

**DIN EN 62321-10
(VDE 0042-1-10)****DIN**

Diese Norm ist zugleich eine **VDE-Bestimmung** im Sinne von VDE 0022. Sie ist nach Durchführung des vom VDE-Präsidium beschlossenen Genehmigungsverfahrens unter der oben angeführten Nummer in das VDE-Vorschriftenwerk aufgenommen und in der „etz Elektrotechnik + Automation“ bekannt gegeben worden.

VDE

ICS 29.020

Einsprüche bis 2016-11-09

Entwurf**Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik –****Teil 10: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Polymeren und Elektronik mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) (IEC 111/424/CD:2016)**

Determination of certain substances in electrotechnical products –
Part 10: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polymers and electronics by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)
(IEC 111/424/CD:2016)

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2016-09-09 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 des DIN unter www.entwuerfe.din.de 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 dke@vde.com möglichst 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 in Papierform an die DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE, Stresemannallee 15, 60596 Frankfurt am Main.

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 50 Seiten

DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE

Anwendungsbeginn

Anwendungsbeginn dieser Norm ist

Inhalt	Seite
Nationaler Anhang NA (informativ) Zusammenhang mit Europäischen und Internationalen Dokumenten	4
Nationaler Anhang NB (informativ) Literaturhinweise.....	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe und Abkürzungen	7
3.1 Begriffe	7
3.2 Abkürzungen	7
4 Kurzbeschreibung.....	8
5 Reagenzien und Materialien.....	8
6 Ausrüstung	8
7 Probenahme	10
8 Durchführung.....	10
8.1 Allgemeine Anleitungen für die Analyse.....	10
8.2 Probenvorbereitung	10
8.3 Geräteparameter	12
8.4 Kalibriersubstanzen	13
8.5 Kalibrierung	15
9 Berechnung der PAK-Konzentration	17
9.1 Allgemeines	17
9.2 Berechnung	17
10 Präzision	17
10.1 Schwellenwert-Bewertung.....	17
10.2 Wiederholpräzision und Vergleichpräzision	18
11 Qualitätssicherung und Qualitätskontrolle.....	18
11.1 Leistungsverhalten	18
11.2 Nachweisgrenze (LOD) oder Nachweisgrenze des Verfahrens (MDL) und Bestimmungsgrenze (LOQ).....	19
12 Prüfbericht	20
Anhang A (informativ) Zusätzliche GC-MS-Bedingungen	21
A.1 Geräteparameter für GC-MS.....	21
A.2 Beispiele für geeignete Säulen und deren Trennergebnisse für PAK.....	22
Anhang B (informativ) Ergebnisse des internationalen Ringversuchs zu PAK (IIS?-PAK)	25
Literaturhinweise.....	26

Bilder

Bild A.1 – Beispiele für Totalionenchromatogramme von PAK für jede geeignete PAK-Säule, Naphthalen bis Benzo[ghi]perylen	23
--	----

Tabellen

Tabelle 1 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung von PAK.....	12
Tabelle 2 – Beispielliste von handelsüblichen Kalibrierchemikalien, die für diese Analyse als geeignet betrachtet werden.....	13
Tabelle 3 – Herstellung von Kalibrierstandardlösungen mit geringen Konzentrationen für die GC-MS-Analyse	16
Tabelle 4 – Herstellung von Kalibrierstandardlösungen mit hohen Konzentrationen für die GC-MS-Analyse	16
Tabelle 5 – Wiederholpräzision und Vergleichpräzision von IIS-PAK.....	18
Tabelle A.1 – Geräteparameter für GC-MS.....	21
Tabelle A.2 – Beispiele für geeignete PAK-Säulen.....	22
Tabelle A.3 – Angabe jeder PAK-Substanz und der Anzahl der aromatischen Ringe.....	24
Tabelle B.1 – Statistische Daten für GC-MS	25

Nationales Vorwort

Das internationale Dokument IEC 111/424/CD:2016 „Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 10: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in polymers and electronics by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)“ (CD, en: Committee Draft) ist unverändert in diesen Norm-Entwurf übernommen worden. Dieser Norm-Entwurf enthält eine noch nicht autorisierte deutsche Übersetzung.

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung des CD entsprechend der diesbezüglich durch die IEC erteilten Erlaubnis beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen IEC-Text.

Das internationale Dokument wurde vom TC 111 „Environmental Standardization for Electrical and Electronic Products and Systems“ der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) erarbeitet und den nationalen Komitees zur Stellungnahme vorgelegt.

Die IEC und das Europäische Komitee für Elektrotechnische Normung (CENELEC) haben vereinbart, dass ein auf IEC-Ebene erarbeiteter Entwurf für eine Internationale Norm zeitgleich (parallel) bei IEC und CENELEC zur Umfrage (CDV-Stadium) und Abstimmung als FDIS (en: Final Draft International Standard) bzw. Schluss-Entwurf für eine Europäische Norm gestellt wird, um eine Beschleunigung und Straffung der Normungsarbeit zu erreichen. Dokumente, die bei CENELEC als Europäische Norm angenommen und ratifiziert werden, sind unverändert als Deutsche Normen zu übernehmen.

