

## DIN EN ISO 787-28



ICS 87.060.10

Einsprüche bis 2020-07-29

**Entwurf**

**Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe –  
Teil 28: Bestimmung des Gesamtgehaltes an polychlorierten  
Biphenylen (PCB) durch Auflösung, Reinigung und GC/MS  
(ISO 787-28:2019);  
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 787-28:2020**

General methods of tests for pigments and extenders –

Part 28: Determination of total content of polychlorinated biphenyls (PCB) by dissolution, cleanup and GC-MS (ISO 787-28:2019);

German and English version prEN ISO 787-28:2020

Méthodes générales d'essai des pigments et matières de charge –

Partie 28: Détermination de la teneur totale en biphényles polychlorés dans les pigments organiques par dissolution, purification et CG-SM (ISO 787-28:2019);

Version allemande et anglaise prEN ISO 787-28:2020

**Anwendungswarnvermerk**

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2020-05-29 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](http://www.din.de/go/entwuerfe) bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter [www.entwuerfe.normenbibliothek.de](http://www.entwuerfe.normenbibliothek.de), sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an [npf@din.de](mailto:npf@din.de) möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter [www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe](http://www.din.de/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe) oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter [www.dke.de/stellungnahme](http://www.dke.de/stellungnahme) abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Pigmente und Füllstoffe (NPF), 10772 Berlin oder Saatwinkler Damm 42/43, 13627 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 55 Seiten

DIN-Normenausschuss Pigmente und Füllstoffe (NPF)

## Nationales Vorwort

Der Text von ISO 787-28:2019 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 256 „Pigments, dyestuffs and extenders“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 787-28:2020 durch das Technische Komitee CEN/TC 298 „Pigmente und Füllstoffe“ übernommen, dessen Sekretariat von DIN (Deutschland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss NA 078-00-03 AA „Allgemeine Prüfverfahren für Farbmittel und Füllstoffe“ im DIN-Normenausschuss Pigmente und Füllstoffe (NPF).

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 15528                    siehe                    DIN EN ISO 15528

ISO 18451-1                siehe                    DIN EN ISO 18451-1

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

## Nationaler Anhang NA (informativ)

### Literaturhinweise

DIN EN ISO 15528, *Beschichtungsstoffe und Rohstoffe für Beschichtungsstoffe — Probenahme*

DIN EN ISO 18451-1, *Pigmente, Farbstoffe und Füllstoffe - Begriffe — Teil 1: Allgemeine Begriffe*

|                  |                                                                                                                                                                                                                                       |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Titel de:</i> | Allgemeine Prüfverfahren für Pigmente und Füllstoffe — Teil 28:<br>Bestimmung des Gesamtgehalts an polychlorierten Biphenylen (PCB) durch<br>Auflösung, Reinigung und GC/MS (ISO 787-28:2019)                                         |
| <i>Titel en:</i> | General methods of tests for pigments and extenders — Part 28:<br>Determination of total content of polychlorinated biphenyls (PCB) by<br>dissolution, cleanup and GC-MS (ISO 787-28:2019)                                            |
| <i>Titel fr:</i> | Méthodes générales d'essai des pigments et matières de charge —<br>Partie 28: Détermination de la teneur totale en biphényles polychlorés dans<br>les pigments organiques par dissolution, purification et CG-SM<br>(ISO 787-28:2019) |

## Inhalt

|                                                                                                                      | Seite |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Europäisches Vorwort .....                                                                                           | 3     |
| Vorwort .....                                                                                                        | 4     |
| Einleitung .....                                                                                                     | 5     |
| 1 Anwendungsbereich .....                                                                                            | 6     |
| 2 Normative Verweisungen .....                                                                                       | 6     |
| 3 Begriffe .....                                                                                                     | 6     |
| 4 Kurzbeschreibung .....                                                                                             | 7     |
| 5 Probenahme .....                                                                                                   | 7     |
| 6 Durchführung .....                                                                                                 | 7     |
| 6.1 Allgemeines .....                                                                                                | 7     |
| 6.2 Aufreinigen, um störende Verbindungen zu entfernen .....                                                         | 8     |
| 6.3 Trennung und Quantifizierung .....                                                                               | 8     |
| 7 Reagenzien .....                                                                                                   | 9     |
| 7.1 Sicherheitsvorkehrungen .....                                                                                    | 9     |
| 7.2 Reagenzien, Lösemittel und Absorptionsmittel .....                                                               | 9     |
| 7.3 Interne Referenzmaterialien für PCB, 13C12-markiert .....                                                        | 10    |
| 7.4 Reinigungs-/Entsorgungsmittel .....                                                                              | 10    |
| 8 Prüfeinrichtung .....                                                                                              | 10    |
| 9 Verfahren .....                                                                                                    | 12    |
| 9.1 Vorbereitung der Analysenprobe .....                                                                             | 12    |
| 9.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion .....                                                                                 | 12    |
| 9.2.1 Scheidetrichter .....                                                                                          | 12    |
| 9.2.2 Ludwig-Extraktion .....                                                                                        | 13    |
| 9.3 Aufreinigen .....                                                                                                | 14    |
| 9.3.1 Allgemeines .....                                                                                              | 14    |
| 9.3.2 Kieselgur-Schwefelsäure-Säule (optional) .....                                                                 | 14    |
| 9.3.3 Gelpermeations(Größenausschluss-)chromatographie/poröse Styrol-Divinylbenzol-<br>Perlen-Säule (optional) ..... | 15    |
| 9.3.4 Mehrschichtsäulen (verbindlich vorgeschrieben) .....                                                           | 16    |
| 9.3.5 Aluminiumoxidsäule (optional) .....                                                                            | 17    |
| 9.4 Vorbereitung der GC-Lösung und des GC-Verfahrens .....                                                           | 18    |
| 9.5 Rechen- und Quantifizierungsverfahren .....                                                                      | 19    |
| 10 Prüfbericht .....                                                                                                 | 20    |
| Anhang A (informativ) Nomenklatur der PCB .....                                                                      | 21    |
| Literaturhinweise .....                                                                                              | 28    |

