



IFA

Institut für Arbeitsschutz der
Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
Prüf- und Zertifizierungsstelle im DGUV Test

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

Stand 12.2018

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

1. Anwendungsbereich.....	3
2. Prüfung und Zertifizierung – DGUV-Test.....	3
Begriffe	3
Durchführen der Prüfung	3
3. Beantragung der Prüfung und Zertifizierung – DGUV-Test	4
4. Prüf- und Zertifizierungsanforderungen.....	4
5. Verbleib der Prüfobjekte und Prüfunterlagen	4
6. DGUV-Test Prüfbescheinigung	4
7. Gebühren	5
Anhang 1	6
Beschreibung der Analysenmethode	6
Prüfgrenzwerte	9
Anhang 2	11
Organisatorischer Ablauf einer Prüfung.....	11

1. 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.

2. Prüfung und Zertifizierung – DGUV-Test

Begriffe

Erstmalige Prüfung

Prüfung der Tonerprobe und der Unterlagen nach Annahme eines Auftrages.

Wiederholungsprüfung

Prüfung der Tonerprobe ob die bei einer vorhergegangenen Prüfung vorgefundenen Mängel beseitigt sind.

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

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 Januar 2019.

3. Beantragung der Prüfung und Zertifizierung – DGUV-Test

siehe Anhang 2

4. Prüf- und Zertifizierungsanforderungen

siehe Anhang 1 und Anhang 2

5. Verbleib der Prüfobjekte und Prüfunterlagen

Nach Beendigung der Tonerprüfung werden die übrigen Prüfobjekte bei der Prüfstelle sechs Wochen zur Abholung durch den Antragsteller bereitgestellt. Das IFA behält sich jedoch vor, die Prüfobjekte als Belege einzubehalten.

Unterlagen, die dem IFA vom Antragsteller für die Durchführung der Prüfung zur Verfügung gestellt wurden, verbleiben als Belege bei der Prüfstelle. Die Zweitausfertigung dieser Unterlagen wird dem Hersteller mit Prüfvermerk der notifizierten Stelle zur Aufbewahrung zurückgegeben.

6. DGUV-Test Prüfbescheinigung

siehe Anhang 2

7. Gebühren

Die Gebühren des IFA werden auf der Basis der geltenden Prüfgrundlagen und des jeweils gültigen Stundensatzes des IFA kalkuliert. Bei Änderung der Prüfgrundlagen bzw. des Stundensatzes werden die Prüfgebühren entsprechend angepasst. Zuzüglich zu den Gebühren wird der gesetzliche Mehrwertsteuersatz in seiner jeweils gültigen Höhe berechnet.

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 Analyseverfahren

Die folgenden Analyseverfahren sind für Toneruntersuchungen anzuwenden.

Metallanalytik

Bestimmung von Cadmium, Cobalt, Nickel und Blei

Zwei Proben zu je ca. 0,05 g Tonerpulver werden in zwei Aufschlussgefäße eingewogen, mit je 9 ml 70 %iger Salpetersäure versetzt und einem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss unterzogen. Nach Beendigung des Aufschlusses werden die beiden Lösungen mit hochreinem Wasser auf 12 ml aufgefüllt, verdünnt und dem Analyseverfahren zugeführt. Die quantitative Bestimmung kann mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit Graphitrohanregung (ET-AAS) oder ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS) auf Cadmium, Cobalt, Nickel und Blei durchgeführt werden. Die messtechnischen Bedingungen des Analyseverfahrens sind zu berücksichtigen, wie beispielsweise die Zugabe eines geeigneten Intererenen Standards in der ICP-MS. Aus dieser Lösung lassen sich auch weitere Metalle (z. B. Chrom) bestimmen.

Bestimmung von Quecksilber

Für die Bestimmung von Quecksilber werden jeweils 0,05 g Tonerpulver in zwei Aufschlussgefäße eingewogen, mit 9 ml 70 %iger Salpetersäure versetzt und einem mikrowellenunterstützten Druckaufschluss unterzogen. Nach Beendigung des Aufschlusses wird mit hochreinem Wasser auf 12 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. Sollte die nachgewiesene Konzentration größer als 1 mg/kg ausfallen, so ist eine spezifische Analyse auf sechswertiges Chrom vorzunehmen.

Dazu werden ca. 5 g Tonerpulver mit 50 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 Innen-komplexsalz (Diphenylcarbazon), dessen Farbintensität proportional zum Cr(VI)-Gehalt ist.

