

DIN EN 15527

ICS 13.030.01; 71.040.50

**Charakterisierung von Abfällen –
Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
(PAK) in Abfall mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie
(GC/MS);
Deutsche Fassung EN 15527:2008**

Characterization of waste –

Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in waste using gas chromatography mass spectrometry (GC/MS);

German version EN 15527:2008

Caractérisation des déchets –

Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les déchets par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM);

Version allemande EN 15527:2008

Gesamtumfang 39 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15527:2008) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Die vorbereitenden Arbeiten wurden von der Arbeitsgruppe 5 „Abfallanalyse — Ausgewählte Gruppenparameter“ des CEN/TC 292 durchgeführt. Seitens des DIN war an der Erstellung der Europäischen Norm der NA 119-01-02-02 UA „Chemische und physikalische Verfahren“ beteiligt.

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 14507	siehe DIN ISO 14507
ISO 18287	siehe DIN ISO 18287
ISO 22892	siehe DIN ISO 22892

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 14507, *Bodenbeschaffenheit — Probenvorbehandlung für die Bestimmung von organischen Verunreinigungen in Böden*

DIN ISO 18287, *Bodenbeschaffenheit — Bestimmung der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) — Gaschromatographisches Verfahren mit Nachweis durch Massenspektrometrie (GC-MS)*

DIN ISO 22892, *Bodenbeschaffenheit — Anleitungen für die Identifizierung von Zielverbindungen durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie*

Deutsche Fassung

**Charakterisierung von Abfällen —
Bestimmung von polycyclischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK) in Abfall mittels
Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC/MS)**

Characterization of waste —
Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in
waste using gas chromatography mass spectrometry
(GC/MS)

Caractérisation des déchets —
Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques
(HAP) dans les déchets par chromatographie en phase
gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 29. Mai 2008 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Reagenzien	6
5.1 Allgemeines	6
5.2 Reagenzien für Extraktionsverfahren	6
5.3 Reagenzien für Reinigungsverfahren	6
5.4 Reagenzien für die gaschromatographische Analyse	7
5.5 Standards	7
6 Geräte.....	8
6.1 Extraktion und Reinigungsverfahren.....	8
6.2 Gaschromatograph	9
6.3 Kapillarsäulen	9
6.4 Herstellung der Standardlösungen.....	10
7 Gefahren	11
8 Interferenz.....	12
8.1 Interferenz während Probenahme, Lagerung und Extraktion	12
8.2 Interferenz durch Koelution	12
9 Probenkonservierung.....	12
10 Vorbehandlung.....	13
10.1 Allgemeines	13
10.2 Trocknen	13
10.3 Korngrößenverringering	13
11 Durchführung	13
11.1 Blindwertbestimmung	13
11.2 Extraktion	13
11.3 Zugabe der Lösung des internen Standards	14
11.4 Einengen oder Verdünnen	14
11.5 Reinigen des Extrakts	14
11.6 Zugabe des Injektionsstandards.....	15
11.7 Gaschromatographische Analyse mit massenspektrometrischer Detektion	15
12 Leistungsmerkmale	19
13 Prüfbericht.....	22
Anhang A (informativ) Repräsentative Chromatogramme.....	23
Anhang B (informativ) Zusätzliche Validierungsdaten	32
Anhang C (informativ) Zusammenfassung der allgemeinen Anforderungen und Empfehlungen	36
Literaturhinweise	37

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15527:2008) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 2009, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 2009 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind ubiquitär, da sie jährlich über die Verbrennung organischer Materialien wie z. B. Kohle, Heizöl, Benzin, Holz, Abfälle und pflanzliche Materialien in beträchtlichen Mengen in die Umwelt freigesetzt werden. Da einige dieser PAK-Verbindungen karzinogen oder mutagen sind, wird deren Vorhandensein in der Umwelt (Luft, Wasser, Boden, Sedimente und Abfall) regelmäßig überwacht und kontrolliert. Gegenwärtig erfolgt die PAK-Bestimmung an diesen Matrices im Anschluss an die vorhergehenden Schritte der Probenahme, Vorbehandlung, Extraktion und Reinigung in den meisten Routinelaboratorien durch Messung spezifischer PAK mit Hilfe der Gaschromatographie in Kombination mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) oder durch HPLC in Kombination mit UV-DAD- oder Fluoreszenzdetektion (HPLC-UV-DAD/FLD). Die in der vorliegenden Norm betrachteten verschiedenen Matrices können jedoch eine Vielzahl von Verunreinigungen enthalten. Aus diesem Grunde erscheint das GC-MS-Verfahren für die Analyse von Abfällen am geeignetsten zu sein.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt die quantitative Bestimmung von 16 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) entsprechend der Prioritätenliste der Environmental Protection Agency (EPA, US-Umweltschutzbehörde, 1982) fest. Diese Europäische Norm gilt für Abfälle wie z. B. kontaminierten Boden, Schlamm und (Bau)Schutt, Bitumen oder bitumenhaltigen Abfall.

