

DIN EN 17844



ICS 91.100.01

Einsprüche bis 2022-07-06

Entwurf

**Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen –
Bestimmung des Gehalts an polyzyklischen aromatischen
Kohlenwasserstoffen (PAK) und an Benzol, Toluol, Ethylbenzol und
Xylol (BTEX) –
Gas-chromatographisches Verfahren mit massenspektrometrischer
Detektion;
Deutsche und Englische Fassung prEN 17844:2022**

Construction products: Assessment of release of dangerous substances –
Determination of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and of benzene,
toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) –
Gas chromatographic method with mass spectrometric detection;
German and English version prEN 17844:2022

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2022-05-06 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nabau@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau), 10772 Berlin oder Am DIN-Platz, 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 78 Seiten

DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17844:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 351 „Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN (Niederlande) gehalten wird.

Das zuständige nationale Normungsgremium ist der Gemeinschaftsarbeitsausschuss NA 005-53-01 GA „Gemeinschaftsarbeitsausschuss NABau/NAW, Boden und Grundwasser (SpA zu CEN/TC 351/WG 1 und CEN/TC 351/WG 1/AHG)“ im DIN-Normenausschuss Bauwesen (NABau).

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-2 siehe DIN ISO 5725-2

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN ISO 5725-2, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 2: Grundlegende Methode für die Ermittlung der Wiederhol- und Vergleichpräzision eines vereinheitlichten Messverfahrens (ISO 5725-2:2019)*

– *Entwurf* –

E DIN EN 17844:2022-06

– Leerseite –

Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen – Bestimmung des Gehalts an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und an Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) – Gas-chromatographisches Verfahren mit massenspektrometrischer Detektion

Construction products: Assessment of release of dangerous substances – Determination of the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) – Gas chromatographic method with mass spectrometric detection

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	6
2 Normative Verweisungen	6
3 Begriffe	6
4 Abkürzungen	8
5 Vorbereitung der Prüfmuster	9
6 Kurzbeschreibung	9
6.1 Ablaufdiagramm	9
6.2 Probenvorbehandlung	9
6.3 Extraktion und Vorbehandlung der Proben	10
6.3.1 Bestimmung der PAK	10
6.3.2 Bestimmung der BTEX	10
6.4 Bestimmung durch Gaschromatographie	10
6.4.1 Bestimmung der PAK	10
6.4.2 Bestimmung der BTEX	10
7 Reagenzien	10
8 Ausrüstung und Geräte	13
9 Probenahme	14
10 Konservierung und Vorbehandlung von Proben	15
10.1 Dichtstoff und Bedachungsmaterial	15
10.2 Sonstige Bauprodukte	15
11 Verfahren	16
11.1 Wahl des Verfahrens	16
11.2 Verfahren zur Bestimmung von BTEX	16
11.2.1 Wahl des Verfahrens	16
11.2.2 Blindwertbestimmung	16
11.2.3 Bestimmung der Wiederfindungsrate	16
11.2.4 Bestimmung von BTEX in einer Probe	16
11.2.5 Extraktion und Reinigung	16
11.2.6 Einstellwerte von Gaschromatograph und Massenspektrometer	16
11.3 Verfahren zur Bestimmung von PAK	17
11.3.1 Wahl des Verfahrens	17
11.3.2 Blindwertbestimmung	17
11.3.3 Bestimmung der Wiederfindungsrate und Bestimmung des PAK-Gehalts in einer Probe	17
11.3.4 Extraktion	17
11.3.5 Reinigungsverfahren PAK 1	17
11.3.6 Fortführung der Reinigung der Probe	18
11.3.7 Probenvorbehandlungsverfahren PAK 2	19
11.3.8 Einstellwerte von Gaschromatograph und Massenspektrometer	19
11.4 Kalibrierung	20
11.5 Identifizierung	20
11.5.1 Kriterien	20
11.5.2 Gaschromatographie-Kriterium	20
11.5.3 Massenspektrometrie-Kriterium	20
11.6 HPLC-Analyse	21
12 Berechnung	22
12.1 Berechnung der einzelnen BTEX-Gehalte	22
12.2 Berechnung der einzelnen PAK-Gehalte	22
12.3 Berechnung des PAK-Gehalts mit Korrektur der Wiederfindungsrate	22
12.4 Rundung	23

12.5	Berechnung der Auflösung der verschiedenen Verbindungen	23
13	Wiederfindungsrate	24
14	Leistungsmerkmale	24
15	Bericht	25
Anhang A	(normativ) Liste der PAK und BTEX	26
Anhang B	(informativ) Chromatographieröhrchen für die Reinigung eines Extraktes	28
Anhang C	(informativ) Validierungsergebnisse für den Gehalt an organischen Stoffen	29
Anhang D	(informativ) Beispielhafte Einstellwerte, die als Ausgangspunkt für die Analyse und den Nachweis von PAK und BTEX dienen können	33
D.1	Beispielhafte Einstellwerte für die Analyse und den Nachweis von PAK	33
D.2	Beispielhafte Einstellwerte für die Analyse und den Nachweis von BTEX	34
Anhang E	(informativ) Flussdiagramm zur Bestimmung von PAH und BTEX	35
Literaturhinweise		36

Bilder

Bild B.1	— Chromatographieröhrchen für die Reinigung eines Extraktes	28
Bild E.1	— Flussdiagramm zur Bestimmung von PAH und BTEX	35

Tabellen

Tabelle 1	— Rundung	23
Tabelle 2	— Wiederfindungskriterien	24
Tabelle 3	— Typische Werte der Wiederholpräzision und Vergleichpräzision des Medians für die Analyse des Gehalts	25
Tabelle A.1	— Liste der PAK, die mit dem in diesem Dokument beschriebenen Verfahren bestimmt werden können	26
Tabelle A.2	— Liste der BTEX, die mit dem in diesem Dokument beschriebenen Verfahren bestimmt werden können	26
Tabelle C.1	— Präzisionsdaten für Asphaltzuschlag nach Löschung von statistischen Ausreißern, Teil 1	30
Tabelle C.2	— Präzisionsdaten für Asphaltzuschlag nach Löschung von statistischen Ausreißern, Teil 2	30
Tabelle C.3	— Präzisionsdaten für rezyklierte Gesteinskörnung nach Löschung von statistischen Ausreißern, Teil 1	31
Tabelle C.4	— Präzisionsdaten für rezyklierte Gesteinskörnung nach Löschung von statistischen Ausreißern, Teil 2	32
Tabelle D.1	— Ionen zur Quantifizierung (Q) und Identifizierung (I) von PAK	33
Tabelle D.2	— Ionen zur Quantifizierung (Q) und Identifizierung (I) von BTEX	34

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN 17844:2022) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 351 „Bauprodukte – Bewertung der Freisetzung gefährlicher Stoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von NEN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wurde im Rahmen eines Normungsauftrages erarbeitet, den die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelsassoziation CEN erteilt haben, und unterstützt grundlegende Anforderungen der EU-Richtlinie(n).

Einleitung

Dieses Dokument behandelt die Bestimmung des Gehalts an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und an Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylole (BTEX) mit Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS). NEN 7331 wurde als Grundlage verwendet [1].

Dieses Dokument ist für Bauprodukte vorgesehen und eignet sich zur Bestimmung:

- der gesamten PAK-Reihe, einschließlich der EPA-PAK-Serie [2];
- der sechs BTEX.

In einigen Fällen kann eine zusätzliche Analyse mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, en: high performance liquid chromatography) erforderlich sein, um bestimmte Verbindungen zu bestimmen.

Die beschriebenen Verfahren wurden einer Validierung der Belastbarkeit unterzogen [3]. Die Nachweisbarkeitsgrenze der Verfahren für einzelne Verbindungen in Bauprodukten liegt für PAK bei 0,5 mg/kg bis 1,5 mg/kg und für BTEX bei 0,1 mg/kg.