Bestimmung von Zinn aus zinnorganischen Verbindungen

Aus der Lösung, die man wie im Abschnitt „Bestimmung von Cadmium, Cobalt, Nickel und Blei“ beschrieben erhält, wird zunächst Zinn bestimmt. Die Analyse erfolgt mittels ICP-MS. Sollte die nachgewiesene Konzentration größer als 5 mg/kg ausfallen, so ist eine Analyse auf Zinn aus zinnorganischen Verbindungen vorzunehmen. Das Tonerpulver wird mit Methanol extrahiert. Dieses Extraktionsmittel hat sich zur Analyse organischer Zinn-Verbindungen bewährt. Es wird eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Dazu werden je ca. 1 g Tonerpulver in ein Extraktionsgefäß eingewogen, mit 18 ml essigsauerm Methanol (0,1 %, pH ~ 4,5) versetzt und unter Mikrowelleneinfluss extrahiert. Vor der Analyse werden Teilvolumina zentrifugiert, filtriert und mit einem ICP-MS-geeigneten internen Standard versehen. Nach vorheriger Kalibrierung mit einer Zinn-Standardlösung können die extrahierbaren Zinngehalte mittels ICP-Massenspektrometrie bestimmt werden.

Bestimmung der flüchtigen organischen Stoffe (VOC)

Aus den einzelnen Farbtonern wird zunächst eine Mischung aus jeweils 30 mg der jeweiligen Farbkomponenten in einem kleinen Extraktionsgläschen hergestellt und durch Schütteln gut vermischt. Etwa 10 mg dieser Mischung bzw. des schwarzen Tonerpulvers werden in einen speziellen PTFE-Einsatz, passend für Thermodesorptionsröhrchen, eingewogen. Das Tonerpulver wird mit geprüfter Glaswatte in dem PTFE-Einsatz fixiert. Dieses wird anschließend in der Thermodesorptionshülse platziert.

Die so vorbereiteten Proben werden mittels thermischer Desorption in den Gaschromatographen auf die Trennsäule aufgegeben. Die Analyse erfolgt qualitativ mittels MSD und quantitativ mittels FID. 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 aufheizen auf 280 °C
Inlet Split	0 ml/min	
Outlet Split	5 ml/min	
Gaschromatographische Bedingungen		
Trennsäule	z. B. DB-5 MS (60 m, ID 0,25 mm, FD 1 µm)	
Ofenprogramm	60 °C (8 min), mit 3,5 °C/min auf 160 °C (8 min), mit 10 °C/min auf 200 °C (2 min), mit 17 °C/min auf 280 °C (4,72 min)	
Trägergas (He)	1,5 ml/min	
Detektortemperatur (FID)	300 °C	
Source-Temperatur (MS)	220 °C	

Tabelle 1: Analytische Bedingungen für die Bestimmung flüchtiger organischer Verbindungen

Zur Kalibrierung der in der Tabelle 3 genannten Aromaten werden Tenax-TA-Thermo-desorptionsröhrchen mit entsprechenden Lösungen dotiert und analysiert. Alle anderen nicht kalibrierten bzw. nicht identifizierten Stoffe werden mit einer Toluol-Kalibrierung ausgewertet. Der TVOC-Wert wird aus der Summe der einzeln bestimmten Aromaten und der auf Toluol berechneten Komponenten gebildet.

Prüfgrenzwerte

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

Prüfparameter	Bestimmungsgrenze [mg/kg]	Methode	Prüfgrenzwert [mg/kg]
Cadmium	2,5	ICP-MS	5,0
Cobalt	2,5	ICP-MS	25
Nickel	2,5	ICP-MS	70
Blei	4,0	ICP-MS	25
Quecksilber	0,1	AFS	2,0
Chrom			
Chromat (als Chrom(VI))	0,5	UV-VIS	1,0
Zinn			
Zinnorganische Verbindungen (als Zinn)	1,0	ICP-MS	5,0

Tabelle 2: Bestimmungsgrenzen und Prüfgrenzwerte für Metalle

Prüfparameter	Bestimmungsgrenze [mg/kg]	Prüfgrenzwert [mg/kg]
TVOC	100	1000
Benzol	1,0	1,0
Styrol	4,0	40
Toluol	4,0	40
Ethylbenzol	4,0	40
m-Xylol	4,0	40*)
p-Xylol	4,0	40*)
o-Xylol	4,0	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

Auftrag

Aufträge auf Prüfung und Zertifizierung sind der Prüf- und Zertifizierungsstelle schriftlich mitzuteilen.

Die Durchführung der Tonerprüfung erfolgt zweimal im Jahr. Dafür müssen die Tonermaterialien bis zum 20. Februar oder bis zum 20. August im IFA vorliegen.

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 Tonermuster 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 Tonermuster 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 Tonermuster 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 die geprüfte Tonerprobe

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 (DGUV Grundsatz 300-003) in ihrer aktuellen Fassung.