Diese Europäische Norm beschreibt ein gaschromatographisches Verfahren mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS). Unter den in diesem Dokument festgelegten Bedingungen kann für jeden einzelnen PAK eine typische untere Anwendungsgrenze von 0,1 mg/kg erzielt werden.

ANMERKUNG 1 Dieses Verfahren darf auf die Analyse weiterer, nicht im Anwendungsbereich festgelegter PAK-Verbindungen angewendet werden, vorausgesetzt seine Anwendbarkeit wurde in den entsprechenden laborinternen Validierungsversuchen nachgewiesen.

ANMERKUNG 2 Bei einigen Materialien, wie z. B. Bitumen, kann aufgrund von Interferenzen die untere Anwendungsgrenze von 0,1 mg/kg nicht erreicht werden.

ANMERKUNG 3 Unter bestimmten Umständen kann das Verfahren auf PAK-Konzentrationen unter 0,1 mg/kg anwendbar sein; es liegt jedoch in der Verantwortung des Laboratoriums, die entsprechenden Validierungsdaten für derartig niedrige Konzentrationen zu liefern.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 14346, *Charakterisierung von Abfällen — Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehaltes*

EN 15002, *Charakterisierung von Abfällen — Herstellung von Prüfmengen aus der Laboratoriumsprobe*

ISO 14507, *Soil quality — Pretreatment of samples for determination of organic contaminants*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Analyt

ausgewählte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) mit 2 bis 6 kondensierten aromatischen Ringen (siehe Tabelle 1)

3.2

Kalibrierstandard

PAK-Lösung, hergestellt aus einem Sekundärstandard und/oder Stammlösungen aus nativen PAK und deuteriummarkierten PAK, wird zum Kalibrieren des Responses des Geräts verwendet

3.3

Extraktionsstandard

deuteriummarkierte(r) PAK oder native(r) (unmarkierte(r)) PAK mittlerer Flüchtigkeit, der/die wahrscheinlich nicht im Abfall vorliegt/en, wird/werden der Probe vor der Extraktion zugesetzt und zur Kontrolle der Extraktionseffizienz verwendet

3.4
interner Standard
deuteriummarkierte(r) PAK, wird/werden der Probe nach der Extraktion zugesetzt und zur quantitativen Bestimmung der PAK-Konzentrationen in der Probe verwendet

3.5
Injektionsstandard
deuteriummarkierte(r) oder native(r) PAK, der/die wahrscheinlich nicht in den Abfallproben vorliegt/en, wird/werden dem Probenextrakt vor der Injektion in den GC zugesetzt, um die Variabilität des Geräte-responses und die Wiederfindungsrate der internen Standards/Extraktionsstandards zu überwachen

4 Kurzbeschreibung

Die PAK werden mit Aceton und einem hexanähnlichen Lösemittel aus der Probe extrahiert. Sofern angemessen, wird der erhaltene Extrakt durch Adsorptionssäulenchromatographie gereinigt. Der Extrakt wird durch Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS) unter Anwendung von Kapillarsäulen niedriger Polarität analysiert. Die Konzentrationen der PAK werden mit einem Verfahren der internen Standards quantitativ bestimmt.

5 Reagenzien

5.1 Allgemeines

Alle Reagenzien müssen von anerkannter Analysenreinheit sein. Die Eignung der Reagenzien ist durch eine Blindbestimmung nach 11.1 zu prüfen.

