

## Vergabegrundlage für Umweltzeichen

### Emissionsarme Holzwerkstoffplatten

### RAL-UZ 76



**Ausgabe April 2011**

RAL gGmbH

Siegburger Straße 39, 53757 Sankt Augustin, Germany Telefon: +49 (0) 22 41-16 05-0

Telefax: +49 (0) 22 41-16 05-11

Internet: [www.blauer-engel.de](http://www.blauer-engel.de), e-mail: [Umweltzeichen@RAL-gGmbH.de](mailto:Umweltzeichen@RAL-gGmbH.de)

**Verlängerung ohne Änderung um 1 Jahr**  
**Verlängerung bis 31.12.2013 ohne Änderung**  
**Weitere Verlängerung ohne Änderung um 1 Jahr, bis zum 31.12.2014**

## **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Vorbemerkung .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Geltungsbereich .....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Anforderungen.....</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Nachweise.....</b>	<b>5</b>
<b>5</b>	<b>Zeichennehmer und Beteiligte.....</b>	<b>6</b>
<b>6</b>	<b>Zeichenbenutzung.....</b>	<b>7</b>

Anhang 1 zur Vergabegrundlage.....

Anhang 2 zur Vergabegrundlage.....

Mustervertrag.....

Anlage zum Vertrag.....

Checkliste.....

## **1 Vorbemerkung**

**1.1** Die Jury Umweltzeichen hat in Zusammenarbeit mit dem Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, dem Umweltbundesamt und unter Einbeziehung der Ergebnisse der RAL gGmbH einberufenen Anhörungsbesprechungen diese Grundlage für die Vergabe des Umweltzeichens beschlossen. Mit der Vergabe des Umweltzeichens wurde die RAL gGmbH beauftragt.

Für alle Erzeugnisse, soweit diese die nachstehenden Bedingungen erfüllen, kann nach Antragstellung bei der RAL gGmbH auf der Grundlage eines mit der RAL gGmbH abzuschließenden Zeichenbenutzungsvertrages die Erlaubnis zur Verwendung des Umweltzeichens erteilt werden.

**1.2** Das Umweltzeichen für emissionsarme Holzwerkstoffplatten soll dem Verbraucher die Möglichkeit geben, diejenigen Produkte auswählen zu können, die keinen nennenswerten Beitrag zur Belastung der Innenraumluft leisten.

In weiteren Anforderungen werden andere in Holzwerkstoffen eingesetzte Stoffe geregelt.

## **2 Geltungsbereich**

Diese Vergabegrundlage gilt für im Innenraum einzusetzende (unbeschichtete oder beschichtete) Holzwerkstoffplatten. Als Bindemittel sind PF-Harze, PMDI-Harze, TF-Harze, Aminoplastharze und Polyvinylacetat-Leime (PVAc) zugelassen<sup>1</sup>:

**2.1** Spanplatten gemäß DIN 68762, DIN EN 312, DIN EN 13986, DIN EN 14755, DIN EN 14322;

**2.2** Tischlerplatten gemäß DIN 68705, DIN EN 13986;

**2.3** Faserplatten gemäß DIN EN 622-1 bis -5, DIN EN 13986;

**2.4** Mitteldichte Faserplatten (MDF) gemäß DIN EN 622-5.

**2.5** Furniersperrholzplatten gemäß DIN 68705, DIN EN 13986;

**2.6** Massivholzplatten gemäß DIN EN 12775, DIN EN 13017-1,-2, DIN EN 13353 und DIN EN 13354 und Brettsperrholz;

**2.7** OSB-Platten gemäß DIN EN 300;

**2.8** Weitere Spanplatten;

**2.8.1** V 100 Spanplatten, nicht tragend, in Anlehnung an DIN EN 312, DIN EN 13986;

**2.8.2** Spanplatten für den Möbel- und Innenausbau.

---

<sup>1</sup> Die Jury Umweltzeichen kann auf Vorschlag des Umweltbundesamtes weitere Holzwerkstoffplatten bzw. Bindemittel zulassen.

### 3 Anforderungen

Mit dem auf der ersten Seite abgebildeten Umweltzeichen können die unter Abschnitt 2 genannten Produkte gekennzeichnet werden, sofern die nachstehenden Anforderungen erfüllt werden.

- 3.1 Die Holzwerkstoffplatten mit formaldehydhaltigen Bindemitteln dürfen eine Ausgleichskonzentration von 0,05 ppm Formaldehyd im Prüfraum nicht überschreiten. Die Prüfung ist nach dem „Prüfverfahren für Holzwerkstoffe“<sup>2</sup> durchzuführen.
- 3.2 Bei beschichteten Platten gilt Ziffer 3.1 auch für die eingesetzten Holzwerkstoffe im Rohzustand, d.h. vor einer Beschichtung.
- 3.3 Holzwerkstoffplatten mit Bindemitteln auf der Basis von polymerem MDI (PMDI) dürfen nachweisbar kein monomeres MDI emittieren<sup>3</sup>.
- 3.4 Holzwerkstoffplatten mit phenolhaltigen Bindemitteln dürfen eine Konzentration von 14 µg/m<sup>3</sup> Phenole im Prüfraum nicht überschreiten.
- 3.5 Den Holzwerkstoffplatten einschließlich Beschichtungen dürfen keine Holzschutzmittel (Fungizide, Insektizide, Brandschutzmittel) und keine halogenorganischen Verbindungen zugesetzt werden.
- 3.6 Das zur Sperrholzherstellung und für Massivholzplatten verwendete Holz darf nicht aus Urwäldern (borealen und tropischen Primärwäldern) stammen. Es muss aus bestehenden nachhaltig bewirtschafteten Forstwirtschaften stammen.
- 3.7 Bei nicht tragenden V 100 Spanplatten gemäß Abschnitt 2.8.1 müssen alle materialtechnischen Kennwerte der DIN 68763 eingehalten werden, bis auf die Biegefestigkeit, die Querkzugfestigkeit und die Dickenquellung, für die die folgenden Mindestwerte gelten:

