

DIN EN 16377

ICS 13.030.10

**Charakterisierung von Abfällen –
Bestimmung bromierter Flammschutzmittel (BFR) in Feststoffabfall;
Deutsche Fassung EN 16377:2013**

Characterization of waste –
Determination of brominated flame retardants (BFR) in solid waste;
German version EN 16377:2013

Caractérisation des déchets –
Détermination des retardateurs de flamme bromés (BFR) dans les déchets solides;
Version allemande EN 16377:2013

Gesamtumfang 31 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 16377:2013) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitskreis NA 119-01-02-02-05 AK „Organische Analytik“ des Arbeitsausschusses NA 119-01-02 AA „Abfall- und Bodenuntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN e. V.

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

ISO 8466-1 siehe DIN 38402-51

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 38402-51, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analysenergebnissen und lineare Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskenngrößen (A 51)*

Deutsche Fassung

Charakterisierung von Abfällen —
Bestimmung bromierter Flammschutzmittel (BFR)
in Feststoffabfall

Characterization of waste —
Determination of brominated flame retardants (BFR)
in solid waste

Caractérisation des déchets —
Détermination des retardateurs de flamme bromés (BFR)
dans les déchets solides

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 10. August 2013 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 Kurzbeschreibung	5
4 Störungen	6
5 Reagenzien und Standards.....	6
6 Geräte.....	7
7 Probenvorbereitung.....	9
8 Durchführung	9
9 Kalibrierung.....	12
10 Prüfbericht.....	16
Anhang A (normativ) Reinigungsverfahren	17
Anhang B (informativ) Beispiele für Trennbedingungen in der Gaschromatographie und Massenspektrometrie.....	22
Anhang C (informativ) Typische Ionen und Zeitfenster für die Detektion nach Elektronenstoßionisation.....	24
Anhang D (informativ) Beispiele für Chromatogramme	25
Anhang E (informativ) Verfahrenskennndaten	27
Anhang F (informativ) Zusammenfassung der allgemeinen Anforderungen und Empfehlungen.....	28
Literaturhinweise	29

Vorwort

Dieses Dokument (EN 16377:2013) 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 März 2014, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis März 2014 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.

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

WARNUNG — Anwender dieser Europäischen Norm sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm gibt nicht vor, alle unter Umständen mit der Anwendung des Verfahrens verbundenen Sicherheitsaspekte anzusprechen. Es liegt in der Verantwortung des Arbeitsgebers, angemessene Sicherheits- und Schutzmaßnahmen zu treffen und sicherzustellen, dass diese mit nationalen Festlegungen übereinstimmen.

WICHTIG — Es ist unbedingt erforderlich, dass die Prüfungen nach dieser Norm von entsprechend ausgebildetem Personal durchgeführt werden.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung ausgewählter polybromierter Flammschutzmittel (BFR), die aus chemischer Sicht polybromierte Diphenylether (BDE) sind, in Abfällen durch gaschromatographische Trennung und massenspektrometrische Bestimmung (GC-MS) nach Elektronenstoßionisation (EI) (GC-EI-MS) fest.

Bei der Anwendung von GC-EI-MS ist das Verfahren auf Proben anwendbar, die 100 µg/kg bis 5 000 µg/kg Congenere von Tetra- bis Octabromdiphenylether bzw. 100 µg/kg bis 10 000 µg/kg Decabromdiphenylether enthalten (siehe Tabelle 1). Es ist außerdem möglich, unter Anwendung des in dieser Europäischen Norm beschriebenen Verfahrens andere bromierte Flammschutzmittel zu analysieren, vorausgesetzt, die Anwendbarkeit des Verfahrens wurde nachgewiesen.

Tabelle 1 — Nach dem vorliegenden Verfahren bestimmte bromierte Flammschutzmittel

Nr.	Kongener	Summenformel	Abkürzung ^a	Molare Masse g/mol
1	2,2',4,4'-Tetrabromdiphenylether	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	BDE-47	485,795 0
2	2,2',4,4',5-Pentabromdiphenylether	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	BDE-99	564,691 1
3	2,2',4,4',6-Pentabromdiphenylether	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	BDE-100	564,691 1
4	2,2',4,4',5,6'-Hexabromdiphenylether	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	BDE-154	643,587 2
5	2,2',4,4',5,5'-Hexabromdiphenylether	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	BDE-153	643,587 2
6	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromdiphenylether	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	BDE-183	722,483 2
7	Decabromdiphenylether	C ₁₂ Br ₁₀ O	BDE-209	959,171 4

^a Benummerung der BDE nach der IUPAC-Nomenklatur für PCB.

