol, *o*-Xylol, *p*-Xylol, *m*-Xylol und Cyclohexanon

Aus der Stammlösung (5.4.4.2.3) werden die Kalibrierstandards durch Verdünnungen von jeweils 1 Teil zu 1, 3, 6, 12 und 40 Teilen mit Aceton hergestellt.

5.4.4.4.1.2 Gruppe 2: Methanol

Aus der Stammlösung (5.4.4.2.3) werden die Kalibrierstandards durch Verdünnungen von jeweils 1 Teil zu 10, 15, 30, 60 und 150 Teilen mit Wasser hergestellt.

5.4.4.4.2 Bestimmung

10,0 ml des Probenextraktes sind in ein 20-ml-Autosamplerglas zu überführen und mit 5 g Natriumchlorid zu versetzen. Das Probengefäß ist mit einer Bördelkappe zu verschließen und zum Lösen der Feststoffe zu schütteln. Es wird mit der Headspace-GC/MS-Analyse unter den in 5.4.4.3 beschriebenen Bedingungen fortgeföhren. Die Kalibrierstandards sind in der gleichen Art und Weise zu behandeln.

5.4.4.5 Berechnung der Analytkonzentration

Die Konzentration des Analyten im Extrakt ist mittels der Kalibrierkurve zu bestimmen, die mit den Standards aufgestellt wurde.

5.4.4.6 Validierung und Präzision**Tabelle 14 — Validierung und Präzision**

Bestandteil	Bestimmungsgrenze	Grenzwert im wässrigen Extrakt	Relative Standardabweichung bei 0,9 mg/l
	mg/l	mg/l	%
Toluol	0.02	2,0	9,0
Ethylbenzol	0.02	1,0	8,5
<i>p</i> -Xylol	0.02	a	8,0
<i>o</i> -Xylol	0.02	a	7,9
<i>m</i> -Xylol	0.02	a	8,1
Cyclohexanon	0.02	46	8,1
Methanol	0.53	5,0	4,2 (bei 7,9 mg/l)
a 2,0 mg/l insgesamt			

— Korrelationskoeffizient (r): > 0,995;

5.4.5 Festphasenextraktion, Gaschromatographie/MSD - Verfahren 5 (SPE, GC/MSD)**5.4.5.1** Kurzbeschreibung

Die weniger flüchtigen Verbindungen der Monomere und Lösemittel werden mittels Festphasenextraktion (SPE) abgetrennt und mittels GC/MSD bestimmt.

5.4.5.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel**5.4.5.2.1** Standards**5.4.5.2.1.1** Styrol, 99 %**5.4.5.2.1.2** 2-Methoxyethylacetat, 99 %**5.4.5.2.1.3** 2-Ethoxyethanol, 99 %**5.4.5.2.1.4** 2-Ethoxyethylacetat, 99 %**5.4.5.2.1.5** Bis(2-methoxyethyl)ether, 99 %**5.4.5.2.1.6** 2-Methoxypropylacetat, 99 %**5.4.5.2.1.7** Nitrobenzol, 99 %**5.4.5.2.1.8** 3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on (Isophoron), 97 %**5.4.5.2.2** Reagenzien und Lösemittel**5.4.5.2.2.1** Aceton**5.4.5.2.2.2** Ethylacetat**5.4.5.2.2.3** Natriumsulfat**5.4.5.2.3** Standard-Stammlösung

Die Standard-Stammlösung für die Festphasenextraktion wird hergestellt, indem das in Tabelle 15 für die einzelnen Substanzen jeweils angegebene Volumen in einen 20-ml-Messkolben gegeben und mit Aceton verdünnt wird.

Tabelle 15 — Herstellung der Standard-Stammlösung

Verbindung	Volumen µl	Dichte mg/µl	Konzentration mg/ml
2-Methoxyethylacetat	200	1,009	10,09
2-Ethoxyethanol	200	0,930	9,30
2-Ethoxyethylacetat	200	0,975	9,75
Bis(2-methoxyethyl)ether	200	0,937	9,37
2-Methoxypropylacetat	200	0,960	9,60
Nitrobenzol	100	1,196	5,98
Styrol	600	0,909	27,27
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on (Isophoron)	1 200	0,923	55,38

5.4.5.3 Geräte

5.4.5.3.1 Festphasenextraktionsröhrchen (SPE-Röhrchen)

Polar modifiziertes Polystyrol-Divinylbenzol-Kopolymer, 6 ml je 500 mg, Machery-Nagel Chromabond-Easy oder eine gleichwertige Packung.

5.4.5.3.2 Gaschromatographie-Massenselektivdetektor (GC/MSD) kombiniert mit Säulen-Flüssigkeitsprobenehmer

Säule:	Supelco WAX-10, Länge: 60 m, ID: 0,32 mm; Dünnschichtdicke: 0,5 µm, oder eine gleichwertige Säule
Trägergas:	Helium
Injektion:	Splitlos
Injektionsvolumen:	(1 – 2) µl
Injektortemperatur:	250 °C
Transfer Line Temperatur:	260 °C
Ofenprogramm:	Anfangstemperatur: 50 °C Startphase: 2 min Temperaturgradient: 5 °C/min Endtemperatur: 260 °C Schlussphase: 2 min
Laufzeit:	46 min
MS-Modus:	Selektive Ionenregistrierung (SIM)

Tabelle 16 — Ausgewählte Ionen

Verbindung	Ausgewählte Ionen <i>m/z</i>
2-Methoxyethylacetat	43; 45; 58; 73
2-Ethoxyethanol	43; 59
2-Ethoxyethylacetat	39; 43; 72; 87
Bis(2-methoxyethyl)ether	45; 58; 59; 73; 89
2-Methoxypropylacetat	43; 45; 58; 72; 87
Styrol	51; 78; 104
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on (Isophoron)	82; 95; 138
Nitrobenzol	77; 93; 123

5.4.5.4 Durchführung

5.4.5.4.1 Kalibrierstandards

Aus der Stammlösung (5.4.5.2.3) werden die Kalibrierstandards durch Verdünnungen jeweils von 1 Teil zu 1 000, 5 000, 10 000, 20 000 und 50 000 Teilen mit Dichlormethan hergestellt.

5.4.5.4.2 Bestimmung

Festphasenextraktion (SPE)

Konditionieren: Die Röhrcchen sind mit etwa 4 ml Wasser zu konditionieren. Ein Austrocknen der Patronen vor dem nächsten Arbeitsgang ist zu vermeiden.

Zugabe der Probe: 200 ml des nach EN 71-10:200x, 6.4, erhaltenen wässrigen Migrats sind unter Vakuum durch die konditionierte SPE-Patrone zu leiten. Die Durchflussmenge sollte 5 ml/min nicht überschreiten. Die Röhrcchen dürfen durch Stickstoff nicht trocken geblasen werden.

Elutionsverbindungen: Jedes Röhrcchen ist fünfmal mit 1 ml Ethylacetat zu spülen. Jedes Aliquot sollte für 30 s bis 1 min auf der Säule verbleiben. Die eluierten Lösungen sind in einen 5-ml-Messkolben zu überführen.

Eine Teilmenge dieser Lösung ist in ein Autosamplergläschen zu überführen, das mit einer Bördelkappe verschlossen wird. Es wird mit der Headspace-GC/MS-Analyse unter den in 5.4.5.3.2 beschriebenen Bedingungen fortgefahren.

5.4.5.4.3 Kalibrierung

Die Kalibrierlösungen (5.4.5.4.1) sind direkt ohne Festphasenextraktion mittels beschriebenen Gaschromatographieverfahren (siehe 5.4.5.3.2) zu analysieren. Die Kalibrierstandards berücksichtigen nicht den Matrixeinfluss. Dies muss bei der Wiederfindung berücksichtigt werden.

5.4.5.5 Berechnung der Analytkonzentration

Die Konzentration des Analyten im Extrakt wird mittels der Kalibrierkurve, die mit den Standards aufgestellt wurde, bestimmt.

5.4.5.6 Validierung und Präzision

Tabelle 17 — Validierung und Präzision

Bestandteil	Bestimmungs- grenze (LoQ)	Grenzwert im wässrigen Extrakt	Wiederfindung bei 0,25 mg/l	Relative Standard- abweichung bei 0,05 mg/l
	mg/l	mg/l	%	%
2-Methoxyethylacetat	0,005	a	98	4,9
2-Ethoxyethanol	0,005	a	79	4,1
2-Ethoxyethylacetat	0,005	a	97	1,9
Bis(2-Methoxyethyl)ether	0,005	a	93	3,4
2-Methoxypropylacetat	0,005	a	96	3,4
Nitrobenzol	0,005	0,02 (Grenze des Arbeitsbereiches)	79 bei 0,025 mg/l	4,8 bei 0,025 mg/l
Styrol	0,005	0,75	50	9,6
Isophoron (3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on)	0,005	3,0	95	3,1

^a Der Gesamtwert für diese Glykolether und Glykoletheracetate sollte 0,5 mg/l nicht überschreiten. Jeder Glykolether oder jedes Glykoletheracetat sollte einzeln bestimmt werden, wenn dessen Konzentration mehr als 0,05 mg/l beträgt.

— Korrelationskoeffizient (r): > 0,995.

5.5 Holzschutzmittel

5.5.1 Kurzbeschreibung

Die Extrakte von hölzernen Spielzeugmaterialien werden in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Acetanhydrid und *n*-Hexan derivatisiert. Als interner Standard wird 2,3,4-Trichlorphenol verwendet. Die Hexanphase wird in das GC-System injiziert und die Holzschutzmittel mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Anwenden eines Kalibrierverfahrens mit externem Standard.