Neendickenbereich in mm	Biegefestigkeit N/mm <sup>2</sup>	Querkzugfestigkeit N/mm <sup>2</sup>	Dickenquellung
6 bis 13	13	0,08	Keine Höchstwert- angabe
über 13 bis 20	12	0,07	
über 20 bis 25	11	0,06	
über 25 bis 32	10	0,05	
über 32 bis 40	8	0,05	
über 40 bis 50	7	0,05	

<sup>2</sup> Prüfverfahren für Holzwerkstoffe. Bundesgesundheitsblatt 34, 10 (1991), S. 488-489.

<sup>3</sup> Als Bestimmungsgrenze der Analysenmethode gilt nach dem Stand der Wissenschaft zum Zeitpunkt der Inkraftsetzung der Vergabegrundlage 0,1 µg/m<sup>3</sup>.

- 3.8** Spanplatten gemäß Abschnitt 2.8.2 müssen die Emissionsanforderungen für die Innenraumqualität gemäß Abschnitt 3.2.1 der RAL-UZ 38 für ebene flächige Produkte erfüllen.
- 3.9 Gebrauchstauglichkeit**  
Das Produkt muss den üblichen Qualitätsanforderungen an die Gebrauchstauglichkeit entsprechen.  
Hierbei sind insbesondere die entsprechenden DIN- bzw. CEN-Normen (vgl. Ziffer 2) zu erfüllen.
- 3.10 Werbeaussagen**
- 3.10.1** Werbeaussagen dürfen keine Angaben aufweisen, wie "wohnbioologisch geprüft" oder solche, die im Sinne des Artikel 23 Abs. 4 der Richtlinie 67/548/EWG Gefahren verharmlosen (z.B. "nicht giftig", "nicht gesundheitsschädlich").
- 3.10.2** Produktbezeichnungen, die Namensteile enthalten wie "Bio-", "Öko-", "Natur-", und ähnliche sind nicht zulässig.
- 4 Nachweise**
- 4.1** Der Antragsteller legt die Rezeptur zur Herstellung des Holzwerkstoffes ggf. einschließlich Beschichtung vor.
- 4.2** Bei Holzwerkstoffplatten mit formaldehydhaltigen Bindemitteln legt der Antragsteller ein Prüfgutachten eines vom Sachverständigenausschuss anerkannten Prüfinstituts über die Einhaltung der Anforderungen nach Abschnitt 3.1 und ggf. 3.2 vor.<sup>4</sup>  
Bei der Prüfraumuntersuchung sind die in der gültigen Veröffentlichung für "Prüfverfahren für Holzwerkstoffe" (s. Ziffer 3.1) genannten Bedingungen einzuhalten. Auch Prüfungen in einer 1 m<sup>3</sup>-Prüfkammer sind zulässig. Die für die Prüfraumuntersuchung entnommenen Platten müssen spätestens 14 Tage nach der Herstellung zur Untersuchung gelangen.  
Auf eine zusätzliche Prüfung der beschichteten Platte kann verzichtet werden, wenn der Antragsteller nachweist, dass die Beschichtung und ggf. Hilfsmittel zum Aufbringen der Beschichtung frei von Formaldehyd sind oder aus reinen melaminharzgetränkten Beschichtungspapieren bestehen.
- 4.3** Bei Holzwerkstoffplatten mit Bindemitteln auf Basis von polymerem MDI (PMDI) legt der Antragsteller einen Prüfbericht über die Einhaltung der Anforderungen nach

---

<sup>4</sup> Anerkannt sind derzeit die Bundesanstalt für Materialprüfung, das Wilhelm Klauwitz-Institut und das Institut für Holztechnologie Dresden.

Abschnitt 3.3 vor, die mit dem in der Anhang 1 zur Vergabegrundlage nach RAL-UZ 76 beschriebenen Messverfahren ermittelt wurden.

Dabei sind die bei den Prüfverfahren für Holzwerkstoffe für die Formaldehydmessung festgelegten Bedingungen für Beladung, Luftwechsel, Luftfeuchte und Temperatur einzuhalten. Die für die Untersuchung entnommenen Platten müssen bis spätestens 14 Tage nach der Herstellung zur Untersuchung gelangen.

**4.4** Bei Holzwerkstoffplatten mit phenolhaltigen Bindemitteln legt der Antragsteller einen Prüfbericht über die Einhaltung der Anforderungen nach Ziffer 3.4 vor.

Die Messungen sind entsprechend der VDI-Richtlinie 3485 "Messen von Phenolen-p-Nitroanilin-Verfahren" unter den in Anhang 2 zur Vergabegrundlage nach RAL-UZ 76 beschriebenen, modifizierten Probenahmebedingungen durchzuführen. Dabei sind die bei den Prüfverfahren für Holzwerkstoffe für die Formaldehydmessung festgelegten Bedingungen für Beladung, Luftwechsel, Luftfeuchte und Temperatur einzuhalten.

Die für die Untersuchung entnommenen Platten müssen spätestens 14 Tage nach der Herstellung zur Untersuchung gelangen.

**4.5** Der Antragsteller für Produkte gemäß Abschnitt 2.5 und 2.6 nennt die Holzart und macht Angaben zur Herkunft der eingesetzten Hölzer.

