

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)
Teil 3: Gaschromatographische Bestimmung
von polychlorierten Biphenylen (F 3)

DIN
38407-3

ICS 13.060.30

Deskriptoren: Wasseruntersuchung, Biphenyle, polychloriert, Gaschromatographie

German standard methods for the determination of water, waste water and sludge — Jointly determinable substances (group F) — Part 3: Determination of polychlorinated biphenyls (F 3)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Substances déterminables ensemble (groupe F) — Partie 3: Dosage des biphenyls polychlorinés (F 3)

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
Einleitung	5
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	7
3 Technische PCB-Produkte	9
4 Allgemeines	9
5 Störungen	10
5.1 Allgemeines	10
5.2 Störungen bei der Bestimmung der PCB mit GC-ECD und GC-MS	11
6 Geräte und Hilfsmaterialien	11
6.1 Kapillarchromatograph	11
6.2 Detektoren	12
6.3 Trennsäulen für die Gaschromatographie	13
6.4 Weitere Geräte	13
7 Reagenzien, Gase und Bezugssubstanzen	14
8 Probenahme und Probenlagerung	21
9 Durchführung	22
9.1 Probenvorbehandlung	22
9.2 Extraktion	22
9.3 Konzentrieren des Extraktes bzw. der Lösungen aus der Reinigung ...	23
9.4 Vorprüfung des Extraktes durch Gaschromatographie	23

Fortsetzung Seite 2 bis 75

Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.

	Seite
9.5 Verfahren zur Extraktreinigung (clean-up)	23
9.5.1 Allgemeines	23
9.5.2 Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure	23
9.5.3 Reinigung mit Kieselgel/Schwefelsäure (siehe [14])	24
9.5.4 Reinigung mit Silicagel	24
9.5.5 Reinigung mit Aluminiumoxid	24
9.5.6 Reinigung mit Kieselgel/Silbernitrat	25
9.5.7 Reinigung des Extraktes mit pyrogenem Kupfer zur Entfernung von Schwefel	25
9.6 Gaschromatographische Messung	25
10 Kontrolle des Blindwertes	26
11 Bestimmung der Wiederfindungsrate	26
12 Ermittlung der Konzentration definierter PCB-Indikatorsubstanzen ..	26
12.1 Anwendungsbereich	26
12.2 Allgemeines	27
12.3 Grundlagen des Verfahrens	27
12.4 Bezeichnung	27
12.5 Durchführung und Auswertung	28
12.6 Angabe des Ergebnisses	28
12.7 Analysenbericht	28
12.8 Verfahrenskenndaten	29
13 Bestimmung von PCB-Produkten durch Peakmuster-Vergleich	30
13.1 Anwendungsbereich	30
13.2 Allgemeines	30
13.3 Grundlagen des Verfahrens	30
13.3.1 Peakmuster	30
13.3.2 Ähnlichkeitskoeffizient S_i (Similarity Index)	30
13.4 Bezeichnung	31
13.5 Identifizierung der PCB	31
13.6 Durchführung	32
13.7 Auswertung	32
13.7.1 Peakmuster der PCB-Produkte	32
13.7.1.1 Allgemeines	32
13.7.1.2 Das Peakmuster des PCB mit 42 % Massenanteil an Chlor (siehe Bild D.1)	33
13.7.1.3 Das Peakmuster des PCB mit 48 % Massenanteil an Chlor (siehe Bild D.2)	34

	Seite
13.7.1.4 Das Peakmuster des PCB mit 54 % Massenanteil an Chlor (siehe Bild D.3)	36
13.7.1.5 Das Peakmuster des PCB mit 60 % Massenanteil an Chlor (siehe Bild D.4)	37
13.7.2 Bestimmung der Wiederfindungsraten	38
13.7.3 Die quantitative Bestimmung der PCB-Produkte	39
13.8 Angabe des Ergebnisses	40
13.9 Analysenbericht	40
13.10 Verfahrenskenndaten	40
14 Gaschromatographisch-massenspektrometrische Bestimmung (GC-MS) von polychlorierten Biphenylen (PCB)	41
14.1 Anwendungsbereich	41
14.2 Allgemeines	41
14.3 Grundlagen des Verfahrens	41
14.4 Bezeichnung	42
14.5 Allgemeine Hinweise zur GC-MS-Messung	42
14.5.1 Gaschromatographie	42
14.5.2 Massenspektrometrie	42
14.6 Durchführung	45
14.6.1 Vorbereitung des Meßplatzes	45
14.6.1.1 Prüfung der Trennleistung	45
14.6.1.2 Ermittlung der Beobachtungszeiten für die Einzelmassenregistrierung	45
14.6.1.3 Prüfung des linearen Arbeitsbereiches	46
14.6.1.4 Ermittlung der meßplatzspezifischen Chlorisotopenverhältnisse ..	46
14.6.2 Bestimmung der Wiederfindungsraten über das Gesamtverfahren ..	46
14.6.2.1 Allgemeines	46
14.6.2.2 Bestimmung der laborinternen Wiederfindungsraten für jede Chlorierungsstufe A_{In} (Extraktions- und Anreicherungsausbeuten)	47
14.6.2.3 Prüfung des Meßplatzes und Korrektur der Wiederfindungsrate mit zusätzlichem internen Standard	48
14.7 Identifizierung von polychlorierten Biphenylen (PCB)	48
14.8 Quantifizierung von polychlorierten Biphenylen (PCB)	49
14.8.1 Quantifizierung von Einzelverbindungen	49
14.8.2 Quantifizierung je Chlorierungsstufe	50
14.8.3 Quantifizierung der Gesamtkonzentration	51
14.9 Angabe des Ergebnisses	51
14.10 Analysenbericht	52
14.11 Verfahrenskenndaten	52

	Seite
Anhang A (normativ) Berechnungsbeispiele sowie Tabellen zur Erkennung von Störungen bei der massenspektrometrischen Analyse	55
Anhang B (normativ) Weitere Bezugssubstanzen	62
Anhang C (normativ) Vorgehensweise zur Ermittlung einer Störung durch technisches TeCBT	64
Anhang D (normativ) Beispiele für Gaschromatogramme	65
Anhang E (normativ) Bestimmung der Auflösung	69
Anhang F (informativ) Verzeichnis der Tabellen und Bilder	70
Anhang G (informativ) Literaturhinweise	72
Anhang H (informativ) Angaben zu Produkten und Handelsnamen	72
Anhang J (informativ) Erläuterungen	75

Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Fachgruppe Wasserchemie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker aufgestellt (siehe Anhang J).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder Facheinrichtungen einzuschalten.