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 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 8466-1, *Water quality — Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics — Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function*

3 Kurzbeschreibung

Bromierte Diphenylether (BDE) werden mit einem organischen Lösemittel aus der getrockneten Probe extrahiert. Im Fall von Abfallmatrices mit einem hohen Gehalt an Kunststoffen ist eine Tieftemperaturzerkleinerung erforderlich, um Teilchengrößen zu erhalten, die eine vollständige Extraktion der Analyten ermöglichen. Geeignete Extraktionsverfahren sind Soxhlet-Extraktion, Ultraschallextraktion oder Lösemittelextraktion unter Druck. Die erhaltenen Extrakte werden durch Säulenchromatographie und Gelpermeationschromatographie (GPC) eingengt und gereinigt.

Nach dem Einengen und Reinigen werden die bromierten Diphenylether durch Kapillar-Gaschromatographie getrennt und durch Massenspektrometrie im Einzelionennachweis-Modus mittels der Elektronenstoßionisation (EI) nachgewiesen. Die quantitative Bestimmung erfolgt nach dem Verfahren unter Anwendung eines internen Standards.

4 Störungen

Natürlich entstandene bromierte Verbindungen wie halogenierte Bipyrrole oder bromierte Phenoxyanisole können stören.

Quellen von Verunreinigungen sind bromierte Diphenylether, die als Flammschutzmittel in organischen Polymeren verwendet werden. Deshalb muss der Kontakt der Probe oder der Reagenzien mit diesen organischen Polymeren vermieden werden. Kontaminationspfade schließen Schwebstaub, Deckel von Glasfläschchen, Pipettierhilfen für Pasteurpipetten und Recycling-Papier ein.

5 Reagenzien und Standards

Es sind nur Reagenzien mit vernachlässigbar geringen Konzentrationen von bromierten Diphenylethern (BDE) im Vergleich zu der zu bestimmenden Konzentration zu verwenden; dies ist durch Blindwertbestimmungen zu prüfen. Um einem Abbau vorzubeugen, sind die Standards im Dunkeln bei vom Hersteller empfohlenen Temperaturen (4 °C im Fall von BDE) aufzubewahren. Temperaturen < 4 °C können zur Ausfällung führen.

5.1 Lösemittel für Extraktion, Reinigung und Herstellung von Stammlösungen

In Abhängigkeit von der konkreten zu analysierenden Probenmatrix und der Verfügbarkeit handelsüblicher Standardlösungen kann eine Vielzahl von Lösemitteln verwendet werden; Toluol (C₇H₈), Aceton (C₃H₆O), ein Gemisch aus Aceton (C₃H₆O) und Hexan (C₆H₁₄), Heptan (C₇H₁₆), Isooctan (2,2,4-Trimethylpentan, C₈H₁₈), Nonan (C₉H₂₀), Cyclohexan (C₆H₁₂) oder Dichlormethan (CH₂Cl₂) für die Rückstandsanalyse.

Toluol wird nachdrücklich empfohlen, besonders, wenn das Lösemittelvolumen auf ein Mindestmaß verringert wird.

5.2 Standards

5.2.1 Kalibrierstandards

Die in Tabelle 1 aufgeführten BDE werden zur Kalibrierung verwendet. Lösungen der Kalibriersubstanzen sind im Handel erhältlich.

5.2.2 Interne Standards

Lösungen von Referenzsubstanzen zur Verwendung als interne Standards für Elektronenstoßionisation (Tabelle 2) sind im Handel erhältlich.

Tabelle 2 — Beispiele für interne Standards zur GC-EI-MS-Analyse

Nr.	Bezeichnung	Summenformel	Abkürzung	Molare Masse g/mol
1	2,2',4,4'-Tetrabrom[¹³ C ₁₂]diphenylether	¹³ C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	¹³ C-BDE-47	497,703 5
2	2,2',4,4',5-Pentabrom[¹³ C ₁₂]diphenylether	¹³ C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	¹³ C-BDE-99	576,599 5
3	2,2',4,4',5,5'-Hexabrom[¹³ C ₁₂]diphenylether	¹³ C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	¹³ C-BDE-153	655,495 5
4	2,2',3,4,4',5',6-Heptabrom[¹³ C ₁₂]diphenylether	¹³ C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	¹³ C-BDE-183	734,391 6
5	Decabrom[¹³ C ₁₂]diphenylether	¹³ C ₁₂ Br ₁₀ O	¹³ C-BDE-209	971,079 7

5.2.3 Injektionsstandard

Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten des internen Standards in jeder Probe wird z. B. Dibromoctafluorbiphenyl ($C_{12}Br_2F_8$) als Injektionsstandard verwendet.

5.2.4 Lösungen der einzelnen Standards/internen Standards

Es sind handelsübliche Lösungen zu verwenden oder Stammlösungen herzustellen, indem 10 mg von jeder der Referenzsubstanzen in je einem 10-ml-Braunglas-Messkolben in Toluol (5.2.1 und 5.2.2) gelöst werden, der Kolben wird bis zur Marke aufgefüllt und die sich ergebende Endkonzentration beträgt 1 mg/ml. Alle Lösungen sind bei etwa 4 °C im Dunkeln aufzubewahren, um einen möglichen photochemischen Abbau zu verhindern.