**4.6** Der Antragsteller für weitere Spanplatten gemäß Abschnitt 2.8.1 und 2.8.2 weist die Erfüllung der Anforderungen 3.7 und 3.8 durch Vorlage entsprechender Prüfunterlagen nach.

**4.7** Der Antragsteller erklärt die Einhaltung der Anforderungen gemäß Abschnitt 3.5, 3.6, 3.9 und 3.10.

**4.8** Die produzierte Menge ist dem

Umweltbundesamt  
III 1.3  
Postfach 14 06  
06813 Dessau

jährlich in Kubikmetern mitzuteilen.

## **5 Zeichennehmer und Beteiligte**

**5.1** Zeichennehmer sind Hersteller von Produkten gemäß Abschnitt 2.

**5.2** Beteiligte am Vergabeverfahren

- RAL gGmbH für die Vergabe des Umweltzeichens Blauer Engel,
- das Bundesland, in dem sich die Produktionsstätte des Antragstellers befindet,

- das Umweltbundesamt, das nach Vertragsschluss alle Daten und Unterlagen erhält, die zur Beantragung des Blauen Engel vorgelegt wurden, um die Weiterentwicklung der Vergabegrundlagen fortführen zu können.

## **6 Zeichenbenutzung**

- 6.1** Die Benutzung des auf der ersten Seite abgebildeten Umweltzeichens durch den Zeichennehmer erfolgt aufgrund eines mit der RAL gGmbH abzuschließenden Zeichenbenutzungsvertrages.
- 6.2** Im Rahmen dieses Vertrages übernimmt der Zeichennehmer die Verpflichtung, die Anforderungen gemäß Abschnitt 3 für die Dauer der Benutzung des Umweltzeichens einzuhalten. Wesentliche Änderungen der Einsatzstoffe (z.B. Klebstoffe der Holzwerkstoffplatten, sonstige Klebstoffe, Beschichtungssysteme) oder der Produktionsbedingungen (z.B. Pressdauer und Presstemperatur) sind dem RAL mitzuteilen. In diesen Fällen wird die erneute Vorlage der Nachweise nach Abschnitt 4.1 bis 4.7 verlangt.
- 6.3** Für die Kennzeichnung von Produkten gemäß Abschnitt 2 werden Zeichenbenutzungsverträge abgeschlossen. Die Geltungsdauer dieser Verträge läuft bis zum 31.12.2014.  
Sie verlängert sich jeweils um ein weiteres Jahr, falls der Vertrag nicht bis zum 31.03.2014 bzw. 31.03. des jeweiligen Verlängerungsjahres schriftlich gekündigt wird.  
Eine Weiterverwendung des Umweltzeichens ist nach Vertragsende weder zur Kennzeichnung noch in der Werbung zulässig. Noch im Handel befindliche Produkte bleiben von dieser Regelung unberührt.
- 6.4** In dem Zeichenbenutzungsvertrag ist festzulegen:
- 6.4.1** Zeichennehmer (Hersteller)
- 6.4.2** Marken-/Handelsname, Produktbezeichnung

**Anhang 1 zur Vergabegrundlage nach RAL-UZ 76  
für "Emissionsarme Holzwerkstoffplatten "  
- Messen von MDI**

---

Die Durchführung der Isocyanat-Messungen soll in einer 1m<sup>3</sup>-Prüfkammer erfolgen. Die bei den Prüfverfahren für Holzwerkstoffe festgelegten Bedingungen für Beladung, Luftfeuchte und Temperatur sind einzuhalten. Die Probenahme erfolgt am Tage nach der Beladung, jedoch nicht früher als 16 h nach der Beladung.

In die Prüfkammer sind die Spanplatten in Form eines geschlossenen Würfels mit einer inneren Oberfläche von 1 m<sup>2</sup> einzubringen. Der Würfel hat zwei Bohrungen mit einem Durchmesser von ca. 10 mm an den gegenüberliegenden Ecken. Durch die eine Bohrung wird das Absorptionsröhrchen ca. 10 cm in den Würfel eingebracht; die andere Bohrung dient zur Luftzufuhr. Im Weiteren ist die Probenahme entsprechend den folgenden beschriebenen Analyseverfahren durchzuführen.

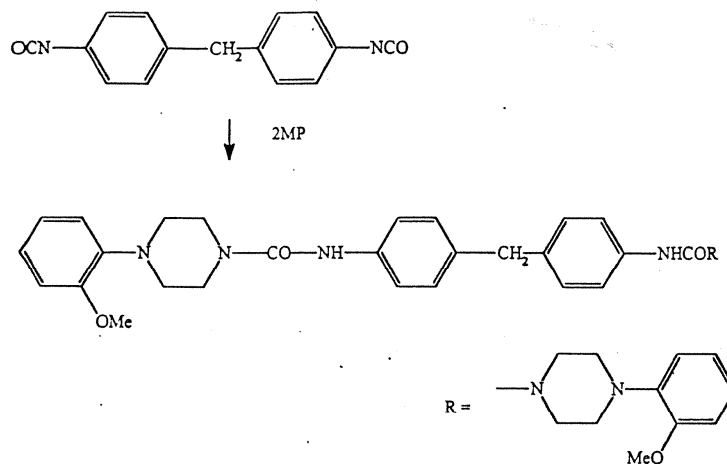


## 1. Grundlage des Verfahrens

### 1.1 Zusammenfassung

Mit einer Probenahmepumpe wird Raumluft durch ein Absorptionsröhrchen gesaugt, das mit 1-(2-Methoxyphenyl)piperazin (2MP) belegt wurde. Bei der Derivatisierungsreaktion bildet 2MP mit MDI das entsprechende Harnstoffderivat, das mit Methanol eluiert wird. Es kann dann mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie in Verbindung mit einem elektrochemischen Detektor quantitativ erfasst werden. Die quantitative Auswertung erfolgt anhand einer Kalibrierung mit dem als Vergleichsstandard eingesetzten Harnstoffderivat über die Peakhöhe.