Bei Anwendung der Norm ist im Einzelfall je nach Aufgabenstellung zu prüfen, ob und inwieweit die Festlegung von zusätzlichen Randbedingungen erforderlich ist.

Zu DIN 38407 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F)“ gehören weitere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfahren“ enthält Anhang J.

Die Anhänge A bis E sind normativ, die Anhänge F bis J sind informativ.

Einleitung

Die Verbindungsklasse der polychlorierten Biphenyle (PCB) besteht aus 209 Einzelkomponenten. Die in Wasserproben auftretenden PCB können ihrer Herkunft nach

- aus technischen Produkten, die durch Chlorieren von Biphenyl hergestellt wurden, oder
- aus anderen chemischen Prozessen stammen.

Im ersten Fall liegen die Gemische aus unterschiedlichen Mengen von gegebenenfalls mehr als 100 Einzelkomponenten vor, die unter Umständen eine produktbezogene, charakteristische Zusammensetzung besitzen. Im zweiten Fall ist auch das Vorliegen von nur einer Komponente möglich.

Entsprechend ihrer Herkunft kann die primäre Zusammensetzung der PCB durch Abbauvorgänge, physikalisch-chemische Einflüsse und durch Vermischung nach längeren Verweilzeiten in der Umwelt mehr oder weniger stark verändert werden. Demzufolge kann die in Wasserproben auftretende PCB-Zusammensetzung sehr unterschiedlich sein.

1 Anwendungsbereich

Die vorliegende Norm beschreibt drei verschiedene Bestimmungsverfahren:

Zunächst besteht die Möglichkeit der Identifizierung und Bestimmung von einzelnen PCB-Verbindungen analog DIN 38407-2 mit dem Verfahren DIN 38407 — F 3-1 (siehe Abschnitt 12).

Für besondere Zwecke ist es notwendig, aus den aufgezeichneten Chromatogrammen Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Produkttyp zu ziehen. In diesem Fall wird das Verfahren DIN 38407 — F 3-2 angewendet (siehe Abschnitt 13).

Zum Anwendungsbereich der drei Bestimmungsverfahren siehe 12.1, 13.1 und 14.1.

Für den Fall, daß die Untersuchung der Indikatorverbindungen gestört oder die Bestimmung eines Produkttyps mit Hilfe des Ähnlichkeitskoeffizienten S_i (Similarity Index) wegen z. B. veränderter Peakmuster keine abgesicherte Produktmuster-Zuordnung zuläßt, werden die PCB-Verbindungen durch massenspektroskopische Detektion nach dem Verfahren DIN 38407 — F 3-3 bestimmt (siehe Abschnitt 14).

Die jeweilige Fragestellung bestimmt den analytischen Ansatz und Aufwand. Jeder Einzelfall erfordert eine problemorientierte Verfahrenswahl. Die möglichen Verfahren und Vorgehensweisen werden durch die Übersicht in Bild 1 dargestellt. Das Ablaufschema in diesem Bild unterstützt die Wahl des geeigneten Analysenverfahrens aufgrund des zunächst erzeugten Gaschromatogramms.