Dieses Dokument ist Teil eines modularen horizontalen Ansatzes und gehört zum analytischen Schritt. Eine Übersicht der Module, die zu einer Messkette gehören sowie das Verfahren für die Auswahl der Module steht in CEN/TR 16220 [4] zur Verfügung.

Bei der wachsenden Zahl von produkt- und sektororientierten Prüfverfahren wurde festgestellt, dass viele Schritte der Prüfverfahren für die Prüfverfahren für viele Produkte, Werkstoffe oder Sektoren verwendet werden oder verwendet werden könnten. Es wurde durch eine sorgfältige Bestimmung dieser Schritte und Auswahl spezifischer Fragen innerhalb dieser Schritte angenommen, dass die Elemente des Prüfverfahrens auf eine Art und Weise beschrieben werden könnten, die für alle Werkstoffe und Produkte oder für alle Werkstoffe und Produkte mit bestimmten Spezifikationen verwendet werden könnte.

In diesem Zusammenhang wird ein horizontaler modularer Ansatz in CEN/TC 351 gewählt. „Horizontal“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Verfahren für eine weite Bandbreite von Werkstoffen und Produkten mit bestimmten Eigenschaften verwendet werden können. „Modular“ heißt dabei, dass sich eine im Rahmen dieses Ansatzes entwickelte Prüfnorm bei der Beurteilung einer Eigenschaft auf einen bestimmten Schritt und nicht auf die gesamte Messkette (von der Probenahme bis zur Analyse) bezieht. Aus diesem Ansatz ergibt sich der Vorteil, dass die „Module“ besser ersetzt werden können, ohne die genormte „Messkette“ zu gefährden.

Die Nutzung modularer horizontaler Normen impliziert auch die Erstellung von Prüfschemata. Vor der Durchführung einer Prüfung zu einem bestimmten Werkstoff und der Bestimmung einzelner Merkmale dieses Produkts muss zunächst ein Protokoll entwickelt werden, in dem die anforderungsgerechten Module ausgewählt und als Grundlage für das gesamte Prüfverfahren zusammengestellt werden.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument beschreibt zwei Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und ein Verfahren für die Bestimmung des Gehalts an Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylenen (BTEX) mit Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion (GC-MS).

Anhang A enthält eine Liste von PAK und BTEX, die mit diesem Dokument bestimmt werden können.

Dieses Dokument ist zur Verwendung für Bauprodukte vorgesehen.

In mehreren Fällen kann eine zusätzliche Analyse mit Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, engl. high performance liquid chromatography) erforderlich sein, um bestimmte Verbindungen zu bestimmen. Zur Bestimmung von PAK wird eine mehrfache Flüssig/Flüssig-Extraktion verwendet, um störende Verbindungen zu entfernen. Die Prüfungen, die zu diesem Dokument geführt haben, wurden an verschiedenen Arten von Bedachungsmaterial, Asphalt und einem teerhaltigen Asphalt, durchgeführt [3] und [5].

Die Nachweisgrenze der Verfahren für einzelne Verbindungen in Bedachungsmaterial, Asphalt und teerhaltigem Asphalt liegt für PAK bei 0,5 mg/kg bis 1,5 mg/kg und für BTEX bei 0,1 mg/kg.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. 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 16687:2015, *Bauprodukte — Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Terminologie*

EN 17087, *Bauprodukte: Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen — Herstellung von Prüfmengen aus der Laborprobe zur Prüfung der Freisetzung und zur Gehaltsanalyse*

EN ISO 15009, *Bodenbeschaffenheit — Gaschromatographische Bestimmung des Anteils an flüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, Naphthalin und flüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen — Purge-und-Trap-Anreicherung mit thermischer Desorption (ISO 15009)*

ISO 20595, *Water quality — Determination of selected highly volatile organic compounds in water — Method using gas chromatography and mass spectrometry by static headspace technique (HS-GC-MS)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 16687:2015 und die folgenden Begriffe.

ISO und IEC stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <https://www.electropedia.org/>

3.1

Blindwert

Prüfergebnis, das bei der Durchführung des Prüfverfahrens in Abwesenheit einer Prüfmenge erhalten wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Blindwert wird in den gleichen Einheiten wie die Prüfergebnisse für diese Prüfung dargestellt.

[QUELLE: EN 16687:2015, 4.1.10]

3.2

Extrakt

Lösung, die bei einer Extraktion einer Untersuchungsprobe mit einem Lösemittel erhalten wird

[QUELLE: CEN/TR 16045:2010, 2.2.4]

3.3

Extraktion

Auflösung von Stoffen in einem Lösemittel zur anschließenden chemischen Analyse

Anmerkung 1 zum Begriff: Die Extraktion wird üblicherweise mit einem organischen Lösemittel durchgeführt, um organische Stoffe zur chemischen Analyse oder für spezielle Analysen von anorganischen Stoffen zu extrahieren.

[QUELLE: CEN/TR 16045:2010, 2.2.5]

3.4

Laborprobe

Probe oder Teilprobe(n), die dem Labor zugesandt oder von diesem erhalten wird

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.1]

3.5

Nachweisgrenze der Methode

MDL

kleinste Konzentration eines Analyten, die mit einem konkreten Verfahren einschließlich Probenzubereitung mit einer definierten statistischen Wahrscheinlichkeit detektiert werden kann

[QUELLE: EN ISO 17294-1:2006, 3.12, modifiziert – „einschließlich Probenzubereitung“ hinzugefügt, Symbol durch Abkürzung ersetzt]

3.6

Produktmatrix

Hauptzusammensetzung des Produkts, durch die die Methode zur Vorbereitung der Probe und die Art des Aufschlusses oder der Extraktion zur späteren chemischen Analyse definiert werden

Anmerkung 1 zum Begriff: Bei Bauprodukten können beispielsweise die folgenden Produktmatrices unterschieden werden:

- bituminöse Produkte;
- Metalle;
- Kunststoffe/Gummi;
- Produkte auf Siliciumdioxidbasis;
- Produkte auf Holzbasis.

[QUELLE: CEN/TR 16045:2010, 2.2.6; bearbeitet]

3.7

Probe

Teilmenge eines Materials, die aus einer größeren Materialmenge ausgewählt wird

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.1.5]

3.8

Prüfmenge

Untersuchungsmenge

aus der Untersuchungsprobe zur Prüfung/Analyse entnommene Menge, üblicherweise von bekannter Masse oder bekanntem Volumen

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.3]

3.9

Untersuchungsprobe

Probe, die aus der Laborprobe hergestellt wird und aus der Prüfmengen für die Prüfung oder Analyse entnommen werden

[QUELLE: EN 16687:2015, 3.2.2]

3.10

Bitumen

hochviskose Flüssigkeit oder fester Stoff, die/der im Wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen und deren Abkömmlingen besteht und nahezu vollständig lösbar in Kohlenstoffdisulfid ist

3.11

Asphalt

natürliche oder künstliche Mischung aus Bitumen und mineralischen Stoffen

3.12

Soxhlet-Extraktion

chemische Vorbehandlung einer festen Teilprobe, wobei die zu bestimmenden organischen Verbindungen durch die Soxhlet-Technik gelöst werden

3.13

Soxhlet-Extrakt

Lösung, die nach der Extraktion einer festen Teilprobe durch das Soxhlet-Verfahren zur Bestimmung organischer Verbindungen gewonnen wird

3.14

endgültiger Extrakt

Lösung, die nach der Reinigung des Soxhlet-Extrakts durch eine Reinigungsphase erhalten wird