5.2 Reagenzien für Extraktionsverfahren

5.2.1 Reagenzien für die Extraktion durch Schütteln/Ultraschallbehandlung

5.2.1.1 Aceton

5.2.1.2 Petrolether (Siedebereich 40 °C bis 60 °C) oder *n*-Hexan oder Isohexan oder Cyclohexan (hexan-ähnliche Lösemittel mit einem Siedebereich zwischen 30 °C und 68 °C sind zulässig).

5.2.1.3 Natriumchlorid, wasserfrei

5.2.1.4 Destilliertes Wasser oder Wasser gleichwertiger Qualität

5.2.1.5 Natriumsulfat, wasserfrei, mindestens 6 h auf (550 ± 20) °C erhitzt, im Ofen auf etwa 200 °C abgekühlt und anschließend in einem Exsikkator mit Magnesiumperchlorat oder einer geeigneten Alternative auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Das wasserfreie Natriumsulfat ist sorgfältig verschlossen aufzubewahren. Handelsübliches wasserfreies Natriumsulfat ist ebenfalls anwendbar.

5.2.2 Reagenzien für die Soxhlet-Extraktion

Gemisch aus Volumenanteilen im Verhältnis 1:1 aus Aceton und Petrolether (Siedebereich 40 °C bis 60 °C) oder Aceton und *n*-Hexan oder Aceton und Isohexan oder Aceton und Cyclohexan.

5.3 Reagenzien für Reinigungsverfahren

5.3.1 Reinigungsverfahren A — Aluminiumoxid

5.3.1.1 Aluminiumoxid, basisch oder neutral, spezifische Oberfläche 200 m²/g, Aktivität Super I

5.3.1.2 Herstellung von deaktiviertem Aluminiumoxid. 10 g Wasser zu 90 g Aluminiumoxid (5.3.1.1) zusetzen. Schütteln, bis alle Klumpen aufgelöst sind. Das Aluminiumoxid vor der Verwendung luftdicht verschlossen für etwa 16 h den Gleichgewichtszustand erreichen lassen. Höchstens 2 Wochen verwenden.

5.3.2 Reinigungsverfahren B — Silicagel 60

5.3.2.1 Silicagel 60, Partikelgröße 63 µm bis 200 µm

5.3.2.2 Herstellung von Silicagel 60 mit Wasser mit einem Massenanteil von 10 %. Silicagel 60, mindestens 3 h bei 450 °C erhitzt, in einem Exsikkator mit Magnesiumperchlorat oder einem anderen geeigneten Trockenmittel abgekühlt und gelagert. Vor der Verwendung mindestens 5 h bei 130 °C in einem Trockenschrank erneut erhitzen. Anschließend in einem Exsikkator auf Umgebungstemperatur abkühlen lassen. Das Silicagel in einen Kolben überführen und Wasser mit einem Massenanteil von 10 % hinzugeben. Intensiv 5 min von Hand schütteln, bis alle Klumpen gelöst sind und dann für 2 h in einer Schüttelmaschine schütteln. Das desaktivierte Silicagel unter Luftabschluss lagern und höchstens eine Woche verwenden.

5.4 Reagenzien für die gaschromatographische Analyse

Trärgas für die Gaschromatographie, z. B. Helium von geeigneter Reinheit.

5.5 Standards

5.5.1 Kalibrierstandards, Extraktionsstandards und interne Standards

Es sind die Substanzen für die internen Standards/Extraktionsstandards zu wählen, deren physikalische und chemische Eigenschaften (wie Extraktionsverhalten, Retentionszeit) denen der zu analysierenden Verbindungen vergleichbar sind. Deuteriummarkierte PAK sollten als interne Standards für das GC-MS-Verfahren zur Auswertung der Ergebnisse verwendet werden. Die Stabilität der internen Standards/Extraktionsstandards ist regelmäßig zu prüfen. Tabelle 1 enthält native und eine Mindestanzahl deuteriummarkierter PAK zur Kalibrierung der spezifischen Analyte. Empfohlen wird die Anwendung der Isotopenverdünnung (jeder native PAK wird in Bezug auf sein markiertes Analogon quantitativ bestimmt).

ANMERKUNG Zertifizierte PAK-Lösungen und einfache feste PAK-Substanzen mit zertifizierter Reinheit sind im Handel erhältlich.