5.5.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel

5.5.2.1 Standards

- 5.5.2.1.1 2,4-Dichlorphenol (2,4-DCP)
- 5.5.2.1.2 2,3,4-Trichlorphenol (2,3,4-TCP)
- 5.5.2.1.3 2,4,6-Trichlorphenol (2,4,6-TCP)
- 5.5.2.1.4 2,4,5-Trichlorphenol (2,4,5-TCP)
- 5.5.2.1.5 2,3,4,6-Tetrachlorphenol (2,3,4,6-TeCP)
- 5.5.2.1.6 Pentachlorphenol (PCP)
- 5.5.2.1.7 Lindan
- 5.5.2.1.8 Permethrin, Gemisch aus cis- und trans-Isomer (1:3)
- 5.5.2.1.9 Cyfluthrin, Isomerengemisch
- 5.5.2.1.10 Cypermethrin, Isomerengemisch
- 5.5.2.1.11 Deltamethrin

5.5.2.2 Reagenzien und Lösemittel

- 5.5.2.2.1 Kaliumcarbonat
- 5.5.2.2.2 *Ortho*-Phosphorsäure
- 5.5.2.2.3 *n*-Hexan
- 5.5.2.2.4 Acetanhydrid
- 5.5.2.2.5 Ethanol
- 5.5.2.2.6 Essigsäure
- 5.5.2.2.7 Ethanol-Essigsäure-Lösung

Es sind 900 ml Ethanol und 100 ml Essigsäure sorgfältig zu mischen.

5.5.2.2.8 Kaliumcarbonatlösung (0,1 m)

In einen 1-l-Messkolben werden etwa 13,8 g Kaliumcarbonat auf 0,1 g eingewogen. Der Kolben wird mit Wasser bis zur Füllmarke aufgefüllt. Es ist sorgfältig zu durchmischen.

5.5.3 Standardlösungen

ANMERKUNG Auf Grund mangelnder Linearität des ECD und dessen Empfindlichkeit gegenüber unterschiedlichen Analyten ist es notwendig, drei verschiedene Standard-Stammlösungen herzustellen. Um die Kalibrierstandards innerhalb des Linearitätsbereichs herzustellen, ist es wichtig, die angegebenen Mengen nicht zu überschreiten.

Die konzentrierten Standard-Stammlösungen sind im Kühlschrank (<7 °C) aufzubewahren. Permethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin und Deltamethrin sind bei Tageslicht instabil.

5.5.3.1 Konzentrierter Stamm-Standard 1

In einen 50-ml-Messkolben sind jeweils (14 ± 1) mg Cyfluthrin (5.5.2.1.9) und Cypermethrin (5.5.2.1.10) sowie je (25 ± 1) mg Permethrin (5.5.2.1.8) und Deltamethrin (5.5.2.1.11) auf 0,1 mg einzuwägen. Anschließend wird mit Ethanol-Essigsäure-Lösung (5.5.2.2.7) bis zur Füllmarke aufgefüllt und sorgfältig durchgemischt.

5.5.3.2 Konzentrierter Stamm-Standard 2

In einen 100-ml-Messkolben sind (16 ± 1) mg 2,4-DCP (5.5.2.1.1) auf 0,1 mg einzuwägen. Es ist bis zur Füllmarke mit Ethanol-Essigsäure-Lösung (5.5.2.2.7) aufzufüllen und sorgfältig zu durchmischen.

5.5.3.3 Konzentrierter Stamm-Standard 3

In einen 50-ml-Messkolben sind jeweils (17 ± 1) mg 2,3,4,6-TeCP (5.5.2.1.5) und PCP (5.5.2.1.6), (25 ± 1) mg 2,4,6-TCP (5.5.2.1.3) und Lindan (5.5.2.1.7) sowie (42 ± 1) mg 2,4,5-TCP (5.5.2.1.4) auf 0,1 mg einzuwägen. Es ist mit Ethanol-Essigsäure-Lösung (5.5.2.2.7) bis zur Füllmarke aufzufüllen und sorgfältig zu durchmischen.

5.5.3.4 Konzentrierter Stammlösung des internen Standards

In einen 50-ml-Messkolben sind (10 ± 1) mg 2,3,4-TCP (5.5.2.1.2) auf 0,1 mg einzuwägen. Es ist bis zur Füllmarke mit Ethanol-Essigsäure-Lösung (5.5.2.2.7) aufzufüllen und sorgfältig zu durchmischen.

5.5.3.5 Verdünnte Stammlösung

Mit Hilfe einer Glasmesspipette sind 10 ml der Lösung 5.5.3.1, 5 ml der Lösung 5.5.3.2 und 1 ml der Lösung 5.5.3.3 in einen 100-ml-Messkolben zu pipettieren. Es ist bis zur Füllmarke mit Ethanol-Essigsäure-Lösung (5.5.2.2.7) aufzufüllen und sorgfältig zu durchmischen.

5.5.3.6 Verdünnte Lösung des internen Standards

Mit Hilfe einer Glasmesspipette sind 2,5 ml der Lösung 5.5.3.4 in einen 100-ml-Messkolben zu überführen. Es ist bis zur Füllmarke mit Ethanol-Essigsäure-Lösung (5.5.2.2.7) aufzufüllen und sorgfältig zu durchmischen.

Die tatsächliche Konzentration aller Bestandteile ist in mg/l zu berechnen.

5.5.4 Geräte

5.5.4.1 Ultraschallbad

5.5.4.2 Kalibrierte Glasmesspipetten (z.B. Hamilton Spritze)

5.5.4.3 Mechanisches Schüttelgerät

5.5.4.4 Gaschromatographie mit ECD-Detektor

Säule:	CPSil-8 CB-MS, 30 m × 0,25 mm ID, 0,50 µm DF, oder eine gleichwertige Säule
Ofenprogramm:	80 °C (0 min), Temperaturanstieg um 5 °C/min auf 200 °C (0 min), Temperaturanstieg um 10 °C/min auf 300 °C, Halten bei 300 °C für 5 min
Detektortemperatur:	330 °C
Injektortemperatur:	250 °C
ECD-Zusatzgasdurchfluss:	150 kPa (Argon/Methan)
Trärgas:	105 kPa (Stickstoff)
Säulen-Durchflussmenge:	2,0 ml/min
Split-Durchflussmenge:	50 ml/min
Headspace-Druck:	150 kPa
Septum-Spüldurchflussmenge:	3 ml/min
Injektionsvolumen:	2 µl
Stromstärke:	1,0 nA
Dämpfung:	26
Pulsamplitude:	25 V
Pulsbreite:	0,5 µs
Splitlos-Injektion:	60 s

5.5.5 Durchführung**5.5.5.1** Kalibrierstandards

Fünf 50-ml-Reagenzgläser mit Stopfen sind jeweils mit 35 ml 0,1 M Kaliumcarbonatlösung (5.5.2.2.8) zu füllen. Mit einer kalibrierten Glasmesspipette (5.5.4.2) werden der Kaliumcarbonatlösung jeweils 0 µl, 15 µl, 30 µl, 45 µl bzw. 60 µl der verdünnten Stammlösung (5.5.3.5) sowie 40 µl vom internen Standard (5.5.3.6) zugegeben, wobei die Pipette in die Lösung zu halten ist. Das Reagenzglas ist mit dem Stopfen zu verschließen und die Lösung mit einem mechanischen Schüttelgerät (5.5.4.3) für 30 s zu durchmischen.

Es folgt die Zugabe von je 5 ml *n*-Hexan und 1 ml Acetanhydrid. Mit einem mechanischen Schüttelgerät ist fünfmal für jeweils (3 ± 1) s zu schütteln. Nach jeder Schüttelperiode muss der Stopfen vorsichtig entfernt werden, um das während der Derivatisierungsreaktion gebildete Gas entweichen zu lassen. Wenn voraussichtlich fast kein Gas mehr entsteht, ist dreimal für jeweils (30 ± 5) s zu schütteln, wobei zwischendurch das Entweichen des gebildeten Gases durch Abnahme des Stopfens ermöglicht werden muss.

Es ist genügend Zeit einzuräumen, damit sich die beiden Phasen trennen können.

Die aktuellen Konzentrationen der Holzschutzmittel in der Injektionslösung sind in mg/l zu berechnen.

5.5.5.2 Derivatisierung

Ein 50-ml-Reagenzglas mit Stopfen ist mit 35 ml 0,1 M Kaliumcarbonatlösung zu füllen. Mit einer kalibrierten Glasmesspipette werden der Kaliumcarbonatlösung 400 µl des Extraktes und 40 µl der verdünnten Lösung des internen Standards (5.5.3.6) zugegeben, wobei die Pipette in die Lösung zu halten ist. Das Reagenzglas ist mit dem Stopfen zu verschließen und die Lösung mit einem mechanischen Schüttelgerät für 30 s zu durchmischen.

Es folgt die Zugabe von 5 ml *n*-Hexan und 1 ml Acetanhydrid. Mit einem mechanischen Schüttelgerät ist fünfmal für jeweils (3 ± 1) s zu schütteln. Nach jeder Schüttelperiode muss der Stopfen vorsichtig entfernt werden, um das während der Derivatisierungsreaktion gebildete Gas entweichen zu lassen. Wenn voraussichtlich fast kein Gas mehr entsteht, ist dreimal für jeweils (30 ± 5) s zu schütteln, wobei zwischendurch das Entweichen des gegebenenfalls gebildeten Gases durch Abnahme des Stopfens ermöglicht werden muss.

Es ist genügend Zeit einzuräumen, damit sich die beiden Phasen trennen können.

5.5.5.3 Bestimmung

Es ist mit der gaschromatographischen Bestimmung, wie in 5.5.4.4 beschrieben, fortzufahren. Die nach 5.5.5.1 und 5.5.5.2 erhaltenen Hexanphasen sind zu injizieren.

5.5.6 Berechnung der Analytkonzentration

Für jeden Kalibrierstandard ist ein Faktor zu berechnen, indem die Peakfläche der jeweiligen Kalibrierkomponente durch die Fläche des internen Standards dividiert wird.