3.15

Injektionsstandard

bekannte Menge eines (ggf. deuterierten) Stoffes, der nicht in der Probe vorhanden ist und der nach der Reinigung dem Analyseextrakt zugesetzt wird, um die Analyse zu überprüfen

3.16

externer Standard

bekannte Menge der Zielanalyten, die in derselben Reihe wie die zu messende Lösung gemessen wird und zur Identifizierung und Quantifizierung dient

3.17

Surrogatstandard

bekannte Menge eines (ggf. deuterierten) nicht in der Probe vorhandenen Stoffes, der der Analyseprobe zugesetzt wird, um die Wiederfindungsrate zu bestimmen

4 Abkürzungen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Abkürzungen.

BTEX	Alkylbenzole: Summe aus Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylenen
EOTA	Europäische Organisation für Technische Bewertung (en: European Organisation for Technical Assessment)
GC	Gaschromatographie
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (en: high performance liquid chromatography)
	ANMERKUNG „Hochdruckflüssig(keits)chromatographie ist ein (veraltetes) Synonym.
HRGC	hochauflösende Gaschromatographie (en: high-resolution gas chromatography)
LLE	Flüssig/Flüssig-Extraktionsverfahren, auch bekannt als Lösemittel-Extraktion-/Verteilung (en: liquid-liquid extraction)
MS	Massenspektrometrie; Massenspektrometrische Detektion
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoff(e)
PLE	beschleunigte Lösemittlextraktion (en: pressurized liquid extraction)
SLE	Fest-Flüssig-Extraktion (en: solid-liquid extraction)
TR	Technischer Bericht (en: Technical Report) (ISO, CEN oder EOTA)
TS	Technische Spezifikation (ISO, CEN oder EOTA)

5 Vorbereitung der Prüfmuster

Um Prüfproben für die Extraktion (und Analyse) zu erhalten, muss der in EN 17087 aufgeführte Leitfaden zur Probenvorbereitung angewendet werden. Die Probe muss auf den Gesamtgehalt der festzustellenden Stoffe geprüft werden.

Vor und während des Transports von Laborproben sowie in der Zeit, während der die Proben vor der Analyse im Labor aufbewahrt werden, müssen Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden, um eine Veränderung der Probe zu vermeiden (siehe CEN/TR 16220).

Extrakte sind anfällig für Veränderungen durch physische oder chemische Reaktionen, die in der Zeit zwischen der Extraktion und der Analyse auftreten können.

Daher ist es wichtig, die notwendigen Vorsichtsmaßnahmen zu ergreifen, um diese Reaktionen zu minimieren und im Falle von vielen Parametern das Extrakt mit minimaler Verzögerung zu analysieren. Die maximale Verzögerung ist in den entsprechenden Analysenormen angegeben.

6 Kurzbeschreibung

6.1 Ablaufdiagramm

Das Verfahren zur Bestimmung von PAK und BTEX ist in Anhang E schematisch dargestellt.

6.2 Probenvorbehandlung

Die Menge des zu verarbeitenden Bauprodukts wird vor dem Schleifen durch Viertelung nach EN 17087 reduziert. Dieses Verfahren wird so lange wiederholt, bis eine geeignete Menge an Teilproben gewonnen wurde. Das Bauprodukt wird vor der Analyse nach EN 17087 kryogenisch reduziert. Für einige Proben, z. B. für sehr offenen Asphaltbeton (ZOAB), darf eine kryogene Vorreduktion mit einem Backenbrecher durchgeführt werden.

Wenn reines Bitumen oder bitumenhaltige Werkstoffe nach diesem Dokument geprüft werden, muss eine repräsentative Teilprobe entnommen werden. Die Vorbehandlung darf hier nach den oben beschriebenen Ver-

fahren gewählt werden, allerdings ist bei einigen Werkstoffen auch eine direkte Probenahme zulässig. Letzteres ist zum Beispiel der Fall, wenn reines Bitumen geprüft wird.

6.3 Extraktion und Vorbehandlung der Proben

6.3.1 Bestimmung der PAK

Eine bekannte Menge der homogenisierten Probe wird mit Petrolether für etwa 16 h mit einer Soxhlet-Extraktionsvorrichtung extrahiert. Ein Teil des Extrakts wird nach einem der beiden beschriebenen Verfahren gereinigt und der endgültige Extrakt wird dann mit GC-MS auf PAK analysiert.

6.3.2 Bestimmung der BTEX

Eine bekannte Menge der homogenisierten Probe wird etwa 24 h lang mit Methanol extrahiert. Der endgültige Extrakt wird nach Verdünnung mit Wasser mit dem Purge-and-Trap-Verfahren und GC-MS oder Headspace-GC-MS analysiert.

6.4 Bestimmung durch Gaschromatographie

6.4.1 Bestimmung der PAK

Für die Trennung wird eine Säule mit einer leicht polaren unbeweglichen Phase verwendet. Die Injektion erfolgt über eine nicht-diskriminierende Technik, wie z.B. die On-Column-Injektion oder die Splitless-Injektion. Der Nachweis erfolgt durch Massenspektrometrie. Die Kalibrierung und Quantifizierung erfolgt durch Messung eines externen Standards.

Der Hexanextrakt des Reinigungsverfahrens 1, der für die gaschromatographische Bestimmung mit massenselektiver Detektion aufbereitet wird, darf nach zusätzlicher Reinigung mit Aluminiumoxid und Überführung in Acetonitril weiter mit HPLC auf die Bestimmung des Chrysengehalts geprüft werden.

6.4.2 Bestimmung der BTEX

Eine bekannte Menge des endgültigen Extrakts wird nach Verdünnung mit Wasser in das Spülgefäß gegeben. Bei Online-Systemen wird die Probe in eine geeignete Probenflasche gefüllt und von der Vorrichtung in das Spülgefäß injiziert. Anschließend wird eine bekannte Menge des Injektionsstandards in das Spülgefäß gegeben. Nach der Injektion mittels einer Injektionstechnik wie Purge-and-Trap werden die zu messenden Verbindungen auf einer leicht polaren oder mittelpolaren Säule getrennt und mit Massenspektrometrie nachgewiesen. Die Kalibrierung und Quantifizierung erfolgt durch Messung eines externen Standards.

ANMERKUNG Das hier beschriebene Verfahren entspricht vollständig EN ISO 15009.

7 Reagenzien

Es dürfen nur Reagenzien verwendet werden, die mindestens Analysequalität aufweisen. Diese Stoffe müssen frei von störenden Verbindungen sein. Dies muss vorher durch eine Blindwertbestimmung überprüft werden (siehe 11.2.2 und 11.3.2).

WARNUNG — Die Arbeit mit Chemikalien kann schädlich für die Gesundheit sein. Aus diesem Grund müssen die einschlägigen Chemiekarten [5] herangezogen werden und die darin empfohlenen Präventionsmaßnahmen ergriffen werden.

7.1 BTEX.

Die in Tabelle A.2 aufgeführten Stoffe.

7.2 Methanol [CAS 67-56-1].

7.3 PAK.

Die in Tabelle A.1 aufgeführten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

7.4 Hexan [CAS 110-54-3].

7.5 Surrogatstandard.

Es werden vorzugsweise deuterierte Verbindungen ausgewählt, von denen die nicht deuterierte Form als Zielanalyt in der Probe gesucht wird. Hierzu dürfen die folgenden Stoffe verwendet werden:

- Ethylbenzol-d₁₀ [CAS 25837-05-2] zur Bestimmung von BTEX;
- Naphthalin-d₈ [CAS 1146-65-2] zur Bestimmung von PAK;
- Anthracen-d₁₀ [CAS 1719-06-8] zur Bestimmung von PAK;
- Chrysen-d₁₂ [CAS 1719-03-5] zur Bestimmung von PAK.

