

DIN EN 16143



ICS 75.100

**Mineralölerzeugnisse –
Bestimmung des Gehaltes an Benzo(a)pyren (BaP) und ausgewählten
polycyclischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) in Extenderölen –
Verfahren mittels doppelter LC-Vorreinigung und GC/MS-Analyse;
Deutsche Fassung EN 16143:2013**

Petroleum products –

Determination of content of Benzo(a)pyrene (BaP) and selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in extender oils –

Procedure using double LC cleaning and GC/MS analysis;

German version EN 16143:2013

Produits pétroliers –

Détermination de la teneur en Benzo(a)pyrene (BaP) et polycyclic hydrocarbons aromatique selective en huiles extender –

Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique (SAA);

Version allemande EN 16143:2013

Gesamtumfang 24 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN
Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP
Normenausschuss Kautschuktechnik (FAKAU) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16143:2013) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-06-14 AA „Chromatographische Analyse“ im Fachausschuss Mineralöl- und Brennstoffnormung des Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Deutsche Fassung

Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Gehaltes an
Benzo(a)pyren (BaP) und ausgewählten polycyclischen
Kohlenwasserstoffen (PAKs) in Extenderölen - Verfahren mittels
doppelter LC-Vorreinigung und GC/MS-Analyse

Petroleum products - Determination of content of
Benzo(a)pyrene (BaP) and selected polycyclic aromatic
hydrocarbons (PAH) in extender oils - Procedure using
double LC cleaning and GC/MS analysis

Produits pétroliers - Détermination de la teneur en
Benzo(a)pyrène (BaP) et en certains hydrocarbures
aromatiques polycycliques (HAP) dans les huiles de
dilution - Méthode par double purification
chromatographique en phase liquide et par GC/MS

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 14. Dezember 2012 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-CENELEC 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, der ehemaligen jugoslawischen Republik Mazedonien, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Reagenzien und Werkstoffe.....	6
6 Geräte.....	7
7 Probenahme und Handhabung	8
7.1 Allgemeines	8
7.2 Herstellung einer Probenlösung	8
8 Vorreinigung.....	8
8.1 Allgemeines	8
8.2 Erster Schritt mittels Silicagel.....	9
8.2.1 Herstellung der Silicagelsäule.....	9
8.2.2 Chromatographie auf der Silicagelsäule	9
8.3 Zweiter Schritt mittels Sephadex-LH 20	9
8.3.1 Herstellen der Sephadex-LH 20-Säule	9
8.3.2 Chromatographie auf der Sephadex-LH20-Säule.....	9
9 Prüfverfahren	10
9.1 Allgemeine Verfahren zur Qualitätskontrolle.....	10
9.2 Kalibrierung.....	10
9.3 Analyse	12
9.4 Identifizierung	12
9.5 Berechnung der Ergebnisse.....	12
10 Angabe der Ergebnisse.....	13
11 Präzision	13
11.1 Allgemeines	13
11.2 Wiederholbarkeit, r	13
11.3 Vergleichbarkeit, R	14
12 Prüfbericht.....	14
Anhang A (normativ) Relevante physiko-chemische Daten der PAKs	15
Anhang B (informativ) Zusätzliche Informationen für den Anwender	17
B.1 Chromatogramme	17
B.2 Mögliche Überschneidung von Peaks	19
B.2.1 Überschneidung von Benzofluoranthren-Isomeren	19
B.2.2 Überschneidung zwischen Chrysen und Triphenylen.....	20
B.3 Verbesserte Auswahl innerer Standards	20
B.4 Herstellung der PAK-Standardlösung für GC-MS-Kalibrierungen	20
Literaturhinweise	22

Vorwort

Dieses Dokument (EN 16143:2013) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 19 „Gasförmige und flüssige Kraft- und Brennstoffe, Schmierstoffe und verwandte Produkte mit mineralölstämmiger, synthetischer oder biologischer Herkunft“ 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 August 2013, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis August 2013 zurückgezogen werden.