5.5.7 Validierung und Präzision

Tabelle 18 — Validierung und Präzision

Bestandteil	Nachweisgrenze mg/kg	RSD bei LoQ %	Wiederfindung bei LoQ %	Korrelationskoeffizient r	Linearitätsbereich µg/l
2,4-Dichlorphenol	0,8	3,7	114	> 0,995	0 – 103
2,4,6-Trichlorphenol	0,7	3,1	96	> 0,995	0 – 60
2,4,5-Trichlorphenol	1,7	0,9	115	> 0,995	0 – 99
2,3,4,6-Tetrachlorphenol	0,1	5,0	114	> 0,995	0 – 40
Lindan	0,5	5,0	102	> 0,995	0 – 60
Pentachlorphenol	0,4	5,6	120	> 0,995	0 – 41
Permethrin	3,4	11,8	80,5	> 0,995	0 – 617
Cyfluthrin	3,0	13,1	101	> 0,995	0 – 326
Cypermethrin	3,3	2,9	109	> 0,995	0 – 331
Deltamethrin	1,5	8,2	92	> 0,995	0 – 588

5.6 Konservierungsstoffe

5.6.1 Kurzbeschreibung

Nach erfolgter Extraktion dieser Konservierungsstoffe aus Spielzeugmaterialien werden die Lösungen mittels Hochleistungs-Flüssigchromatographie mit einem Ultraviolett-Detektor (HPLC-UV) analysiert, indem mit externen Standards kalibriert wird.

5.6.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel

5.6.2.1 Standards

5.6.2.1.1 Methyl-4-isothiazolin-3-on (100 %)

5.6.2.1.2 1,2-Benzylisothiazolin-3-on (97 %)

5.6.2.1.3 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (1,2 %)/2-Methyl-4-isothiazolin-3-on ($\approx 0,3$ %)

z. B. Fluka 00344

5.6.2.2 Lösemittel und Reagenzien

5.6.2.2.1 Eisessig

5.6.2.2.2 Methanol, HPLC-Reinheitsgrad

5.6.2.2.3 Mobile Phase: Methanol : wässriger Essigsäure, 0,4 % (20 : 80)

5.6.3 Standardlösungen

Die konzentrierten Stammlösungen und die Standard-Arbeitslösungen sind im Kühlschrank bei (2 – 8) °C aufzubewahren.

5.6.3.1 Standard-Stammlösung von Methyl-4-isothiazolin-3-on (100 µg/ml)

In einen 100-ml-Messkolben sind 10 mg Methyl-4-isothiazolin-3-on (5.6.2.1.1) auf 0,1 mg einzuwägen. Nach Zugabe von 25 ml der mobilen Phase ist zum Lösen sorgfältig zu durchmischen. Zum vollständigen Lösen muss die Lösung für 10 min in ein Ultraschallbad gestellt werden. Anschließend ist mit der mobilen Phase (5.6.2.2.3) bis zur Füllmarke aufzufüllen.

5.6.3.2 Standard-Stammlösung von 1,2-Benzylisothiazolin-3-on (50 µg/ml)

In einen 200-ml-Messkolben sind 10 mg 1,2-Benzylisothiazolin-3-on (5.6.2.1.2) auf 0,1 mg einzuwägen. Nach Zugabe von 25 ml der mobilen Phase ist zum Lösen sorgfältig zu durchmischen. Zum vollständigen Lösen muss die Lösung für 10 min in ein Ultraschallbad gestellt werden. Anschließend ist mit der mobilen Phase bis zur Füllmarke aufzufüllen.

5.6.3.3 Standard-Stammlösung von 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (1,2 %)/ 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (120 µg 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on je ml)

In einen 100-ml-Messkolben sind 1,0 g 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on (5.6.2.1.3) einzuwägen. Nach Zugabe von 25 ml der mobilen Phase muss zum Lösen sorgfältig durchgemischt werden. Anschließend ist mit der mobilen Phase bis zur Füllmarke aufzufüllen.

5.6.4 Geräte

5.6.4.1 Ultraschallbad

5.6.4.2 Kalibrierte Pipetten

5.6.4.3 Homogenisator (z. B. Vortex-Mischer)

5.6.4.4 Zentrifuge

5.6.4.5 Hochleistungsflüssigkeitschromatograph mit UV-Detektor

Die folgenden HPLC-UV-Bedingungen erwiesen sich für die Isothiazolinon-Bestimmung als geeignet:

Säulentyp:	Hypersil RP 18,5 µm, 25 cm × 0,46 cm, oder eine gleichwertige Säule
Modus:	Isokratisch
Säulentemperatur:	27 °C
Fluss:	1 ml/min
Injektionsvolumen:	30 µl
Mobile Phase:	Methanol : wässrige Essigsäure, 0,4 % (20 : 80)
UV-Wellenlängen:	280 nm für 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on und 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on 320 nm für 1,2-Benzylisothiazolin-3-on

5.6.5 Durchführung

5.6.5.1 Kalibrierstandards

5.6.5.1.1 Methyl-4-isothiazolin-3-on-Standards

Aus der Standard-Stammlösung von Methyl-4-isothiazolin-3-on (5.6.3.1) werden die Methyl-4-isothiazolin-3-on-Kalibrierstandards in der mobilen Phase (5.6.2.2.3) jeweils mit den Konzentrationen 2,5 µg/ml, 5,0 µg/ml, 10,0 µg/ml, 15,0 µg/ml und 20,0 µg/ml hergestellt.

5.6.5.1.2 1,2-Benzylisothiazolin-3-on-Standards

Aus der Standard-Stammlösung von 1,2-Benzylisothiazolin-3-on (5.6.3.2) werden die 1,2-Benzylisothiazolin-3-on-Kalibrierstandards in der mobilen Phase jeweils mit den Konzentrationen 1,25 µg/ml, 2,5 µg/ml, 5,0 µg/ml, 7,5 µg/ml und 10,0 µg/ml hergestellt.

5.6.5.1.3 Standards für 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on/2-Methyl-4-isothiazolin-3-on

Aus der gemischten Standard-Stammlösung für 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on/2-Methyl-4-isothiazolin-3-on (5.6.3.3) werden die 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on-Kalibrierstandards in der mobilen Phase jeweils mit den 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on-Konzentrationen 3 µg/ml, 6 µg/ml, 12 µg/ml, 18 µg/ml und 24 µg/ml hergestellt.

ANMERKUNG Kalibrierstandards für 5-Chlor-2-methyl-4-isothiazolin-3-on enthalten auch 2-Methyl-4-isothiazolin-3-on.

5.6.5.2 Bestimmung

Es ist mit der HPLC/UV-Bestimmung unter den in 5.6.4.5 beschriebenen Bedingungen fortzufahren. Die Kalibrierstandards (5.6.5.1) und die entsprechend 8.4.3.3 oder 8.6.3.3 von EN 71-10 erhaltene Lösung sind zu injizieren.

5.6.6 Berechnung der Analytkonzentration

Die Konzentration des Analyten im Extrakt wird mittels der Kalibrierkurve, die mit den Standards aufgestellt wurde, bestimmt.

5.6.7 Validierung und Präzision

Tabelle 19 — Validierung und Präzision

Bestandteil	Bestimmungsgrenze µg/ml	Grenzwert im Spielzeugmaterial µg/g	Relative Standardabweichung bei 2,5 µg/ml	Durchschnittl. Wiederfindung (bei 2,5; 5 und 20 µg/ml in Seifenblasenspielen)
1,2-Benzylisothiazolin-3-on	0,5	5 (Wirkungsgrenze)	2,2	80
2-Methyl-4-isothiazolin-3-on	0,6	10	3,8	86
5-Chlor-2-methyl-4-iso-thiazolin-3-on	0,2	10	3,0	89

— Korrelationskoeffizient (r): > 0,995;

— Linearitätsbereich: 2 – 24 µg/ml.

5.7 Weichmacher

5.7.1 Kurzbeschreibung

Weichmacher werden aus wässrigen Migraten extrahiert und durch Gaschromatographie/MSD (GC/MS) mit einer unpolaren Säule analysiert. Zur quantitativen Bestimmung werden sowohl externe als auch interne Standards verwendet.

5.7.2 Standards, Reagenzien und Lösemittel

5.7.2.1 Standards

5.7.2.1.1 Triphenylphosphat, 98 %, CAS-Nr. 115-86-6

5.7.2.1.2 Tri-*o*-tolylphosphat, 98 %, CAS-Nr. 78-30-8

5.7.2.1.3 Tri-*m*-tolylphosphat, 97 %, CAS-Nr. 563-04-2

5.7.2.1.4 Tri-*p*-tolylphosphat, 98 %, CAS-Nr. 78-32-0

5.7.2.1.5 Benzylbutylphthalat (interner Standard)

5.7.2.2 Reagenzien und Lösemittel

5.7.2.2.1 Aceton

5.7.2.2.2 Toluol

5.7.2.2.3 Ethylacetat

5.7.2.2.4 Lösemittelgemisch: Gemisch aus 95 % Toluol und 5 % Ethylacetat, in Volumenprozent

5.7.3 Standardlösungen

5.7.3.1 Standard-Stammlösung (120 µg/ml)

In einen 100-ml-Messkolben werden jeweils 12 (\pm 1) mg der Weichmacher (5.7.2.1.1 bis 5.7.2.1.4) auf 0,1 mg eingewogen. Nach Zugabe von 25 ml Aceton muss zum Lösen sorgfältig durchmischt werden. Anschließend ist mit Aceton bis zur Füllmarke aufzufüllen und zu durchmischen.

5.7.3.2 Stammlösung des internen Standards, 10 mg/ml, Benzylbutylphthalat in Aceton

5.7.3.3 Verdünnte Lösung des internen Standards, 1 mg/ml, Benzylbutylphthalat in Aceton

5.7.4 Geräte

Gaschromatograph/MSD

Analysensäule:	Optima delta-3, 30 m \times 0,25 mm, Dünnschichtdicke: 0,25 µm, oder eine gleichwertige Säule
Injektor:	Split-/Splitlos-Injektor bei konstantem Druck, oder ein Gleichwertiger, Splitdurchflussmenge 10 ml/min
Injektionsvolumen:	1 µl
Druck:	150 kPa Helium (Mindestreinheit: 99,999 %)
Septum-Spüldurchflussmenge:	2 ml/min
Eingangstemperatur:	275 °C

Temperaturprogramm des Ofens:

Anfangstemperatur:	100 °C
Startphase:	1 min
Temperaturanstieg:	7 °C/min
Endtemperatur:	300 °C
Schlussphase:	10 min

Geringe Abweichungen sind zulässig, wenn die Peakauflösung hinreichend ($R_s \geq 1,5$) ist .