7.6 Injektionsstandard.

Für den Injektionsstandard werden Verbindungen ausgewählt, die den zu analysierenden Verbindungen physikalisch und chemisch ähnlich sind, jedoch nicht in der Probe vorhanden sind. Hierzu dürfen die folgenden Stoffe verwendet werden:

- Trifluortoluol [CAS 98-08-8] zur Bestimmung von BTEX;
- Mirex [CAS 2385-85-5] zur Bestimmung von PAK;
- 6-Methylchrysen [CAS 1705-85-7] zur Bestimmung von Chrysen mit HPLC.

6-Methylchrysen wird speziell für jede HPLC-Analyse im Anschluss an die GC-MS-Analyse (11.6) verwendet.

7.7 Stammlösungen für die Bestimmung von BTEX.

Es wird, ggf. ausgehend von einer handelsüblichen Standardlösung, eine Stammlösung mit einem Gehalt von 5 mg/l jeder einzelnen Verbindung (7.1) in Methanol (7.2) hergestellt.

Diese Lösung ist mindestens sechs Monate haltbar, sofern sie im Dunkeln und bei –20 °C gelagert wird.

7.8 Surrogatstandardlösung für die Bestimmung von BTEX.

Es werden 50 mg Ethylbenzol-d₁₀ (7.5) in 100 ml Methanol (7.2) aufgelöst. 5 ml dieser Lösung werden in einen 50-ml-Messkolben pipettiert und mit Methanol auf 50 ml verdünnt. Der Gehalt an Ethylbenzol-d₁₀ beträgt 50 mg/l.

Die Surrogatstandardlösung ist mindestens drei Monate haltbar, vorausgesetzt, sie wird an einem kühlen (< 4 °C) und dunklen Ort gelagert.

7.9 Stammlösungen für die Bestimmung von PAK.

Es wird, ggf. ausgehend von einer handelsüblichen Standardlösung, eine Stammlösung mit einem Gehalt von 200 mg/l jeder separaten Verbindung (7.3) in Hexan (7.4) hergestellt.

Diese Lösung ist mindestens zwei Jahre haltbar, sofern sie im Dunkeln und bei –20 °C gelagert wird.

ANMERKUNG Aufgrund der Gefahren, die mit der Arbeit insbesondere mit PAK in fester Form verbunden sind, wird nicht empfohlen, Standardlösungen selbst herzustellen. Aus diesem Grund sollten vorzugsweise handelsübliche Standardlösungen, z. B. eine Ampulle mit 1 ml von 2 000 mg/l, verwendet werden.

7.10 Surrogatstandardlösung für die Bestimmung von PAK.

Es werden 10 mg Naphthalin-d₈ (7.5), 10 mg Anthracen-d₁₀ (7.5), 10 mg Chrysen-d₁₂ (7.5) und 10 mg 6-Methylchrysen (7.6) in 100 ml Hexan (7.4) gelöst. Der Gehalt an jedem einzelnen PAK beträgt 100 mg/l.

Die Surrogatstandardlösung ist mindestens sechs Monate haltbar, vorausgesetzt, sie wird an einem kühlen (< 4 °C) und dunklen Ort gelagert.

7.11 Injektionsstandardlösung für die Bestimmung von PAK.

Es werden 10 mg Mirex (7.6) in 100 ml Hexan (7.4) aufgelöst. Der Gehalt an Mirex beträgt dann 100 mg/l.

Diese Lösung ist mindestens zwei Monate haltbar, sofern sie an einem dunklen und kühlen (< 4 °C) Ort gelagert wird.

7.12 Toluol [CAS 108-88-3].

7.13 Wasser, mit einer spezifischen Leitfähigkeit von nicht mehr als 0,2 mS/m bei 25 °C.

7.14 Aceton (C₃H₆O) [CAS 67-64-1].

7.15 Petrolether (PE) [CAS 8032-32-4].

7.16 Injektionsstandardlösung für die Bestimmung von BTEX.

Es werden 25 mg Trifluortoluol (7.6) in 100 ml Methanol (7.2) aufgelöst. Es werden 100 µl in einen 100-ml-Messkolben pipettiert und mit Methanol auf 100 ml verdünnt.

Diese Lösung ist mindestens sechs Monate haltbar, sofern sie im Dunkeln und bei -20 °C gelagert wird.

Der Verdünnungsschritt wird mit 10 ml der oben genannten Lösung wiederholt und mit Methanol auf 100 ml verdünnt. Der Gehalt an Trifluorotoluol beträgt dann 25 µg/l.

7.17 Dimethylsulfoxid ((CH₃)₂SO; DMSO) [CAS 67-68-5].

Dimethylsulfoxid kann störendes Naphthalin und Pyren enthalten. Vor der Verwendung einer neuen Charge Dimethylsulfoxid muss bestimmt werden, ob der Naphthalin- und der Pyren-Gehalt weniger als 75 µg/l betragen.

7.18 Natriumchlorid-Lösung, Massenkonzentration $\rho(\text{NaCl}) = 40 \text{ g/l}$.

7.19 Natriumsulfat (Na₂SO₄), anhydrisch [CAS 7757-82-6].

7.20 Acetonitril (ACN) [CAS 75-05-8].

7.21 Externe Standardlösung zur Bestimmung von PAK nach Verfahren 1.

Ausgehend von der Stamm-, Injektionsstandard- und Surrogatstandardlösung wird eine externe Standardlösung in Hexan (7.4) hergestellt. Es werden 100 µl der Stammlösung für PAK (7.9) in einen 100-ml-Messkolben pipettiert, der zur Hälfte mit Hexan gefüllt ist. Dazu werden 500 µl der Surrogatstandardlösung für die Bestimmung von PAK (7.10) und (1) ml Injektionsstandardlösung (7.11) gegeben und mit Hexan auf 100 ml verdünnt. Der Gehalt der getrennten PAK beträgt dann 0,2 mg/l, der Gehalt jedes Surrogatstandards 0,5 mg/l und der Gehalt des Injektionsstandards 1 mg/l.

Diese Lösung ist mindestens drei Monate lang haltbar, sofern sie an einem dunklen und kühlen Ort ($< 4\text{ °C}$) gelagert wird.

7.22 Externe Standardlösung zur Bestimmung von PAK nach Verfahren 2.

Ausgehend von der Stamm-, Injektionsstandard- und Surrogatstandardlösung wird eine externe Standardlösung in Toluol (7.12) hergestellt. Es werden 100 μl der Stammlösung für PAK (7.9) in einen 100-ml-Messkolben pipettiert, der zur Hälfte mit Toluol gefüllt ist. Dazu werden 500 μl der Surrogatstandardlösung für die Bestimmung von PAK (7.10) und (1) ml Injektionsstandardlösung (7.11) gegeben und mit Toluol auf 100 ml verdünnt. Der Gehalt der getrennten PAK beträgt dann 0,2 mg/l, der Gehalt jedes Surrogatstandards 0,5 mg/l und der Gehalt des Injektionsstandards 1 mg/l.

Diese Lösung ist mindestens drei Monate lang haltbar, sofern sie an einem dunklen und kühlen Ort ($< 4\text{ °C}$) gelagert wird.

7.23 Externe Standardlösung für die Bestimmung von BTEX.

Es werden 2 ml der Stammlösungs-BTEX (7.7) in einen 100-ml-Messkolben pipettiert, der zur Hälfte mit Methanol (7.2) gefüllt ist. Dazu werden 200 μl Surrogatstandardlösung für die Bestimmung von BTEX (7.8) gegeben und mit Methanol auf 100 ml verdünnt. Der Gehalt des getrennten BTEX und Surrogatstandards beträgt 100 $\mu\text{g/l}$.