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

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

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

Einleitung

Dieses Dokument wurde aufgrund eines Mandates der Europäischen Kommission (EC; en: European Commission) [1] und der Europäischen Freihandelszone (EFTA; en: European Free Trade Association) an CEN erarbeitet. Die Europäische Richtlinie 2005/69/EG [2] enthält restriktive Bestimmungen in Bezug auf den Handel mit und die Anwendung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAKs) in Extenderölen und Reifen. Reifen werden mit Hilfe von Extenderölen produziert, welche PAKs enthalten können, die nicht absichtlich hinzugegeben wurden. Auf Grund der Tatsache, dass PAKs während des Produktionsprozesses in die Gummimatrix hineingelangen können, können sie auch in unterschiedlichen Mengen in den Endprodukten enthalten sein. Die Anwesenheit von PAKs kann qualitativ und quantitativ mittels Benzo[a]pyren (BaP) als Marker nachgewiesen werden. BaP und PAKs sind nach der Europäischen Richtlinie 67/548/EWG [3] als gefährliche Substanzen klassifiziert und zwar als cancerogen, mutagen und toxisch in Bezug auf Fortpflanzung.

Die Präzisionsdaten für jeden Analyten wurden in CEN/TC 19-Ringversuche entsprechend EN ISO 4259 entwickelt [4]. Diese Untersuchungen gaben Schwierigkeiten bei dieser Art von sehr komplexer Spurenanalyse zu erkennen, nicht nur auf Grund einer außerordentlich schwierigen Bereitstellung geeigneter Proben. Zudem wiesen einige Chargen der verwendeten internen Standards eine unzureichende Reinheit auf, wie von einigen teilnehmenden Laboratorien berichtet wurde. Des Weiteren wurde von einer Überlappung der Triphenylen- und Chrysenpeaks bei einigen chromatographischen Systemen berichtet. Diese Gründe führten zu einer Standardprüfmethode mit einer geringeren Präzision als gewünscht. Obwohl die „2R“-Regel zur Festlegung der Grenzen für BaP entsprechend den Anforderungen der Europäischen Richtlinie nicht vollständig erfüllt wurde, sind die Ergebnisse des CEN/TC 19-Ringversuchs (in Bezug auf Vergleichbarkeit) deutlich besser als bei vergleichbaren Versuchen mit alternativen Verfahren.

Die Komplexität der Probenvorbereitung und die anschließende GC-MS-Analyse zeigten, dass Laboratorien eine ausreichende Expertise benötigen, um die in diesem Dokument beschriebenen Analysen korrekt durchführen zu können. Aus diesem Grund war nur eine geringe Anzahl von Laboren in der Lage, an dem CEN/TC 19-Ringversuch teilzunehmen und einen Beitrag zu leisten. In Anbetracht dessen, dass für die Entwicklung des Standardisierungsprojektes keine zusätzliche Zeit sowie Ressourcen blieben, um z. B. zusätzliche Ringversuche durchzuführen, wurde die Prüfmethode in ihrer aktuellen Form erarbeitet. Weitere Versuche in der Zukunft können zu einer verbesserten Präzision und einem verständlicheren Anwendungsbereich führen.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Benzo[a]pyren (BaP) in Extenderölen fest, die in der Gummiindustrie üblicherweise zur Produktion von Reifen oder Reifenteilen benutzt werden. Dieses Verfahren ergibt auch die Summe der acht einzelnen polycyclischen Kohlenwasserstoffe (PAKs), die in der Tabelle 1 enthalten sind.

Dieses Verfahren wurde für die von der Europäischen Kommission [1] geforderten PAKs in Tabelle 1 und die zusätzlichen PAKs in Tabelle A.2 geprüft und verifiziert.

Die Bestimmung anderer PAKs ist grundsätzlich möglich, eine hinreichende Qualitätskontrolle durch den Anwender ist jedoch zur Absicherung der Analyse erforderlich.

Der Anwendungsbereich dieser Methode reicht von 4 mg/kg bis etwa 15 mg/kg für die acht einzelnen PAKs und von 0,5 mg/kg bis etwa 2 mg/kg für BaP.

ANMERKUNG 1 Der beabsichtigte Arbeitsbereich für diese Methode liegt von 0,1 mg/kg bis 15 mg/kg. Für die unteren Ebenen wurde jedoch keine Präzision ermittelt.

