

Grundsätze für die Prüfung und Zertifizierung von Tonerpulver für Laserdrucker und Kopiergeräte

Stand 06.2013

Prüfgrundsatz

GS-IFA-G03

Institut für Arbeitsschutz der DGUV
Prüf- und Zertifizierungsstelle im DGUV Test
Alte Heerstr. 111
53757 Sankt Augustin

GS-IFA-G03

Inhaltsverzeichnis

Anwendungsbereich	3
Begriffe	3
Prüfgrundlagen	3
Durchführen der Prüfung	3
Organisatorischer Ablauf einer Prüfung und Zertifizierung	4
Gültigkeit	4
Anhang 1	5
Beschreibung der Analysenmethoden	5
Metallanalytik	5
Bestimmung der flüchtigen organischen Stoffe	6
Prüfgrenzwerte	7
Azofarbstoffe	8
Sonstige Inhaltsstoffe	8
Partikelgröße des Toners	8
Anhang 2	9
Organisatorischer Ablauf einer Prüfung und Zertifizierung	9
Auftrag	9
Angebot und Vertrag	9
Auftragsannahme	9
Vergabe von Unteraufträgen	9
Vorbereitung der Prüfung	9
Wiederholungsprüfung	9
Zertifikat für das geprüfte Baumuster	9
Aufzeichnungen über Beanstandungen	10
Kontrollmaßnahmen	10

Anwendungsbereich

Diese Grundsätze finden Anwendung auf die Prüfung und Zertifizierung von Tonerpulvern für xerographische Verfahren (Laserdrucker, Kopiergeräte) zur Erlangung des DGUV Test-Zeichens „DGUV Test schadstoffgeprüft“. Sie gelten sowohl für Schwarz-Toner wie auch für farbige Toner und dienen als ein Qualitäts- und Vergleichsstandard für die Beschaffung von Tonerkartuschen. Mit den Messergebnissen kann der Einfluss des Toners auf das Emissionsverhalten abgeschätzt werden. Ferner sind Aussagen zur Gefährdung durch den Toner selbst möglich, die bei der Ausgestaltung von Arbeitsschutzmaßnahmen für Wartungs- und Servicepersonal sowie beim Wechsel von Tonerkartuschen bedeutsam sind. Sollten sich neue Erkenntnisse (z. B. hinsichtlich der stofflichen Zusammensetzung von Tonerpulvern) ergeben, so werden die Prüfgrundsätze dem aktuellen Stand der Wissenschaft angepasst.

Begriffe

Erstmalige Prüfung

Prüfung des Baumusters und der Unterlagen nach Annahme eines Auftrages.

Wiederholungsprüfung

Prüfung am Baumuster und/oder der Unterlagen zur Feststellung, ob die bei einer vorhergegangenen Prüfung vorgefundenen Mängel beseitigt sind.

Stichprobenprüfung

Prüfung, um die Übereinstimmung des Serienproduktes mit dem geprüften Baumuster sicherzustellen.

Prüfgrundlagen

Den Prüfungen werden die in Anhang 1 aufgeführten Methodenbeschreibungen zugrunde gelegt.

Durchführen der Prüfung

Einleiten eines Prüfverfahrens

Die Anforderungen zum Einleiten der Prüfung sind Anhang 2 zu entnehmen. Mit dem Auftrag zur Prüfung erklärt der Auftraggeber, bei keiner anderen Prüf- und Zertifizierungsstelle einen Auftrag zur Prüfung eingereicht zu haben.

Ablauf der Prüfung

Die Prüfung besteht aus der erstmaligen Prüfung sowie gegebenenfalls aus Wiederholungsprüfungen.

Es wird geprüft, ob die vorgestellte Tonerprobe den im Anhang 1 aufgeführten Kriterien entspricht.

Über alle Prüfungen wird ein Prüfbericht angefertigt.

1) Erstmalige Prüfung

Der nach der erstmaligen Prüfung erstellte Prüfbericht umfasst:

- Angaben zum Ort, Zeitpunkt und Art der durchgeführten Prüfung
- Bezeichnung des Toners oder des Modules
- Ergebnis der Prüfung
- Prüflisten, Messberichte usw.,

2) Wiederholungsprüfung

Der nach der Wiederholungsprüfung erstellte Bericht beschreibt die zur Mängelbeseitigung durch den Auftraggeber durchgeführten Maßnahmen. Der Auftraggeber erhält eine Ausfertigung des Berichtes über die Wiederholungsprüfung.