Diese Lösung ist mindestens zwei Monate haltbar, sofern sie an einem dunklen und kühlen ($< 4\text{ °C}$) Ort gelagert wird.

7.24 Deaktiviertes Aluminiumoxid.

Es wird Aluminiumoxid W200 basisch oder neutral der Brockmann-Aktivitätsklasse Super I¹ für 16 h bei 150 °C getrocknet. Anschließend wird es in einem Exsikkator abgekühlt und 11 g Wasser (7.13) je 89 g Aluminiumoxid hinzugefügt. Es wird geschüttelt, bis alle Klumpen verschwunden sind, und das Material wird für mindestens 16 h in einem luftdicht verschlossenen Gefäß konditioniert.

8 Ausrüstung und Geräte

8.1 Normale Laborausrüstung und -geräte.

Die unten aufgeführten Ausrüstungen und Geräte müssen vor ihrer Anwendung dahingehend überprüft werden, dass ordnungsgemäßes Funktionieren sichergestellt ist und keine störenden Elemente vorhanden sind, die das Prüfergebnis beeinträchtigen können.

Die zu verwendenden Glasgeräte müssen nach dem üblichen Verfahren gereinigt und anschließend mit Aceton (7.14) und Petrolether (7.15) gespült werden.

8.2 Schüttler, der Schüttelbewegungen in horizontaler Richtung mit einer Frequenz von 50 min^{-1} bis 300 min^{-1} erzeugen kann.

8.3 Gaschromatograph, ausgestattet mit einem nicht-diskriminierenden Injektionssystem (z. B. On-Column-Injektion) mit einem massenspektrometrischen Detektor und einer Kapillarsäule mit einer leicht

1 Aluminiumoxid W200 mit einer Brockman-Aktivität von Super I ist ein handelsübliches Produkt. Diese Information soll einen Nutzen für die Anwender dieser Europäischen Norm darstellen und stellt keine Empfehlung durch CEN für dieses Produkt dar. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

polaren stationären Phase (z. B. CP-SIL 8²; Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Schichtdicke: 0,5 µm, oder eine Säule mit vergleichbaren Eigenschaften). Für die Bestimmung von BTEX ist das GC-MS-System mit einem Purge-and-Trap- oder Headspace-Modul ausgestattet.

ANMERKUNG 1 Während des Validierungsprozesses hat sich herausgestellt, dass die Ionenfallen-Detektion (ITD) nicht für die Messung von Extrakten aus bituminösem Material geeignet ist. Die Quadrupoltechnik ist jedoch geeignet.

ANMERKUNG 2 Es ist zu berücksichtigen, dass die Vorsäule im Falle einer On-Column-Injektion möglicherweise nach fünf bis zehn Proben ausgetauscht werden muss. Die Trennung insbesondere von Benzo[b]fluoranthren und Benzo[k]fluoranthren in der externen Standardlösung kann als Hinweis darauf dienen, ob ein Austausch der Vorsäule erforderlich ist.

ANMERKUNG 3 Es wurde festgestellt, dass eine Säule mit einer dickeren stationären Phase eine bessere Trennung ermöglicht und weniger Wartung erfordert.

ANMERKUNG 4 Bei der Validierung wurde festgestellt, dass die Verwendung eines PTV-Injektors (Programmed Temperature Vaporizing) zu einer geringeren Last auf dem Analysesystem führt.

8.4 Extraktor.

Soxhlet-Extraktionsvorrichtung (100 ml) mit geeignetem Kühler, einem 250-ml-Rundkolben, einer 250-ml-Verdampferschale und einem Heizmantel oder Wasserbad, das zum gleichmäßigen Erwärmen des Rundkolbens geeignet ist.

8.5 Extraktionshülsen, die in den Extraktor passen (8.4).

ANMERKUNG Die übliche Größe der Hülsen beträgt 33 mm × 118 mm.

8.6 Quarzwolle, gewaschen mit Petrolether (7.15).

WARNUNG — Die Arbeit mit Quarzwolle kann aufgrund des Vorhandenseins von feinen Quarzpartikeln eine Gefährdung für die Gesundheit darstellen. Das Einatmen muss durch Arbeiten in einem Abzug und das Tragen einer Staubmaske verhindert werden.

8.7 Scheidetrichter, 250 ml und 1 000 ml.

8.8 Rotationsfilmverdampfer, angeschlossen an einen Wasserstrahler oder eine Vakuumpumpe und ausgestattet mit einem Wasserbad, das auf 80 °C erwärmt werden kann.

8.9 Kalibrierte Spitzrohre, 20 ml.

8.10 Wasserbad mit 40 °C oder Heizblock.

8.11 Glas-Chromatographieröhrchen, siehe Anhang B, Bild B.1.

8.12 Hochleistungs-Flüssigkeitschromatograph.

ANMERKUNG Es kann eine Anregungswellenlänge von 268 nm und eine Emissionswellenlänge von 383 nm verwendet werden. Diese Wellenlängen bieten eine gute Empfindlichkeit für die Bestimmung der Chrysenkonzentration im Extrakt.

9 Probenahme

Die Probenahme ist in diesem Dokument nicht festgelegt.

2 CP SIL 8 ist ein handelsübliches Produkt. Diese Information soll einen Nutzen für die Anwender dieser Europäischen Norm darstellen und stellt keine Empfehlung durch CEN für dieses Produkt dar. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

Siehe CEN/TR 16220 und EN 17087 für die Probenahme von Bauprodukten.

ANMERKUNG Bei Bedachungsmaterial ist es oftmals erforderlich, einen vollständigen Querschnitt einer Platte zu nehmen, da das Material inhomogen ist. Bei einem Bohrkern in einem monolithischen Produkt, wie z. B. Asphalt, kann hierfür ein ganzer Bohrkern oder ein Teil davon verwendet werden.

10 Konservierung und Vorbehandlung von Proben

10.1 Dichtstoff und Bedachungsmaterial

Die Proben müssen nach EN 17087 aufbewahrt werden.

Die zu verarbeitende Menge an Dichtstoff oder Bedachungsmaterial muss vor dem Schleifen durch Vierteln entsprechend EN 17087 reduziert werden. Dazu wird das Material mit einem scharfen Messer in Viertel geteilt. Für die weitere Behandlung werden die gegenüberliegenden Viertel ausgewählt.

Dieses Verfahren wird mehrmals wiederholt, bis eine geeignete Menge an Teilproben gewonnen wurde. Die so gewonnene Teilprobe wird hinzugefügt und das Material mit einem Messer weiter in Stücke von etwa 1 cm^2 zerkleinert. Ein Teil davon wird – nach Behandlung mit flüssigem Stickstoff – kryogenisch geschliffen und diese Analyseprobe wird bis zur Analyse an einem kühlen ($< 4^\circ\text{C}$) und dunklen Ort gelagert.

ANMERKUNG 1 Der Zweck der Probenahme ist die Gewinnung einer repräsentativen Teilprobe. Aus diesem Grund ist es bei den meisten Bedachungsmaterialien erforderlich, die gesamte Breite einer Platte zu verarbeiten, da Bedachungsmaterialien nicht immer homogen sind. Dies ist zum Beispiel auf das Vorhandensein einer Klebekante zurückzuführen.

ANMERKUNG 2 Für das kryogene Schleifen von Bedachungsmaterialien wurden gute Erfahrungen mit einer IKA-M20-Fräse gemacht, die mit einem Edelstahl-Sternschneider ausgestattet ist.