## Europäisches Vorwort

Der Text von ISO 787-28:2019 wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 256 „Pigments, dyestuffs and extenders“ der Internationalen Organisation für Normung (ISO) erarbeitet und als prEN ISO 787-28:2020 durch das Technische Komitee CEN/TC 298 „Pigmente und Füllstoffe“ übernommen, dessen Sekretariat von DIN gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur CEN-Umfrage vorgelegt.

### Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 787-28:2019 wurde von CEN als prEN ISO 787-28:2020 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

## Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe [www.iso.org/directives](http://www.iso.org/directives)).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe [www.iso.org/patents](http://www.iso.org/patents)).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe [www.iso.org/iso/foreword.html](http://www.iso.org/iso/foreword.html).

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 256, *Pigments, dyestuffs and extenders* erarbeitet.

Eine Auflistung aller Teile der Normenreihe ISO 787 ist auf der ISO-Internetseite abrufbar.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter <https://www.iso.org/members.html> zu finden.

## Einleitung

Eine Reihe von Verfahren zur Quantifizierung von PCB in „Umweltproben“ oder Ölrückständen hat sich für Pigmente als unangemessen erwiesen, weil diese nur auf der Partikeloberfläche extrahieren, ohne Einschlüsse von Verunreinigungen im Kristallgitter von Pigmenten zu berücksichtigen (siehe die Literaturhinweise [1] bis [3]).

Auf das Auftreten und die Bildungsgrundsätze wird in den Literaturhinweisen [5], [6] und [8] eingegangen.

## 1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren für die Bestimmung des Gesamtgehalts an polychlorierten Biphenylen (PCB) fest, mit dessen Hilfe auf alle 209 möglichen Kongenere in Pigmentmaterialien zu prüfen ist.

Dieses Dokument gilt für einen Arbeitsbereich von 1 mg/kg bis 150 mg/kg. Der untere Quantifizierungsgrenzwert dieses Verfahrens liegt bei 1 mg/kg je Kongener. Ergebnisse unterhalb von 1 mg/kg werden nur als qualitativ angesehen.

## 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).

ISO 15528, *Paints, varnishes and raw materials for paints and varnishes — Sampling*

ISO 18451-1, *Pigments, dyestuffs and extenders — Terminology — Part 1: General terms*

## 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 18451-1 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 <http://www.iso.org/obp>

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

### 3.1 polychlorierte Biphenyle PCB

209 Kongenere, von mono- bis decachlorierten Biphenylen, die in homologe Gruppen, bestehend aus PCB-Kongeneren desselben Chlorierungsgrades, d. h. derselben Grundformel, eingeteilt werden können

Anmerkung 1 zum Begriff: Die allgemeine CAS-Nummer für polychlorierte Biphenyle lautet 1336-36-3. Für eine vollständige Auflistung der Kongenere mit ihren CAS-Nummern siehe Anhang A oder Literaturhinweis [5].

### 3.2 internes Referenzmaterial

Gemisch von festgelegten Mengen an  $^{13}\text{C}$ -isotopenmarkierten PCB, das der frisch gewägten Pigmentprobe direkt zugegeben wird

Anmerkung 1 zum Begriff: In der Folge sind keine Zugaben interner Referenzmaterialien zulässig. Es können nur Ersatzstandard-Referenzmaterialien zugegeben werden, um Wiederfindungsraten zu beurteilen, diese können aber weder als internes Referenzmaterial angesehen noch zur Quantifizierung verwendet werden.

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Massenspektrometrie geht von einem sehr großen und linearen Bereich der Detektorempfindlichkeit aus, sodass eine Kalibrierung mit nur einer Menge üblicherweise ausreicht.

Anmerkung 3 zum Begriff: Im Falle bedeutender Abweichungen zwischen den Konzentrationen des Analyts und des Referenzmaterials ist es unter Umständen notwendig, die Quantifizierung (von Beginn an) durch eine zweite Analyse unter Verwendung eines in angemessener Weise angepassten Probengewichts zu bestätigen.

## 4 Kurzbeschreibung

Die hier angegebenen Grundsätze wurden anhand der Literaturhinweise [1] bis [4], [6] und [7] ausgearbeitet.