### 1.2 Derivatisierungsreaktion



### 1.3 Bemerkung

Die angegebenen Verfahrenskenngrößen (Linearität, Präzision, Wiederfindungsrate, Bestimmungsgrenze) wurden ermittelt, indem die Methode mit Reagenzien und Geräten, wie im Folgenden beschrieben, ausgeführt wurde. Eine abweichende Ausführung in gewissem Maße (etwa andere, gleichwertige Reagenzien, Trennsäulen, Geräte oder andere Einwaagen) ist möglich, jedoch ist die Methode entsprechend anzupassen und gegebenenfalls neu zu optimieren.

## 2. Geräte und Chemikalien

### 2.1 Geräte

Hochdruckflüssigkeitschromatograph Hewlett Packard 1090 Series II

Detektor:	elektrochemischer Detektor BCMA (Fa. ERC)
Trennsäule:	Länge 125 mm; innerer Durchmesser 4 mm
Vorsäule:	Länge 4 mm, innerer Durchmesser 4 mm
Säulenfüllung:	Superspher 60 RP select B (Fa. Merck)
Teilchendurchmesser:	4µm (Trennsäule) bzw. 5 µm (Vorsäule)

Durchflussstabilisierte Pumpe, Förderleistung 1.7 l/m.

#### **Absorptionsröhrchen:**

Aus handelsüblichen Glasrohren von 8 mm Außendurchmesser werden 8 cm lange Stücke abgeschnitten. Jeweils ein Ende wird mittels eines Bunsenbrenners auf einen Öffnungsquerschnitt von 6 mm zugeschmolzen. Die Röhrchen werden mit ca. 0.5 langfaseriger Glaswatte befüllt. In jedes Röhrchen wird 1 ml 2MP-Reagenz pipettiert (siehe 2.3).

Vorrichtung zum Eindampfen unter Stickstoffstrom

kleine Reagenzgläser

Mikropipette, 50 µl

Pasteurpipetten

Probenfläschchen mit Teflon-Beschichtetem Septum, passend zum HPLC-

Probengeber

Bechergläser, 50 ml

Glasfritten

Messkolben 100 ml, 1000 ml

Analysenwaage

Ultraschallbad

übliche Laborausrüstung

### 2.2 Chemikalien

hochreines Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat (MDI)

1-(2-Methoxyphenyl) piperazin (2MP), Gehalt > 98% (Fa. Aldrich)

Toluol, wasserfrei

Diethylether p.a., stabilisiert

Methanol in HPLC-Qualität

Acetanhydrid p.a.

Dichlormethan p.a., wasserfrei

Acetonitril in HPLC-Qualität

hochreines, HPLC-geeignetes Wasser (z.B. über Milliporeanlage entionisiert)

Kaliumdihydrogenphosphat p.a.

Natriumchlorid p.a.

langfaserige Glaswatte

## 2.3 Absorptionslösung

200 mg 1-(2-Methoxyphenyl)piperazin werden auf der Analysenwaage auf 0.1 mg genau eingewogen, mit Dichlormethan p.a. in einen Messkolben (100 ml) überspült und mit Dichlormethan p.a. zur Marke aufgefüllt. Dabei erhält man eine ca. 0.01 molare Aminlösung. 1 ml dieser Lösung (10  $\mu$ mol) wird vorsichtig in das Absorptionsröhrchen pipettiert, so dass dieses gleichmäßig benetzt ist. Überschüssiges Lösungsmittel wird am leichten Vakuum entfernt.

Die Absorptionslösung wurde vor der Verwendung stets frisch angesetzt.

## 2.4 Vergleichsstandard

### 2.4.1 Darstellung des MDI-2MP-Derivats

1.5 g 2MP werden in einem Becherglas (50 ml) in 20 ml wasserfreiem Toluol gelöst und mit einer Suspension von 0.25 g MDI in 15 ml wasserfreiem Toluol versetzt. Nach 1 h filtriert man das ausgefallene Derivat ab und wäscht den Niederschlag mehrfach zuerst mit Toluol und dann zur Entfernung von Toluol mit Diethylether. Anschließend wird das Reaktionsprodukt im Vakuumtrockenschrank bei 30°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das MDI-2MP-Derivat wurde durch Protonenresonanzspektroskopie identifiziert.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (270 Mhz, DMSO-d<sub>6</sub>):

Signal	$\delta$ [ppm]	I [H]	m	J	Zuordnung
a	2.95	8	t	3 <sub>J</sub>	-CH <sub>2</sub> -(Piperazin)
b	3.60	8	t	3 <sub>J</sub>	-CH <sub>2</sub> -(Piperazin)
c	3.80	6	bs	-	-OMe
d	3.80	2	bs	-	-CH <sub>2</sub> -(Diphenylmethan)
e	7.05-6.80	8	m	-	4 benachbarte aromatische H
f	7.10	4	d	ortho	1,4-substituierter Aromat

g	7.40	4	d	ortho	1,4-substituierter Aromat
h	8.50	2	bs	-	-NH-(Harnstoff)

Zur Gehaltsfestlegung wurden folgende Prüfungen durchgeführt:

Elementaranalyse (C, N), Protonenresonanzspektroskopie mit internem Standard, Bestimmung flüchtiger Anteile (Toluol) mit GC, Wasserbestimmung nach Karl-Fischer, Prüfung auf organische Verunreinigungen mit HPLC (UV-Detektor). Bei der Methodenausarbeitung wurde ein MDI-2MP-Derivat benutzt, das noch Toluol enthielt. Sein Gehalt wurde zu 92.1% festgelegt.