Die geschliffene Probe besteht in bestimmten Fällen aus zwei verschiedenen Materialien. Einem faserigen Material, das z. B. aus eingelegten Materialien (Polyester- und Glasfasern) stammen könnte, die als Verstärkung in Dichtstoffen oder Bedachungsmaterial verwendet werden, und einem feinkörnigen Material, das hauptsächlich aus Bitumen besteht. Wenn die gesamte reduzierte Probe nicht verarbeitet wird, muss eine repräsentative Analyseprobe dieser Teilprobe entnommen werden.

10.2 Sonstige Bauprodukte

Kryogenisch reduzierte Bauprodukte nach EN 17087.

Bei einigen Proben, wie z. B. ZOAB-Proben, kann eine kryogene Vorreduktion mit einem Backenbrecher erforderlich sein. Dazu wird das Material mit flüssigem Stickstoff gekühlt und dann mit einem Backenbrecher auf eine Partikelgröße von $D_{95} < 4 \text{ mm}$ zerkleinert. Wenn möglich, wird das Material weiter mit einer rotierenden Messerfräse oder einem Zerkleinerer kryogenisch auf eine Partikelgröße von $D_{95} < 1 \text{ mm}$ zerkleinert. Anschließend wird das Material an einem kühlen ($< 4^\circ\text{C}$) und dunklen Ort gelagert.

ANMERKUNG Nicht alle Asphaltarten lassen sich mit einer rotierenden Messerfräse weiter zerkleinern; einige Sorten können aneinander haften.

Die Bohrkerns werden je nach den Anforderungen des Auftraggebers komplett oder schichtweise verarbeitet. Die Kerne oder Schichten werden durch Sägen oder mit Hammer und Meißel in Stücke von ungefähr 4 cm bis 6 cm zerteilt. Das Material wird kryogenisch gekühlt und mit einem Backenbrecher auf eine Partikelgröße $D_{95} < 4 \text{ mm}$ geschliffen. Wenn möglich, wird das Material weiter mit einer rotierenden Messerfräse oder einem Zerkleinerer kryogenisch auf eine Partikelgröße von $D_{95} < 1 \text{ mm}$ zerkleinert. Anschließend wird das Material an einem kühlen ($< 4^\circ\text{C}$) und dunklen Ort gelagert.

Wenn reines Bitumen geprüft werden soll, ist eine Vorreduktion nicht erforderlich. In diesem Fall wird eine repräsentative Teilprobe entnommen. Dies kann zum Beispiel durch Abkühlen des Materials in flüssigem Stickstoff und anschließendes Zerkleinern, zum Beispiel mit Hammer und Meißel, geschehen.

11 Verfahren

11.1 Wahl des Verfahrens

Zur Bestimmung von BTEX wird entsprechend 11.2 vorgegangen.

Zur Bestimmung von PAK wird entsprechend 11.3 vorgegangen.

11.2 Verfahren zur Bestimmung von BTEX

11.2.1 Wahl des Verfahrens

Zur Blindwertbestimmung wird entsprechend 11.2.2 vorgegangen.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate wird entsprechend 11.2.3 vorgegangen.

11.2.2 Blindwertbestimmung

Zur Probenanalyse wird entsprechend 11.2.4 vorgegangen. Für jede Messreihe wird eine Blindwertbestimmung (ohne Probe) durchgeführt. Dazu wird eine 250-ml-Extraktionsflasche verwendet und entsprechend 11.2.5 vorgegangen.

Der Gehalt im Blindwert muss unter der Nachweisgrenze liegen (siehe Anhang C).

11.2.3 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Es werden etwa 10 g (*m*) Teilprobe auf 1 mg genau in eine 250-ml-Extraktionsflasche eingewogen. Es werden 50 ml (*V*₄) Methanol (7.2) und 10 µl Surrogatstandardlösung für die Bestimmung von BTEX (7.8) hinzugefügt. Es wird weiter entsprechend 11.2.5 vorgegangen.

11.2.4 Bestimmung von BTEX in einer Probe

Es werden etwa 10 g (*m*) Teilprobe auf 1 mg genau in einer 250-ml-Extraktionsflasche eingewogen und 50 ml (*V*₄) Methanol (7.2) zugegeben. Es wird weiter entsprechend 11.2.5 vorgegangen.

11.2.5 Extraktion und Reinigung

Die Extraktionsflasche wird für etwa 24 h im Schüttler geschüttelt (8.2).

Der BTEX-Gehalt im Extrakt wird nach EN ISO 15009 (Messung nach Verdünnung mit Wasser (7.13) mit dem Purge-and-Trap-Verfahren, gefolgt von einer GC-MS-Analyse) oder ISO 20595 (Messung nach Verdünnung mit Wasser mit dem Headspace-GC-MS-Verfahren) bestimmt. Hierfür wird die Injektionsstandardlösung für die Bestimmung von BTEX verwendet (7.16).

11.2.6 Einstellwerte von Gaschromatograph und Massenspektrometer

Für die BTEX-Analyse wird eine Kapillarsäule mit einer mittelpolaren stationären Phase verwendet (zum Beispiel CP-SIL 13³; Länge: 60 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Schichtdicke: 1,0 µm, oder eine Säule mit ähnlichen Eigenschaften).

Der Gaschromatograph (8.3) wird so eingestellt, dass eine optimale Trennung erreicht wird. Dabei wird mit den in Anhang D beschriebenen Beispielleinstellungen begonnen. In diesem Anhang sind auch die Q- und

3 CP SIL 13 ist ein handelsübliches Produkt. Diese Information soll einen Nutzen für die Anwender dieser Europäischen Norm darstellen und stellt keine Empfehlung durch CEN für dieses Produkt dar. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

I-Ionen angegeben, die für die zu bestimmenden Verbindungen verwendet werden können, siehe Tabelle D.1 und Tabelle D.2.

Es wird weiter entsprechend 11.4 vorgegangen.

11.3 Verfahren zur Bestimmung von PAK

11.3.1 Wahl des Verfahrens

Zur Blindwertbestimmung wird weiter entsprechend 11.3.2 vorgegangen.

Für die Bestimmung der Wiederfindungsrate und für die Bestimmung von PAK in einer Probe wird entsprechend 11.3.3 vorgegangen.

11.3.2 Blindwertbestimmung

Für jede Messreihe wird eine Blindwertbestimmung (ohne Probe) durchgeführt. Dazu wird eine Extraktionshülse (8.5) verwendet und weiter entsprechend 11.3.5 vorgegangen.

Wenn eine neue Charge Dimethylsulfoxid (7.17) für das Reinigungsverfahren PAK 1 (11.3.5) in Gebrauch genommen wird, wird zunächst eine Blindwertreinigung durchgeführt, da festgestellt wurde, dass Naphthalin und Pyren in Dimethylsulfoxid vorhanden sein können. Der Naphthalingehalt und der Pyrengelhalt des Dimethylsulfoxids im Blindversuch müssen unter 75 µg/l liegen.

11.3.3 Bestimmung der Wiederfindungsrate und Bestimmung des PAK-Gehalts in einer Probe

Es werden ungefähr 10 g (*m*) Teilprobe des Dichtstoffs oder Bedachungsmaterials auf 1 mg genau in einer Extraktionshülse (8.5) eingewogen oder es werden ungefähr 20 g (*m*) Teilprobe des Bauprodukts auf 1 mg genau in einer Extraktionshülse eingewogen. Die Hülse wird mit Quarzwolle (8.6) abgedichtet. Es wird weiter entsprechend 11.3.4 vorgegangen.

ANMERKUNG Da der Bitumengehalt von Dichtstoff und Bedachungsmaterial (50 % bis 60 %) höher ist als der von Asphalt (5 % bis 12 %), wird eine geringere Menge an Dichtstoff und Bedachungsmaterial eingewogen.