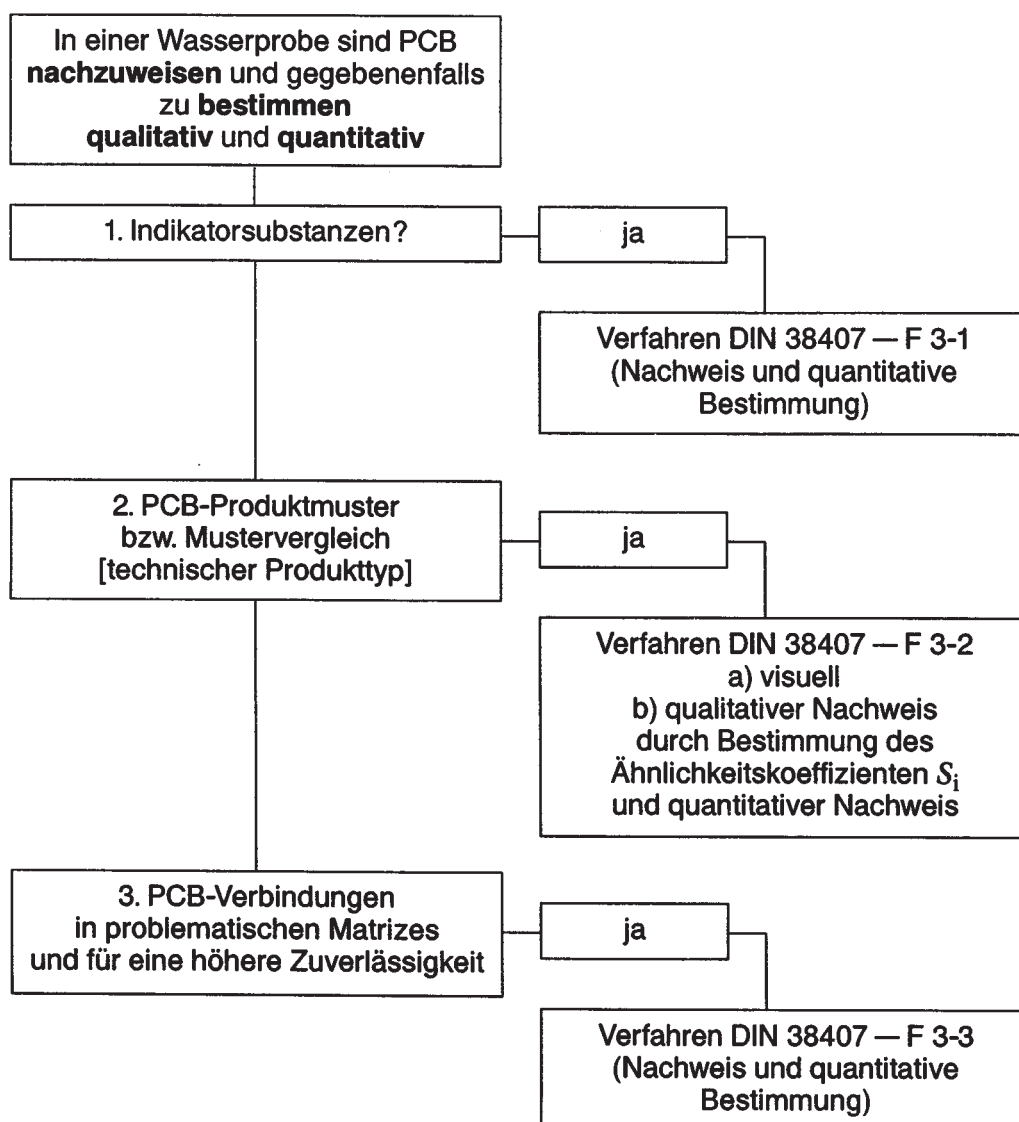


Bild 1: Übersicht über die möglichen analytischen Varianten zum Nachweis und zur Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB)

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 12242-1

Laborgeräte aus Glas — Kegelschliffe für austauschbare Verbindungen — Maße, Toleranzen

DIN 12331

Laborgeräte aus Glas — Becher

DIN 12387

Laborgeräte aus Glas — Erlenmeyerkolben mit Kegelschliff, Kegel 1:10

DIN 12451

Laborgeräte aus Glas — Scheidetrichter mit austauschbarem Hahnküken

DIN 12691

Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten mit einer Marke, schnellablaufend, Wartezeit 15 Sekunden, Klasse AS

DIN 38407-2 : 1993-02

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) — Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)

DIN 51527-1

Prüfung von Mineralölerzeugnissen — Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB) — Flüssigchromatographische Vortrennung und Bestimmung 6 ausgewählter PCB mittels eines Gaschromatographen mit Elektronen-Einfang-Detektor (ECD)

- [1] D. L. Maßart; L. Kaufmann: The interpretation of analytical chemical data by the use of cluster analysis. John Wiley & Sons; New York, 1983
- [2] K. Ballschmiter; W. Schäfer; H. Buchert: Isomer-specific identification of PCB congeners in technical mixtures and environmental samples by HRGC-ECD and HRGC-MSD. Fres. Z. Anal. Chem. 326 (1987), 252–257
- [3] E. Leibnitz; H.-G. Struppe: Handbuch der Gaschromatographie; Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.G., Leipzig 1984, 71 ff.
- [4] R. Kaiser: Chromatographie in der Gasphase; Bibliographisches Institut Mannheim. Hochschultaschenbücher 22, Bd.1, 2. Auflage 1973, 54 ff.
- [5] H. Kußmaul; M. Hegazi: Die Bestimmung von Organofluorverbindungen im Wasser; Vom Wasser 48 (1977), 144–154
- [6] P. G. Laubereau et al.: Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen und Organochlorpestiziden in

- Wasser, „Blaudruck“. Vorschlag für ein neues Verfahren, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, erschienen 1985; 14. Lieferung
- [7] H. Buchert; S. Bihler; K. Ballschmiter: Untersuchungen zur globalen Grundbelastung mit Umweltchemikalien. VII Hochauflösende Gaschromatographie persistenter Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) und Polyaromaten (AKW) in limnischen Sedimenten unterschiedlicher Belastung. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 313 (1982), 1–20
- [8] T. Rymen; S. Clark; A. Boenke; P. J. Wagstaffe; A. S. Lindsey: Reference materials for PCB analysis: Production and certification of ten polychlorinated biphenyls in an iso-octan solution, CRM 365. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 343 (1992), 553–560
- [9] H. Becker; W. Mathar: Analysenverfahren zur Bestimmung von ausgewählten PCB-Einzelkomponenten in Lebensmitteln. *Bundesgesundheitsblatt* 28 (1985), 1–12
- [10] G. M. Carl (Red.): Rahmenkonzept für die Routineanalytik von polychlorierten Biphenylen (PCB). Hrsg.: Verband Deutscher Landwirtschaftlicher Untersuchungs- und Forschungsanstalten (VDLUFA), Heft 12, VDLUFA-Verlag, Darmstadt, 1985
- [11] K. Ballschmiter; M. Zell: *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302 (1980), 20–30
- [12] S. Safe: Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). *Critical Review in Toxicology* (1990), Vol. 21, 51–88
- [13] D. Davis; S. Safe: Immunosuppressive activities of polychlorinated biphenyls in C57BL/6N mice; Structure-activity relationships as Ah receptor agonists and partial antagonists. *Toxicology*, 63 (1990), 97–111
- [14] B. Scholz: Kieselgel/Schwefelsäure-Vorschrift; UCL GmbH, Lünen
- [15] E. Schulte; R. Malisch: Berechnung der wahren PCB-Gehalte in Umweltproben I. Ermittlung der Zusammensetzung zweier technischer PCB-Gemische. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 314 (1983), 545–551
- [16] W. Eckrich: Ruhr Universität Bochum, private Mitteilung
- [17] Renate D. Kimbrough: Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxines and related products. Elsevier, Amsterdam, 1980
- [18] H. Parlar: Chlorierte Bornan-Derivate. Eine neue Klasse umweltrelevanter Chemikalien. *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 39 (1991), 26–3
- [19] M. Beyerbach; W. A. Heidmann: Characterisation of PCB mixtures found in biological samples by evaluating the stability of the phenyl components towards environmental influences. *Chemosphere* 21 (1990), 613–625
- [20] J. Ehmann: Analytik und Simulation des Abbaus der Tetrachlorbenzyltoluole (Ugilec 141). Dissertation Universität Ulm, (Oktober, 1989), S. 23/24
- [21] J. Ehmann; K. Ballschmiter: Isomer-specific determination of tetrachlorbenzyltoluoenes (TCBT) in the technical mixture Ugilec 141 by capillary gas chromatography. *Fres. Z. Anal. Chem.*, 332 (1989), 904–911