#### 2.4.2 Herstellung der Kalibrierlösung

Ca.10 mg MDI-2MP-Derivat wurden auf 0.1 mg genau in einen Messkolben (100 ml) eingewogen, mit etwa 50 ml Methanol versetzt und im Ultraschallbad gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Methanol zur Marke aufgefüllt. Diese Stammlösung wird 1:500 mit Methanol verdünnt. 1 ml dieser Verdünnung wird mit 50 µl Acetanhydrid versetzt (= Kalibrierlösung).

Die Stammlösung ist fest verschlossen im Kühlschrank für einige Tage haltbar. Kalibrierlösungen müssen stets frisch angesetzt werden.

### 3. Probenahme und Probenaufarbeitung

#### 3.1 Probenahme

Mit Hilfe einer auf 1.7 l/min Durchfluss stabilisierten Pumpe werden 100 l Raumluft durch ein Sorptionsröhrchen gesaugt.

Nach beendeter Probenahme wird das Sorptionsröhrchen mit 0,2 ml Methylenchlorid beträufelt, damit eventuell vorhandene MDI-Partikel vollständig mit dem 2MP-Reagenz umgesetzt werden.

#### 3.2 Probenaufarbeitung

Nach beendeter Probenahme wird das Sorptionsröhrchen mit 5 ml Methanol eluiert. Das in einem kleinen Reagenzglas aufgefangene Eluat wird mit Stickstoff bis zur Trockne abgeblasen. Der Rückstand wird in 1 ml Methanol aufgenommen. Falls notwendig kann das Lösen mit Ultraschall beschleunigt werden. Zu der Lösung pipettiert man 50 µl Acetanhydrid, durchmischt und überführt ein Aliquot der Lösung in ein Rollrandfläschchen für den HPLC-Probengeber, welches mit einem PTFE-beschichteten Septum verschlossen wird.

#### 4. Hochdruckflüssigkeitschromatographische Arbeitsbedingungen

Säule	Material:	Stahl
	innerer Durchmesser:	4 mm
Trennsäule	Länge:	125 mm
Vorsäule	Länge:	4 mm
Säulenfüllung	Superspher 60 RP select B; 4 bzw. 5 µm (Trenn- /Vorsäule)	
Trennprogramm	isokratisch	
Mobile Phase	500 ml Acetonitril 300 ml Leitsalzlösung* mit Wasser auf 1 l	
	* Leitsalzlösung: 4.5 g Kaliumdihydrogenphosphat und 0.195 g Natriumchlorid werden mit Wasser zu 1 l gelöst	
Retentionszeit MDI- 2MP	ca. 8.2 min	
Säulenofen	40°C	
Detektor	elektrochemischer Detektor BCMA, Fa. ERC	
Detektoreinstellung	Potential	0.9 V
	Range	50 nA
	Filter	7.9 s
	Temperierung	35°C
Referenzelektrode	Ag/AgCl	
Arbeitselektrode	Glaskohlenstoff	
Injektionsvolumen	20 µl	

#### 5. Analytische Bestimmung

Die nach Abschnitt 3.2 vorbereiteten Proben werden unter den chromatographischen Bedingungen aus Abschnitt 4 analysiert. Der Peak des MDI-2MP-Derivats wird anhand der Retentionszeit identifiziert.

#### 6. Kalibrierung

Die Quantifizierung des MDI-2MP-Derivats erfolgt über eine externe Ein-Punkt-Kalibrierung (Nachweis der Anwendbarkeit siehe Abschnitt 8, Beurteilung des

Verfahrens). Zur Berechnung benutzt man die mit dem elektronischen Integrator ermittelte Höhe und die Einwaage des Vergleichsstandards.

## 7. Berechnung des Analysenergebnisses

$$x_{\text{MDI}} = \frac{h_{\text{P}} \cdot M_{\text{MDI}} \cdot w_{\text{MDI-2MP}}}{h_{\text{K}} \cdot M_{\text{MDI-2MP}} \cdot 500 \cdot 100}$$

$$\rho_{\text{MDI}} = \frac{x_{\text{MDI}}}{V_{\text{Z}} \cdot \eta}$$

$x_{\text{MDI}}$	Masse an MDI in der Probelösung (= adsorbiertes MDI in ng)
$h_{\text{P}}$	Signalhöhe MDI-2MP in der Probelösung in mV
$h_{\text{K}}$	Signalhöhe MDI-2MP in der Kalibrierlösung in mV
$M_{\text{MDI}}$	Molmasse MDI in g/mol
$M_{\text{MDI-2MP}}$	Molmasse MDI-2MP in g/mol
$w_{\text{MDI-2MP}}$	Einwaage Vergleichsstandard/100 ml in ng
500, 100	Verdünnungsfaktoren
$\rho_{\text{MDI}}$	Masse an MDI in 1 m <sup>3</sup> Raumluft
$V_{\text{Z}}$	Probenvolumen der Gasprobe in m <sup>3</sup>
$\eta$	Wiederfindungsrate

Voraussetzungen für die Gültigkeit dieser Formeln ist die Einhaltung der in der Vorschrift vorgegebenen Volumina.

## 8. Beurteilung des Verfahrens

### 8.1 Linearität

Die Linearität wurde überprüft, indem geeignete Verdünnungen der Stammlösung des MDI-2MP-Derivats nach Abschnitt 4 analysiert wurden.