ANMERKUNG 2 Für den Zweck dieser Europäischen Norm wird zur Angabe des Massenanteils einer Substanz (w) der Ausdruck „% (m/m)“ verwendet.

Tabelle 1 — Liste einzelner PAKs in Extenderölen

PAK-Name	Abkürzung	CAS-Registriernummer
Benzo(a)pyren	BaP	50-32-8
Benzo(e)pyren	BeP	192-97-2
Benzo(a)anthracen	BaA	56-55-3
Chrysen	CHR	218-01-9
Benzo(b)fluoranthren	BbFA	205-99-2
Benzo(j)fluoranthren	BjFA	205-82-3
Benzo(k)fluoranthren	BkFA	207-08-9
Dibenzo(a,h)anthracen	DBahA	53-70-3
siehe Tabelle A.1 mit zusätzlichen Daten für einige PAKs		

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 ISO 3170, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Manuelle Probenahme (ISO 3170)*

EN ISO 3171, *Flüssige Mineralölerzeugnisse — Automatische Probenahme aus Rohrleitungen (ISO 3171)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

PAKs

Kohlenwasserstoffmoleküle, die aus drei oder mehr kondensierten aromatischen Ringen bestehen

3.2

Extenderöl

spezielle Ölfraction, die in der Gummiindustrie zur Produktion von Gummiteilen, insbesondere Reifen, verwendet wird

4 Kurzbeschreibung

Das zu prüfende Produkt wird mittels Säulenchromatographie (LC) einem doppelten Reinigungsschritt unterzogen. Die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und Komponenten von Interesse (siehe Abschnitt 1) werden durch Gaschromatographie (GC) aufgetrennt. Identifizierung und quantitative Bestimmung erfolgen durch Massenspektrometrie (MS) im Selektivionen-Registriermodus (en: selected ion monitoring, SIM).

5 Reagenzien und Werkstoffe

5.1 Lösemittel

In diesem Zusammenhang bedeutet die Anforderung „frei von PAK“, dass in der Analyse einer Blindprobe keine Peaks der PAK-Verbindungen von Interesse gefunden werden sollten, die größer als das Verhältnis Signal zu Rauschen des Chromatogramms sind.

5.1.1 Aceton, frei von PAK, zur Chromatographie, CAS-Registernummer 67-64-1

5.1.2 Cyclohexan, frei von PAK, zur Chromatographie, CAS-Registernummer 110-82-7

5.1.3 n-Pentan, frei von PAK, zur Chromatographie, CAS-Registernummer 109-66-0

5.1.4 Propanol-2, frei von PAK, zur Chromatographie, CAS-Registernummer 67-63-0

5.2 LC stationäre Phasen

5.2.1 Silicagel, hoher Reinheitsgrad, z. B. Typ ICN 02747

5.2.2 Sephadex® LH 20,¹⁾ hoher Reinheitsgrad

5.3 Standards

Die Standards müssen so gewählt werden, dass sie sich in gleicher Weise verhalten wie die entsprechenden Analyten und dass sie leicht qualitativ zu bestimmen sind. Geeignete Verbindungen, die als Standards verwendet werden können, finden sich in Tabelle A.1.

5.3.1 Innere Standards, mit Deuterium oder C13 markierte PAKs, Reinheit > 98 % (siehe auch Tabelle A.1).

5.3.2 Injektionsstandards, 4,4',5,5',6,6'-Decafluorobiphenyl oder mit Deuterium/C13 markierte PAKs, üblicherweise mit einer Konzentration von 50×10^{-3} g/l.

5.3.3 Masterstandard, eine handelsübliche Standardlösung mit zertifizierten Konzentrationen der PAKs von Interesse.

5.4 Trägergas, Helium, Reinheit > 99,996 %.

5.5 UV-Lichtquelle, vorwiegende Strahlung bei 366 nm.

1) Sephadex® ist die Herstellerbezeichnung des Produkts, geliefert von GE Healthcare Bio-Sciences AB, SE-751 84 Uppsala. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieser Europäischen Norm und bedeutet keine Anerkennung des genannten Produkts durch CEN. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.