3 Technische PCB-Produkte

PCB ist die Abkürzung eines Sammelbegriffs für alle chlorierten Biphenyle (ein- bis zehnfach chloriert). PCB-Produkte werden bzw. wurden von diversen Firmen unter verschiedenen Handelsnamen hergestellt oder vertrieben (Handelsnamen und Zusammensetzung siehe Anhang H.1.1).

Aufgrund des durchschnittlichen Massenanteils an Chlor sind folgende technische Produkte zu unterscheiden (weitere Angaben siehe Anhang H.1.2):

- PCB mit 42 % Massenanteil an Cl: In der Hauptmenge aus Trichlorbiphenylen bestehende Produkte.
- PCB mit 48 % Massenanteil an Cl: In der Hauptmenge aus Tri- und Tetrachlorbiphenylen bestehende Produkte.
- PCB mit 54 % Massenanteil an Cl: In der Hauptmenge aus Pentachlorbiphenylen bestehende Produkte.
- PCB mit 60 % Massenanteil an Cl: In der Hauptmenge aus Hexachlorbiphenylen bestehende Produkte.

In erster Näherung stimmen PCB-Produkte mit gleichem Massenanteil an Chlor, unabhängig vom Hersteller und vom Produktionszeitpunkt, in ihrer Zusammensetzung und daher auch in ihrem GC-ECD-Peakmuster (GC-ECD-Gaschromatograph mit Elektroneneinfangdetektor) überein. Mit hoher Wahrscheinlichkeit ist in allen diesen Fällen die Bedingung, daß der Wert für den Ähnlichkeitskoeffizienten S_i (siehe 13.3.2 und [1]) zwischen 0,980 und 1,000 liegt, erfüllt.

Gewisse Abweichungen in der Intensität der Peaks des Anfangs- und Endbereichs eines PCB-Peakmusters können auftreten.

4 Allgemeines

Die polychlorierten Biphenyle werden aus der Original-Wasserprobe durch Flüssig-flüssig-Extraktion abgetrennt. Es handelt sich hierbei ausschließlich um die durch Extraktion mit n-Hexan erfaßbaren Anteile. Die Indikatorsubstanzen, PCB-Produkte oder sonstige PCB-Einzelverbindungen können dabei aus einer flüssigen Matrix mit weniger als 0,5 g/l Feststoffen erfaßt werden. Bei größeren Feststoffanteilen wird die Feststoffphase abgetrennt, bei Bedarf getrennt aufgearbeitet und untersucht. Verschiedenartige Beschaffenheit der suspendierten Probenanteile kann zu unterschiedlichen Befunden führen.

Nach Anreicherung der PCB und nach gegebenenfalls erforderlichen Reinigungsschritten (clean-up) werden die Probenextrakte durch Kapillarsäulen-Gaschromatographie (GC) mit geeigneten Detektoren (Elektroneneinfangdetektor-(ECD-)Verfahren DIN 38407 — F 3-1 und Verfahren DIN 38407 — F 3-2 bzw. Massenspektrometer-(MS-)Verfahren DIN 38407 — F 3-3) analysiert. Jedes Teilverfahren wird getrennt ausgewertet.

Zur Messung werden ausschließlich Kapillarsäulen (Glas oder Quarz) verwendet, die mit unpolaren und/oder mittelpolaren Trennphasen belegt sind. Ein allgemeines Schema des Analysenganges ist in Bild 2 dargestellt.