Organisatorischer Ablauf einer Prüfung und Zertifizierung

Der Ablauf der Prüfung und Zertifizierung ist in Anhang 2 dargestellt.

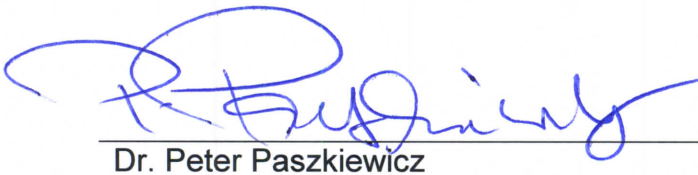
Gültigkeit

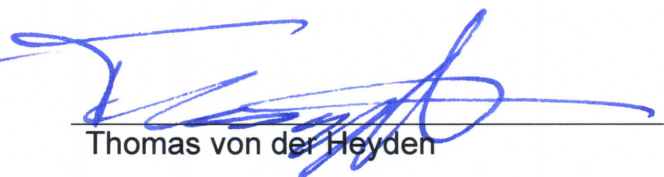
Diese Grundsätze gelten ab Juni 2013.

Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (IFA)

Leiter der Prüf- und Zertifizierungsstelle

Fachzertifizierer


Dr. Peter Paszkiewicz


Thomas von der Heyden

Anhang 1

Beschreibung der Analysemethoden

Die folgenden Analyseverfahren sind für Toneruntersuchungen anzuwenden.

Metallanalytik

Bestimmung von Cadmium, Cobalt, Nickel und Blei

Zwei Proben zu je ca. 0,2 - 0,3 g Tonerpulver werden in zwei Aufschlussgefäße eingewogen, mit je 7 ml 65 %iger Salpetersäure versetzt und einem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss unterzogen. Nach Beendigung des Aufschlusses werden die beiden Lösungen zusammengegeben, stark eingeeengt und mit Wasser auf ein Volumen von 25 ml aufgefüllt. Diese Lösung wird mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohanregung (ETAAS) oder ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) auf Cadmium, Cobalt, Nickel und Blei untersucht. Aus dieser Lösung lassen sich auch weitere Metalle (z. B. Chrom) bestimmen.

Bestimmung von Quecksilber

Für die Bestimmung von Quecksilber werden 0,2 - 0,3 g Tonerpulver in ein Aufschlussgefäß eingewogen, mit 7 ml 65 %iger Salpetersäure versetzt und einem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss unterzogen. Nach Beendigung des Aufschlusses wird mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Aus dieser Lösung kann Quecksilber mittels Atomfluoreszenzspektrometrie (AFS) oder anderen hinreichend empfindlichen Methoden wie AAS-Hydridtechnik bestimmt werden.

Bestimmung von Chrom und Chromat

Aus der Lösung, die man wie im Abschnitt „Bestimmung von Cadmium, Cobalt, Nickel und Blei“ beschrieben erhält, wird zunächst Chrom bestimmt. Die Analyse erfolgt mittels AAS nach maximal vier Anreicherungsschritten im Graphitrohr (ETAAS). Sollte die nachgewiesene Konzentration größer als 1 mg/kg ausfallen, so ist eine spezifische Analyse auf sechswertiges Chrom vorzunehmen.

Dazu werden ca. 10 g Tonerpulver mit 100 ml Dikaliumhydrogenphosphat-Lösung (0,1 M) eluiert, filtriert, mit saurer Diphenylcarbazidlösung versetzt und bei 540 nm im Photometer vermessen. Chromate bilden mit Diphenylcarbazid ein rot-violett gefärbtes Innenkomplexsalz (Diphenylcarbazon), dessen Farbintensität proportional zum Cr(VI)-Gehalt ist.

Bestimmung von Zinn aus zinnorganischen Verbindungen

Das Tonerpulver wird mit Methanol extrahiert. Dieses Extraktionsmittel hat sich zur Analyse organischer Zinnverbindungen bewährt.

Dazu werden ca. 1,5 g Tonerpulver in ein Extraktionsgefäß eingewogen, mit 15 ml essigsauerm Methanol (0,1 %, pH 4,5) versetzt und unter Mikrowelleneinfluss extrahiert. Vor der Analyse werden Teilvolumina filtriert und mit einem ICP-MS- geeigneten internen Standard versehen. Nach vorheriger Kalibrierung mit einer ölgelösten Zinn-Standardlösung

und identischem internen Standard können die extrahierbaren Zinngehalte mittels ICP-Massenspektrometrie bestimmt werden.