Die Anwendung von Verfahren zur Feststoffoberflächenextraktion bringt das Risiko einer Unterschätzung des tatsächlichen Gehalts um Größenordnungen mit sich. Diese Fehler verstärken sich häufig noch, wenn die PCB-Quantifizierung anhand externer oder interner Referenzmaterialien vorgenommen wird, die nicht denselben Verlusten unterliegen wie die im Kristallgitter des Pigments eingeschlossenen Analyte.

## 5 Probenahme

Eine repräsentative Probe des zu prüfenden Produkts entnehmen, wie in ISO 15528 beschrieben.

Die Proben müssen die Konsistenz von trockenem Pulver haben. Flüchtige Anteile sollten bei der Bestimmung an einer Teilprobe, die von den für die PCB-Analysen verwendeten Teilproben getrennt wurde, kleiner als 1 % (Massenanteil) sein.

Die Proben sind lichtgeschützt und in verschlossenen Glasflaschen oder -fläschchen aufzubewahren.

Proben, die mutmaßlich einen hohen Gehalt an Verunreinigungen haben, müssen in speziell dafür vorgesehenen Glasgeräten behandelt und von allen anderen Laborgeräten getrennt gehalten werden; die Probenmasse darf verringert und die Mengen der internen Referenzmaterialien dürfen verdoppelt werden, um den möglicherweise höheren Graden der durch die Verunreinigungen bedingten Störungen gerecht zu werden. Es wird empfohlen, einen Screening-Vorlauf durchzuführen, um eine Überlastung des Detektors zu vermeiden.

Bei der Brom-Detektion oder bei Anwesenheit von teilweise bromierten Proben (z. B. C.I. Pigment Rot 168, C.I. Pigment Grün 36) ist wegen des Auftretens von „gemischten“ halogenierten aromatischen Verbindungen mit besonderer Vorsicht vorzugehen. Die Analyse kann fortgesetzt werden, wenn die Ergebnisse auf Nicht-Interferenz überprüft werden (siehe 9.5).

## 6 Durchführung

### 6.1 Allgemeines

Dieses Verfahren erfordert die strikte Einhaltung der Reihenfolge der folgenden Schritte:

- Wägen der Probe;
- Zugabe des internen Referenzmaterials und gründliches Mischen;
- Lösen in konzentrierter Schwefelsäure von 92 % (Massenanteil) bis 95 % (Massenanteil);
- Behandeln des Gemischs im Ultraschallbad, bis es vollständig gelöst ist und eine homogene dunkle Lösung in der Schwefelsäurephase erhalten wurde. Die Temperatur muss durchgehend unter einem Wert von 50 °C gehalten werden, z. B. durch Umwälzen oder kontinuierlichen Austausch des Wassers im Ultraschallbad.

ANMERKUNG 1 Die Anwendung dieses Konzentrationsbereichs vermeidet, dass es in wesentlichem Ausmaß zu Aufschluss und Umlagerung von mono- und bichlorierten Biphenylen kommt.

ANMERKUNG 2 Dass das Gemisch in ausreichendem Maße gelöst ist, wird dadurch angezeigt, dass sich kein Tyndall-Effekt (d. h. keine Streuung eines vorzugsweise blauen Lichtstrahls durch die Lösung) feststellen lässt.

Nach dem Lösen in konzentrierter Schwefelsäure werden Pigmentmoleküle protoniert und dürfen vereinfachend als einzeln wie aus einer Schublade aus ihrem Kristallgitter herausgezogen betrachtet werden, bis die Feststoffe vollständig gelöst sind, ohne dass es auf der Molekular(Chromophor-)ebene zu einer Spaltung kommt.

Jede mögliche unbeabsichtigte Zerstörung von Analyten tritt wahrscheinlich auch bei den internen Referenzmaterialien in einer entsprechenden, annähernd gleichen Geschwindigkeit auf, womit alle Zerstörungseffekte auf Kosten eines leicht verringerten Signal-Rauschabstandes ausgeglichen werden (siehe Literaturhinweis [5]). Bei niedrig chlorierten Biphenylen kann eine geringfügig erhöhte Zerstörungsgeschwindigkeit beobachtet werden.

Diese kann durch einen vorausgehenden Auslaugschritt, wie in der Anmerkung zu 9.1 beschrieben, kompensiert werden.

## 6.2 Aufreinigen, um störende Verbindungen zu entfernen

Störende Verbindungen, wie z.B. Aryl-Schwefelsäuren, Carbonsäuren, Ester, Polymernetzmittel, heterozyklische Verbindungen, werden durch eine Aufreinigung in Form von sequenzieller Flüssigkeitssäulenchromatographie entfernt.

## 6.3 Trennung und Quantifizierung

(Optionale) Trennung von PCDD/PCDF (die später gegebenenfalls eluiert und analysiert werden) sowie von anderen störenden Substanzen auf einer Aluminiumoxidsäule.

Abschließende Trennung und Quantifizierung durch Gaschromatographie (GC) im MS-Detektionsmodus (siehe 8.18). Die Anwendung einer 60-m-Säule (siehe 8.3) stellt sicher, dass die meisten PCB-Kongenere bei verschiedenen Retentionszeiten getrennt werden oder erkennbar sind.