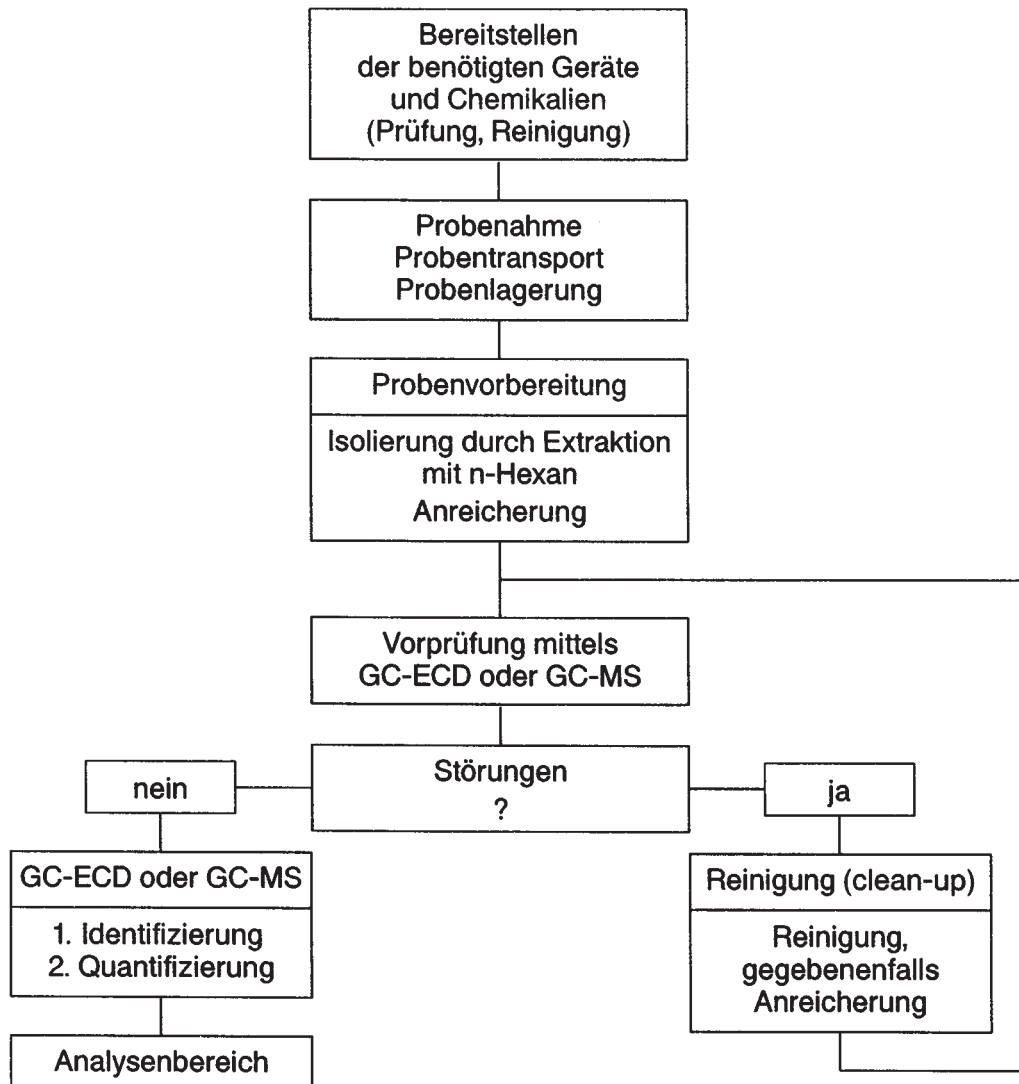


Bild 2: Schema des Analysenganges

5 Störungen

5.1 Allgemeines

Die folgenden Verbindungsklassen können Störungen verursachen, da sich diese Stoffe oder Einzelverbindungen bei der Probenreinigung, bei der gaschromatographischen Trennung und bei der Detektion mit dem ECD weitgehend wie die PCB verhalten:

- TeCBT (Tetrachlorbenzyltoluole)¹⁾
- Chlordan
- Chlorparaffine
- PCN (polychlorierte Naphthaline)
- PCT (polychlorierte Terphenyle)
- Toxaphen
- polybromierte Biphenyle (PBrB)
- polychlorierte Diphenylether (PCDE)
- polybromierte Diphenylether (PBrDE)
- schwerflüchtige Organohalogenverbindungen
- Schwefel

Störkomponenten sollten soweit wie möglich von den interessierenden PCB abgetrennt werden. Die Probenextrakte können durch geeignete z. B. flüssigchromatographische Verfahren (siehe 9.5.1 bis 9.5.6) vor der gaschromatographischen Untersuchung gereinigt werden (clean-up). Schwefel kann nach dem in 9.5.7 beschriebenen Verfahren entfernt werden. Sind diese Reinigungsschritte nicht ausreichend, so muß mit dem selektiveren Detektor, dem Massenspektrometer (MS) gearbeitet werden.

5.2 Störungen bei der Bestimmung der PCB mit GC-ECD und GC-MS

Substanzen stören, die vom Elektroneneinfangdetektor erfaßt werden und bei der Bestimmung nach den Verfahren der Abschnitte 12 und 13 den qualitativen und quantitativen Befund an PCB verfälschen. Sofern eine qualifizierte Reinigung durchgeführt wird, sind bei der massenspektrometrischen Detektion im Chromatogramm im Gegensatz zum GC-ECD-Verfahren meist nur geringe Signalüberlagerungen zu erwarten; je effektiver die Reinigung ausfällt, desto besser stimmen auch die relativen Chlorisotopenverhältnisse überein.

Im GC-Elutionsbereich der Pentachlorbiphenyle (PeCB) treten Tetrachlorbenzyltoluole (TeCBT) auf. Technisches TeCBT besteht aus vielen Isomeren (bis 50). Dadurch kann das Isotopencluster der Pentachlorbiphenyle gestört werden (siehe Tabelle A.3).

6 Geräte und Hilfsmaterialien

6.1 Kapillarchromatograph

Eine Probe wird gaschromatographisch mit Hilfe von mindestens zwei Trennsäulen unterschiedlicher Polarität untersucht. Dies kann entweder durch Verwendung von mehreren gaschromatographischen Meßplätzen geschehen, die mit unterschiedlichen Trennsäulen ausgestattet sind, oder durch Verwendung eines Meßplatzes, der mit einer Gasflußteilung die parallele gaschromatographische Trennung auf polaritätsverschiedenen Säulen erlaubt.

¹⁾ Produktbezeichnungen: siehe Anhang H.1.3, siehe auch Anhang C.

Der Ofen muß für isotherme oder temperaturprogrammierte Arbeitsweise (Bereich von 50°C bis 300°C) geeignet sein; die Reproduzierbarkeit der Temperaturprogramme mit Anstiegsraten zwischen 1°C und 5°C je min muß so gut sein, daß die Retentionszeit (RT) der Peaks auf weniger als $\pm 0,02$ min bzw. die relative Retention (RRT) auf $\pm 0,01$ reproduziert wird.

