

Anhang 4 zur Vergabegrundlage RAL-UZ 14

Verfahren zur Prüfung des Emissionspotentials flüchtiger organischer Verbindungen aus Kopierpapier für die Vergabe des Blauen Engels nach RAL-UZ 14

Übersicht

1. Definitionen
2. Geräte
3. Prüfmaterial
4. Probenvorbereitung und Analysenverfahren
5. Auswertung und Prüfbericht
6. Prüfinstitute
7. Literatur

1. Definitionen

Prüfstück

Teil der Papierprobe, die für die Thermoextraktion (TE) vorbereitet wurde, um das Emissionspotenzial des Papiers zu bestimmen.

VOC, Volatile Organic Compounds (Flüchtige organische Verbindungen)

Organische Verbindungen, die von dem Prüfstück emittiert und bei der Thermoextraktion nachgewiesen werden. Hier, im Sinne dieses Prüfverfahrens, die identifizierten und nicht identifizierten organischen Verbindungen, die zwischen n-Hexan und n-Hexadekan eluieren, einschließlich dieser Verbindungen.

TVOC (Total Volatile Organic Compounds)

Summe der Konzentrationen ($\mu\text{g/g}$) der identifizierten und nicht identifizierten flüchtigen organischen Verbindungen, die zwischen n-Hexan und n-Hexadekan eluieren, einschließlich dieser Verbindungen, berechnet als Toluoläquivalent, gemäß Formel 1.

SVOC (schwerer flüchtigen organischen Verbindungen)

Schwerer flüchtige organische Verbindungen (identifiziert und nicht identifiziert), die nach n-Hexadekan und bis n-Docosan eluieren.

TSVOC (Total Semivolatile Organic Compounds)

Summe der Konzentrationen ($\mu\text{g/g}$) der identifizierten und nicht identifizierten schwerer flüchtigen organischen Verbindungen, die nach n-Hexadekan und bis n-Docosan eluieren, berechnet als Alkanäquivalent, gemäß Formel 2.

2. Geräte

- Skalpell oder Schere zum Ausschneiden eines Papierstreifens aus der Mitte des Papierblattes
- Pinzette zum Überführen des Papierstreifens in das TE-Glasrohr
- Thermoextraktor (TE) der Fa. Gerstel
- Gaschromatograph mit Thermodesorptionseinheit, gekoppelt an ein Massenspektrometer mit Auswerteeinheit

3. Prüfmaterial

3.1 Auswahl

Zur Prüfung sind Muster auszuwählen, deren Produktion maximal 4 Wochen zurückliegt. Die Verantwortung für die Anlieferung frischen Prüfmaterials liegt beim Auftraggeber der Prüfung. In der Regel wird ein Muster im Originalgebinde (500 Seiten) angeliefert. Das Herstellungsdatum und die Chargennummer sind anzugeben.

Für die Prüfung sind Muster aus drei unterschiedlichen Chargen pro Papiersorte bereitzustellen.

3.2 Herstellung des Prüfkörpers

Bei der Herstellung des Prüfstückes ist darauf zu achten, dass das Prüfstück nicht kontaminiert wird. Das Prüfstück darf nicht mit den Händen berührt werden, sondern nur mit einer sauberen Pinzette.

Aus dem Originalgebinde wird aus der Mitte ein Papierblatt entnommen. Dieses Blatt wird auf als inerte Unterlage gelegt. Dann werden aus diesem Blatt wiederum mittig drei Streifen von ca. 3 mm x 60 mm mit einem Skalpell ausgeschnitten. Ein Papierstreifen sollte ca. 13 ± 1 mg wiegen. Das Gewicht ist mit einer Genauigkeit von 0,1 mg zu bestimmen.

Der Papierstreifen wird mit einer Pinzette in das TE-Glasrohr überführt.

4. Analysenverfahren und Auswertung

4.1 Grundlage

Das Analysenverfahren der Thermoextraktion beruht auf dem Prinzip einer dynamischen Headspace-Analyse. Das Prüfstück wird hierbei von 40°C auf 180°C im Stickstoffstrom aufgeheizt und diese Temperatur für 12 Minuten gehalten. Die dabei extrahierten Substanzen werden auf einem mit internen Standard (ISTD) dotierten Tenax-Rohr gesammelt und anschließend mittels Thermodesorption analysiert. Dabei werden die Substanzen gaschromatographisch aufgetrennt und mittels Massenspektrometer identifiziert und quantifiziert. Das Emissionspotenzial des Papiers wird daraus abgeleitet und als TE-Wert angegeben.

4.2 Beispiel für ein erprobtes Analysenverfahren:

Thermodesorption/Kaltaufgabesystem Gerstel TDS-2 / KAS-4 mit Glaswoll-Liner (Temperaturprogramm 40-180°C mit 40°C/min, halten 5 min bei 180°C / Kryofokussierung bei -100 °C, Aufheizen mit 12°C/s auf 300°C / He-Fluss 51 ml/min)

Agilent GC 7890 / MSD 7973 (Säule DB 5 1; 30 m; 0,25 mm; 1 µm; Temperaturprogramm 40°C für 6 min, 4°C/min auf 80°C für 0 min, 10°C/min auf 110°C für 0 min, 30°C/min auf 300°C, halten für 5 min / MSD: scan 35 - 550; 2 scans/sec; Transferline: 300°C; NIST02 - Datenbank)

Mit diesem Verfahren lassen sich auch schwerer flüchtige Verbindungen, wie z.B. Diisopropylnaphthalin und Dibutylphthalat nachweisen [1].