Da der Abstimmungszeitraum für einen FDIS bzw. Schluss-Entwurf prEN nur 2 Monate beträgt, und dann keine sachlichen Stellungnahmen mehr abgegeben werden können, sondern nur noch eine „JA/NEIN“-Entscheidung möglich ist, wobei eine „NEIN“-Entscheidung fundiert begründet werden muss, wird bereits der CD als DIN-Norm-Entwurf veröffentlicht, um die Stellungnahmen aus der Öffentlichkeit frühzeitig berücksichtigen zu können.

Für dieses Dokument ist das nationale Arbeitsgremium K 135 „Erfassung von Stoffen in Produkten der Elektrotechnik“ der DKE Deutsche Kommission Elektrotechnik Elektronik Informationstechnik in DIN und VDE (www.dke.de) zuständig.

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

Nationaler Anhang NA (informativ)

Zusammenhang mit Europäischen und Internationalen Dokumenten

Für den Fall einer undatierten Verweisung im normativen Text (Verweisung auf ein Dokument ohne Angabe des Ausgabedatums und ohne Hinweis auf eine Abschnietsnummer, eine Tabelle, ein Bild usw.) bezieht sich die Verweisung auf die jeweils aktuellste Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments.

Für den Fall einer datierten Verweisung im normativen Text bezieht sich die Verweisung immer auf die in Bezug genommene Ausgabe des Dokuments.

Eine Information über den Zusammenhang der zitierten Dokumente mit den entsprechenden Deutschen Dokumenten ist nachstehend wiedergegeben.

Tabelle NA.1

Europäisches Dokument	Internationales Dokument	Deutsches Dokument	Klassifikation im VDE-Vorschriftenwerk
EN 62321:2009	IEC 62321:2008	DIN EN 62321 (VDE 0042-1):2009-12	VDE 0042-1
EN 62321-1:2013	IEC 62321-1:2013	DIN EN 62321-1 (VDE 0042-1-1):2014-02	VDE 0042-1-1
EN 62321-2:2014	IEC 62321-2:2013	DIN EN 62321-2 (VDE 0042-1-2):2014-09	VDE 0042-1-2
–	ISO 13877	–	–
EN ISO 17993	ISO 17993	DIN EN ISO 17993	–
–	ISO 18287	DIN ISO 18287	–

Nationaler Anhang NB (informativ)

Literaturhinweise

DIN EN 62321 (VDE 0042-1):2009-12, *Produkte in der Elektrotechnik – Bestimmung von Bestandteilen der sechs Inhaltsstoffe (Blei, Quecksilber, Cadmium, sechswertiges Chrom, polybromiertes Biphenyl, polybromierter Diphenylether), die einer Beschränkung unterworfen sind (IEC 62321:2008); Deutsche Fassung EN 62321:2009*

DIN EN 62321-1 (VDE 0042-1-1), *Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik – Teil 1: Einleitung und Übersicht (IEC 62321-1:2013); Deutsche Fassung EN 62321-1:2013*

DIN EN 62321-2 (VDE 0042-1-2):2014-09, *Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der Elektrotechnik – Teil 2: Demontage, Zerlegung und mechanische Probenvorbereitung (IEC 62321-2:2013); Deutsche Fassung EN 62321-2:2014*

DIN EN ISO 17993, *Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Wasser durch HPLC mit Fluoreszenzdetektion nach Flüssig-Flüssig-Extraktion*

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

**Verfahren zur Bestimmung von bestimmten Substanzen in Produkten der
Elektrotechnik –**

**Teil 10: Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Polymeren und
Elektronik mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)**

Einleitung

Die weitverbreitete Anwendung von elektrotechnischen Produkten hat die Aufmerksamkeit verstärkt auf deren Auswirkungen auf die Umwelt gelenkt. In vielen Ländern hat das zur Einführung von Rechtsvorschriften geführt, die Abfälle, Stoffe und Energieverbrauch von elektrotechnischen Produkten betreffen.

Die Verwendung von bestimmten Stoffen (z. B. Blei (Pb), Cadmium (Cd) und polybromierte Diphenylether (PBDE)) in elektrotechnischen Produkten ist Anlass zur Berücksichtigung in geltenden und künftigen regionalen Vorschriften.

Der Zweck der Normenreihe IEC 62321 besteht daher in der Bereitstellung von Prüfverfahren, die der elektrotechnischen Industrie die Bestimmung der Gehalte von bestimmten bedenklichen Stoffen in elektrotechnischen Produkten auf einer weltweit einheitlichen Grundlage ermöglichen.

Warnung – Personen, die diese Internationale Norm anwenden, sollten mit der üblichen Laborpraxis vertraut sein. Diese Norm behandelt nicht alle mit der Normanwendung verbundenen Sicherheitsaspekte, sofern vorhanden. Es liegt in der Verantwortung des Anwenders, die angemessenen Maßnahmen zur Sicherheit und zum Gesundheitsschutz zu treffen und die Einhaltung jeglicher nationaler gesetzlicher Bestimmungen sicherzustellen.

1 Anwendungsbereich

Dieser Teil von IEC 62321 legt eine normative Technik zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Polymeren von elektrotechnischen Produkten fest.

Das Prüfverfahren mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) ist für die Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) geeignet.