Transfer Line Temperatur: 290 °C

Einzelionenregistrierung: Für jede Verbindung sind zwei Ionen zur quantitativen Bestimmung zu verwenden: Dies sind üblicherweise das Basis-Ion als Zielion und das Ion mit dem zweithöchsten Peak im Massenspektrum als Bestätigungsign. Im Fall von Interferenzen mit anderen Verbindungen, werden andere Ionen gewählt. Das Zielion wird für die quantitative Bestimmung und das Bestätigungsign für den Nachweis der Verbindung verwendet. Die Verwendung eines Bestätigungsigns vermindert das Risiko von Falsch-Positivergebnissen, die durch Störsignale hervorgerufen werden können. Eine Abweichung um 20 % vom erwarteten Response des Bestätigungsigns ist zulässig.

Tabelle 20 — Ziel- und Bestätigungsignen für Weichmacher

Verbindung	CAS-Nummer	Zielion	Bestätigungsign
Triphenylphosphat	115-86-6	325	169
Tri- <i>o</i> -tolyphosphat, <i>o</i> -Trikresylphosphat	78-30-8	165	179
Tri- <i>m</i> -tolyphosphat, <i>m</i> -Trikresylphosphat	563-04-2	368	165
Tri- <i>p</i> -tolyphosphat, <i>p</i> -Trikresylphosphat	78-32-0	368	165

Tabelle 21 — Ziel- und Bestätigungsionen für den internen Standard

Verbindung	CAS-Nummer	Zielion	Bestätigungsion
Benzylbutylphthalat (interner Standard)	85-68-7	149	206

Tabelle 22 — Zeitfenster der registrierten Ionen

Startzeit (min)	Registrierte Ionen (u)
27	149, 206
29	325, 169
31	165, 179, 368

5.7.5 Durchführung

5.7.5.1 Allgemeines

Alle Glasgeräte und anderen Gegenstände, die mit der Probe oder den Standardlösungen in Berührung kommen, sind zweimal mit Aceton zu spülen.

5.7.5.2 Kalibrierstandards

Aus der Stammlösung des internen Standards (5.7.3.2) und der Standard-Stammlösung (5.7.3.1) werden die Weichmacher-Kalibrierstandards in Toluol jeweils mit den Konzentrationen 0,3 µg/ml, 0,6 µg/ml, 1,2 µg/ml, 1,8 µg/ml und 2,4 µg/ml hergestellt, die zusätzlich jeweils 5 µg/ml internen Standard enthalten.

5.7.5.3 Bestimmung

Es ist eine dotierte Blindprobe herzustellen, indem 50 µl der Stammlösung des internen Standards (5.7.3.2) zu 1 000 ml Wasser gegeben werden.

100 ml des nach EN 71-10, 6.4, erhaltenen Migrats sind mit 50 µl der verdünnten Lösung des internen Standards (5.7.3.3) zu versetzen.

Jeweils 100 ml der mit interner Standard-Lösung dotierten Blindprobe und des wässrigen Migrats sind durch Schütteln für 1 min mit 10 ml des Lösemittelgemischs (5.7.2.2.4) zu extrahieren. Nachdem sich die Phasen getrennt haben, ist die obere Phase abzuziehen.

Es ist mit der flüssigchromatographischen Bestimmung unter den in 5.7.4 beschriebenen Bedingungen fortzufahren. Hierzu sind die Kalibrierstandards (5.7.5.2), die dotierte Blindprobe und das wässrige Migrat zu injizieren.

Nachdem die Daten vollständig ermittelt sind, ist mit den entsprechenden Ziel- und Bestätigungsionen eine Kalibrierkurve zu erstellen. Der interne Standard sollte verwendet werden.

5.7.6 Berechnung der Analytkonzentration

Die Konzentration des Analyten im Extrakt ist mittels der Kalibrierkurve zu bestimmen, die mit den Standards aufgestellt wurde. Der Korrelationskoeffizient sollte für eine lineare Kalibrierfunktion besser als 0,995 sein; ist dies nicht der Fall, ist eine Kalibrierfunktion der zweiten Ordnung zu verwenden.

ANMERKUNG Der in der dotierten Blindprobe bestimmte Weichmachergehalt sollte den Gehalt im Kalibrierstandard mit der geringsten Konzentration um nicht mehr als 10 % überschreiten.

5.7.7 Validierung und Präzision

Tabelle 23 — Validierung und Präzision

Bestandteil	Bestimmungs- grenze	Wirkungsgrenze im wässrigen Extrakt	Relative Standard- abweichung bei 30 µg/l	Wiederfindung bei 30 µg/l
	µg/l	µg/l	%	%
Triphenylphosphat	4,5	20	4,6	89
<i>o</i> -Trikresylphosphat	14	20	5,9	99
<i>m</i> -Trikresylphosphat	4,5	20	5,0	85
<i>p</i> -Trikresylphosphat	3,6	20	3,7	90

— Korrelationskoeffizient (r): > 0,995;

— Linearitätsbereich: 0 –50 µg/ml.

Anhang A (informativ)

Analysenverfahren für flüchtige Monomere und Lösemittel

A.1 Statisches Headspace-GC/MS-Verfahren

A.1.1 Kurzbeschreibung

Ziel des Verfahrens ist der Nachweis und die quantitative Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC: Volatile Organic Compounds) in Spielzeug durch Headspace-GC/MS. Hierzu werden Teilproben bestimmter Größe direkt in ein Headspace-Probengefäß (20 ml) eingebracht, das anschließend verschlossen wird. Das Probengefäß wird auf 90 °C erhitzt, wodurch die flüchtigen Bestandteile aus der Probe verdampfen können und eine Gasphase über dem Feststoff bilden. Diese Temperatur wird für 45 min aufrechterhalten, das Headspace-Gas anschließend aus dem Probengefäß extrahiert und zur Analyse direkt in ein GC/MS-System injiziert. Die quantitative Bestimmung der VOC wird durch Anwenden eines Kalibrierfahrens mit externem Standard erzielt. Die Kalibrierreihen werden mit einem internen Standard hinsichtlich experimenteller Veränderungen eingestellt. Als interner Standard wird Toluol-d₈ verwendet.

A.1.2 Reagenzien

A.1.2.1 Analyte und Lösemittel

Tabelle A.1 — Analyte und Lösemittel

Verbindung	Hersteller	Prozentuale Reinheit	CAS-Nummer
Methanol (Lösemittel)	Riedel-de Hæn	99,9	67-56-1
Toluol-d ^a ₈ (interner Standard)	Sigma-Aldrich Co.	≥ 99,5 ^a	108-88-3
Benzol	Sigma-Aldrich Co.	99,8	71-43-2
Toluol	Sigma-Aldrich Co.	98,1	108-88-3
Ethylbenzol	Sigma-Aldrich Co.	99,9	100-41-4
Xylol (alle Isomere)	Sigma-Aldrich Co.	99,3 (<i>o</i> -Xylol) 99,9 (<i>m/p</i> -Xylol)	106-42-3 106-42-4/5
1,3,5-Trimethylbenzol	Sigma-Aldrich Co.	99,0	108-67-8
Trichlorethen	Sigma-Aldrich Co.	98,6	79-01-6
Dichlormethan	Sigma-Aldrich Co.	99,2	75-09-2
<i>n</i> -Hexan	Merck	SupraSolv	110-54-3
Nitrobenzol	Merck	99,0	98-95-3
Cyclohexanon	Aldrich	99,8	108-94-1
3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1on (Isophoron)	Aldrich	99,8	78-59-1

^a Deuterierungsgrad

A.1.3 Referenzlösungen

A.1.3.1 Standard-Stammlösungen

Es werden Kalibrierstandards hergestellt, die Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol (alle Isomere), 1,3,5-Trimethylbenzol, Trichlorethen und Dichlormethan in einer Lösung enthalten. Für *n*-Hexan, Nitrobenzol, Cyclohexanon und 3,5,5-Trimethyl-2-cyclohexen-1-on (Isophoron) sollten getrennte Standard-Stammlösungen verwendet werden. Aus einer Standard-Stammlösung werden Kalibrierstandards mit den Konzentrationen von 0,2 mg/ml und 0,02 mg/ml hergestellt. Die Aufbewahrung der konzentrierten Standard-Stammlösungen und der Standard-Arbeitslösungen erfolgt im Kühlschrank bei etwa 5 °C.

A.1.3.2 Konzentrierte Standard-Stammlösung (etwa 2 mg/ml)

Etwa 200 mg der zu bestimmenden Lösemittel werden in ein 100-ml-Messkolben eingewogen ($\pm 0,1$ mg). Der Kolben wird mit Methanol auf das Maßvolumen aufgefüllt, mit einem Stopfen verschlossen und die Lösung sorgfältig durchmischt.

Zu beginnen ist mit dem Lösemittel mit der geringsten Flüchtigkeit bzw. dem höchsten Siedepunkt.

A.1.3.3 Konzentrierte Stammlösung des internen Standards (etwa 2 mg/ml)

Etwa 200 mg Toluol- d_8 werden in ein 100-ml-Messkolben eingewogen ($\pm 0,1$ mg). Der Kolben wird mit Methanol auf das Maßvolumen aufgefüllt, mit einem Stopfen verschlossen und die Lösung sorgfältig durchmischt.

A.1.3.4 Standard-Arbeitslösung I (etwa 0,2 mg/ml)

Mit einer Messpipette aus Glas werden 10 ml der konzentrierten Standard-Stammlösung (A.1.3.2) in einen 100-ml-Messkolben pipettiert. Der Kolben wird mit Methanol auf das Maßvolumen aufgefüllt, mit einem Stopfen verschlossen und die Lösung sorgfältig durchmischt.

A.1.3.5 Standard-Arbeitslösung II (etwa 0,02 mg/ml)

Mit einer Messpipette aus Glas werden 10 ml der Standard-Arbeitslösung I (A.1.3.4) in einen 100-ml-Messkolben überführt. Der Kolben wird mit Methanol auf das Maßvolumen aufgefüllt, mit einem Stopfen verschlossen und die Lösung sorgfältig durchmischt.