Bei der Nutzung eines Thermoextraktors eines anderen Herstellers ist die Äquivalenz zum Gerstel-TE sicherzustellen. Der Nachweis der Äquivalenz ist, wie im Abschnitt 6 beschrieben, gegenüber der BAM zu erbringen.

4.3 Auswertung

Für alle Substanzen im VOC-Bereich ist der Summenwert TVOC als Toluoläquivalent in µg/g zu bestimmen. Für alle Substanzen im SVOC-Bereich ist der Summenwert TSVOC als Alkanäquivalent in µg/g zu bestimmen. Für Diisopropylnaphthalin ist der Summenwert aller Isomere über eine externe Kalibrierung mit 2,6-Diisopropylnaphthalin oder Diisopropylnaphthalin Isomerengemisch in µg/g zu bestimmen.

Für die Kalibrierung werden mit Tenax TA gefüllte Desorptionsröhrchen mit Kalibrierlösungen von ISTD, Toluol, Alkanen und 2,6-Diisopropylnaphthalin in Methanol bzw. Ethanol gespickt. Dazu wird ein Mikroliter der Lösung auf den Glaswollstopfen bzw. die Glasfritte vor dem Tenax TA gespritzt und 1 Liter VOC-freie Luft zum Entfernen des Lösungsmittels durch das

Rohr gesaugt. Die Analyse der Kalibrierstandards erfolgt nach der Thermodesorption des Tenax durch Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie.

Für die Bestimmung der Summenparameter TVOC und TSVOC wird die Gesamtfläche aller aus dem Prüfstück extrahierten Substanzpeaks ermittelt, siehe auch [2]. Der Verlauf der Basislinie muss durch die Analyse leerer Glasrohre (Blank) bekannt sein.

Die Berechnung des TE- Wertes, der ein Maß für das Emissionspotenzials des Papiers ist, in Mikrogramm pro Gramm geschieht nach folgenden Formeln:

$$EP_{VOC} = R_T \times \frac{A_S}{m_P} \quad \text{Formel 1}$$

EP: Emissionspotenzial in µg/g (hier: TE-Wert)

R_T : Responsefaktor Toluol = Masse Toluol in Nanogramm (ng) / Peakfläche Toluol A_S :
Peakflächen (VOC)

m_P : Einwaage der Probe in mg

$$EP_{SVOC} = R_A \times \frac{A_S}{m_P} \quad \text{Formel 2}$$

EP: Emissionspotenzial in µg/g (hier: TE-Wert)

R_A : Responsefaktor Toluol = Masse Toluol in Nanogramm (ng) / Peakfläche Alkane

A_S : Peakflächen SVOC

m_P : Einwaage der Probe in mg

5. Prüfbericht

Im Prüfbericht sind die Daten der Prüfung und die vollständige Auswertung für das Produkt zu dokumentieren.

Hierbei sind mindestens folgende Angaben aufzunehmen:

Hersteller

Genaue Produktbezeichnung (incl. Chargennummer und Produktionsdatum)

Eingangsdatum, Untersuchungsdatum/-zeitraum

Herstellung der Prüfstücke (Abmessungen, Gewicht)

Prüf- und Analysenbedingungen

TE TVOC in µg/g = Summenwert der extrahierten VOCs als TVOC in Toluoläquivalenten

TE SVOC in µg/g = Summenwert der extrahierten SVOCs als TSVOC in Alkanäquivalenten

TE DIPN in µg/g = Summenwert der extrahierten Diisopropylnaphthalinisomere quantifiziert als 2,6-Diisopropylnaphthalin bzw. Diisopropylnaphthalinisomere
Der Summenwert ist dabei der Mittelwert aus jeweils drei Messungen der drei Chargen.
Unterschrift des Prüfers.

6. Prüfinstitute

Die Emissionsprüfung für die Beantragung des Umweltzeichens Blauer Engel für Recycling-Kopierpapiere innerhalb des RAL-UZ 14 darf nur von geeigneten Instituten durchgeführt werden.

Prüfinstitute sind als geeignet anzusehen, wenn sie über die notwendigen apparativen Einrichtungen und ein Qualitätsmanagementsystem verfügen (bzw. für den Bereich dieser Prüfungen akkreditiert sind) und über die erfolgreiche Teilnahme an einschlägigen Rundversuchen ihre Befähigung zur Durchführung dieser Prüfungen nachgewiesen haben. Der Nachweis über die Einhaltung dieser Anforderungen ist gegenüber der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Fachbereich 4.2 „Materialien- und Luftschadstoffe“, zu erbringen.

7. Literatur

- [1] Jann, O., Wilke, O.: Möglichkeiten und Grenzen bei der Bestimmung von SVOC-Emissionen aus Materialien und Produkten. VDI-Kolloquium „Neuere Entwicklungen bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität“, 11.-13.06.2002, Schwäbisch Gmünd, VDI-Bericht 1656 p:357 -367, VDI-Verlag, 2002
- [2] DIN ISO 16000-6: Innenraumluftverunreinigungen. Teil 6: Bestimmung von VOC in der Innenraumluft und in Prüfkammern. Probenahme auf TENAX TA, thermische Desorption und Gaschromatographie/MSD bzw. FID (ISO/DIS 16000-6:2012).