Diese Prüfverfahren wurden unter Verwendung von ~~~ (noch festzulegen) bewertet.

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).

IEC 62321:2008, *Electrotechnical products – Determination of levels of six regulated substances (lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium, polybrominated biphenyls, polybrominated diphenyl ethers)*

IEC 62321-1:2013, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 1: Introduction and overview*

IEC 62321-2:2013, *Determination of certain substances in electrotechnical products – Part 2: Disassembly, disjointment and mechanical sample preparation*

3 Begriffe und Abkürzungen

3.1 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

halbquantitativ

Maß für die Genauigkeit einer Bemessungsgröße, wobei die relative Unsicherheit des Ergebnisses bei einem vorgegebenen Vertrauensniveau von 68 % üblicherweise 30 % oder geringer ist

technisches Gemisch

zur industriellen Verwendung hergestelltes handelsübliches Produkt (z. B. PAK), dessen Reinheit nicht so eindeutig festgelegt ist wie bei einem einzelnen hochreinen Kalibrierstandard

3.2 Abkürzungen

ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Kunststoff
BSA	N,O-Bis(trimethylsilyl)-acetamid
BSTFAN	N,O-Bis(trimethylsilyl)-trifluoracetamid
CCC	Kontrollstandard für die kontinuierliche Überprüfung der Kalibrierung
EI	Elektronenstoßionisierung
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
IS	Interner Standard
LOD	Nachweisgrenze (en: limit of detection)
LOQ	Bestimmungsgrenze (en: limit of quantification)
MDL	Nachweisgrenze des Verfahrens (en: method detection limit)
QC	Qualitätslenkung (Qualitätskontrolle)

RSD	relative Standardabweichung
SIM	Einzel- (oder „selektiver“) Ionennachweis (en: single (or “selected”) ion monitoring)
TICS	vorläufig identifizierte Verbindungen (en: tentatively identified compounds)

4 Kurzbeschreibung

PAK-Verbindungen werden unter der Anwendung einer Ultraschallextraktion der Polymere und Auftrennung durch Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) qualitativ und quantitativ durch Einzel- (oder „selektiven“) Ionennachweis (SIM) bestimmt.

5 Reagenzien und Materialien

Vor Gebrauch müssen alle chemischen Reagenzien wie folgt auf Kontamination und Blindwerte analysiert werden:

Kalibriersubstanzen: siehe 8.4;

- a) Dichlormethan (GC-Reinheitsgrad oder besser);
- b) Helium (Reinheit besser als ein Volumenanteil von 99,999 %);
- c) *n*-Hexan (GC-Reinheitsgrad oder besser);
- d) Petrolether;
- e) Natriumsulfat;
- f) Ersatz- und interner Standard;
 - interner Standard (zur Korrektur von Einspritzfehlern): 0,5 µg/ml in Toluol (z. B. Naphthalen-d8, Pyren-d10 oder Anthracen-d10 oder Phenanthren-d10, Benzo[a]pyren-d12 oder Perylen-d12 oder Triphenylbenzol);

ANMERKUNG Es müssen mindestens 3 interne Standards verwendet werden, die mit Toluol, das als Extraktionsmittel eingesetzt wird, gemischt werden.

- Ersatzstandard (zur Überwachung der Wiederfindungsrate von Analyten): 0,5 µg/ml in Toluol (z. B. Chrysen-d12 oder p-Terphenyl-d14);
- g) Toluol (GC-Reinheitsgrad oder besser).

ANMERKUNG Die Standards sind bei Anwendung eines Quadrupolmassenspektrometers annehmbar. Ein hochauflösendes Massenspektrometer erfordert den Einsatz anderer geeigneter Standardsubstanzen mit einer dem Analyten vergleichbaren Masse und Elutionsdauer. (Siehe 8.4). Andere Konzentrationen der Stammlösungen können unter der Voraussetzung verwendet werden, dass die in 8.5.2 angegebenen Konzentrationen der Standardlösungen erreicht werden können.

6 Ausrüstung

Die folgenden Gegenstände müssen bei der Analyse eingesetzt werden:

- a) 0,45-µm -Filtermembran aus PTFE ^{N1)};
- b) Messkolben mit einem Fassungsvermögen von 1 ml, 5 ml, 10 ml, 100 ml;
- c) Aluminiumfolie;

ANMERKUNG Es können auch braune oder bernsteinfarbene Glasgefäße verwendet werden, wie im Text zur Durchführung angegeben.

- d) Analysenwaage, mit der auf 0,000 1 g gemessen werden kann;

^{N1)} Hier ist eine 0,45 µm Filtermembran einzusetzen.