Zur Probenaufgabe wird ein Injektionssystem verwendet, das die Zersetzung der Substanzen und nicht-reproduzierbare Diskriminierungen vermeidet. Dies sind z. B. on-column-Injektor, split/splitlos-Injektor und temperaturprogrammierbarer Injektor (z. B. PTV®, KAS®). Die Injektorheizung muß unabhängig von der Ofenheizung temperaturregelbar sein!

6.2 Detektoren

6.2.1 Elektroneneinfangdetektor

^{63}Ni -Elektroneneinfangdetektor (ECD), gepulst, linearisiert über einen Bereich von 3 Zehnerpotenzen der Signalintensität. Die Detektorheizung muß von der Ofen- und Injektorheizung unabhängig regelbar sein. Das Auswertesystem muß eine graphische Darstellung der Chromatogramme ermöglichen.

6.2.2 Massenspektrometrischer Detektor

Der Detektor muß folgende Merkmale besitzen:

- Elektronenstoßionisation (EI), nominal mit 70 eV Ionisierungsspannung/ Elektronenenergie;
- Massenbereich 50 u bis etwa 550 u , zumindest bis 10 u über der höchsten Molmasse der untersuchten Substanz;
- Zyklus-Zeit < 2 s und derart, daß je Substanzpeak **mindestens** 5 Spektren aufgenommen werden;
- Bei Einzelmassenregistrierung (SIM/MID) Möglichkeit zur simultanen Aufnahme von mindestens 18 Spuren für niederauflösende Geräte (bzw. mindestens 12 Spuren für hochauflösende Geräte) je Zeitfenster im Gaschromatogramm (siehe auch 14.5).

Bei der Verbindung des Gaschromatographen mit dem Massenspektrometer ist die direkte Kopplung zu bevorzugen.

Zur Steuerung des Massenspektrometers darf, zur Aufnahme und zur Auswertung der Meßdaten muß ein Rechner eingesetzt werden. Die Auswertungs-Software **muß** die folgenden Anforderungen erfüllen:

- Auswertung nach Peakhöhe und Peakfläche;
- Graphische Darstellung der Chromatogramme für die gewählten Massenspurten mit Aufzeichnung der der Integration zugrunde gelegten Basislinien und Integrationsmarken zur visuellen Kontrolle;
- Graphische Darstellung der Massenspektren.

Weiterhin ist wünschenswert:

- Aufstellung von Auswertungs-, Intensitäts- und Meßwertlisten für die gewählten Massen, die nach Retentionszeiten zur Chlorisotopencluster-Erkennung geordnet sind.

6.3 Trennsäulen für die Gaschromatographie

Es werden vorzugsweise Glas- und Quarzkapillaren (fused silica) mit innerem Durchmesser unter 0,5 mm und Längen von 25 m bis 60 m, Filmdicke etwa 0,1 µm bis 1 µm, belegt mit unpolaren oder mittelpolaren stationären Phasen, verwendet (beim Einsatz von polaren Phasen, siehe [2]). Die Qualität der Säule ist zu prüfen, z. B. durch Bestimmung der effektiven Trennstufenzahl (siehe Anhang A von DIN 38407-2 : 1993-02). Die gaschromatographische Trennleistung muß dabei folgende Anforderungen erfüllen:

- Auflösung (R_S) der Verbindungen PCB Nr 31/28 von $> 0,3$ (siehe [3], [4] und Bild E.1);
- Auflösung (R_S) der Verbindungen PCB Nr 153/132 (in technischen Gemischen ist im Peak PCB Nr 132 das PCB Nr 105 enthalten) von $> 0,3$ (siehe [3], [4] und Bild E.1).

6.4 Weitere Geräte

Alle Glasgeräte mit einem Reinigungsmittel (Detergens) waschen, mit Wasser und mit dem Extraktionsmittel spülen und längere Zeit (mindestens 12 h) in einem Ofen bei 200 °C ausheizen (nicht bei kalibrierten Geräten) und lose verschlossen, durch z. B. mit n-Hexan gereinigte Aluminiumfolie, abkühlen (siehe DIN 38407-2). Alle Spritzen müssen sorgfältig gereinigt, und ihre Reinheit muß gaschromatographisch vor Gebrauch geprüft werden. Für jede Konzentrationsstufe der Bezugslösungen und der Proben sollte je ein getrennter Satz Glasgeräte und Spritzen verwendet werden.

- Hochgeschwindigkeitsrührer, Schüttelmaschine, Ultraschallgerät, Magnetrührer mit einer Frequenz von etwa 1100 min^{-1} und Magnetrührstab PTFE-ummantelt (PTFE = Polytetrafluorethen), aufzubewahren unter stets frischem Extraktionsmittel;
- Scheidetrichter, Nennvolumen 100, 2 000, 5 000 ml, z. B. Scheidetrichter DIN 12451 — L 100;
- Rotationsperforator (nach Ludwig, siehe [5]);
- Kuderna-Danish-Glasgeräte (K-D), (siehe [6]);
- Rotationsverdampfer mit Vakuumkonstanthalter und heizbarem Wasserbad;
- Chromatographiesäule zur Reinigung (clean-up), aus Glas (z. B. Länge 500 mm, Innendurchmesser 17 mm) mit einer grob gefrittetten Platte am Boden und einem PTFE-Hahn; am Kopf ein Vorratskolben mit Nennvolumen 250 ml;
- Mikroliterspritzen, Nennvolumen 2, 5, 10 µl, Grenzabweichung $\pm 2\%$;
- Einenggefäß, Kolben mit Nennvolumen 100 ml und 200 ml, jeweils mit ange-setzter Spitze und 1-ml-Markierung;
- Vollpipetten, Nennvolumen 1, 5, 10, 20 ml, z. B. Pipette DIN 12691 — VPAS 1, mit Extraktionsmittel gereinigt;
- Einweg-Pasteur-Pipetten, mit Extraktionsmittel gereinigt;
- Bechergläser, Nennvolumen 50, 100, 250, 500, 1 000 ml, z. B. Becher DIN 12331 — H 50;

