

DIN EN 16377

ICS 13.030.10

Einsprüche bis 2012-04-06

Entwurf**Charakterisierung von Abfällen –
Bestimmung bromierter Flammenschutzmittel (BFR) in Feststoffabfall;
Deutsche Fassung prEN 16377:2012**

Characterization of waste –
Determination of Brominated Flame Retardants (BFR) in Solid Waste;
German version prEN 16377:2012

Caractérisation des déchets –
Détermination des retardateurs de flamme bromés (BFR) dans les déchets solides;
Version allemande prEN 16377:2012

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2012-01-30 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise als Datei per E-Mail an naw@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder in Papierform an den Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN, 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 28 Seiten

Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN

Nationales Vorwort

Der hiermit der Öffentlichkeit zur Stellungnahme vorgelegte europäische Norm-Entwurf ist die Deutsche Fassung des vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ (Sekretariat: NEN, Niederlande) des Europäischen Komitees für Normung (CEN) ausgearbeiteten Entwurfs prEN 16377:2012, der nach einem allgemein positiven Abstimmungsergebnis innerhalb der CEN-Mitglieder als Europäische Norm EN 16377 in Deutsch, Englisch und Französisch herausgegeben wird.

Die nationalen Normenorganisationen verpflichten sich, diese EN vollständig und unverändert in ihr nationales Normenwerk zu übernehmen.

Die vorbereitenden Arbeiten wurden von der Arbeitsgruppe 5 „Abfallanalyse – Ausgewählte Gruppenparameter“ des CEN/TC 292 in enger Zusammenarbeit mit der CEN/TC 308/WG 1 „Charakterisierungsverfahren“ durchgeführt. Seitens des DIN war an der Erstellung der Europäischen Norm der Arbeitsausschuss NA 119-01-02 AA „Boden- und Abfalluntersuchung“ im Normenausschuss Wasserwesen (NAW) beteiligt.

CEN/TC 292

Datum: 2012-01

prEN 16377:2012

CEN/TC 292

Sekretariat: NEN

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

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

Characterization of waste — Determination of Brominated Flame Retardants (BFR) in Solid Waste

ICS:

Deskriptoren

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokument-Stage: CEN-Umfrage
Dokument-Sprache: D

STD Version 2.4e - RC2

Inhalt

Seite

Vorwort	3
1 Anwendungsbereich	4
2 Normative Verweisungen	4
3 Kurzbeschreibung	4
4 Störungen	5
5 Reagenzien und Standards	5
6 Ausrüstung	6
7 Probenvorbereitung	8
8 Durchführung	8
8.1 Blindwertbestimmung	8
8.2 Extraktion	8
8.2.1 Allgemeines	8
8.2.2 Soxhlet-Extraktion	8
8.2.3 Ultraschallbehandlung	9
8.2.4 Lösemittlextraktion unter Druck	9
8.3 Reinigung	9
8.4 Messung	10
8.5 Identifizierung	10
9 Kalibrierung	11
9.1 Allgemeines	11
9.2 Verfahrensschritte	11
9.2.1 Bewertung des Bereichs der linearen Abhängigkeit	11
9.2.2 Zweipunktkalibrierung über den gesamten linearen Bereich	11
9.2.3 Schätzung der Genauigkeit der Kalibrierung für die zu bestimmende Konzentration	11
9.2.4 Verbesserung der Genauigkeit	12
9.3 Kalibrierung mit internen Standards	12
9.4 Quantifizierung mit dem internen Standard	13
9.5 Bestimmung der Wiederfindungsraten der internen Standards	14
9.6 Angabe der Ergebnisse	15
10 Prüfbericht	15
Anhang A (normativ) Reinigungsverfahren	16
Anhang B (informativ) Beispiele für Trennbedingungen in der Gaschromatographie und Massenspektrometrie	20
Anhang C (informativ) Typische Ionen und Zeitfenster für die Detektion nach Elektronenstoßionisation	21
Anhang D (informativ) Beispiele für Chromatogramme	22
Anhang E (informativ) Verfahrenskenndaten	24
Anhang F (informativ) Zusammenfassung der allgemeinen Anforderungen und Empfehlungen	25
Literaturhinweise	26