A.1.3.6 Arbeitslösung I des internen Standards (etwa 0,02 mg/ml)

Mit einer Messpipette aus Glas werden 10 ml der konzentrierten Stammlösung des internen Standards (A.1.3.3) in einen 100-ml-Messkolben überführt. Der Kolben wird mit Methanol auf das Maßvolumen aufgefüllt, mit einem Stopfen verschlossen und die Lösung sorgfältig durchmischt.

A.1.4 Geräte

A.1.4.1 Technische Ausrüstung für die statische Headspace-GC/MS

Für die Analyse wird ein Headspace-Probennehmer verwendet. Eine Transfer Line verbindet den Headspace-Probennehmer mit dem GC. Für den Nachweis und die quantitative Bestimmung wird ein Massenspektrometer mit Ionenfalle verwendet.

A.1.4.2 Bedingungen für die Headspace-GC/MS-Analyse

Tabelle A.2 — Statische Headspace-GC/MS: Analysenbedingungen

Geräte	Analysenbedingungen
Headspace-Probennehmer	Headspace-Probengefäß: 20 ml Trägergasdruck: 17 psi Probengefäßdruck: 16 psi Ofentemperatur: 90 °C Probengefäß-Gleichgewichtseinstellungszeit: 45 min Schüttelgeschwindigkeit: niedrig Druckerlegungsdauer: 0,20 min Einspritzdauer: 0,25 min Schleifenfülldauer: 0,05 min Probenschleifen-Gleichgewichtseinstellungszeit: 0,02 min Probenschleifengröße: 1 ml Probenschleife: 120 °C Überführungsleitung: 150 °C GC-Zyklusdauer: 60 min
Gaschromatograph	40 °C (7 min) $\xrightarrow{10\text{ °C/min}}$ 125 °C (0 min) $\xrightarrow{15\text{ °C/min}}$ 250 °C (5 min) Anfangstemperatur: 235 °C Einlassöffnung: Split/splitlos Split-Durchflussmenge: 35 ml Übertragungsdauer (Splitlos-Dauer): 0,50 min
Gas (Trägergas)	Helium 5,0
Säule	DB-VRX: (30 m, ID: 0,25 mm, Dünnschicht: 1,4 µm)
Detektor: ITD 800, Finnigan MAT o- der ein Gleich- wertiger	Lösemittelverzögerung: 3,0 min Erfassungsdauer: 30 min Multiplierspannung: 2 200 V Scan-Modus (Massenbereich kleine/große Masse): 39 – 220 u Scans pro Sekunde: 1
Software	MS ChemStation HP G1034C, Version C.03.00 Mass Spectral Libraries NIST 98 Rev.D.02.00

A.1.5 Durchführung

A.1.5.1 Probenvorbereitung

Die Proben (etwa 10 mg) und eine definierte Menge des internen Standards, ca. 0,2 µg - das entspricht 10 µl der Arbeitslösung I des internen Standards (A.1.3.6) - werden in ein Headspace-Probengefäß (20 ml) eingewogen, das anschließend verschlossen wird. Das Probengefäß wird auf 90 °C erhitzt und diese Temperatur für 45 min beibehalten, bevor das Gas aus dem Probengefäß extrahiert und zur Analyse in ein GC/MS eingespritzt wird.

ANMERKUNG 1 Falls eine Bestimmung der flüchtigen Verbindungen in Proben mit geringen VOC-Konzentrationen notwendig ist, kann die Probenmenge bis auf 300 mg erhöht werden.

ANMERKUNG 2 Besteht eine Probe aus mehreren verschiedenen Materialien (z. B. ein Kinderzelt mit blau, rot und gelb gefärbten Materialien), ist eine getrennte Bestimmung dieser verschiedenen Materialien erforderlich.

Der jeweilige Massenanteil der verschiedenen Materialien der Probe wird in bezug auf die Gesamtprobenmasse bestimmt, um die Emissionswerte der Gesamtprobe berechnen zu können.

A.1.5.2 Herstellung der Standards

Die Kalibrierung erfolgt durch Anwenden von methanolischen Standardlösungen der dreizehn Verbindungen (siehe Tabelle A.1). Alle Lösungen und eine bestimmte Menge des internen Standards werden direkt in ein Headspace-Probengefäß eingewogen, das anschließend verschlossen wird. Das Probengefäß wird auf 90 °C erhitzt und diese Temperatur vor der Injektion in das GC/MS-System für 45 min beibehalten. Um den Linearitätsbereich zu bestimmen, werden Kalibrierkurven mit fünf (oder sechs) Konzentrationsstufen erstellt. Die Absolutmengen der Standards liegen im Bereich von 0,1 µg bis 3,0 µg. Die Absolutmenge des internen Standards beträgt etwa 0,2 µg.

A.1.5.3 Nachweis und quantitative Bestimmung

Der Nachweis und die quantitative Bestimmung der VOC wird mittels GC/MS durchgeführt. Das Zielion wird für die quantitative Bestimmung und die Bestätigungsionen für den qualitativen Nachweis der Verbindung verwendet. In der folgenden Tabelle sind die Retentionszeiten und die charakteristischen Fragmentationen der ausgewählten flüchtigen organischen Verbindungen für das Headspace-Analysenverfahren angegeben.

Tabelle A.3 — Statische Headspace-Analyse: Chromatographische Nachweis-Bezugsdaten

Verbindung	Retentionszeit min	Zielion	Bestätigungs- ionen
Toluol-d ₈	11,4	98	100
Benzol	7,4	78	77/51
Toluol	11,5	91	92/89
Ethylbenzol	14,15	91	106/51
<i>m-p</i> -Xylol	14,5	91	106/105
<i>o</i> -Xylol	15,1	91	106/78
1,3,5-Trimethylbenzol	16,8	105	120/119
Trichlorethen	8,8	130	95/132
Dichlormethan	3,4	49	84/86
<i>n</i> -Hexan	4,7	57	85/43
Nitrobenzol	19,05	77	123/51
Cyclohexanon	15,0	98	55/42
Isophoron	19,6	82	39/138

Für jeden Kalibrierstandard wird das Peakflächenverhältnis berechnet, indem die Peakfläche des Zielions durch die Fläche des internen Standards (Zielion 98) dividiert wird. Die Kalibrierkurve wird durch Auftragen des Peakflächenverhältnisses gegen die Konzentration des Bestandteils in µg erhalten.

A.1.6 Berechnung der Analytkonzentration

Das Peakflächenverhältnis für den Bestandteil in der Probe wird durch Division der Peakfläche des Bestandteils (Zielion) durch die Peakfläche des internen Standards (IS-Zielion) berechnet:

$$\text{Peakflächenverhältnis} = \frac{\text{Peakfläche des Bestandteils (Zielion)}}{\text{Peakfläche des IS (Zielion)}}$$

ANMERKUNG IS = Toluol-d₈ (Zielion 98).

Die Mengen an VOC (Konzentration (x) in μg) werden durch Einsetzen des Peakflächenverhältnisses in die geltende Kalibrierfunktion berechnet:

$$y = a \times x [\mu\text{g}] + b$$

$$\text{Konzentration}(x) \text{ in } \mu\text{g} = \frac{(y(\text{Peakflächenverhältnis}) - b)}{a}$$

$$\text{Konzentration}(x) \text{ in } \mu\text{g/g} = \frac{\mu\text{g}(x)}{\text{g(Probe) je Probenglas}}$$

A.1.7 Validierung und Präzision

A.1.7.1 Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze

Tabelle A.4 — Nachweisgrenze (LoD) und Bestimmungsgrenze (LoQ)

Verbindung	LoD μg absolut	LoQ μg absolut
Benzol	0,03	0,09
Toluol	0,02	0,06
Ethylbenzol	0,04	0,11
<i>m</i> -/p-Xylol	0,03	0,09
<i>o</i> -Xylol	0,02	0,06
1,3,5-Trimethylbenzol	0,01	0,04
Trichlorethen	0,02	0,05
Dichlormethan	0,01	0,03
<i>n</i> -Hexan	0,03	0,09
Nitrobenzol	0,06	0,17
Cyclohexanon	0,03	0,07
Isophoron	0,04	0,12

A.1.7.2 Wiederhol-/Vergleichpräzision

Die Wiederholpräzision des statischen Headspace-Verfahrens wurde überprüft, indem die Standardlösungen und die Proben jeweils fünfmal gemessen wurden. Die Kalibrierstufen für die Standardlösungen und die vom Entwicklungslaboratorium erhaltenen Ergebnisse für die relativen Standardabweichungen (RSD) sind in Tabelle A.5 angegeben; Tabelle A.6 enthält die Ergebnisse für drei "wahre" Spielzeugproben und die zugehörigen relativen Standardabweichungen (RSD).

Tabelle A.5 — Statische Headspace-Analyse: Kalibrierstufen für die Standardlösungen und die Relativstandardabweichungen (RSD)

Verbindung	Stufe 1 µg	Stufe 2 µg	Stufe 3 µg	Stufe 4 µg	Stufe 5 µg	Stufe 6 µg
Dichlormethan	0,1	0,2	0,4	0,8	1,78	
RSD ^a in %	2,4	9,4	1,7	3,4	6,9	
Benzol	0,1	0,2	0,4	1	2	
RSD in %	2,4	3,8	0,8	14,0	6,0	
Trichlorethen	0,1	0,2	0,4	1	2	3
RSD in %	7,5	3,3	1,3	7,2	8,4	3,4
Toluol	0,1	0,2	0,4	1	2	
RSD in %	5,1	3,5	2,2	4,7	0,5	
Ethylbenzol	0,1	0,2	0,4	1	2	
RSD in %	10,1	7,3	4,7	14,4	5,2	
<i>m-p</i> -Xylol	0,2	0,4	0,8	2	4	
RSD in %	10,5	5,4	4,3	11,2	2,6	
<i>o</i> -Xylol	0,1	0,2	0,4	1	2	
RSD in %	4,2	4,9	4,8	12,6	12,5	
1,3,5-Trimethylbenzol	0,1	0,2	0,4	1	2	
RSD in %	3,3	3,9	6,4	11,2	6,1	
Nitrobenzol	0,11	0,21	0,32	1,07		
RSD in %	12,4	6,8	3,5	3,4		
<i>n</i> -Hexan	0,11	0,23	0,60	1,20	2,41	
RSD in %	7,1	8,5	0,5	0,1	0,4	
Cyclohexanon	0,12	0,24	0,47	1,18	3,09	
RSD in %	4,7	4,8	5,7	3,9	6,5	
Isophoron	0,10	0,21	0,31	3,29	4,84	
RSD in %	7,9	9,0	7,8	0,2	0,3	

^a Fünf Bestimmungen für jede Konzentrationsstufe.