In Ausnahmefällen darf für das Screening eine 30-m-Säule verwendet werden. Das Messgerät sollte über eine automatische Durchflussmengen- und Druckregelung, eine programmierbare Temperaturregelung und eine automatische Probengebereinrichtung verfügen (siehe 8.2).

Der MS-Detektor sollte vorzugsweise im SIM-Betrieb betrieben werden.

ANMERKUNG SIM ist die für die Quantifizierung am besten geeignete Betriebsart. SCAN eignet sich am besten für qualitative Identifizierungen der Signale, hat aber den Nachteil einer geringeren Empfindlichkeit.

Die Quantifizierung erfolgt anhand des Verhältnisses der Peakflächen von Analyten (die als Analyt anhand von drei oder mehr spezifischen Massenspuren als „Kennzeichner“ identifiziert werden) zu den entsprechenden Flächen der internen Standards, um überlappenden Bereichen von Chlorierungsgruppen und restlichen störenden Peaks gerecht zu werden.

Es gibt keine absichtlichen chemischen Reaktionen mit Ausnahme des Lösungsschritts, der eine Protonierung nur zur Spaltung des Kristallgitters eingeht, weil alle anderen Schritte nur physikalischer Natur sind.

Unter der Annahme eines vollständigen Ausgleichs für den resultierenden Fehler wird davon ausgegangen, dass sowohl beim internen Referenzmaterial als auch bei den Analyten chemische Reaktionen auftreten, die zu einem Zerfall von Analyten führen. Es ist daher von entscheidender Bedeutung, interne Referenzmaterialien zu verwenden, die in verhältnismäßig hohem Maße mit dem Kongenerverteilungsprofil der Probe übereinstimmen. Falls andere Ansätze gewählt werden, um die Artefakte im Einzelnen zu beurteilen (siehe Beispiel in Literaturhinweis [1]), müssen diese im Prüfbericht erwähnt werden.

## 7 Reagenzien

### 7.1 Sicherheitsvorkehrungen

Im Falle eines Verschüttens ist eine 30-VA-Ultraviolettlampe (deren Leistungsmaximum bei einer Wellenlänge von 254 nm abgestrahlt wird) zu verwenden, um die von der Verschüttung betroffenen Bereiche zu beleuchten.

Das Personal muss für den Umgang mit Gefahrstoffen im Laboratorium qualifiziert und damit vertraut sein.

Beim Umgang mit allen Materialien, Lösemitteln, Reagenzien und Standards muss mit entsprechender Sorgfalt vorgegangen werden. Die Laboreinrichtungen, die Ausrüstung und das Personal müssen den jeweils aktuellen, am Ort geltenden rechtlichen und sicherheitsbezogenen Normen zum Umgang mit PCB entsprechen bzw. diese einhalten.

Bei versehentlichem Hautkontakt mit PCB den betroffenen Hautbereich dreimal mit einem mit Polyethylenglycol benetzten Stofflappen (der danach zu entsorgen ist) abwischen und sofort den Rettungsdienst zu Hilfe holen.

Größere Tröpfchenverschüttungen können unter Umständen zur Schließung ganzer Laboreinrichtungen führen. Beim Einsatz der UV-Lampe zur Beleuchtung für die Suche nach zersetzenden Verunreinigungen nach einer Verschüttung Augenschutz tragen.

### 7.2 Reagenzien, Lösemittel und Absorptionsmittel

Es dürfen nur Reagenzien und Lösemittel von anerkannter und zertifizierter Analysenreinheit für Pestizidanalysen oder von vergleichbarer Reinheit verwendet werden.

Lösemittel müssen im Lieferzustand verwendet werden. Neue Säulenadsorptionsmittel sind durch Schütteln in Dichlormethan (oder einem ähnlich geeigneten Lösemittel) und anschließendes Dekantieren, gefolgt von einer Trocknung unter einer geeigneten Abdeckung zu reinigen.

**7.2.1 Schwefelsäure**, 92 % bis 95 % (Massenanteil).

**7.2.2 Phosphorsäure**, z. A., 85 % (Massenanteil).

**7.2.3 Kieselgur**.

**7.2.4 Kieselgel**, 63 Mesh bis 200 Mesh.

**7.2.5 Aluminiumoxid** (Tonerde) (basisch, Aktivität: Super 1).

**7.2.6 Silbernitrat**, z. A., hochrein.

**7.2.7 Cäsiumhydroxid**, Halbhydrat.

**7.2.8 Natriumsulfat**, z. A., granuliert.

ANMERKUNG Natriumsulfat (wasserfrei) wird zur Eliminierung von restlichen wässrigen und alkoholischen Stoffen in der Hexanphase verwendet, weil diese nachteilige Auswirkungen auf die GC-Säulenmaterialien haben können.