Vorwort

Dieses Dokument (prEN 16377:2012) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 292 „Charakterisierung von Abfällen“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

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 Anwenders, 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 unter Anwendung von Gaschromatographie/Massenspektrometrie (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 Kongenere 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	Formel	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 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 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 Tieftemperatur-zerkleinerung unvermeidlich, um Teilchengrößen zu erhalten, die eine vollständige Extraktion der Analyten ermöglichen. Geeignete Extraktionsverfahren sind Soxhlet-Extraktion, Ultraschallextraktion oder Lösemittel-extraktion unter Druck. Die erhaltenen Extrakte werden durch Säulenchromatographie und Gelpermeations-chromatographie (GPC) eingengt und gereinigt.

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

4 Störungen

Natürlich entstandene bromierte Verbindungen, wie z. B. halogenierte Bipyrrole und bromierte Phenoxyanisole, können als mögliche Störungen betrachtet werden.

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

5.1 Allgemeines

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 überprüfen. Um einem Abbau vorzubeugen, sind die Standards im Dunkeln bei vom Hersteller empfohlenen Temperaturen (4 °C im Fall von BDE) aufzubewahren. Temperaturen von < 4 °C können zur Ausfällung führen.

5.2 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) oder Dichlormethan (CH₂Cl₂) für die Rückstandsanalyse.

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

5.3 Standards

5.3.1 Kalibrierstandards

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

5.3.2 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	Formel	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

5.3.3 Injektionsstandard

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

5.3.4 Lösungen der einzelnen Standards/internen Standards

Es sind handelsübliche Lösungen zu verwenden oder Stammlösungen herzustellen, indem 10 mg von jeder der Referenzsubstanzen in einem 10-ml-Braunglas-Messkolben in Toluol (5.3.1 und 5.3.2) gelöst werden, der Kolben wird bis zur Marke aufgefüllt und die sich ergebende Endkonzentration beträgt 1 mg/ml. Sämtliche Lösungen sind bei etwa 4 °C im Dunkeln aufzubewahren, um einen möglichen photochemischen Abbau zu verhindern.

5.3.5 Mehrkomponenten-Stammlösung der Standards

Zwischen 100 µl bis 500 µl jeder einzelnen Standardlösung (5.3.4) sind quantitativ in einen 10-ml-Braunglas-Messkolben zu überführen, der Kolben wird bis zur Marke aufgefüllt und die sich ergebenden Endkonzentrationen liegen zwischen 10 µg/ml und 50 µg/ml je Substanz.

5.3.6 Mehrkomponenten-Stammlösung des internen Standards

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

5.3.7 Kalibrierlösungen

Es sind z. B. sieben Kalibrierlösungen mit Konzentrationen entsprechend dem Nachweisvermögen des Massenspektrometers herzustellen. Die Mehrkomponenten-Stammlösungen der Standards (5.2.5), 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.

5.4 Natriumsulfat, wasserfrei, Na_2SO_4 , pulverförmig.

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

5.6 Flüssigstickstoff, zum Kühlen der Abfallmatrices für die Tieftemperaturzerkleinerung.

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

5.8 Materialien für die Reinigung

Siehe Anhang A.

5.9 Geglühter Sand und Feinkies

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

6 Ausrüstung

6.1 Übliche Laborglasgeräte

Sämtliche Glasgeräte sind durch Spülen mit Aceton (5.1) zu reinigen. Ein Glühen der Glasgeräte bei 400 °C verringert die Leerwerte. 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 zur Reinigung, 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 Extraktionsapparat

6.8.1 Soxhlet-Extraktionsapparat

Bestehend aus Rundkolben, z. B. 250 ml, Soxhlet-Extraktoren 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 Lösemittlextraktion 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

Am besten geeignet sind Fläschchen aus Braunglas mit fluorpolymerbeschichtetem Schraubverschluss.

6.16 Gaschromatograph, entweder mit einem splitlosen Injektorblock, Injektor mit Temperaturprogramm (PTV) oder einem On-Column-Injektorblock, gekoppelt mit einem Massenspektrometer mit Elektronenstoß-ionisation (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.