5.2.5 Mehrkomponenten-Stammlösung der Standards

Zwischen 100 µl bis 500 µl jeder einzelnen Standardlösung (5.2.4) sind quantitativ in einen 10-ml-Braunglas-Messkolben zu überführen, der Kolben wird bis zur Marke aufgefüllt und Endkonzentrationen betragen zwischen 10 µg/ml und 50 µg/ml je Substanz.

5.2.6 Mehrkomponenten-Stammlösung der internen Standards

Es ist eine Stammlösung der internen Standards von geeigneter Konzentration in Toluol (z. B. 2 µg/ml) herzustellen.

5.2.7 Kalibrierlösungen

Es sind z. B. sieben Kalibrierlösungen mit Konzentrationen entsprechend dem Nachweisvermögen des Massenspektrometers herzustellen. Die Mehrkomponenten-Stammlösungen der Standards (5.2.5), der internen Standards (5.2.6) und, falls notwendig, des Injektionsstandards (5.2.3) sind zu kombinieren, um z. B. die in Tabelle 4 angeführten Lösungen durch entsprechende Verdünnung mit Toluol herzustellen.

5.3 Natriumsulfat, wasserfrei, Na_2SO_4 , pulverförmig.

5.4 Betriebsgase, zur Gaschromatographie/Massenspektrometrie, hochrein und entsprechend den Herstellerangaben.

5.5 Flüssigstickstoff, zum Kühlen der Abfallmatrices für die Tieftemperaturzerkleinerung.

5.6 Stickstoff, hochrein, Volumenanteil mindestens 99,999 %, zum Trocknen und Einengen durch Verdampfen.

5.7 Materialien für die Reinigung, nach Anhang A.

5.8 Geglühter Sand und Feinkies

Sand und Feinkies (0,7 mm bis 12 mm) mindestens 8 h bei 400 °C glühen.

6 Geräte

6.1 Übliche Laborglasgeräte

Alle Glasgeräte sind durch Spülen mit Aceton (5.1) zu reinigen. Ein Glühen der Glasgeräte bei 400 °C verringert die Blindwerte. Geglühte Volumenmessgeräte erfordern vor der Verwendung eine erneute Kalibrierung.

6.2 Gefriertrockner

6.3 Tiefkühlgerät

6.4 Mörser und Pistill oder eine Mühle

6.5 Trockenschrank, geeignet, Temperaturen im Bereich von 100 °C bis 550 °C zum Erhitzen/Glühen und Aufbewahrung von Materialien zum Reinigen, zum Glühen von Glasgeräten und zur Bestimmung des Trockenrückstandes der Proben aufrechtzuerhalten.

6.6 Siebschüttelmaschine mit geeigneten Siebeinsätzen (Maschenweite), z. B. 2 mm.

6.7 Exsikkator

6.8 Extraktionsapparate

6.8.1 Soxhlet-Extraktionsapparat

Bestehend aus Rundkolben, z. B. 250 ml, Soxhlet-Exraktoren und Extraktionshülsen nach Soxhlet, z. B. 27 mm × 100 mm, senkrechten Kühlern, z. B. 300 mm, Heizvorrichtung.

6.8.2 Ultraschallgerät

Die Behandlung mit Ultraschall sollte mindestens 3 h in einem temperaturgeregelten Ultraschallgerät erfolgen.

6.8.3 Gerät für die Lösemittelextraktion unter Druck

Bestehend aus Extraktionszellen, die bei einem statischen Druck von bis zu 10 MPa auf 150 °C erhitzt werden können. Das Gerät sollte in Bezug auf Temperatur, Dauer und Anzahl der Extraktionszyklen programmierbar sein. Die Zellen sind mit dem Extraktionslösemittel zu spülen.

6.9 Verdampfungseinrichtung (Verdampfer), wie z. B. Rotationsverdampfer, Turbo-Verdampfer oder Gerät zur Vakuumdeindampfung.

6.10 Glassäulen für die chromatographische Reinigung

6.11 Messzylinder, 250 ml und 500 ml.

6.12 Messkolben, 1 ml, 2 ml, 10 ml und 25 ml.

6.13 Pasteurpipetten, z. B. 2 ml.

6.14 Spritzen, 2 µl, 5 µl, 10 µl und 50 µl, Fehlergrenze ± 2 %.

6.15 Probenfläschchen, Vorzugsweise sind Fläschchen aus Braunglas mit fluorpolymerbeschichtetem Schraubverschluss zu verwenden.

6.16 Gaschromatograph, entweder mit einem splitlosen Injektorblock, Injektor mit Temperaturprogramm (PTV) oder einem On-Column-Injektorblock, gekoppelt mit einem Massenspektrometer mit Elektronenstoßionisation (GC-EI-MS).

6.17 Trennsäule

Quarzsäule mit unpolarer, wenig blutender Trennphase, die eine Temperaturbeständigkeit bis 400 °C aufweist; z. B. Innendurchmesser < 0,25 mm, Länge 15 m, Filmdicke 0,1 µm. Beispiele siehe Anhang B.