Tabelle 1 — Native PAK und deuteriummarkierte PAK

PAK-Bezugssubstanzen für die Kalibrierung	Substanzen für interne Standards/Extraktionsstandards (deuteriummarkierte PAK)
Naphthalen (CAS Nr. 91-20-3)	Naphthalen-D ₈
Acenaphthen (CAS Nr. 83-32-9)	Acenaphthen-D ₁₀
Acenaphthylen (CAS Nr. 208-96-8)	
Fluoren (CAS Nr. 86-73-7)	
Anthracen (CAS Nr. 120-12-7)	
Phenanthren (CAS Nr. 85-01-8)	Phenanthren-D ₁₀ (Extraktionsstandard)
Fluoranthren (CAS Nr. 206-44-0)	
Pyren (CAS Nr. 129-00-0)	
Benzo(a)anthracen (CAS Nr. 56-55-3)	Benzo(a)anthracen-D ₁₂
Chrysen (CAS Nr. 218-01-9)	
Benzo(b)fluoranthren (CAS Nr. 205-99-2)	
Benzo(k)fluoranthren (CAS Nr. 207-08-9)	
Benzo(a)pyren (CAS Nr. 50-32-8)	Benzo(a)pyren-D ₁₂
Indeno(1,2,3-c,d)pyren (CAS Nr. 193-39-5)	
Dibenzo(a,h)anthracen (CAS Nr. 53-70-3)	
Benzo(g,h,i)perylene (CAS Nr. 191-24-2)	
	Perylen-D ₁₂

5.5.2 Injektionsstandards

Dem Endextrakt wird vor der GC-MS-Injektion ein deuteriummarkierter PAK zugesetzt, um die Wiederfindungsrate der deuteriummarkierten internen Standards/Extraktionsstandards zu prüfen. Geeignete Injektionsstandards sind 1-Methylnaphthalen-D₁₀, Benzo(e)pyren-D₁₀ und Triphenylen-D₁₂.

6 Geräte

6.1 Extraktion und Reinigungsverfahren

Übliche Laborgeräte aus Glas.

Sämtliche Glasgeräte und Materialien, die mit der Probe oder dem Extrakt in Berührung kommen, müssen frei von PAK und jeglichen störenden Verbindungen sein.

6.1.1 Extraktionsverfahren

6.1.1.1 Probenflaschen aus Glas der geeigneten Größe, mit Glasstopfen oder Schraubverschluss und Polytetrafluorethen-Dichtung (PTFE).

6.1.1.2 Schüttelvorrichtung mit horizontaler Bewegung (200 bis 300 Hübe je Minute).

6.1.1.3 Ultraschallbad.

6.1.1.4 Wasserbad, auf bis zu 100 °C einstellbar.

6.1.1.5 Scheidetrichter mit einem Fassungsvermögen von 1 l.

6.1.1.6 Erlenmeyer-Kolben mit einem Fassungsvermögen von 500 ml.

6.1.1.7 Soxhlet-Extraktionsapparat, bestehend aus: Rundkolben, z. B. 100 ml, Soxhlet-Extraktoren und Extraktionshülsen nach Soxhlet, z. B. 27 mm × 100 mm, senkrechte Kühler, z. B. 300 mm, Wasserbad oder Heizmantel als Heizgerät.

6.1.1.8 Verdampfer, Kuderna-Danish oder sonstige Verdampfer, z. B. Rotationsverdampfer, sofern sie sich als gleichwertig erwiesen haben.

6.1.1.9 5-ml-Messkolben.

6.1.2 Reinigungsverfahren

6.1.2.1 Quarzwolle oder silanisierte Glaswolle.

ANMERKUNG Beim Arbeiten mit Quarzwolle besteht ein Gesundheitsrisiko durch die Freisetzung feiner Quarzpartikel. Das Einatmen dieser Partikel sollte verhindert werden.