MDI-2MP in ng/ml	Peakhöhe in mV
20.2	11.16
50.4	18.96
100.7	41.80
201.7	76.10
402.5	164.2

866.7

406.4

Kalibriergerade:  $hp = B * W_{MDI-2MP} + A$

Achsenabschnitt A -0.1132

Steigung B 0.4035

Korrelationskoeffizient r 0.9998

## 8.2 Präzision

Die Präzision wurde beim ca. 5- und 25-fachen der Bestimmungsgrenze überprüft, indem sechs vorbereitete Absorptionsröhrchen vorsichtig mit je 1 ml einer MDI-Lösung in wasserfreiem Dichlormethan benetzt wurden. Anschließend wurde das überschüssige Lösungsmittel im leichten Vakuum entfernt. Um die Probenahme nachzustellen, wurden 100 l Raumluft durch die Röhrchen gesaugt. Anschließend wurden die Röhrchen nach Abschnitt 3.2 aufgearbeitet und nach Abschnitt 4 analysiert.

Messung Nr.	MDI-2MP in hg/ml	MDI-2MP in ng/ml
1	102.9	504.7
2	123.0	517.9
3	138.8	517.2
4	132.4	513.2
5	114.7	507.9
6	100.5	
Mittelwert	118.7	512.2
Standardabweichung	15.5	5.8
Variationskoeffizient	13.1%	1.1%

## 8.3 Wiederfindungsrate

Die Ermittlung der Wiederfindungsrate erfolgte entsprechend Abschnitt 8.2. Der Sollgehalt für die niedrige Konzentration betrug 120.4 ng, für die hohe 608.0 ng.

Messung Nr.	$\eta$ in %, niedr.Konz.	$\eta$ in %, hohe Konz.
1	85.5	83.0
2	102.2	85.2
3	115.3	85.1
4	110.0	84.4
5	95.3	83.5
6	83.5	-

Mittelwert	98.6	84.2
------------	------	------

Zusätzlich wurde die Wiederfindung des MDI-2MP-Derivats überprüft. Dazu wurde je 1 ml einer methanolischen MDI-2MP-Lösung (entsprechend 403 ng) auf 9 Absorptionsröhrchen aufgebracht und nach Abschnitt 8.2 aufgearbeitet.

Messung Nr.	$\eta$ in %
1	96.6
2	89.2
3	88.6
4	91.8
5	84.8
6	94.0
7	85.0
8	90.3
9	88.4
Mittelwert	89.9

#### 8.4 Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze wurde festgelegt entsprechend einem Signal-Rausch-Verhältnis von 3 zu 23 ng MDI-2MP/ml, entsprechend 9 ng MDI/ml.

Bei der oben beschriebenen Probenaufarbeitung, Kalibrierung und dem Volumen der Gasprobe von 100 l entspricht dies 93 ng MDI/m<sup>3</sup> Luft.

#### 8.5 Störeinflüsse

Zur Absenkung der Bestimmungsgrenze wurde versucht, das Volumen der Gasprobe auf 1000 l zu erhöhen. Das führt zu einer Passivierung der Arbeitselektrode und entsprechend ständig abnehmender Signalhöhe, so dass nach spätestens drei Messungen nachkalibriert werden muss.

Für Messungen zwischen zwei Kalibrierungen kann der Gehalt näherungsweise über den Mittelwert der beiden Kalibrierungen berechnet werden. Bei der oben angegebenen Arbeitsweise reicht es, alle 10 Proben nachzukalibrieren.



Die Peakform des überschüssigen 2MP wird durch den Zusatz von Acetanhydrid entscheidend verbessert. Für die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten ist es wichtig, dass die Konzentration von Acetanhydrid in allen Probe- und Kalibrierlösungen gleich ist.

## 9. Diskussion

Das vorliegende Verfahren basiert auf Arbeiten von Warwick (1) und Seifert (2). Im unteren Spurenbereich kommt als alternatives Verfahren nur HPLC mit Fluoreszenzdetektion (3) in Frage.

## 10. Literatur

1. C.J. Warwick, D.A. Bagon, C.J. Purnell, Analyst 106 (1981) 676.
2. F. Schmidtke, B. Seifert, Fresenius J. Anal. Chem. 336 (1990) 647.
3. C. Sangö, E. Zimerson, J. Liquid Chromatogr. 3 (1980) 1106.