**7.2.9 Poröse Styrol-Divinylbenzol-Perlen** für die Größenausschlusschromatographie.

**7.2.10 n-Hexan**.

**7.2.11 Dichlormethan**.

#### 7.2.12 Toluol.

#### 7.2.13 *n*-Nonan.

#### 7.2.14 Ethanol.

#### 7.2.15 Ethylacetat.

#### 7.2.16 Cyclohexan.

Die ursprünglichen Referenzlösungen sind unter Verwendung von *n*-Nonan, Octan oder ähnlich schwersiedenden, nicht-aromatischen Lösemitteln mit dem Faktor 5 oder 2 (MBP-MXP) zu lösen. Die Verdünnung sollte durch Auffüllen des Fläschcheninhalts auf das 2- oder 5-fache seiner Masse mittels Zugabe des Lösemittels erfolgen. Der durch die geringfügig voneinander abweichenden Dichten des Referenzkonzentrats und des reinen Lösemittels bedingte Fehler ist < 0,5 % und somit vernachlässigbar.

### 7.3 Interne Referenzmaterialien für PCB, 13C12-markiert

- PCB-Kong. ## 3, 15, 28, 52, 118, 153, 180, 194, 208, 209: LGC/Cambridge #CIL-EC-4189<sup>1</sup>
- PCB-Kong. ## 3, 8, 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180, 194, 206, 209: Wellington-CAMPRO # MBP-MXP<sup>1</sup>
- PCB-Kong. ## 3, 8, 28, 52, 101, 114, 118, 138, 153, 180, 194, 206, 209: LGC/Cambridge #CIL-EC 5411<sup>1</sup>

Diese oder ähnliche interne Referenzmaterialien werden im Hinblick auf die Anforderung eines „Meldeswellen“wertes von 2 mg/kg für jeden auflösbaren PCB-Peak empfohlen, womit grundsätzlich alle 209 Kongenere abgedeckt sind.

Optional: Um niedrig chlorierte Biphenyle (Monochlorbiphenyle, Dichlorbiphenyle) im Einzelnen zu beurteilen, darf der Anwender diese durch Verwendung einer Aufstockungsreihe für die jeweiligen homologen Gruppen gegenprüfen.

### 7.4 Reinigungs-/Entsorgungsmittel

Alle Glasgeräte müssen vor der Verwendung mit einem geeigneten Lösemittel gereinigt und dann gründlich mit einem hochalkalischen Waschmittel oder Seife mit leicht löslichen, anionischen und phosphathaltigen Netzmitteln gewaschen werden, um alle möglichen Ursachen einer Kreuzkontamination auszuschließen. Es darf keine Gelenkschmiere im Laboratorium verwendet werden. Neue Glasgeräte sind durch Schütteln in Dichlormethan (oder einem ähnlich geeigneten Lösemittel) und anschließendes Dekantieren, gefolgt von einer Trocknung unter einer geeigneten Abdeckung zu reinigen.

Für Dekontaminationszwecke geeignete Seife, Bürsten für alle Glasgeräte, Ablaufbehälter (getrennte Abfallströme); Polyethylenglycol von pharmazeutischer Qualität als Mittel zur Ersten Hilfe im Falle eines Hautkontakts.

## 8 Prüfeinrichtung

**8.1 Glasgeräte** mit B (NS) 29-Schliffverbindungen nur als Standard- und Umkehrverbindungsgeometrie.

**8.2 Säule** (für das Aufreinigungsverfahren) mit einer Länge von 30 cm, einem Innendurchmesser von 14 mm, B (NS) 29/32-Hülsen, einem 250-ml-Oberbehälter als integralem Bestandteil und einem PTFE-Absperrhahn am tiefsten Punkt der Säule.

---

<sup>1</sup> Beispiele für geeignete, im Handel erhältliche Produkte. Diese Angabe dient nur zur Unterrichtung der Anwender dieses Dokuments und bedeutet keine Anerkennung der genannten Produkte durch ISO.

**8.3 Kapillarsäule** (für die gaschromatographische Bestimmung) mit einer Länge von 60 Metern, einem Innendurchmesser von 0,25 mm, beschichtet mit einem 0,25 µm dicken Film von 5-%-Phenylmethylsiloxan, das einem Phenylarylenpolymer mit den folgenden Eigenschaften gleichwertig ist:

- unpolar, sehr blutungsarm, ideal für GC/MS;
- hochgradig inert für aktive Verbindungen;
- verbesserter Signal-Rauschabstand für eine bessere Empfindlichkeit und Massenspektrumsintegrität;
- gebunden und vernetzt;
- mit Lösemittel spülbar, um die meisten der 209 PCB-Kongenerne zu trennen.

ANMERKUNG Bei bestimmten zu suchenden Kongeneren ist eine „Schnelle GC“ zulässig (d.h. eine Auswahl des Spektrums von 209 Kongeneren für bestimmte Zwecke; im Abschlussbericht zu erwähnen).