- e) braune oder bernsteinfarbene Glasgefäße;
- f) Gerät zur kryogenen Zerkleinerung (Tieftemperaturvermahlung) mit Kühlung durch flüssigen Stickstoff;
- g) Trockenschrank;
- h) Ofen;
- i) Extraktionshülse (Cellulose, 30 ml, Innendurchmesser 22 mm, Höhe 80 mm);
- j) Trichter;
- k) Glassäule (Größe: 220 mm × 15 mm);
- l) Glaswolle (für die Extraktionshülse);
- m) Heizmäntel;
- n) Mikroliterspritze oder automatische Pipetten;
- o) Minischüttler (auch bekannt als Vortexer oder Vortex-Mischer);
- p) Pasteurpipette;
- q) Rotationsverdampfer;
- r) Silicagel (Partikelgröße: 63 µm bis 200 µm), Silicakartusche;
- s) Soxhlet-Extraktoren
 - 30-ml-Soxhlet-Extraktoren;
 - 100-ml-Rundkolben;
 - Schliffstopfen NS 29/32;
 - Dimroth-Kühler NS 29/32;
 - Siedesteinchen (z. B. Glasperlen oder Raschig-Ringe);
- t) Ultraschall-Extraktoren;

Ultraschallbad mit einer Mindestleistung von 200 W und einer Badfläche von 706 cm², was 0,28 W/cm² entspricht, ohne Korb und mit einem internen oder externen Thermostat.
- u) Glasfläschchen für GC-MS;

1,5-ml-Probenfläschchen mit 100-µl-Einsatz aus Glas und Schraubverschluss mit einer Dichtung aus Polytetrafluorethylen (PTFE) oder, in Abhängigkeit vom Analysensystem, ein vergleichbares Probengefäß. Entsprechend den Angaben im Text zur Durchführung müssen braune oder bernsteinfarbene Glasgefäße verwendet werden.
- v) GC-MS;

Für die Analyse wird ein Gaschromatograph mit einer Kapillarsäule verwendet, der mit einem Massenspektrometer-Detektor (Elektronenstoßionisation, EI) gekoppelt ist. Der Massenspektrometer-Detektor muss in der Lage sein, einen Einzelionennachweis durchzuführen, und muss über einen oberen Massenbereich von mindestens 500 *m/z* verfügen. Die Verwendung eines automatischen Probengebers wird dringend empfohlen, um die Wiederholpräzision sicherzustellen. Die verwendeten Klemmringe dürfen nicht mehr als 40 % Graphit enthalten (ein geeigneter Klemmring besteht aus 60 % Polyimid und 40 % Graphit), um das Risiko zu verringern, dass PAK absorbiert werden.
- w) GC-Säule für die PAK-Analyse;

Eine Säulenlänge von etwa 20 m oder länger sorgt für eine hinreichende Trennleistung bei PAK-Verbindungen (bezüglich eines Beispiels für eine geeignete Säule und deren Trennergebnisse siehe A.2).

Für die Kapillarsäule wird 5 % Phenyl-95 % Methylpolysiloxan (wie z. B. DB-HT8 und DB-EUPAH) empfohlen. Die bevorzugten Maße sind eine Länge von 20 m, ein Innendurchmesser von 0,25 mm oder 0,18 mm und eine Filmdicke von 0,25 µm oder 0,14 µm.

ANMERKUNG 1 Die gesamten Glasgeräte (einschließlich Kolben und Abdeckung) müssen vor dem Gebrauch mehrmals mit destilliertem Wasser gespült und dann mit einem Reinigungsmittel gereinigt werden. Es wird erneut zweimal mit Aceton und anschließend dreimal mit Toluol gespült und im Trockenschrank bei 105 °C ausreichend getrocknet.

ANMERKUNG 2 Basierend auf dem Verfahren AfPS-GS-2014-01-PAK ist eine unpolare DB-5MS-Säule nicht für die Trennung der verschiedenen, in Tabelle 1 aufgeführten Benzofluoranthene geeignet.

7 Probenahme

Wie in IEC 62321-2 beschrieben, wird eine Tieftemperaturvermahlung mit Kühlung durch flüssigen Stickstoff empfohlen, es sei denn, es ist anders angegeben (z. B. „... unter Verwendung eines Messers.“). Die Proben müssen vor der Extraktion soweit zerkleinert werden, dass sie durch ein 500-µm-Sieb hindurchgehen.

Wenn die Proben nicht unverzüglich untersucht werden, müssen sie dicht verschlossen und an einem kühlen und dunklen Ort aufbewahrt werden.

Es muss sichergestellt werden, dass die Glasgeräte gründlich gereinigt werden und dass alle neuen Materialien, die möglicherweise mit der Probe in Kontakt kommen, durch Analyse einer Blind(wert)probe daraufhin überprüft werden, dass sie keine Störungen ergeben.

ANMERKUNG Störungen, die die Ergebnisse beeinflussen können, können durch Verunreinigungen aus den Glasgeräten, Lösemitteln und anderen Materialien auftreten, die mit der Probe in Kontakt kommen können. Derartige Störungen stellen ein Artefakt dar oder erhöhen die Basislinie des Detektors. Störungen können sich auch aus den Bestandteilen in Proben ergeben, die gleichzeitig mit den interessierenden spezifischen PAK eluieren.

8 Durchführung

8.1 Allgemeine Anleitungen für die Analyse

Die folgenden allgemeinen Anleitungen müssen eingehalten werden:

Um Blindwerte zu verringern, ist die Reinheit sämtlicher Glasgeräte (mit Ausnahme der Messkolben) sicherzustellen und die Glaswolle (Abschnitt 6 I)) ist für mindestens 30 min bei 450 °C zu deaktivieren. Um während der Extraktion und Analyse den Zerfall von PAK durch UV-Licht zu vermeiden, müssen Glasgeräte aus Kohle- oder Braunglas verwendet werden.