Tabelle A.6 — Statische Headspace-Analyse: Ergebnisse für drei "wahre" Spielzeugproben

Probe	1 µg/g	2 µg/g	3 µg/g	4 µg/g	5 µg/g	Mittelwert <i>s</i> µg/g	RSD %
1							
<i>n</i> -Hexan	0,11	0,12	0,13	0,10	0,10	0,11	11,6
Toluol	0,30	0,20	0,26	0,31	0,35	0,29	20,2
Cyclohexanon	21,9	19,6	17,2	17,3	13,5	17,9	17,4
Isophoron	43,4	48,4	44,6	37,0	36,1	41,9	12,5
2							
<i>n</i> -Hexan	0,15	0,13	0,16	0,15	0,21	0,15	18,8
Toluol	2,35	2,65	2,25	2,93	2,28	2,56	11,9
Cyclohexanon	9,4	9,0	7,2	10,3	13,4	9,9	23,3
Isophoron	15,1	15,1	30,6	20,4	15,9	19,4	34,0
3							
<i>n</i> -Hexan	0,20	0,18	0,19	0,22	0,20	0,20	7,5
Toluol	0,85	0,72	0,74	0,82	0,90	0,81	9,3
Ethylbenzol	0,52	0,41	0,45	0,41	0,69	0,50	23,9
<i>m</i> - <i>p</i> -Xylol	0,71	0,53	0,44	0,50	0,72	0,58	22,1
<i>o</i> -Xylol	0,43	0,45	0,37	0,39	0,71	0,47	29,3
1,3,5-Trimethylbenzol	0,16	0,13	0,14	0,09	0,12	0,13	20,2

A.1.7.3 Linearität

Die Linearität wird mit Hilfe der für die Präzisionsbestimmung erhaltenen Daten und des Blindwerts bestimmt. Die Mittelwerte für jede Konzentration der Standardlösungen werden bestimmt und für die Regressionsanalyse verwendet. Für fünf Konzentrationsstufen werden Kalibrierkurven aufgestellt. Die vom Entwicklungslaboratorium für einige wichtige Lösemittel erhaltenen Daten sind in der folgenden Tabelle angegeben.

Tabelle A.7 — Wichtige Lösemittel

Verbindung	Kalibrierfunktion	<i>R</i>
Benzol	$Y = 0,025\ 0 + 3,521\ 6\ x$	0,999\ 2
Toluol	$Y = 0,092\ 2 + 4,607\ 3\ x$	0,999\ 1
Ethylbenzol	$Y = 0,066\ 1 + 4,192\ 8\ x$	0,997\ 8
<i>m</i> - <i>p</i> -Xylol	$Y = 0,381\ 3 + 3,499\ 0\ x$	0,997\ 3
<i>o</i> -Xylol	$Y = 0,214\ 3 + 3,711\ 9\ x$	0,997\ 5
1,3,5-Trimethylbenzol	$Y = 0,278\ 6 + 3,383\ 3\ x$	0,996\ 6
Trichlorethen	$Y = -0,098\ 9 + 1,692\ 4\ x$	0,999\ 0
Dichlormethan	$Y = -0,005\ 0 + 1,783\ 5\ x$	0,999\ 6
<i>n</i> -Hexan	$Y = -0,219\ 0 + 3,262\ 5\ x$	0,995\ 9
Nitrobenzol	$Y = -0,000\ 1 + 1,409\ 0\ x$	0,999\ 3
Cyclohexanon	$Y = 0,045\ 2 + 0,861\ 4\ x$	0,998\ 8
Isophoron	$Y = 0,105\ 5 + 2,073\ 8\ x$	0,999\ 8

A.2 GC/MS-Verfahren mit thermischer Desorption

A.2.1 Kurzbeschreibung

Ziel des Verfahrens ist der qualitative Nachweis und die quantitative Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in Spielzeug durch GC/MS mit thermischer Desorption. Die Proben werden zuerst in einer thermischen Extraktionseinheit bei 40 °C für 15 min extrahiert, indem die flüchtigen Verbindungen von einem Gasprobenahme-Adsorptionsmittlröhrchen gebunden werden. Danach werden die Röhrchen in einer thermischen Desorptionseinheit desorbiert und die Analyte an der Probeneinlassöffnung eines GC/MS-Systems in einer Kühlfalle vereinigt und anschließend zur qualitativen und quantitativen Analyse eingespritzt. Die quantitative Bestimmung der VOC erfolgt unter Anwendung eines Kalibrierverfahrens mit externem Standard. Die Kalibrierlösungen werden wegen experimenteller Schwankungen mit einem internen Standard versehen. Die Bestimmung der VOC durch Adsorptions-Probenahme mit Tenax TA, die thermische Desorption und die Gaschromatographie werden in Übereinstimmung mit ISO 16017-1 (*Air Quality — Sampling and analysis of volatile organic compounds by the sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 1: Pumped sampling*) und ISO/DIS 16000-6 (*Determination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas-chromatography MSD/FID*) durchgeführt.

A.2.2 Reagenzien

A.2.2.1 Sorbensmaterial

Tenax TA (Poly(2,6-diphenyl-*p*-phenylenoxid)), Partikelgröße (0,18–0,25) mm (Maschenzahl von 60 bis 80).

A.2.2.2 Referenzlösungen

A.2.2.2.1 Analyte und Lösemittel

Siehe A.1.2.1.

A.2.2.2.2 Standard-Stammlösung

Siehe A.1.3.

A.2.3 Geräte

Siehe A.1.4.

A.2.3.1 Technische Ausrüstung für die GC/MS mit thermischer Desorption

Alle Proben werden in einer Gerstel-Thermal-Extractor-Einheit extrahiert und die flüchtigen Verbindungen in mit Tenax TA gefüllten Gasprobenahmeröhrchen adsorbiert. Des Weiteren wird ein Gerstel-TubeStandard-PreparationSystem (Gerstel-TSPS) zum Spiken der Kalibrierröhrchen für die Kalibrierung der thermischen Desorptionseinheit verwendet. Tenax TA-Gasprobenahmeröhrchen werden in einer Röhrchen-Konditionier-vorrichtung (Gerstel-TubeConditioner, -TC 1) nachkonditioniert. Alle Analysen werden an einer thermischen Desorptionseinheit (Gerstel-TDS 2) mit automatischer Probenahmefunktion (Gerstel-TDS A), gekoppelt mit einem GC HP 5890 Serie II *plus* und einer Kühlfalleinheit (PTV – Programmes Temperature Vaporizing, Gerstel-KAS 3) durchgeführt. Der qualitative und der quantitative Nachweis erfolgt mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (5972, Hewlett Packard).

A.2.3.2 Sorbensröhrchen

Die Sorbensröhrchen aus Glas können mit mindestens 200 mg des Sorbens Tenax TA gefüllt werden.

Um das Sorbens im Röhrchen festzuhalten, wird eine nichtrostende Stahlfritte oder nicht silanisierte Glaswolle verwendet. Zum Verschließen der Sorbensröhrchen werden Kappen verwendet. Des Weiteren erfolgt das Füllen der Röhrchen entsprechend den Beschreibungen in ISO 16017-1.

A.2.3.3 Sorbensröhrcheneinheiten

Zwei Sorbensröhrchen sind während des Extrahierens und der Probenahme der VOC in der Gerstel-Thermal-Extractor-Einheit miteinander in Reihe verbunden.

A.2.3.4 Durchflusszähler-Kalibrator

Für die Kalibrierung der Gas-Durchflussmenge sollte ein Blasenähler oder irgendein entsprechend geeignetes Gerät verwendet werden.

A.2.3.5 Analysenbedingungen für die GC/MS mit thermischer Desorption

Tabelle A.8 — Thermische Desorption: Analysenbedingungen

Geräte	Analysenbedingungen	
Thermische Desorptionseinheit: Gerstel-TDS 2 und Gerstel-TDS A	TDS A: Durchflussmodus: Anfangstemperatur: Verzögerungsdauer: 1. Temperaturanstiegsrate: 1. Endtemperatur: 1. Schlussphase: Transfer Line: Gas-Probenahmeröhrchen mit Tenax TA, Gerstel	Probenmodus, Probenentfernung Splitlos 30 °C 0,30 min 60 °C/min 300 °C 5 min 300 °C
Gaschromatograph	50 °C (2 min) $\xrightarrow{15\text{ °C/min}}$ 260 °C (2 min) Fluss: Geschwindigkeit: Druck: Druckluftmodus: Transfer Line (Interface):	1 ml/min 38,6 cm/s 10,6 psi Konstanter Durchfluss 300 °C
Gas (Trägergas)	Helium 5,0	
Säule	HP-Ultra 2: 50 m, ID: 0,32 mm, Dünnschicht: 0,25 µm	
Injektor Kühlfalle Gerstel-KAS 3	Durchflussmodus: Splitlos-Zeit: Gleichgewichtsdauer: Anfangstemperatur: 1. Temperaturanstiegsrate: 1. Endtemperatur: 1. Schlussphase: Glaseinsatz:	Splitlos 1,5 min 0,5 min -150 °C 10 °C/s 300 °C 3 min Gefüllt mit Tenax TA
Detektor: MSD HP 5972	Lösemittelverzögerung: Menü-Auswahl: Multiplierspannung: Scan-Modus (Massenbereich kleine/große Masse): Scans je Sekunde: MS-Schwellenwert: Probenahme:	3,50 min MAX.U 1 750 V (35–450) u 1,8 150 2
Software	MS ChemStation HP G1034C, Version C.03.00 Mass Spectral Libraries NIST 98 Rev.D.02.00	

A.2.4 Durchführung

A.2.4.1 Vorbereitung der Probenahme-Röhrchen

Das Vorkonditionieren, die Aufbewahrung der konditionierten Sorbensröhrchen vor der Probenahme, das Nachkonditionieren und die Aufbewahrung der nach der Probenahme beladenen Röhrchen erfolgt nach ISO 16017-1.