**8.4 Rundkolben**, B (NS) 29, 1 000 ml, 500 ml und 250 ml.

**8.5 Stehkolben**, 100 ml.

**8.6 Zylinder**, kalibriert, 100 ml und 500 ml.

**8.7 Erlenmeyerkolben** mit Schliffverbindung B (NS) 29 und geeigneten Glasstopfen, 500 ml.

**8.8 Braunglasflaschen**, B-(NS) — 1 l, mit Stopfen versehen.

**8.9 Magnetische Rührer**.

**8.10 Rotationsverdampfer** mit automatischer Druckregelung; „Foam-and-Flash“-Verdampfungsstopfenkolben empfohlen.

**8.11 Ultraschallbad**,  $\geq 250$  W.

**8.12 Oberschalige Waage**, mit Windschutz und einer Fehlergrenze von 0,001 g oder besser.

**8.13 Pneumatische Dispenser**, 20 µl bis 200 µl, 100 µl bis 1 000 µl, und geeignete Spitzen.

**8.14 Scheidetrichter**, 500 ml.

**8.15 GC/MS-System**, das den folgenden Anforderungen entspricht: Es sind GC/MS-Schnittstellen notwendig, die entweder vollständig aus Glas oder aus emaillierten Werkstoffen bestehen. Glas kann durch Silanisieren mit Dichlor(dimethyl)silan deaktiviert werden. Es wird empfohlen, eine Quarzglassäule (8.3) direkt in die MS-Quelle einzusetzen. Es ist darauf zu achten, das Säulenende nicht dem Elektronenstrahl auszusetzen, siehe Literaturhinweis [9].

**8.16 Referenzmaterial**, das 1-ml-GC-Fläschchen entspricht.

**8.17 Lüftung**, dauerhaft in Betrieb, um Luftfeuchtefehler während der Arbeit mit Aluminiumoxid oder Schwefelsäure zu vermeiden.

**8.18 Massenspektrometrischer Detektor (MSD)**.

Sofern nichts anderes angegeben ist, bezieht sich dieses Verfahren nur auf die Elektronenstoßionisation(EI)-Quadrupol-MS, niedrigauflösende MS (QPMS; LRMS), die als Detektions- und Quantifizierungsinstrument nach der Trennung von Analyten auf der GC-Säule angewendet wird.

Um einen Peak anhand seiner Flächenverhältnisse sicher als „positiv“ zu identifizieren, ist die Betriebsart Selective Ion Monitoring (SIM) des MSD mit 3 Qualifizierer-Massenspuren anzuwenden.

ANMERKUNG Zusätzlich können Ionenfallen- oder CI-Verfahren angewendet werden, um gleiche oder bessere Ergebnisse zu erzielen.

**8.19 Säule (optional)** mit einer Länge von 50 cm, einem Innendurchmesser von 20 mm, B (NS) 29/32-Hülsen, einem 250-ml-Oberbehälter und einem PTFE-Absperrhahn am tiefsten Punkt der Säule.

**8.20 Säule (optional)** mit einer Länge von 30 cm, einem Innendurchmesser von 10 mm, B (NS) 29/32-Hülsen, einem 250-ml-Oberbehälter und einem PTFE-Absperrhahn am tiefsten Punkt der Säule.

**8.21 „Ludwig“-Extraktoren (optional)**, 500 ml, mit geeignetem Heiz- und Kühlzubehör.

## 9 Verfahren

### 9.1 Vorbereitung der Analysenprobe

0,7 g bis 1,5 g der Pigmentprobe auf zwei Dezimalstellen in einen 500-ml-Erlenmeyerkolben einwiegen und 0,5 g bis 1,0 g Ethanol zugeben, um das Pigment tröpfchenweise zu benetzen, bis es vollständig benetzt ist und eine steife, homogen kriechende Paste bildet (dabei eine Zugabe von mehr als 1,5 g Ethanol vermeiden).

100 µl der <sup>13</sup>C<sub>12</sub>-markierten Referenzlösung in *n*-Nonan (50 ng bis 200 ng/Kongener zu bevorzugen) in den Kolben geben.

Wasserfreies Natriumsulfat in einer Masse annähernd gleich der Probenmasse zugeben; wahlweise: 1 g bis 2 g der Phosphorsäure zugeben, um weiter gegen Überprotonierung abzupuffern und/oder um Störungen durch Aluminium- oder Eisen-III-Verbindungen zu begrenzen.

Seitwärts schütteln und im Ultraschallbad behandeln für 10 min.

Sorgfältig 80 g der 92 %- bis 95 %-Schwefelsäure schrittweise unter wiederholtem Schütteln zugeben. Die Temperatur des Gemischs muss auf einem Wert < 50 °C gehalten werden, um chemische Reaktionen mit Analyten und Standards zu vermeiden.

Das Gemisch im Ultraschallbad behandeln, bis es vollständig gelöst ist und eine homogene dunkle Lösung in der Schwefelsäurephase erhalten wurde. Die Temperatur muss durchgehend auf einem Wert < 50 °C gehalten werden.

ANMERKUNG Eine unabsichtliche Zerstörung, Spaltung oder Neuordnung von mono- oder dichlorierten Analyten kann auf ein Mindestmaß verringert werden, indem zunächst die gewägte Probe, ohne Referenzmaterialien, mit kleinen Mengen *n*-Hexan + Dichlormethan (1 + 1) in Kontakt gebracht und nach dem Zentrifugieren unter Dekantieren von überstehendem organischem Extrakt getrocknet wird, um getrennt gehalten zu werden, und dann mit dem Bspiken mit internen Referenzmaterialien und Lösen der restlichen Pigmentprobe in konzentrierter Schwefelsäure fortgefahren wird, wodurch die organischen Phasen nach der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Schwefelsäurephase vor der Aufreinigung zusammengeführt werden. In diesem Fall scheint es gleichermaßen angemessen zu sein, massenmarkierte Referenzmaterialien für Mono- und Dichlorbiphenyle zuzugeben und die Isomerisierung von einzelnen Referenzverbindungen und den Verlust/die Wiederfindung während der GC/MS-Phase sorgfältig zu überwachen.