ANMERKUNG Wenn kein Kohle- oder Braunglas zur Verfügung steht, kann Aluminiumfolie als Lichtschutz verwendet werden.

8.2 Probenvorbereitung

8.2.1 Stammlösung

Die folgenden Stammlösungen müssen hergestellt werden:

Kalibriersubstanzen: siehe 8.4;

Ersatz- und interne Standards: siehe 5 f).

8.2.2 Ultraschallextraktion

Bei der Probenextraktion müssen die folgenden Schritte eingehalten werden:

Die Proben müssen auf 5 mm × 5 mm vorgeschnitten und/oder durch kryogene Zerkleinerung mit Kühlung durch flüssigen Stickstoff vermahlen werden oder auf 0,1 mg geschnitten werden. 500 mg ± 10 mg der Probe werden quantitativ in das Glasfläschchen (6 q)) überführt.

- Anschließend werden 0,5 g der in a) hergestellten Probe mit einer elektronischen Waage genau auf 0,000 1 g in ein 40-ml-Glasgefäß (bernsteinfarben) (Abschnitt 6 e)) eingewogen.
- In die 40-ml-Glasgefäße (bernsteinfarben) (6 e)) werden jeweils 20 ml Toluol (5 g)) und 0,5 ml interner Standard mit einer Konzentration von 0,5 mg/l (5 f)) gegeben.

Anschließend erfolgt bei 60 °C für etwa 1 h eine Behandlung im Ultraschall-Extraktor (6 t)) und nach der Extraktion der Probe wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

- c) Zum Entfernen der Feuchtigkeit, die in der in 8.2.2 c) erhaltenen Extraktlösung enthalten ist, wird Natriumsulfat (5 e)) verwendet.
- d) Das Wasser wird derart entfernt, dass der Extrakt mit einem Rotationsverdampfer (6 q) auf 2 ml eingengt wird. Am Einengungsgefäß anhaftende Rückstände aus der Ultraschallextraktion werden mit dem in der Extraktion verwendeten Lösemittel gelöst.
- e) Wenn keine Reinigung erforderlich ist, wird mit einem festgelegten Volumen (5 ml) des bei der Extraktion verwendeten Lösemittels Toluol verdünnt.
- f) Eine Reinigung des Extrakts kann angewendet werden, wenn eine Verbindung vorliegt, die möglicherweise die Analyse von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen stört. Ist die Störung durch die Substanz vernachlässigbar, ist die Reinigung nicht erforderlich und wahlfrei. Nach der Reinigung und vor dem Aufbringen der Probe sollte bestimmt werden, ob die Priorität der tatsächlichen Wiederfindung bei der Reinigung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in sämtlichen Versuchen innerhalb von 80 % bis 110 % liegt.
- g) Um den Extrakt zu reinigen, wird eine Säule oder Kartusche vorbereitet, die mindestens 0,5 g Silicagel für die Reinigung enthält.

ANMERKUNG Die Glassäule von etwa 220 mm × 15 mm wird vorbereitet, indem der Innenraum mit 2 g Silicagel und etwa 2 g Glaswolle sowie 1 g wasserfreiem Natriumsulfat gefüllt wird. (Es stehen auch handelsübliche Kartuschen zur Verfügung.)

- h) Das zum Trocknen verwendete Lösemittel (verwendetes Lösemittel bei der Ultraschallextraktion: Toluol) sollte nicht in einer Säule oder Kartusche mit Silicagel zur Reinigung gewaschen werden.
- i) Der Extrakt (2 ml) wurde in einem Ultraschallbad extrahiert und eingengt, langsam in eine Säule oder Kartusche einsickern gelassen und einer Reinigung durch Silicagel unterzogen.
- j) Zum Eluieren der polycyclischen aromatischen Verbindungen (PAK) aus einem Ultraschallextrakt werden 5 ml Toluol auf die Säule oder Kartusche zur Reinigung mit doppelt imprägniertem Silicagel gegeben.
- k) Unter einem Stickstoffstrom wird die extrahierte Lösung in einem Rotationsverdampfer (4.5) oder einer ähnlichen digitalen Verdampfungsvorrichtung geringfügig eingengt und anschließend auf ein Endvolumen von 5 ml verdünnt.