A.2.4.2 Vorkonditionieren des handelsüblichen Tenax TA

Die Röhrchen werden für mindestens 18 h einer Temperatur von 330 °C bei einer Trägergas-Durchflussmenge von 100 ml/min ausgesetzt.

A.2.4.3 Aufbewahrung der konditionierten Sorbensröhrchen vor der Probenahme

Die konditionierten Röhrchen werden mit Kappen verschlossen und in einem emissionsfreien Behälter bei Umgebungstemperatur aufbewahrt.

A.2.4.4 Nachkonditionieren der vorgereinigten Probenahme-Röhrchen

Vor der Verwendung der Probenahme-Röhrchen werden die möglicherweise im Röhrchen adsorbierten Spuren flüchtiger organischer Verbindungen für 10 min bei einer Temperatur von 300 °C ausgetrieben. Der jeweilige Blindwert des Röhrchens wird durch Analysieren der unbeladenen Röhrchen unter den üblichen Bedingungen bestimmt. Der Blindwert der Sorbensröhrchen ist tolerierbar, wenn die Artefakt-Peaks weniger als 10 % der Peakflächen für die betrachteten Analyten entsprechen (ENV 13999-1:2001). In diesem Fall sollten die Peakflächen weniger als 10 % der Flächen für die geringste Standardkonzentration betragen. Bei einem zu hohen Blindwert wird die Konditionierung wiederholt.

A.2.4.5 Aufbewahrung der beladenen Probenahme-Röhrchen

Um mögliche Änderungen zu vermeiden, werden die Proben möglichst bald, aber nicht später als einen Monat nach der Probenahme, analysiert (ENV 13999-1:2001).¹⁾

A.2.4.6 Probenvorbereitung

Alle Proben (10 mg bis 50 mg) werden in große Extraktionsröhrchen (Innendurchmesser von 13 mm, 178 mm lang) aus Glas eingewogen. Anschließend folgt die Extraktion in einer Thermal-Extractor-Einheit für 15 min bei 40 °C und einer Stickstoff-Durchflussmenge von 20 ml/min, wobei die flüchtigen Verbindungen bei dieser Temperatur in Adsorbensröhrchen an Tenax TA adsorbiert werden. Für die Extraktion und die Probenahme der VOC werden zwei Röhrchen in Reihe verbunden. Diese beladenen Röhrchen werden dann mit einer bestimmten Menge internem Standard [etwa 0,2 µg Toluol-d₈ und 10 µl Arbeitslösung I des internen Standards (A.1.3.4)] im Gerstel-TubeStandardPreparationSystem (Stickstoff-Durchflussmenge von 100 ml/min) gespikt und die flüchtigen Verbindungen anschließend in der thermischen Desorptionseinheit bei 300 °C (5 min) desorbiert und in der Kühlfalle in der Einlassöffnung aufgefangen. Die vollständige Desorption der auf den Sorbensröhrchen eingefangenen flüchtigen Verbindungen wird durch eine zweite Desorption (300 °C/5 min) überprüft.

ANMERKUNG 1 Falls eine Bestimmung der flüchtigen Verbindungen in Proben mit geringen VOC-Konzentrationen notwendig ist, kann die Probenmenge auf bis zu 300 mg erhöht werden.

ANMERKUNG 2 Besteht eine Probe aus mehreren verschiedenen Materialien (z. B. ein Kinderzelt mit blau, rot und gelb gefärbten Materialien), ist eine getrennte Bestimmung dieser verschiedenen Materialien erforderlich.

1) Die Auswirkungen der Aufbewahrung sind nicht bekannt, jedoch lassen bestimmte Erfahrungen (ECA, 1993) vermuten, dass sie bei Raumtemperatur für mehrere Monate stabil sein können (ENV 13999-1:2001).

Der jeweilige Massenanteil der verschiedenen Materialien der Probe wird in bezug auf die Gesamtprobenmasse bestimmt, um die Emissionswerte der Gesamtprobe berechnen zu können.

A.2.4.7 Herstellung der Standards

Die Kalibrierung erfolgt mit den Verdünnungen der dreizehn Verbindungen (siehe Tabelle A.1) in Methanol. Durch Spiken der Tenax TA-Adsorbensröhrchen mit Standards im Gerstel-TubeStandardPreparationSystem (Stickstoff-Durchflussmenge von 100 ml/min) werden Kalibrierkurven des externen Standards aufgestellt. Als interner Standard wird Toluol-d₈ verwendet. Anschließend werden die Röhrchen in der thermischen Desorptionseinheit unter den gleichen thermischen Desorptionsbedingungen, wie sie für die Proben angewendet wurden, bei 300 °C (5 min) thermisch desorbiert. Um den Linearitätsbereich für die dreizehn relevanten Verbindungen zu bestimmen, werden Kalibrierkurven mit fünf (oder sechs) Konzentrationsstufen aufgestellt. Die Mengen der Standards liegen im Bereich von 0,02 µg [entsprechend 1 µl der Standard-Arbeitslösung II (A.1.3.5)] bis 3 µg [entsprechend 15 µl der Standard-Arbeitslösung I (A.1.3.4)]. Die Menge des internen Standards beträgt etwa 0,2 µg [10 µl der Arbeitslösung I des internen Standards (A.1.3.6)].

A.2.4.8 Nachweis und quantitative Bestimmung

Der Nachweis und die quantitative Bestimmung der VOC wird mit Hilfe von GC-MS durchgeführt. Das Zielion wird für die quantitative Bestimmung und die Bestätigungsgionen für den qualitativen Nachweis verwendet. In der folgenden Tabelle sind die Retentionszeiten und die charakteristischen Fragmentionen der für das Verfahren mit thermischer Desorption ausgewählten flüchtigen organischen Verbindungen angegeben.

Tabelle A.9 — Thermische Desorption: Chromatographische Nachweis-Bezugsdaten

Verbindung	Retentionszeit min	Zielion	Bestätigungsgionen
Toluol-d ₈	5,82	98	100
Benzol	4,57	78	77/51
Toluol	5,87	91	92/89
Ethylbenzol	7,13	91	106/51
<i>m-p</i> -Xylol	7,23	91	106/105
<i>o</i> -Xylol	7,56	91	106/78
1,3,5-Trimethylbenzol	8,48	105	120/119
Trichlorethen	4,98	130	95/132
Dichlormethan	4,02	49	84/86
<i>n</i> -Hexan	3,90	57	85/43
Nitrobenzol	9,97	77	123/51
Cyclohexanon	7,53	55	98/42
Isophoron	10,34	82	39/138

Für jeden Kalibrierstandard wird das Peakflächenverhältnis berechnet, indem die Peakfläche des Zielions durch die Fläche des internen Standards (Zielion 98) dividiert wird. Die Kalibrierkurve wird durch Auftragen des Peakflächenverhältnisses gegen die Konzentration des Bestandteils in µg erhalten.

A.2.5 Berechnung der Analytkonzentration

A.2.5.1 Berechnung in µg/g

Siehe A.1.6.

A.2.5.2 Berechnung in µg/m³

Um die Ergebnisse des Verfahrens mit thermischer Desorption (in µg/g) mit den in µg/m³ angegebenen Grenzwerten zu vergleichen, müssen einige Berechnungen angestellt werden. Die folgenden Parameter wurden als Grundlage für diese Berechnungen verwendet.

Zeltartige Erzeugnisse: Volumen des Spielzeltes: 1 m³

Helme und Ähnliches: Volumen: 9 200 cm³ (beruhend auf den anthropometrischen Daten des für 3 % der 12jährigen Jungen geltenden Kopf-Höchstdurchmessers von 25,6 cm)

Aufblasbare Erzeugnisse: Volumen: 25 l (Probeschätzung), unter der Annahme, dass nur 10 % davon eingeatmet werden

Zuerst wird der Belastungsfaktor L in g/m³ berechnet und dieser Belastungsfaktor dann auf das Volumen des gläsernen Extraktionsröhrchens bezogen.

Beispiel für zeltartige Erzeugnisse:

- 1) Belastungsfaktor des Kinderzimmers: Masse des Zeltes in g/1 m³ ($M_{\text{toy}}/1 \text{ m}^3$);
- 2) Volumen des Extraktionsgläserns: 0,000 023 61 m³ (V_e).

Berechneter Belastungsfaktor des gläsernen Extraktionsröhrchens (L): $M_{\text{toy}}/1 \text{ m}^3 \rightarrow M_a/0,000 \text{ 023 61 m}^3$.

ANMERKUNG Es ist möglich, entweder diese berechnete Masse für die Analyse zu wählen oder eine andere Masse auf die berechnete Masse zu beziehen.

Mit dieser (berechneten) Masse ist es möglich, die unter den zu erwartenden Bedingungen auftretende Emission von VOC (M_{absolut}) zu bestimmen.