### 9.2 Flüssig-Flüssig-Extraktion

#### 9.2.1 Scheidetrichter

Die Schwefelsäurelösung zweimal mit 200 ml *n*-Hexan extrahieren (falls notwendig, wiederholen mit einer weiteren 200-ml-Extraktion).

Im Falle von Proben mit mutmaßlich hohem Gehalt an Verunreinigungen ist anstelle der zweiten *n*-Hexan-Extraktion ein Gemisch aus 50 ml *n*-Hexan und bis zu 200 ml Dichlormethan zu verwenden. Bei der Trennung muss wegen der erhöhten spezifischen Masse der organischen Phase mit Sorgfalt vorgegangen werden.

5 min im Ultraschallbad behandeln und dann schnell für eine Dauer von 90 min bei Raumtemperatur unter Vermeidung von direktem Sonnenlicht rühren.

Das Gemisch in einen Scheidetrichter überführen und die organische Phase in einem 1 000-ml-Rundkolben (im Folgenden als Rundkolben bezeichnet) auffangen.

Die Extraktions-/Trennschritte nochmals wiederholen (falls als notwendig erachtet, auch noch öfter).

Alle diese organischen Phasen, d.h. sowohl die einer optionalen anfänglichen Lösemittlextraktion (siehe 9.1, ANMERKUNG) als auch die der Flüssig-Flüssig-Extraktion der Schwefelsäurelösung, in den Rundkolben zusammenführen.

Falls am Boden der organischen Lösemittelphase Rückstände aus „fettigen“ Sulfonierungsprodukten vorhanden sind, werden diese wie folgt getrennt:

- a) dekantieren; dann
- b) sorgfältig 50 % wässrige KOH-Lösung zum Fettrückstand geben (etwa 2 ml), bis ein pH-Wert von 7 bis 8 erreicht ist;
- 3) die wässrige Phase zweimal mit 100 ml *n*-Hexan ausschütteln. Um die durch die Neutralisierungswärme bedingte Temperaturänderung zu regeln, wird empfohlen, vor der KOH-Lösung ein wenig *n*-Hexan in den Kolben zu geben: Das Sieden des Lösemittel zeigt dann rechtzeitig an, dass der Kolben der Kühlung bedarf;
- 4) nachdem ein pH-Wert von 8 erreicht ist, die Lösung in den Scheidetrichter überführen und den Kolben mit 10 ml *n*-Hexan waschen, das dann ebenfalls in den Scheidetrichter gegeben wird.

Alle sauberen organischen Phasen im Rundkolben vereinigen und dann durch Zugabe von 0,5 g wasserfreiem Natriumsulfat trocknen.

Nach Zugabe von 0,5 ml bis 1 ml *n*-Nonan als „Keeper“ die Lösemittel sorgfältig durch Rotationsverdampfung entfernen, sodass der Extrakt auf ein Volumen von annähernd 1 ml bis 2 ml verringert wird.

### 9.2.2 Ludwig-Extraktion

Alternativ kann die Extraktion auch mit Hilfe eines Ludwig-Extraktors durchgeführt werden.

Die Lösung wird in einen Ludwig-Extraktor überführt und mit 500 ml *n*-Hexan für etwa 90 min unter Rückfluss extrahiert.

Nach Zugabe von höchstens 0,5 ml bis 1 ml *n*-Nonan als „Keeper“ wird der *n*-Hexan-Extrakt durch Rotationsverdampfung auf ein Volumen von  $\leq 1$  ml reduziert.

## 9.3 Aufreinigen

### 9.3.1 Allgemeines

Das Aufreinigungsverfahren wird mit Hilfe sequentieller Flüssigkeitssäulenchromatographie durchgeführt. Die jeweils zu verwendenden Säulen dürfen dem erwarteten Verunreinigungsprofil der Probe entsprechend angepasst werden. Verbindlich vorgeschrieben ist jedoch die im nachstehenden Aufzählungspunkt c) festgelegte Mehrschichtsäule, und in Bezug auf die Reihenfolge der Durchführung ist es notwendig, mit Sorgfalt vorzugehen.