8.2.3 Soxhlet-Extraktion

- a) Bei dem Schritt der Soxhlet-Extraktion wird folgende Verfahrensweise angewendet:
- b) Reinigung der Soxhlet-Extraktoren
Zur Reinigung der Soxhlet-Extraktoren wird eine zweistündige Vorextraktion mit 70 ml Hexan durchgeführt. Das zum Waschen verwendete Lösemittel wird verworfen.
- c) Etwa 500 mg ± 10 mg der Probe werden in Extraktionshülsen aus Cellulose für die Soxhlet-Extraktion überführt. Die Masse wird auf 0,1 mg aufgezeichnet.
- d) Die Probe wird über einen Trichter in die Extraktionshülse überführt. Zur Sicherstellung einer quantitativen Überführung wird der Trichter mit etwa 10 ml *n*-Hexan gespült.
- e) Um das Aufschwimmen der Probe zu verhindern, wird die Extraktionshülse mit Glaswolle verschlossen.
- f) Für die Extraktion unter Rückfluss werden etwa 120 ml *n*-Hexan verwendet. Um das Aufschwimmen der Probe zu verhindern, wird die Extraktionshülse mit Glaswolle verschlossen. Die Probe wird mindestens 6 h mit 6 bis 8 Zyklen/h extrahiert. Kürzere Extraktionszeiten können zu geringeren Wiederfindungsraten der Analyten führen.
- g) Nach sechs Stunden unter Rückfluss wird der Extrakt unter Anwendung eines Vakuum-Rotationsverdampfers auf etwa 10 ml eingengt und anschließend mit *n*-Hexan auf 50 ml verdünnt.
- h) Die verdünnte Probe wird in ein geeignetes 2-ml-Proben-/Autosamplerfläschchen für die GC-Analyse mit einer PTFE-beschichteten Dichtung überführt.

Tabelle 1 – Referenzmassen für die quantitative Bestimmung von PAK

Art des PAK	Im Extrakt überwachte Ionen (m/z)		
	Ziel-Ionen (m/z)	Qualifier-Ionen (m/z)	
Interner Standard			
Naphthalen-d8	136	108	137
Anthracen-d10	188	178	187
Benzo[a]pyren-d12	264	260	265
Substanzen			
Naphthalen	128	102	129
Acenaphthylen	152	76	151
Acenaphthen	154	76	153
Fluoren	166	83	165
Phenanthren	178	76	179
Anthracen	178	89	176
Fluoranthren	202	101	200
Pyren	202	101	200
Benzo[a]anthracen	228	114	226
Chrysen	228	114	226
Benzo[b]fluoranthren	252	126	253
Benzo[j]fluoranthren	252	126	253
Benzo[k]fluoranthren	252	126	253
Benzo[e]pyren	252	126	253
Benzo[a]pyren	252	126	253
Indenol[1,2,3-cd]pyren	276	138	274
Dibenzo[a,h]anthracen	278	139	276
Benzo[ghi]perylen	276	138	274

Zum Überprüfen auf das Vorhandensein von Peaks/Kongeneren, die bei der Kalibrierung nicht vorhanden (vorläufig identifizierte Verbindungen oder „TIC“) oder im SIM-Fenster nicht zu sehen sind, wird auch ein MS-Verfahren mit vollständigem Scandurchlauf unter Anwendung eines Totalionenstroms („full scan“) für jede Probe empfohlen. Sind derartige Verbindungen vorhanden, wird durch Auswertung der Gesamtionsenspektren der Peak identifiziert und die Verbindungsklasse (z. B. Benzo[e]pyren, Benzo[a]pyren usw.) bestimmt.

8.3 Geräteparameter

Für die Optimierung eines bestimmten GC-MS-Systems können verschiedene Bedingungen notwendig sein, um eine wirksame Trennung aller bei der Kalibrierung verwendeten Kongenere zu erreichen und die Anforderungen an die Qualitätskontrolle und die Nachweisgrenzen (LOD) zu erfüllen. Die folgenden Parameter haben sich als geeignet erwiesen und werden beispielhaft aufgelistet.

- GC-Säule: eine Säulenlänge von etwa 20 m oder länger sorgt für eine hinreichende Trennleistung bei PAK-Verbindungen (bezüglich eines Beispiels für eine geeignete Säule und deren Trennergebnisse siehe A.2). Für die Kapillarsäule wird 5 % Phenyl-95 % Methylpolysiloxan (wie z. B. DB-HT8 und DB-EUPAH) empfohlen. Die bevorzugten Maße sind eine Länge von 20 m, ein Innendurchmesser von 0,25 mm oder 0,18 mm und eine Filmdicke von 0,25 µm oder 0,14 µm.

- b) Trägergas: Helium (siehe 5 b)), 1,0 ml/min, konstanter Durchfluss.
- c) Ofentemperatur: 50 °C (Anfangstemperatur), 300 °C (Endtemperatur), Anstieg von 10 °C/min auf 300 °C.
- d) Injektionstemperatur: 280 °C
- e) Injektionsvolumen: 1 µl
- f) Zusätzlich sind ausführliche GC-MS-Parameter in Tabelle A.1 beschrieben.

8.4 Kalibriersubstanzen

Sämtliche PAK-Spezies, von Naphthalen bis Benzo[g,h,i]perylen sind in die Kalibrierung einzubeziehen. Die Verfügbarkeit von Kalibrierstandards für einen bestimmten PAK (z. B. Benzo[a]pyren) unterscheidet sich möglicherweise von Region zu Region. Die folgende Tabelle 2 ist eine Beispielliste von normalerweise verfügbaren Kalibrierchemikalien, die sich für diese Analyse als geeignet erwiesen haben.