- Erlenmeyerkolben, Nennvolumen 100, 250 ml, z. B. Kolben DIN 12387 — E 250;
- Zentrifuge, Zentrifugengläser mit Nennvolumen 20 ml, mit Glasschliffstopfen NS 19/26 nach DIN 12242-1;
- Ultraschallbad;
- Mikroseparator nach Weil und Quentin (siehe [6]);
- Quarzwatte, mit z. B. n-Hexan im Soxhletextraktor gereinigt.

7 Reagenzien, Gase und Bezugssubstanzen

7.1 Allgemeines

Als Reagenzien werden, falls nicht anders angegeben, ausschließlich solche anerkannter analytischer Qualität (weitestgehend frei von bei der Messung störenden Substanzen) und als Wasser destilliertes oder Wasser gleichen Reinheitsgrades verwendet. Der Gehalt des Wassers an schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen ist zu prüfen.

Zur Prüfung auf ausreichende Reinheit müssen die Lösemittel vor der Verwendung — wie bei der Durchführung beschrieben — eingeeengt und z. B. mit GC-ECD gemessen werden. Wenn Störungen auftreten, sollten die Lösemittel entweder in Glasgefäßen erneut durch Destillation (gegebenenfalls über eine Kolonne) bzw. durch adsorptive Filtration an geeigneten Adsorbentien gereinigt oder durch reine Lösemittel mit anderer Chargennummer bzw. von anderen Herstellern ersetzt werden.

7.2 n-Hexan, C_6H_{14}

7.3 Aceton, CH_3COCH_3

7.4 Dichlormethan, CH_2Cl_2

7.5 N, N-Dimethylformamid, DMF, $(CH_3)_2NCHO$

7.6 n-Decan, $C_{10}H_{22}$, Lösungen in n-Hexan von 20 $\mu g/\mu l$

7.7 n-Dodecan, $C_{12}H_{26}$, Lösungen in n-Hexan von 20 $\mu g/\mu l$

7.8 Schwefelsäure, H_2SO_4 , konzentriert, $\rho(H_2SO_4) = 1,84 \text{ g/ml}$

7.9 Salzsäure, HCl , $c(HCl) = 2 \text{ mol/l}$

7.10 Natriumazid, NaN_3 , zur Probenkonservierung

7.11 Natriumperoxodisulfat, $Na_2S_2O_8$, zur Glasreinigung

7.12 Wasserstoffperoxid, H_2O_2 , $w(H_2O_2) = 30\%$, zur Glasreinigung

7.13 Natriumchlorid, $NaCl$

7.14 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , frisch gegläht bei 450°C

7.15 Kupfer-(II)-sulfat-Pentahydrat, $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$

7.16 Zink, Zn, grob gepulvert, zur Herstellung des pyrogenen Kupfers

7.17 n-Dodecan-1-sulfonsäure-Natriumsalz, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$, oder ein handelsübliches Geschirrspülmittel auf der Basis von Alkylsulfonsäure, zur Herstellung des pyrogenen Kupfers

7.18 Aluminiumoxid, Al_2O_3 , basisch, Aktivitätsstufe I (nicht alle Handelsprodukte sind geeignet²⁾)

7.19 Silicagel, Korngröße 100 μm bis 200 μm^3 , mindestens 12 h bei etwa 500 °C glühen. Im Ofen bis auf etwa 200 °C abkühlen lassen, in ein dicht verschließbares Gefäß umfüllen und im Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Zu dem abgekühlten Silicagel 3 % Massenanteil Wasser zufügen (desaktivieren) und im dicht verschlossenen Gefäß bis zur Homogenität (etwa 2 h) auf der Schüttelmaschine homogenisieren. Den Wassergehalt nach B.3.1 von DIN 38407-2 : 1993-02 prüfen.

7.20 Kieselgel 60, Korngröße 63 μm bis 200 μm^3 , mindestens 12 h bei etwa 500 °C glühen. Im Ofen bis auf etwa 200 °C abkühlen lassen, in ein dicht verschließbares Gefäß umfüllen und im Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Dieses Kieselgel für die Herstellung von Kieselgel/Silbernitrat verwenden oder zur Desaktivierung.

7.21 Kieselgel 60, desaktiviert. Zu Kieselgel (nach 7.20) Wasser (Massenanteil 1 %) zufügen (desaktivieren) und im dicht verschlossenen Gefäß bis zur Homogenität (etwa 2 h) auf der Schüttelmaschine homogenisieren. Den Wassergehalt nach B.3.1 von DIN 38407-2 : 1993-02 prüfen.

7.22 Kieselgel/Schwefelsäure-Adsorbermaterial

In einem 250-ml-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen 56 g Kieselgel 60 (nach 7.21) portionsweise in 44 g H_2SO_4 (nach 7.8) mit einem Glasstab einrühren und im dicht verschlossenen Gefäß (etwa 2 h) auf der Schüttelmaschine homogenisieren. Das Kieselgel/Schwefelsäure-Adsorbermaterial in einem mit Glasstopfen verschlossenen Gefäß im Exsikkator aufbewahren (siehe [7]).