Des Weiteren ist es erforderlich, die Emissionswerte auf das Extraktionsgasvolumen (Stickstoff-Durchflussmenge von 20 ml/min für 15 min ergibt 300 ml) zu beziehen:

$$C_x [\mu\text{g}/\text{m}^3] \rightarrow \frac{M_{\text{absolut}} [\mu\text{g}] \times 1000}{V_{\text{Gas}} [\text{l}]}$$

Umfassend ausgedrückt, berechnet sich die Menge an flüchtigen Verbindungen in µg/m³ nach:

$$C_x = \frac{M_{\text{absolut}} V_e M_{\text{toy}}}{V_{\text{Gas}} M_a V_{\text{Ref}}} \times 1000 = \frac{M_{\text{absolut}}}{V_{\text{Gas}}} \times L_{\text{rel}} \times 1000$$

Dabei ist:

- C_x die Konzentration der flüchtigen Stoffe im Extraktionsröhrchen, in µg/m³;
- M_{absolut} die Masse aller flüchtigen Stoffe aus der Analysenprobe, in µg;
- V_e das Volumen des gläsernen Extraktionsröhrchens, in m³;

V_{Gas} das Extraktionsgasvolumen (Probenahmedauer \times Stickstoff-Durchflussmenge), in l;

V_{Ref} das vom CEN vorgegebene Bezugsvolumen, in m³;

M_{toy} die Gesamtmasse der Spielzeugprobe, in g;

M_{a} die Masse der Analysenprobe, in g;

L der Beladungsfaktor = $M_{\text{a}}/V_{\text{e}}$, in g/m³;

L_{rel} der relative Beladungsfaktor = $M_{\text{toy}} V_{\text{e}}/V_{\text{Ref}} M_{\text{a}}$.

A.2.6 Validierung und Präzision

A.2.6.1 Nachweisgrenze (LoD) und Bestimmungsgrenze (LoQ)

LoD und LoQ werden durch fünf Wiederholinjektionen mit der geringsten Standardkonzentration bestimmt, die direkt in das gläserne Extraktionsröhrchen zu injizieren sind, wobei die Analyse und die Berechnung der Emissionswerte in gleicher Weise, wie für die Proben (siehe A.2.5.2), erfolgt:

Beispiel für zeltartige Erzeugnisse:

V_{e} : 0,000 023 61 m³

M_{toy} : 1 000 g

M_{a} : 0,050 0 g

V_{Ref} : 1 m³

Tabelle A.10 — Nachweisgrenze (LoD) und Bestimmungsgrenze (LoQ)

Verbindung	LoD µg/m ³	LoQ µg/m ³
Benzol	7,9	24
Toluol	7,9	24
Ethylbenzol	6,3	19
<i>m-p</i> -Xylol	3,1	9
<i>o</i> -Xylol	6,3	19
1,3,5-Trimethylbenzol	7,9	24
Trichlorethen	11,0	33
Dichlormethan	11,0	33
<i>n</i> -Hexan	14,2	43
Nitrobenzol	11,0	33
Cyclohexanon	9,4	28
Isophoron	9,4	28

A.2.6.2 Wiederhol- und Vergleichpräzision

Die Kalibrierstufen für die Standardlösungen mit den zugehörigen relativen Standardabweichungen (RSD) sind in Tabelle A.11 und die Ergebnisse der Proben in Tabelle A.12 und Tabelle A.13 angegeben.

Tabelle A.11 — Thermische Desorption: Kalibrierstufen für die Standardlösungen und die Relativstandardabweichungen (RSD)

Verbindung	Stufe 1 µg	Stufe 2 µg	Stufe 3 µg	Stufe 4 µg	Stufe 5 µg	Stufe 6 µg
Dichlormethan	0,02	0,04	0,1	0,2	1	
RSD ^a in %	8,5	8,9	0,3	2,5	2,2	
Benzol	0,02	0,04	0,1	0,2	1	2
RSD in %	12,5	7,0	2,7	1,0	7,3	3,3
Trichlorethen	0,02	0,04	0,1	0,2	1	
RSD in %	3,3	4,1	6,9	8,6	12,4	
Toluol	0,02	0,04	0,1	0,2	1	2
RSD in %	13,6	7,2	10,6	0,8	12,9	14,8
Ethylbenzol	0,02	0,04	0,1	0,2	1	2
RSD in %	1,9	5,6	0,5	8,3	11,7	13,3
<i>m/p</i> -Xylol	0,04	0,08	0,2	0,4	2	
RSD in %	1,2	9,9	1,4	1,4	13,0	
<i>o</i> -Xylol	0,02	0,04	0,1	0,2	1	2
RSD in %	5,3	13,4	9,2	10,2	8,2	0,9
1,3,5-Trimethylbenzol	0,02	0,04	0,1	0,2	1	2
RSD in %	1,6	3,0	7,6	2,3	4,8	13,7
Nitrobenzol	0,02	0,04	0,10	0,21	0,41	1,07
RSD in %	8,4	2,7	3,4	1,3	0,9	1,0
<i>n</i> -Hexan	0,02	0,05	0,09	1,34	2,68	
RSD in %	3,8	1,8	3,7	0,2	3,8	
Cyclohexanon	0,05	0,10	0,50	1,00	3,09	4,63
RSD in %	5,1	4,21	5,09	0,57	2,24	0,44
Isophoron	0,04	0,16	0,32	1,07	3,23	4,84
RSD in %	6,6	0,4	0,5	2,4	1,1	1,7

^a Fünf Bestimmungen für jede Konzentration.

Tabelle A.12 — Thermische Desorption: Ergebnisse für eine „wahre“ Spielzeugprobe mit hohem Konzentrationsgrad

Verbindung	1 µg/m ³	2 µg/m ³	3 µg/m ³	4 µg/m ³	5 µg/m ³	RSD %
Toluol	209	215	252	355	235	23,5
Ethylbenzol	88	77	84	69	60	15,0
Xylen	148	142	167	148	152	6,2
Cyclohexanon	6,886	5,492	6,136	5,635	6,274	9,1
1,3,5-Trimethylbenzol	13,1	8,4	13,6	13,8	12,5	18,1
Isophoron	20,887	19,228	19,231	15,352	17,355	11,5
TVOC ^a	37,713	24,984	36,510	30,733	34,526	15,7

^a TVOC = Gesamtmenge flüchtiger organischer Verbindungen (en: total volatile organic compounds)

Tabelle A.13 — Thermische Desorption: Ergebnisse für eine „wahre“ Spielzeugprobe mit niedrigem Konzentrationsgrad

Verbindung	1 µg/m ³	2 µg/m ³	3 µg/m ³	4 µg/m ³	5 µg/m ³	RSD %
Toluol	13,1	10,9	15,3	13,5	13,0	11,9
Ethylbenzol	0,5	0,55	0,6	0,6	0,6	7,8
Xylol (alle Isomere)	0,85	1,0	0,8	0,8	0,8	10,2
1,3,5-Trimethylbenzol	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	20,3

A.2.6.3 Linearität

In der folgenden Tabelle sind die vom Entwicklungslabor für einige wichtige Lösemittel erhaltenen Daten angegeben.

Tabelle A.14 — Wichtige Lösemittel

Verbindung	Kalibrierfunktion	R
Benzol	$Y = 0,065\ 5 + 4,428\ 4\ x$	0,999\ 8
Toluol	$Y = 0,074\ 2 + 4,471\ 4\ x$	0,999\ 6
Ethylbenzol	$Y = 0,110\ 4 + 5,073\ 4\ x$	0,998\ 6
<i>m</i> -/p-Xylol	$Y = 0,089\ 1 + 4,374\ 7\ x$	0,999\ 2
<i>o</i> -Xylol	$Y = -0,047\ 7 + 4,741\ 7\ x$	1,000\ 0
1,3,5-Trimethylbenzol	$Y = 0,035\ 0 + 4,848\ 5\ x$	0,999\ 6
Trichlorethen	$Y = 0,012\ 0 + 0,998\ 4\ x$	0,999\ 8
Dichlormethan	$Y = 0,030\ 3 + 1,639\ 3\ x$	0,999\ 5
<i>n</i> -Hexan	$Y = -0,026\ 0 + 5,480\ 2\ x$	0,999\ 9
Nitrobenzol	$Y = -0,087\ 4 + 3,71\ x$	0,996\ 4
Cyclohexanon	$Y = -0,088\ 1 + 2,722\ 7\ x$	1,000\ 0
Isophoron	$Y = 0,226\ 9 + 4,897\ 8\ x$	0,997\ 2

Anhang ZA (informativ)

Abschnitte in dieser Europäischen Norm, die grundlegende Anforderungen oder andere Vorgaben von EU-Richtlinien betreffen

Diese Europäische Norm wurde im Rahmen eines Mandates, das dem CEN von der Europäischen Kommission und der Europäischen Freihandelszone erteilt wurde, erarbeitet und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinie 88/378/EWG.

WARNHINWEIS: Für Produkte, die in den Anwendungsbereich dieser Norm fallen, können weitere Anforderungen und weitere EU-Richtlinien anwendbar (gültig) sein.

Die nachfolgend in Tabelle ZA.1 im einzelnen angegebenen Abschnitte dieser Norm sind geeignet, Anforderungen der Richtlinie 88/378/EWG zu unterstützen.

Die Übereinstimmung mit dieser Norm ist eine Möglichkeit, die relevanten grundlegenden Anforderungen der betreffenden Richtlinie und der zugehörigen EFTA-Vorschriften zu erfüllen.

Tabelle ZA.1 — Übereinstimmung zwischen dieser Europäischen Norm und der Richtlinie 88/378/EWG

Anforderungen der Richtlinie 88/378/EWG	Entsprechende Abschnitte mit Anforderungen in dieser Norm
ANHANG II.3.1, Chemische Eigenschaften	Abschnitt 5
ANHANG II.3.3, Chemische Eigenschaften	Abschnitt 5

Literaturhinweise

- [1] ECA-Report No. 13 (1993): *Determination of VOCs emitted from indoor materials and products — Interlaboratory comparison of small chamber measurements*, EUR 15054 EN, 1993.
- [2] ISO/DIS 16000-6, *Indoor air — Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MSD/FID*.
- [3] ISO 16017-1, *Indoor, ambient and workplace air — Sampling and analysis of volatile organic compounds by sorbent tube/thermal desorption/capillary gas chromatography — Part 1: Pumped sampling*.
- [4] ENV 13999-1, *Klebstoffe — Kurzzeit-Verfahren zum Messen der Emissionseigenschaften von lösemittelarmen oder lösemittelfreien Klebstoffen nach der Applikation — Teil 1: Allgemeines Verfahren*.
- [5] EN ISO 105-F10, *Textilien — Farbechtheitsprüfungen — Teil F10: Spezifikation für Mehrfachfaser-Begleitgewebe*.