8.4.1 Herstellung des Kalibrierstandards

Tabelle 2 – Beispielliste von handelsüblichen Kalibrierchemikalien, die für diese Analyse als geeignet betrachtet werden

Abkürzung	Name der Verbindung	Formel	Molekulare Masse (g/mol)
ACE	Acenaphthen	$C_{12}H_{10}$	154,20
ACY	Acenaphthylen	$C_{12}H_8$	152,20
ANT	Anthracen	$C_{14}H_{10}$	178,24
BaA	Benzo[a]anthracen	$C_{18}H_{12}$	228,30
BaP	Benzo[a]pyren	$C_{20}H_{12}$	252,32
BeP	Benzo[e]pyren	$C_{20}H_{12}$	252,32
BbF	Benzo[b]fluoranthen	$C_{20}H_{12}$	252,32
BjF	Benzo[j]fluoranthen	$C_{20}H_{12}$	252,32
BkF	Benzo[k]fluoranthen	$C_{20}H_{12}$	252,32
BghiP	Benzo[ghi]perylen	$C_{22}H_{12}$	276,34
CHR	Chrysen	$C_{18}H_{12}$	228,30
DBahA	Dibenzo[a,h]anthracen	$C_{22}H_{14}$	278,35
FLU	Fluoranthen	$C_{16}H_{10}$	202,26
FLN	Fluoren	$C_{13}H_{10}$	166,23
IcdP	Indeno[1,2,3-cd]pyren	$C_{22}H_{12}$	276,34
NP	Naphthalen	$C_{10}H_8$	128,18
PHE	Phenantren	$C_{14}H_{10}$	178,24
PYR	Pyren	$C_{16}H_{10}$	202,26

- a) Gemischte Stammlösung mit 1 000 mg/l von jedem Standard
0,1 g (100 mg) des Standards von Tabelle 2 wird genau auf 0,001 g eingewogen, in ein 100-ml-Becherglas überführt und in einer geringen Menge an Dichlormethan (5 a)) gelöst; nach dem Überführen in einen Messkolben (6 b)) wird das Volumen bis zur Marke mit Dichlormethan auf 100 ml aufgefüllt und der Inhalt gut gemischt. (Falls notwendig, darf sie bei der Ultraschallbehandlung verwendet werden.)

- b) Intermediäre gemischte Standardlösung mit 20 mg/l für die GC-MS-Analyse
Eine intermediäre Standardlösung für die Analyse von 18 Arten von PAK mit einer Konzentration von 20 mg/l wird hergestellt, indem von jeder Standard-Stammlösung (8.4.1 a)) genau 2 ml in einen 100-ml-Messkolben überführt werden, dieser wird mit Dichlormethan (5 a)) bis zur Marke aufgefüllt.
- c) Intermediäre gemischte Standardlösung mit 10 mg/l für die GC-MS-Analyse
Eine intermediäre Standardlösung für die Analyse von 18 Arten von PAK mit einer Konzentration von 10 mg/l wird hergestellt, indem von jeder Standard-Stammlösung (8.4.1 a)) genau 1 ml in einen 100-ml-Messkolben überführt werden, dieser wird mit Dichlormethan (5 a)) bis zur Marke aufgefüllt.
- d) Prüfstandardlösungen für die GC-MS-Analyse bei Proben mit geringer Konzentration
Nach der Abfolge von (8.4.1 e)) bis (8.4.1 h)) werden PAK-Standardlösungen für die GC-MS-Analyse hergestellt, wie in Tabelle 3 dargestellt. Diese Standardlösungen enthalten jeweils 20 µg/l, 50 µg/l, 100 µg/l, 200 µg/l von 18 PAK-Spezies mit sowie jeweils 50 µg/l interne Standards, wie z. B. Naphthalen-d8, Anthracen-d10 und Benzo[a]pyren-d12.
- e) Kalibrierstandardlösung mit 20 µg/l
Genau 0,02 ml intermediäre gemischte Standardlösung mit 10 mg/l (8.4.1 c)) und 0,1 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 5 mg/l (8.4.2 d)) werden in einen 10-ml-Messkolben gegeben und dieser wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.
- f) Kalibrierstandardlösung mit 50 µg/l
Genau 0,05 ml intermediäre gemischte Standardlösung mit 10 mg/l (8.4.1 c)) und 0,1 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 5 mg/l (8.4.2 d)) werden in einen 10-ml-Messkolben gegeben und dieser wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.
- g) Kalibrierstandardlösung mit 100 µg/l
Genau 0,1 ml intermediäre gemischte Standardlösung mit 10 mg/l (8.4.1 c)) und 0,1 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 5 mg/l (8.4.2 d)) werden in einen 10-ml-Messkolben gegeben und dieser wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.
- h) Kalibrierstandardlösung mit 200 µg/l
Genau 0,2 ml intermediäre gemischte Standardlösung mit 10 mg/l (8.4.1 c)) und 0,1 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 5 mg/l (8.4.2 d)) werden in einen 10-ml-Messkolben gegeben und dieser wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.
- i) Prüfstandardlösungen für die GC-MS-Analyse bei Proben mit hoher Konzentration
Nach der Abfolge von (8.4.1 j)) bis (8.4.1 n)) werden PAK-Standardlösungen für die GC-MS-Analyse hergestellt, wie in Tabelle 4 dargestellt. Diese Standardlösungen enthalten jeweils 0,5 mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l, 4 mg/l, 10 mg/l von 18 PAK-Spezies mit sowie jeweils 2 mg/l interne Standards, wie z. B. Naphthalen-d8, Anthracen-d10 und Benzo[a]pyren-d12.
- j) Kalibrierstandardlösung mit 0,5 mg/l
Genau 0,25 ml intermediäre gemischte Standardlösung mit 20 mg/l (8.4.1 b)) und 1 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 20 mg/l (8.2.3 c)) werden in einen 10-ml-Messkolben gegeben und dieser wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.
- k) Kalibrierstandardlösung mit 1 mg/l
Genau 0,5 ml intermediäre gemischte Standardlösung mit 20 mg/l (8.4.1 b)) und 1 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 20 mg/l (8.2.3 c)) werden in einen 10-ml-Messkolben gegeben und dieser wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.
- l) Kalibrierstandardlösung mit 2 mg/l
Genau 1 ml intermediäre gemischte Standardlösung mit 20 mg/l (8.4.1 b)) und 1 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 20 mg/l (8.2.3 c)) werden in einen 10-ml-Messkolben gegeben und dieser wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.
- m) Kalibrierstandardlösung mit 4 mg/l
Genau 2 ml intermediäre gemischte Standardlösung von 20 mg/l (8.4.1 b)) und 1 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 20 mg/l (8.2.3 c)) werden in einen 10-ml-Messkolben gegeben und dieser wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.