11.3.4 Extraktion

Es wird für mindestens 16 h im Extraktor (8.4) mit 200 ml (V_1) Petrolether (7.15) extrahiert, bis der Extrakt farblos ist. Der Extrakt wird in einen 200-ml-Messkolben umgefüllt. Dann wird der Rundkolben zweimal mit 5 ml Petrolether gespült und das Ganze wird dem Extrakt im Messkolben zugegeben. Es wird mit Petrolether auf 200 ml verdünnt.

Für das Verfahren PAK 1 wird weiter nach 11.3.5 vorgegangen.

Für das Verfahren PAK 2 wird weiter nach 11.3.7 vorgegangen.

11.3.5 Reinigungsverfahren PAK 1

11.3.5.1 Umfüllung des Extrakts

Es werden 40 ml Hexan (7.4) in einen 1 000-ml-Scheidetrichter (8.7) gegeben. Dazu werden 2 ml (V_2) des Extrakts (11.3.4) und 200 ml Dimethylsulfoxid (7.17) gegeben.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate wird entsprechend 11.3.5.2 vorgegangen.

Zur Bestimmung der Probe wird entsprechend 11.3.6 vorgegangen.

11.3.5.2 Bestimmung der Wiederfindungsrate

Es werden 50 µl Surrogatstandardlösung für die Bestimmung von PAK (7.10) in den Scheidetrichter gegeben.

11.3.6 Fortführung der Reinigung der Probe

Der Scheidetrichter wird einen Moment lang von Hand geschüttelt und entlüftet. Es wird 1 min lang im Schüttler (8.2) mit einer Frequenz von etwa 100 min^{-1} geschüttelt. Die Schichten trennen lassen. Die untere Schicht (Dimethylsulfoxidschicht) in einen zweiten 1 000-ml-Scheidetrichter laufen lassen. Es wird die Hexanphase erneut mit 200 ml Dimethylsulfoxid extrahiert. Die Dimethylsulfoxidextrakte werden im zweiten Scheidetrichter zusammengeführt. Die verbleibende Hexanphase ist Abfall.

Dem Dimethylsulfoxidextrakt werden nacheinander 40 ml Hexan und 400 ml kalte (ungefähr 5°C) Natriumchloridlösung (7.18) zugegeben. Der Scheidetrichter wird einen Moment lang von Hand geschüttelt und entlüftet. Es wird 2 min lang im Schüttler mit einer Frequenz von etwa 100 min^{-1} geschüttelt. Die Schichten trennen lassen.

ANMERKUNG 1 Nach der Zugabe der Salzwasserlösung wird der Scheidetrichter heiß. Aus diesem Grund wird er entlüftet.

Die Phase mit Dimethylsulfoxid und Wasser wird in einen dritten 1 000-ml-Scheidetrichter umgefüllt und die Hexanphase in einen 250-ml-Scheidetrichter (8.7) gegeben. Die Phase mit Dimethylsulfoxid und Wasser wird erneut mit 30 ml Hexan extrahiert. Die verbleibende Phase mit Dimethylsulfoxid und Wasser ist Abfall. Es wird die Hexanphase zum Hexanextrakt in den 250-ml-Scheidetrichter gegeben und dann wird der Scheidetrichter mit 10 ml Hexan gespült und dieses zu den Hexanextrakten hinzugegeben.

Der gesammelte Hexanextrakt wird mit 25 ml kalter (ungefähr 5°C) Salzwasserlösung gewaschen. Die unterste Schicht (Salzwasser) wird entfernt und der Waschschrift wiederholt.

Die untere Schicht wird wieder entfernt und das gewaschene Hexan wird in einen verschließbaren Erlenmeyerkolben mit 5 g wasserfreiem Natriumsulfat (7.19) umgefüllt. Anschließend wird der Scheidetrichter mit 10 ml Hexan gespült. Der Hexanextrakt wird für mindestens 20 min getrocknet. Das getrocknete Hexan wird anschließend auf einen gefalteten Papierfilter in eine 250-ml-Verdampferschale umgefüllt (siehe 8.4). Das Natriumsulfat und der Erlenmeyerkolben werden zweimal mit 10 ml Hexan gespült und dieses wird dem Inhalt der Schale zugegeben. Das Ganze wird mit einem Rotationsfilmverdampfer (8.8) auf ein Volumen von etwa 10 ml konzentriert. Ein spitzes Röhrchen (8.9) wird auf 1 mg genau abgewogen und die Menge des Konzentrats hinzugegeben.

ANMERKUNG 2 Die Temperatur des Wasserbads und der Druck während der rotierenden Filmverdampfung hängen vom Aspirationsverfahren ab. Hexan (Siedepunkt 69°C) kann bei 25 kPa und einer Wassertemperatur von 50°C verdampft werden.

Andere Verdampfer, wie z. B. Kuderna Danish⁴, dürfen verwendet werden, wenn nachgewiesen werden kann, dass die Anforderungen an die Wiederfindungsrate in Abschnitt 13 erfüllt werden können.

Anschließend wird die Verdampferschale zweimal mit 5 ml Hexan gespült und dieses zum Inhalt des spitzen Röhrchens hinzugegeben. Der Extrakt wird unter einem leichten Stickstoffstrom auf etwa 5 ml verdampft. Es wird das Volumen (V_3) des gewonnenen endgültigen Extrakts bestimmt, zum Beispiel durch Wägung auf 1 mg genau und Anpassung der Dichte. Es werden 2 µl Injektionsstandardlösung (7.11) je ml endgültigem Endextrakt hinzugefügt.

Es wird weiter entsprechend 11.3.8 vorgegangen.

⁴ Kuderna Danish ist ein handelsübliches Produkt. Diese Information soll einen Nutzen für die Anwender dieser Europäischen Norm darstellen und stellt keine Empfehlung durch CEN für dieses Produkt dar. Gleichwertige Produkte dürfen verwendet werden, wenn sie nachweisbar zu identischen Ergebnissen führen.

11.3.7 Probenvorbehandlungsverfahren PAK 2

Es werden 2 ml (V_2) des Extrakts (11.3.4) in ein spitzen Röhrchen (8.9) umgefüllt und dazu 50 µl Surrogatstandardlösung zur Bestimmung von PAK (7.10) hinzugegeben. Dann werden 3 ml Acetonitril (7.20) hinzugegeben und es wird sichergestellt, dass die Phasentrennung bestehen bleibt. Der Petrolether (7.15) wird unter leichtem Stickstoffstrom vollständig in einem 40 °C warmen Wasserbad oder Heizblock (8.10) verdampft.

ANMERKUNG Bei der Validierung dieses Verfahrens wurde festgestellt, dass die Wiederfindungsrate des Surrogatstandards niedrig ausfallen kann. Aus diesem Grund wird bei diesem Reinigungsverfahren immer ein Surrogatstandard verwendet. Die Wiederfindungsrate der deuterierten Verbindungen muss zu jeder Zeit den geforderten Standards entsprechen (Abschnitt 13).

Es wird ein zweites spitzen Röhrchen (8.9) auf 1 mg genau eingewogen und die Menge Acetonitril mit einer Pasteurpipette hineingegeben. Anschließend wird das erste spitze Röhrchen zweimal mit 1 ml Acetonitril (7.20) gespült und dieses in das zweite spitze Röhrchen umgefüllt. Ausgefällte Maltene müssen im ersten spitzen Rohr zurückbleiben. Trübes Acetonitril wird über einen Mikrofilter gefiltert.

Es werden 2 ml Toluol (7.12) in das zweite spitze Röhrchen gegeben. So entsteht eine Phase. Diese wird in einem Volumen von 1 ml bis 2 ml unter leichtem Stickstoffstrom in einem 40 °C warmen Wasserbad oder Heizblock (8.10) verdampft. Die Lösung wird bei Bedarf mit zusätzlichem Toluol (7.12) verdünnt. Es wird das Volumen (V_3) des gewonnenen endgültigen Extrakts bestimmt, zum Beispiel durch Wägung auf 1 mg genau und unter Berücksichtigung der Dichte. Es werden 2 µl Injektionsstandardlösung (7.11) je ml endgültigem Endextrakt hinzugefügt.