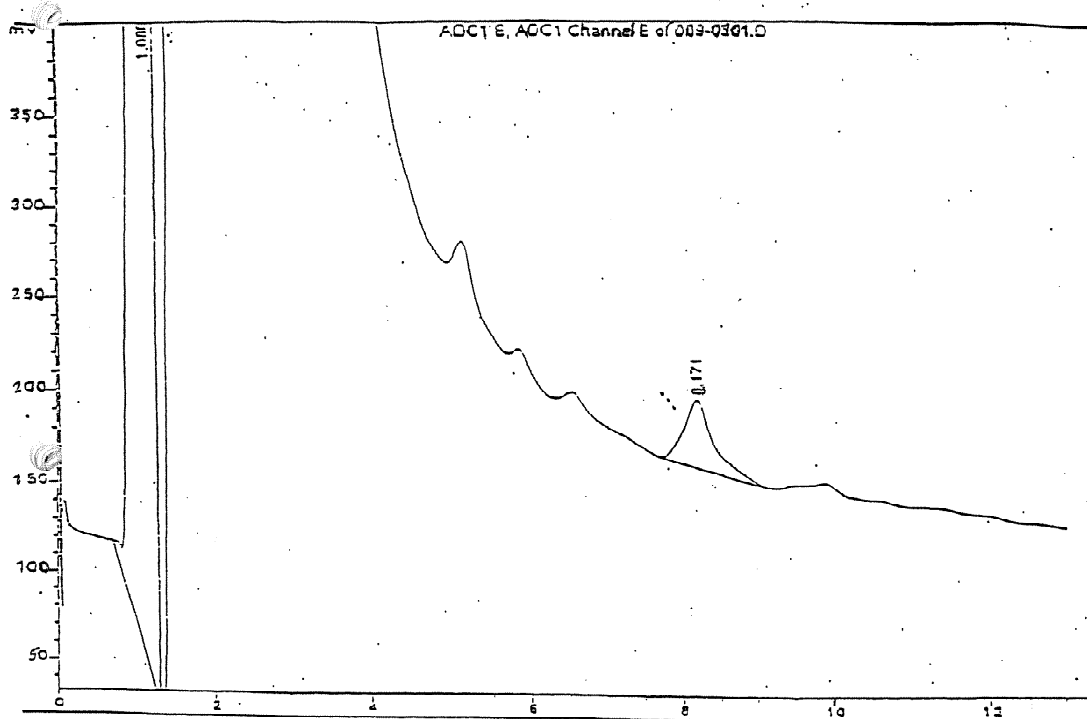
## 11. Anlagen

Linearität

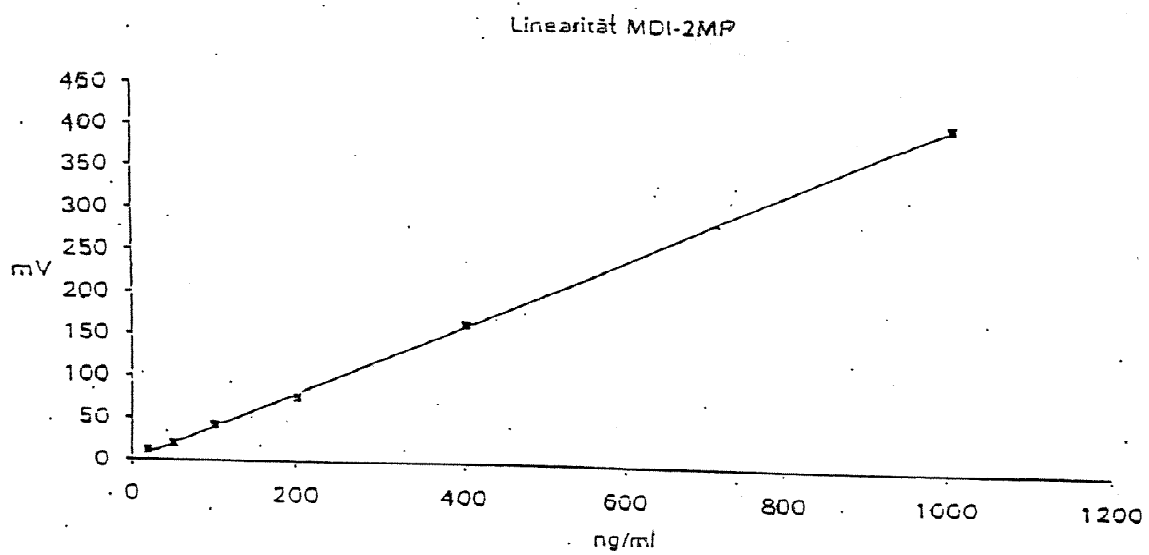
typisches Chromatogramm

typisches Chromatogramm

Messung Nr.2 der niedrigen Konzentration aus der Bestimmung der Wiederfindungsrate, MDI-2MP-Peak bei ca. 8.2 min.



Linearität



## Anhang 2 zur Vergabegrundlage nach RAL-UZ 76

### für "Emissionsarme Holzwerkstoffplatten"

#### - Messen von Phenolen

---

Die Durchführung der Phenol-Messungen soll in einer 1 m<sup>3</sup>-Prüfkammer erfolgen. Die bei den Prüfverfahren für Holzwerkstoffe festgelegten Bedingungen für Beladung, Luftwechsel, Luftfeuchte und Temperatur sind einzuhalten. Die Probenahme und Analytik sind entsprechend der VDI-Richtlinie 3485 "Messen von Phenolen-p-Nitroanilin-Verfahren" mit folgenden Änderungen durchzuführen:

1. Reduzierung der Probenahmegeschwindigkeit von ca. 800 l Probeluft in 30 min. auf 800 l in ca. 1,5 Stunden. Diese Änderung ist erforderlich, da höhere Probenahmegeschwindigkeiten erhöhte Luftwechsel in der 1 m<sup>3</sup>-Prüfkammer und damit instabile Konzentrationsverhältnisse in der Raumluft der Prüfkammer hervorrufen würden.
2. Die Kalibrierkurvenerstellung soll im Bereich von 0 bis 100 µg Phenol pro 100 ml Lösung erfolgen, da größere Phenolkonzentrationen unter den gewählten Messbedingungen nicht zu erwarten sind und sich außerdem eine Aliquotierung erübrigt.
3. Für die Entwicklungszeit der Lösungen nach Reagenzienzugabe wird eine einheitliche Dauer von 45 Minuten empfohlen, da die Farbentwicklung mit fortschreitender Zeit zunimmt und nach 45 Minuten fast vollständig abgeschlossen ist.
4. Die Bestimmung des mittleren Blindwertes der Absorptionslösung sollte als 3-fach Bestimmung erfolgen. Die Bestimmung der Phenolkonzentration ohne Beladung (Kammerblindwert) und mit Beladung ist mindestens als Doppelbestimmung auszuführen. Der Blindwert der unbeladenen Kammer muss unter der Nachweisgrenze der Analysenmethode von 0,8 µg/m<sup>3</sup> liegen. Die Probenahme erfolgt am Tag nach der Beladung, jedoch nicht früher als 16 h nach der Beladung. Wird bei dieser Messung die in Abschnitt 3.4 geforderte Konzentration überschritten, dann ist eine weitere Phenolbestimmung am 10. Tag nach der Beladung erforderlich. Wird die in Abschnitt 3.4 geforderte Konzentration erneut überschritten, gilt die Prüfung als nicht bestanden.