Der folgende Säulentyp und die folgende Reihenfolge sind als Leitlinien angegeben:

- a) (Optional) Es darf eine nach 9.3.2.1 vorbereitete und nach 9.3.2.2 betriebene angesäuerte Kieselgursäule verwendet werden, um überschüssigen Gehalt an Lewis-basischen Stickstoffheterozyklen, Estern, Ethern usw. zurückzuhalten;
- b) (optional) darf eine Säule aus porenhaltigen Styrol-Divinylbenzol-Perlen in Übereinstimmung mit 9.3.3.1 verwendet und nach 9.3.3.2 zur Größenausschlusschromatographie/Gelpermeationschromatographie (GPC) betrieben werden, um Verbindungen mit hohem Molekulargewicht (z. B. Harz, Polymere) zu trennen;
- c) (verbindlich vorgeschrieben) Mehrschichtsäule, die wie in 9.3.4.1 beschrieben vorbereitet und wie in 9.3.4.2 beschrieben betrieben wird. Imprägnierte Silica-Schichten (die durch eine dünne Schicht nicht imprägnierten Kieselgels voneinander getrennt sind) in dieser Säule können gegebenenfalls die folgenden organischen Verunreinigungen ausfiltern, um die Matrixeffekte zu verringern, was zu einem besseren Signal-Rauschabstand führt, wie in 9.3.4.1 beschrieben, und betrieben werden, wie in 9.3.4.2 beschrieben:
  - mit Schwefelsäure imprägniertes Silicagel: hält Aminrückstände zurück, spaltet Alkylether;
  - mit Cäsiumhydroxid imprägniertes Silicagel: eliminiert acidische Verbindungen durch Bildung von unlöslichen Salzen;
  - mit Silbernitrat imprägniertes Silicagel: oxidiert Alkohole und hält niedervalente Schwefelverbindungen zurück;
- d) (optional) darf eine Aluminiumoxid-B-Säule nach 9.3.5.1 verwendet und nach 9.3.5.2 betrieben werden, um zusätzlich PCB von größeren Mengen von „Dioxinen“ (PCDD/PCDF) zu trennen.

### 9.3.2 Kieselgur-Schwefelsäure-Säule (optional)

#### 9.3.2.1 Vorbereitung der Säule

Geometrie: Länge: 30 cm, Innenweite: 10 mm, Oberbehälter: 250 ml.

Die leere Säule mit *n*-Hexan füllen; danach bis zu ein 1/3 des Oberbehälterkolbens mit im Ultraschallbad entgastem *n*-Hexan auffüllen.

Die Säule wie folgt packen:

- 5 g Silicagel (siehe 7.2.4) (unterste Schicht);
- 30 g bis 33 g Kieselgur/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (siehe 7.2.3) (1 + 1 — Gemisch, verdichtet);
- 5 g bis 6 g Silicagel (siehe 7.2.4);
- 5 g bis 7 g wasserfreies Natriumsulfat, granuliert (oberste Schicht) (siehe 7.2.8).

*n*-Hexan ablaufen lassen, bis die Oberfläche des Natriumsulfats erreicht ist, anschließend mit 200 ml Hexan/Dichlormethan (4 : 1) vorkonditionieren und dann erneut bis zur Oberfläche der Natriumsulfatschicht ablaufen lassen. Das Eluat verwerfen.

#### 9.3.2.2 Betrieb der Säule

Die aus Schritt 9.2 resultierende *n*-Nonanlösung auf die Oberfläche der Natriumsulfatschicht geben und hineinlaufen lassen und dann den Kolben dreimal mit *n*-Hexan/Dichlormethan (4 + 1) spülen.

Die Säule mit 250 ml *n*-Hexan/Dichlormethan (4 + 1) bei 3 ml/min bis 5 ml/min als mobile Phase eluieren.

Das Eluat in einem 500-ml-Rundkolben auffangen.

Die Eluatlösung unter Zugabe von höchstens 1 ml bis 2 ml *n*-Nonan wie zuvor auf 2 ml eluieren und durch Stickstoffspülung bis fast zur Trockne reduzieren. Der Rückstand sieht ölig aus.

#### 9.3.3 Gelpermeations(Großenausschluss-)chromatographie/poröse Styrol-Divinylbenzol-Perlen-Säule (optional)

##### 9.3.3.1 Vorbereitung der Säule

Geometrie: Länge: 50 cm, Innenweite: 20 mm, Oberbehälter: 250 ml.

100 g der porösen Styrol-Divinylbenzol-Perlen in einen 1-l-Rundkolben einwiegen.

700 ml Ethylacetat + Cyclohexan (1 + 1) zugeben.

Für 2,5 h stehen lassen (Schwellen).

Das Gemisch in die Säule überführen.

ANMERKUNG Das Volumen der stationären Phase verringert sich beim Spülen der mobilen Phase.

Die Säule weiter mit 1,5 l Ethylacetat + Cyclohexan (1 + 1) spülen.

##### 9.3.3.2 Betrieb der Säule

Die aus Schritt 9.2 resultierende *n*-Nonanlösung (oder je nach dem vorausgehenden optionalen Säulenschritt das reduzierte Volumen der *n*-Nonanlösung) oben auf die Säule geben und hineinlaufen lassen.

Mit 90 ml Ethylacetat + Cyclohexan (1 + 1) bei 3 ml/min bis 5 ml/min eluieren.

Das Eluat verwerfen.

Mit 100 ml Ethylacetat + Cyclohexan (1 + 1) bei 3 ml/min bis 5 ml/min eluieren.

Das Eluat in einem 250-ml-Rundkolben auffangen.

Die Eluatlösung unter Zugabe von höchstens 1 ml bis 2 ml *n*-Nonan wie zuvor auf 2 ml eluieren und durch Stickstoffspülung bis fast zur Trockne reduzieren. Der Rückstand sieht ölig aus.