11.3.8 Einstellwerte von Gaschromatograph und Massenspektrometer

Für die Analyse von PAK wird eine Vorsäule und eine Kapillarsäule verwendet (z. B. CP-SIL 8; Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,32 mm, Schichtdicke: 0,5 µm, oder eine Säule mit ähnlichen Eigenschaften).

Der Gaschromatograph (8.3) wird so eingestellt, dass eine optimale Trennung erreicht wird. Dabei wird mit den in Anhang D beschriebenen Einstellungen begonnen. Mit dem System, das für die externe Standardlösung (7.21 für PAK 1 und 7.22 für PAK 2) für die Verbindung Phenanthren und Anthracen, Benzo[a]anthracen und Chrysen sowie Benzo[b]fluoranthren und Benzo[k]fluoranthren verwendet wird, muss eine Auflösung von mindestens 0,5 erhalten werden (siehe 12.5 zur Berechnung dieses Faktors).

ANMERKUNG 1 Die Trennung von Benzo[b]fluoranthren und Benzo[k]fluoranthren, von Phenanthren und Anthracen sowie von Benzo[a]anthracen und Chrysen kann unter Umständen unzureichend sein. Die Identifizierung muss anhand der Retentionszeit erfolgen, da die Massen der Q- und I-Ionen identisch sind.

ANMERKUNG 2 Die Trennung von Indeno[1,2,3-cd]pyren und Dibenzo[ah]anthracen könnte ebenfalls unzureichend sein. Die Identifizierung kann in diesem Fall durch Massenspektrometrie erfolgen, da sich die Massen der Q- und I-Ionen unterscheiden.

ANMERKUNG 3 Ein zusätzliches Problem bei der Trennung von Benzo[a]anthracen und Chrysen kann das Vorhandensein eines anderen PAK sein, z. B. Triphenylen, das praktisch zur gleichen Retentionszeit eluiert wie Chrysen und in geringerem Maße auch Benzo[a]anthracen. Diese Verbindungen können anhand des Massenspektrums nicht unterschieden werden. Das Chromatogramm zeigt, dass in praktischen Proben in jedem Fall Triphenylen mit Chrysen übereinstimmt. Im Falle einer schlechteren Trennung kann Triphenylen einen großen Peak mit Benzo[a]anthracen und Chrysen bilden.

ANMERKUNG 4 Die Norm sieht daher die Möglichkeit vor, insbesondere bei größeren Gehalten an Chrysen eine weitere Prüfung mit HPLC des vorhandenen Hexanextrakts des Reinigungsverfahrens PAK 1 (siehe 11.6) durchzuführen. Dazu wird ein Teil des Hexanextrakts, der nach dem Verfahren PAK 1 (11.3.5) aufbereitet wird, mit deaktiviertem Aluminiumoxid weiter gereinigt und zur Bestimmung mit HPLC (11.6) in Acetonitril umgewandelt.

ANMERKUNG 5 Naphthalin und Anthracen weisen etwa die gleichen Retentionszeiten auf wie die Surrogatstandards, allerdings haben die verwendeten Q-Ionen eine andere Masse. Anhand der Fragmente kann daher eine Unterscheidung zwischen den Verbindungen und ihren entsprechenden deuterierten Surrogaten vorgenommen werden.

Die Einstellwerte, die als Ausgangswerte für das Massenspektrometer verwendet werden können, sind in Anhang D aufgeführt.

11.4 Kalibrierung

Je nach Anwendungsbereich wird ein Kalibrierungsdiagramm erstellt.

Es werden Kalibrierungslösungen hergestellt, indem eine Verdünnungsreihe auf der Grundlage einer externen Standardlösung hergestellt wird (für BTEX: 7.23 und für PAK: 7.21 und 7.22). Es werden gleiche Volumina von jeder Konzentration dieser Lösungen injiziert.

Für jede einzelne Verbindung wird durch lineare Regression die am besten passende Gerade durch alle Punkte berechnet. Es wird ermittelt, ob der Ursprung innerhalb des Vertrauensbereichs von 95 % der berechneten Geraden liegt. Wenn dies der Fall ist, wird die am besten passende Gerade durch den Ursprung berechnet; dies ist die Kalibrierungsgerade. Wenn dies nicht der Fall ist, wird das Ergebnis der höchsten Konzentration nicht berücksichtigt und die am besten passende Gerade erneut berechnet.

Die lineare Fläche wird durch den Ursprung und die höchste externe Standardlösung begrenzt, für die der mit dem anfänglichen Kalibrierungsdiagramm berechnete Wert um nicht mehr als 5 % vom gemessenen Wert abweicht. Anschließend wird eine Verdünnung der externen Standardlösung mit einer Konzentration gewählt, die 40 % bis 60 % der linearen Fläche entspricht.

Die Kalibrierung wird auf der Grundlage einer direkten Injektion dieser Verdünnung der externen Standardlösung durchgeführt. Die Analyse wird unter den in 11.5.1 und 11.5.2 festgelegten Bedingungen durchgeführt.

Aus dem Chromatogramm des unverdünnten externen Standards werden die Retentionszeiten der PAK-Verbindungen und der Injektionsstandards bestimmt. Diese Daten werden zusammen mit den Massenspektrometrie-Variablen, d. h. den Peakflächen, den Intensitäten der Q- und I-Ionen und dem reduzierten Spektrum, zur Identifizierung und Quantifizierung verwendet (siehe Anhang D).

11.5 Identifizierung

11.5.1 Kriterien

Für eine positive Identifizierung einer bestimmten Verbindung müssen zwei Kriterien erfüllt sein, nämlich ein Gaschromatographie-Kriterium und ein Massenspektrometrie-Kriterium.

11.5.2 Gaschromatographie-Kriterium

Die relative Retentionszeit der zu bestimmenden Verbindung ist definiert als das Verhältnis der absoluten Retentionszeit der zu bestimmenden Verbindung in Sekunden zur absoluten Retentionszeit des Injektionsstandards in Sekunden. Es werden alle absoluten Retentionszeiten auf der Grundlage der Q-Ionen gemessen. Es wird die relative Retentionszeit berechnet. Die Verbindung gilt als nachgewiesen, wenn die relative Retentionszeit um nicht mehr als 0,5 % von der relativen Retentionszeit der entsprechenden Verbindung in der externen Standardlösung abweicht (für BTEX: 7.23 und für PAK: 7.21 und 7.22).

11.5.3 Massenspektrometrie-Kriterium

Es werden die relativen Intensitäten der drei ausgewählten Ionen (Q- und I-Ionen) je Peak in der Probe nach der Hintergrundkorrektur berechnet. Die reziproken Intensitätsverhältnisse der drei ausgewählten Ionen müssen mit denen der entsprechenden Verbindung in der externen Standardlösung übereinstimmen (für BTEX: 7.23 und für PAK: 7.21 und 7.22). Die Verbindung darf als nachgewiesen angesehen werden, wenn die relative Abweichung im Intensitätsverhältnis in der Probe nicht größer ist als die relativen Intensitäten der Ionen in der externen Standardlösung plus oder minus $(0,1 \times I_{\text{std}} + 10)$.

Die formulierte Anforderung kann bedeuten, dass in dieser Matrix einige PAK fälschlicherweise nicht zugeordnet werden. Wenn dieses Kriterium nicht erfüllt ist und nach der Auswertung des Chromatogramms die