Bestimmung der flüchtigen organischen Stoffe

Etwa 5 – 10 mg Tonerpulver werden in einen speziellen PTFE-Einsatz, passend für Thermodesorptionsröhrchen der Fa. Perkin Elmer, eingewogen. Das Tonerpulver wird mit möglichst blindwertfreier Glaswatte in dem PTFE-Einsatz fixiert und in der Röhrchenhülse platziert.

Anschließend werden die vorbereiteten Proben in einen Thermodesorber gegeben und mittels GC analysiert. Die analytischen Bedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Desorptionsbedingungen		
Ofentemperatur	130 °C	
Desorptionszeit	30 min	
Desorption Flow (He)	30 ml/min	
Kühlfalle	- 30 °C	Zur Desorption auf 300 ° C aufheizen
Inlet Split	0 ml/min	
Outlet Split	5 ml/min	
Chromatographische Bedingungen		
Säule	60 m DB-5 MS	
Ofenprogramm	50 °C, mit 5 °C/min auf 200 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C (22 min)	
Trärgas (He)	1,5 ml/min	
Injektor	240 °C	
Detektor	270 °C	

Tabelle 1: Analytische Bedingungen für die Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen

Zur Kalibrierung der spezifisch nachzuweisenden Aromaten werden Tenax-TA-Thermodesorptionsröhrchen mit entsprechenden Lösungen dotiert und analysiert. Alle anderen nicht kalibrierten bzw. nicht identifizierten Stoffe werden mit einer Toluol-Kalibrierung berechnet. Die einzelnen bestimmten Aromaten und die auf Toluol berechneten Komponenten werden addiert und als TVOC-Wert angegeben.

Prüfgrenzwerte

Die Messergebnisse müssen kleiner oder gleich den in nachfolgenden Tabellen aufgelisteten Grenzwerten sein:

Prüfparameter	Bestimmungsgrenze [mg/kg]	Methode	Prüfgrenzwert [mg/kg]
Cadmium	0,1	ICP-MS	5,0
Cobalt	1,0	ICP-MS	25
Nickel	5,0	ICP-MS	70
Blei	1,0	ICP-MS	25
Quecksilber	0,1	AFS	2,0
Chrom			
Chromat (als Chrom)	0,5	UV-VIS	1,0
Zinn			
Zinnorganische Verbindungen (als Zinn)	0,1	ICP-MS	5,0

Tabelle 2: Bestimmungsgrenzen und Prüfgrenzwerte für Metalle

Prüfparameter	Bestimmungsgrenze [mg/kg]	Prüfgrenzwert [mg/kg]
TVOC	100	1000
Benzol	1	1
Styrol	4	40
Toluol	4	40
Ethylbenzol	4	40
m-Xylol	4	40*)
p-Xylol	4	40*)
o-Xylol	4	40*)

*) Summe der Xylole < 80 mg/kg

Tabelle 3: Bestimmungsgrenzen und Prüfgrenzwerte für flüchtige organische Inhaltsstoffe

Azofarbstoffe

Der verwendete Toner darf keine Farbstoffe (Richtlinie 67/548/EWG, TRGS 905) oder Pigmente enthalten, die nach chemischer Spaltung (z.B. Azospaltung, Amidverseifung) und unter den Bedingungen während des Druckens (insbesondere Temperatur) krebserzeugende Amine freisetzen können. Der Hersteller/Lieferant von Tonern oder der Recycler von Tonermodulen erklärt die Übereinstimmung mit dieser Forderung, z.B. im Sicherheitsdatenblatt.

Sonstige Inhaltsstoffe

Der verwendete Toner darf weder 1-Nitropyren noch Benzo[a]pyren enthalten. Der Toner darf darüber hinaus keine anderen krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Stoffe nach der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 (CLP/GHS-Verordnung) und der TRGS 905 enthalten. Der Hersteller/Lieferant von Tonern oder der Recycler von Tonermodulen erklärt die Übereinstimmung mit dieser Forderung, z.B. im Sicherheitsdatenblatt

Partikelgröße des Toners

Zur Reduzierung des alveolengängigen Anteils (A-Staub) in Tonerpulvern darf der Massenanteil von Partikeln $< 5 \mu\text{m}$ nicht größer sein als 10 %. Der Hersteller bestätigt die Einhaltung dieser Forderung durch einen Nachweis unter Angabe des Ergebnisses und der Messmethodik.