n) Kalibrierstandardlösung mit 10 mg/l

Genau 5 ml intermediäre gemischte Standardlösung mit 20 mg/l (8.4.1 b)) und 1 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 20 mg/l (8.2.3 c)) werden in einen 10-ml-Messkolben gegeben und dieser wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.

8.4.2 Interner Standard

a) Gemischte Arbeitslösung von internen Standards

Für die Analyse mit GC-MS-Verfahren werden Naphthalen-d8, Anthracen-d10 und Benzo[a]pyren-d12 als interne Standards verwendet.

b) Gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 1 000 mg/l

Jeweils 0,01 g (10 mg) von drei internen Standards (Naphthalen-d8, Anthracen-d10 und Benzo[a]pyren-d12) werden in ein 10-ml-Becherglas gegeben und in einer geringen Menge an Dichlormethan (5 a)) gelöst; nach dem Überführen in einen Messkolben wird zur Messung das Volumen bis zur Marke mit Dichlormethan auf 10 ml aufgefüllt. (Fall notwendig, darf Ultraschallextraktion angewendet werden.)

c) Gemischte Arbeitslösung von internen Standards mit 20 mg/l

2 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 1 000 mg/l (8.4.2 b)) werden zur Messung in einen 100-ml-Messkolben gegeben. Der Kolben wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.

d) Gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 5 mg/l

0,5 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 1 000 mg/l (8.4.2 b)) werden zur Messung in einen 100-ml-Messkolben gegeben. Der Kolben wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.

e) Gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 0,5 mg/l

10 ml gemischte Arbeitslösung der internen Standards mit 5 mg/l (8.4.2 e)) werden zur Messung in einen 100-ml-Messkolben gegeben. Der Kolben wird bis zur Marke mit Dichlormethan (5 a)) aufgefüllt.

8.5 Kalibrierung

8.5.1 Allgemeines

Nach Möglichkeit muss das für die Proben- und Standardlösungen verwendete Lösemittel das gleiche sein, um mögliche Lösemittelleffekte zu vermeiden. Für die quantitative Analyse muss eine Kalibrierkurve erstellt werden. In äquidistanten Konzentrationsschritten sind mindestens fünf Kalibrierlösungen herzustellen. Die quantitative Bestimmung erfolgt auf der Grundlage der Messung der Peakflächen. Die Anpassung jeder Kalibrierkurve mit dem Verfahren der linearen Regression erfordert eine relative Standardabweichung (RSD) von weniger als oder gleich 15 % der linearen Kalibrierfunktion.

ANMERKUNG Wenn der Grenzwert der RSD von 15 % überschritten wird, führt eine Kurve zweiten Grades aus Sicht der Qualitätssicherung nicht unbedingt zu einer wesentlich besseren Anpassung. Nur statistische Tests, wie z. B. der F-Test, erfüllen diese Anforderungen durch einen Vergleich lineare Funktion/Funktion zweiten Grades. Das bedeutet, dass die Kalibrierung linear ist, obwohl der RSD-Wert überschritten ist.

8.5.2 Kalibrierstandardlösungen von PAK

Es werden die PAK-Standardlösungen (20 µg/ml von jeder Chemikalie für Proben mit hoher Konzentration und 10 µg/ml von jeder Chemikalie für Proben mit geringer Konzentration) und Stammlösungen für den Ersatzstandard (20 µg/ml für Proben mit hoher Konzentration und 5 µg/ml für Proben mit geringer Konzentration) hergestellt.

Bei PAK muss der in Tabelle 3 und Tabelle 4 vorgeschlagene Kalibrierbereich möglicherweise modifiziert werden. Bei der Erstellung einer Kalibrierkurve für PAK sollte der untere Bereich entsprechend der Empfindlichkeit des Gerätes festgelegt werden. Für den oberen Bereich darf eine höhere Konzentration verwendet werden, um die generell hohen Gehalte von PAK, die üblicherweise in Proben angetroffen werden, zu erfassen.