6.1.2.2 Siedesteinchen, Glas- oder Porzellanperlen.

6.1.2.3 Kalibrierte Reagenzgläser mit einem Fassungsvermögen von 10 ml bis 15 ml und Schliffstopfen.

6.1.2.4 Chromatographiesäule aus Glas, 5 mm bis 10 mm Innendurchmesser, Länge z. B. 600 mm.

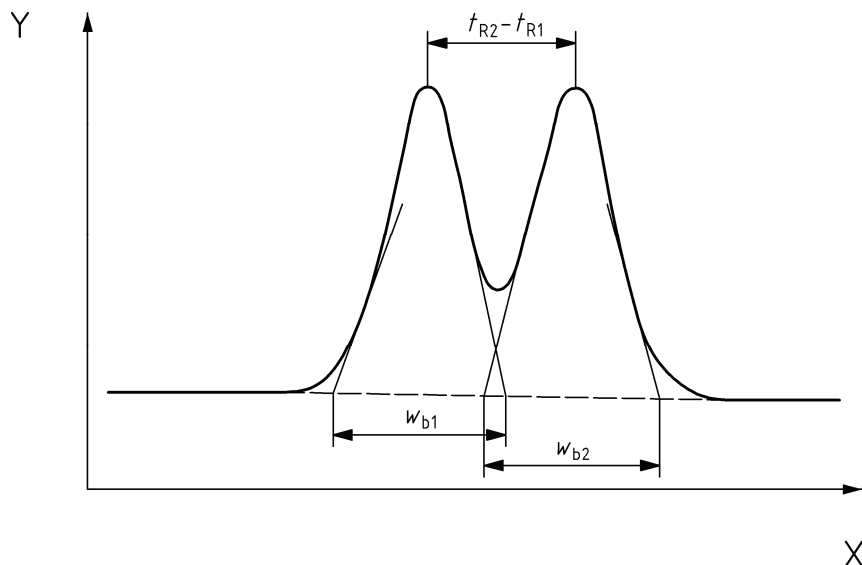
6.2 Gaschromatograph

Gaschromatograph, ausgestattet mit On-Column-Injektor, Split-/Splitlos-Injektor oder temperaturprogrammierbarem Verdampfungsinjektor (PTV), Kapillarsäule (6.3) und massenspektrometrischem Detektor (GC-MS).

6.3 Kapillarsäulen

Es dürfen Kapillarsäulen mit niedrig- bis mittelpolarer Phase, z. B. Quarz-Kapillarsäulen mit stationärer Phase mit 5 % Phenyl-Methylsilicon oder gleichwertige Säulen mit chemisch gebundener Phase, angewendet werden. Es ist eine Kapillarsäule auszuwählen, die eine ausreichende Auflösung der nachstehend angegebenen kritischen Paare zulässt.

Die Auflösung zwischen den chromatographischen Peaks von Benzo(b)fluoranthren/Benzo(k)fluoranthren sowie von Benzo(a)pyren/Benzo(e)pyren muss besser als 0,5 sein. Die Auflösung ist entsprechend Bild 1 und Gleichung (1) festgelegt:



Legende

X	Zeit
Y	Intensität
t_{R1}, t_{R2}	Retentionszeiten jeder eluierten Komponente 1 und 2 in s
w_{b1}, w_{b2}	Peakbreiten an der Basis jedes Peaks in s

Bild 1 — Auflösung chromatographischer Peaks

$$R = 2 \frac{(t_{R2} - t_{R1})}{w_{b1} + w_{b2}} \quad (1)$$

Dabei ist

R	die Auflösung;
t_{R1}, t_{R2}	die Retentionszeiten jeder eluierten Komponente 1 und 2 in s;
w_{b1}, w_{b2}	die Peakbreiten an der Basis jedes Peaks in s.

6.4 Herstellung der Standardlösungen

6.4.1 Einzelkomponenten-Stammlösung

Lösungen aus den einzelnen Substanzen nativer und deuteriummarkierter PAK (siehe Tabelle 1) in einem geeigneten Lösemittel mit einer Massenkonzentration von z. B. 10 µg/ml.

Einzelkomponenten-Stammlösungen können aus reinen festen PAK hergestellt oder käuflich erworben werden. Diese Lösungen werden zum Nachweis und zur Identifizierung von einzelnen PAK im Chromatogramm verwendet. Die Einzelkomponenten-Stammlösungen und verdünnten Standardlösungen sind bei etwa 4 °C (oder darunter) an einem dunklen Ort aufzubewahren. Sie sind etwa 1 Jahr stabil.

6.4.2 Mehrkomponenten-Stammlösung nativer PAK

Die Mehrkomponenten-Stammlösung nativer PAK für jeden einzelnen PAK in einem geeigneten Lösemittel auf eine Massenkonzentration von z. B. 10 µg/ml verdünnen.