Anhang 2

Organisatorischer Ablauf einer Prüfung und Zertifizierung

Auftrag

Aufträge auf Prüfung und Zertifizierung sind der Prüf- und Zertifizierungsstelle schriftlich mit zu erteilen.

Angebot und Vertrag

Nach Eingang der Auftragsunterlagen wird dem Auftraggeber entsprechend der Gebührenordnung ein Angebot unterbreitet und der Prüfvertrag zugesandt.

Auftragsannahme

Der von beiden Parteien unterschriebene Prüfvertrag gilt als Auftragsannahme. Es gelten die Allgemeinen Geschäftsbedingungen für Verträge der Prüf- und Zertifizierungsstellen im DGUV Test in ihrer aktuellen Fassung.

Vergabe von Unteraufträgen

Die Prüf- und Zertifizierungsstelle kann Unteraufträge an andere Prüflaboratorien vergeben, z.B. für chemische Analytik.

Vorbereitung der Prüfung

Das für die Prüfung erforderliche betriebsbereite Tonernelement ist vom Auftraggeber zum vereinbarten Prüftermin bereitzustellen.

Wiederholungsprüfung

Eine Wiederholungsprüfung ist dann notwendig, wenn ein Auftrag für Prüfung und Zertifizierung erteilt wurde und bei der erstmaligen Prüfung Mängel festgestellt wurden. Wenn der Auftraggeber die im Prüfbericht aufgeführten Mängel beseitigt hat, unterrichtet er die Prüf- und Zertifizierungsstelle, gegebenenfalls unter Beifügung geeigneter Unterlagen. Die Prüf- und Zertifizierungsstelle entscheidet, ob für eine Wiederholungsprüfung ein geändertes Tonernelement vorzustellen ist oder ob die Beseitigung der Mängel durch Vorlegen geeigneter Unterlagen nachgewiesen werden kann.

Nach der ersten Wiederholungsprüfung mit negativem Ergebnis kann eine weitere Wiederholungsprüfung stattfinden. Führt auch diese zu einem negativen Ergebnis, entscheidet die Prüf- und Zertifizierungsstelle, ob das Prüfverfahren abgebrochen wird. Eine Wiederholungsprüfung mit einem geänderten Tonernelement muss spätestens 9 Monate nach Zustellung des Prüfberichtes vereinbart werden. Bei Nachweis der Beseitigung der Mängel durch Vorlage von Unterlagen müssen diese spätestens 9 Monate nach Zustellung des Prüfberichtes bei der Prüf- und Zertifizierungsstelle vorliegen.

Zertifikat für das geprüfte Baumuster

Die Zertifizierung erfolgt nach Abschluss der Prüfung anhand der vom Prüflabor vorgelegten Prüfberichte.

Art des Zertifikates

Die Zertifizierungsstelle stellt nach einer positiven Bewertung anhand der vom Prüflabor vorgelegten Prüfberichte eine DGUV Test-Prüfbescheinigung aus.

Gültigkeit des Zertifikates

Die Gültigkeit des ausgestellten Zertifikates wird bei der DGUV Test - Prüfbescheinigung auf 1 Jahr begrenzt.

Die Prüf- und Zertifizierungsstelle kann eine Rückgabe des ungültig gewordenen Zertifikates vom Auftraggeber verlangen.

Aufzeichnungen über Beanstandungen

Die der Prüf- und Zertifizierungsstelle auf Anforderung zur Einsicht vorzulegenden Aufzeichnungen über Beanstandungen im Zusammenhang mit der Sicherheit des zertifizierten Produktes bestehen insbesondere aus:

- Mängelanzeigen der gewerblichen Unfallversicherungsträger und der staatlichen Gewerbeaufsicht,
- Mängelberichten von Messekommissionen aufgrund Besichtigung des Produktes anlässlich von Ausstellungen,
- Beanstandungen von Betreibern.

Kontrollmaßnahmen

Entsprechend der Prüf- und Zertifizierungsordnung der Prüf- und Zertifizierungsstellen im DGUV Test (BGG/GUV-G 902) in ihrer aktuellen Fassung.