# VERTRAG

Nr.

## über die Vergabe des Umweltzeichens

Der RAL gGmbH als Zeichengeber und die Firma

### (Hersteller/Anwender)

als Zeichennehmer - nachfolgend kurz ZN genannt -  
schließen folgenden Zeichenbenutzungsvertrag:

M U S T E R

1. Der ZN erhält das Recht, unter folgenden Bedingungen das dem Vertrag zugrunde liegende Umweltzeichen zur Kennzeichnung des Produkts/der Produktgruppe/Aktion **Emissionsarme Holzwerkstoffplatten** für

#### "(Marken-/Handelsname)"

zu benutzen. Dieses Recht erstreckt sich nicht darauf, das Umweltzeichen als Bestandteil einer Marke zu benutzen. Das Umweltzeichen darf nur in der abgebildeten Form und Farbe benutzt werden, soweit nichts anderes vereinbart wird. Die Abbildung der gesamten inneren Umschrift des Umweltzeichens muss immer in gleicher Größe, Buchstabenart und -dicke sowie -farbe erfolgen und leicht lesbar sein.

2. Das Umweltzeichen gemäß Abschnitt 1 darf nur für o. g. Produkt/Produktgruppe/Aktion benutzt werden.
3. Für die Benutzung des Umweltzeichens in der Werbung oder sonstigen Maßnahmen des ZN hat dieser sicherzustellen, dass das Umweltzeichen nur in Verbindung zu o. g. Produkt/ Produktgruppe/Aktion gebracht wird, für die die Benutzung des Umweltzeichens mit diesem Vertrag geregelt wird. Für die Art der Benutzung des Zeichens, insbesondere im Rahmen der Werbung, ist der Zeichennehmer allein verantwortlich.
4. Das/die zu kennzeichnende Produkt/Produktgruppe/Aktion muss während der Dauer der Zeichenbenutzung allen in der "Vergabegrundlage für Umweltzeichen RAL-UZ 76" in der jeweils gültigen Fassung enthaltenen Anforderungen und Zeichenbenutzungsbedingungen entsprechen. Dies gilt auch für die Wiedergabe des Umweltzeichens (einschließlich Umschrift). Schadenersatzansprüche gegen die RAL gGmbH, insbesondere aufgrund von Beanstandungen der Zeichenbenutzung oder der sie begleitenden Werbung des ZN durch Dritte, sind ausgeschlossen.
5. Sind in der "Vergabegrundlage für Umweltzeichen" Kontrollen durch Dritte vorgesehen, so übernimmt der ZN die dafür entstehenden Kosten.
6. Wird vom ZN selbst oder durch Dritte festgestellt, dass der ZN die unter Abschnitt 2 bis 5 enthaltenen

Bedingungen nicht erfüllt, verpflichtet er sich, dies der RAL gGmbH anzuzeigen und das Umweltzeichen solange nicht zu benutzen, bis die Voraussetzungen wieder erfüllt sind. Gelingt es dem ZN nicht, den die Zeichenbenutzung voraussetzenden Zustand unverzüglich wiederherzustellen oder hat er in schwerwiegender Weise gegen diesen Vertrag verstoßen, so entzieht die RAL gGmbH gegebenenfalls dem ZN das Umweltzeichen und untersagt ihm die weitere Benutzung. Schadenersatzansprüche gegen die RAL gGmbH wegen der Entziehung des Umweltzeichens sind ausgeschlossen.

7. Der Zeichenbenutzungsvertrag kann aus wichtigen Gründen gekündigt werden.  
Als solche gelten z. Beispiel:
  - nicht gezahlte Entgelte
  - nachgewiesene Gefahr für Leib und Leben.Eine weitere Benutzung des Umweltzeichens ist in diesem Fall verboten. Schadenersatzansprüche gegen RAL gGmbH sind ausgeschlossen (vgl. Ziffer 6 Satz 3).
8. Der ZN verpflichtet sich, für die Benutzungsdauer des Umweltzeichens der RAL gGmbH ein Entgelt gemäß "Entgeltverordnung für das Umweltzeichen" in ihrer jeweils gültigen Ausgabe zu entrichten.
9. Die Geltungsdauer dieses Vertrages läuft gemäß "Vergabegrundlage für Umweltzeichen RAL-UZ 76" bis zum 31.12.2014. Sie verlängert sich jeweils um ein weiteres Jahr, falls der Vertrag nicht bis zum 31.03.2014 bzw. bis zum 31.03. des jeweiligen Verlängerungsjahres schriftlich gekündigt wird. Eine Benutzung des Umweltzeichens ist nach Vertragsende weder zur Kennzeichnung noch in der Werbung zulässig. Noch im Handel befindliche Produkte bleiben von dieser Regelung unberührt.
10. Mit dem Umweltzeichen gekennzeichnete Produkte/Aktionen und die Werbung dafür dürfen nur bei Nennung der Firma des

(ZN/Inverkehrbringers)

an den Verbraucher gelangen.

Sankt Augustin, den

Ort, Datum

RAL gGmbH  
Geschäftsleitung

(rechtsverbindliche Unterschrift  
und Firmenstempel)