7.23 Kieselgel/Silbernitrat-Adsorbermaterial

10 g AgNO_3 in einem 100-ml-Becherglas in 40 ml Wasser lösen. Diese Lösung in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen portionsweise zu 90 g

²⁾ Über Bezugsquellen gibt Auskunft: Normenausschuß Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 10772 Berlin

³⁾ Handelsüblich mit 70 bis 150 mesh bzw. 70 bis 230 mesh bezeichnet (die Einheit mesh ist im nationalen amtlichen und geschäftlichen Verkehr aufgrund des Gesetzes über Einheiten im Meßwesen vom 22. Februar 1985 nicht zulässig); Hersteller können beim Normenausschuß Wasserwesen (NAW) erfragt werden.

Kieselgel 60 (nach 7.20) geben, etwa 2 h auf der Schüttelmaschine homogenisieren und 30 min stehenlassen.

Anschließend in einen auf 70 °C vorgeheizten Trockenschrank stellen und über eine Zeitspanne von 5 h die Temperatur um 10 °C je h stufenweise auf 120 °C steigern, anschließend bei 125 °C weitere 15 h aktivieren.

Im Exsikkator auf Raumtemperatur abkühlen lassen. Das Adsorptionsmaterial in einer Braunglasflasche aufbewahren. Die Wirksamkeit läßt durch die Lagerung über mehrere Monate nach.

7.24 Kupfer, pyrogen

Achtung!

An der Luft selbstentzündlich!

Herstellung des pyrogenen Kupfers:

In einem 1 000-ml-Becherglas 45 g Kupfersulfat einwiegen, in 20 ml Salzsäure ($c = 2 \text{ mol/l}$) und 480 ml Wasser lösen.

In einem 1 000-ml-Becherglas 15 g Zinkpulver einwiegen, mit etwa 25 ml Wasser und 1 Tropfen n-Dodecan-1-sulfonsäure-Natriumsalz, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_3\text{Na}$, versetzen und auf einem Magnetrührer unter schnellem Rühren zunächst zu einem Brei verrühren. Dann auf höchster Rührstufe über einen Glasstab die Kupfersulfat-Lösung langsam hinzulaufen lassen. Dabei fällt elementares Kupfer (intensive Rotfärbung) unter heftiger Wasserstoffentwicklung aus.

So lange rühren, bis die Gasentwicklung stark nachgelassen hat, absetzen lassen und das überstehende Wasser verwerfen. Anschließend die übrigen Salze mit entgastem Wasser gut auswaschen. Danach das Wasser mit Aceton entfernen. Hierzu dreimal mit je 250-ml-Portionen Aceton rühren, danach absetzen lassen und abdekantieren. Anschließend den Waschvorgang mit n-Hexan wiederholen. Das Kupfer wird mit n-Hexan in einen Erlenmeyerkolben übergespült und — unter n-Hexan luftdicht verschlossen — im Kühlschrank aufbewahrt.

Die Wirksamkeit läßt bei der Lagerung über mehrere Monate (Farbänderung!) nach.

7.25 Gase

Massenanteile der Trägergase für die Gaschromatographie:

Helium $\geq 99,996\%$ oder Wasserstoff $\geq 99,999\%$, Stickstoff $\geq 99,999\%$.

Bei der Verwendung von H_2 als Trägergas sind Sicherheitsvorkehrungen zu treffen!

Spülgase (Make-up-Gas) für den ECD-Detektor:

Stickstoff $\geq 99,995\%$ oder Argon/Methan (Volumenverhältnis 90 : 10 bzw. 95 : 5) $\geq 99,995\%$.

Die Träger- und Spülgase sollten durch geeignete Vorkehrungen (z. B. Adsorptionssäulen) von Resten an Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und/oder Wasser befreit werden.

7.26 Standardverbindungen

Alle für die Kalibrierung verwendeten Bezugssubstanzen sind auf Identität und auf gaschromatographische Reinheit zu prüfen. Lösungen von Standardverbindungen sind regelmäßig auf den tatsächlichen Gehalt zu prüfen.

Eine einfache GC-Prüfung auf den Gehalt besteht aus dem direkten Vergleich eines frisch ausgesetzten Biphenylstandards mit den PCB-Standardlösungen mit GC-FID (Gaschromatograph mit Flammen-Ionisations-Detektor) oder GC-MS. Zur Reinheitsprüfung und Zertifizierung siehe auch [8].

7.26.1 Standardverbindungen oder Indikatorverbindungen für PCB im Sinne dieser Norm sind mindestens die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen.

Diese Indikatorverbindungen wurden aufgrund ihrer Persistenz und unter gaschromatographischen Gesichtspunkten (nur für ECD) festgelegt.

**Tabelle 1: Indikatorverbindungen nach [9] und [10]
sowie nach DIN 51527-1**

Indikatorverbindungen	Systematische Numerierung nach [11] PCB Nr
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl	138
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180

Die ersten vier Indikatorverbindungen nach Tabelle 2 stammen aus der Gruppe der koplanaren PCB und sind unter dem Gesichtspunkt der Toxizität (Toxizitätsäquivalente TE) wichtig. Siehe auch Tabelle B.2. Die weiteren Indikatorverbindungen nach Tabelle 2 sind für die Identifizierung von technischen PCB-Gemischen notwendig.

7.26.2 Technische PCB-Mischungen mit verschiedenen Chlorgehalten
Siehe Abschnitt 3, sowie Tabelle H.1 und 13.7.1.1, Tabellen 8 bis 16.

7.26.3 Zertifizierte PCB-Bezugssubstanzen (BCR⁴⁾, CRM 365)
Zusammensetzung und Gehalte siehe B.1.

Bei diesem zertifizierten Material handelt es sich um eine Referenzlösung von zehn PCB in Isooctan. Diese zehn PCB-Indikatorverbindungen sind auch als

⁴⁾ BCR Community Bureau of Reference

Einzelverbindungen erhältlich. Diese PCB-Indikatorverbindungen wurden aus den folgenden Gründen zusammengestellt:

- Wichtige, in der Umwelt anzutreffende PCB,
- zur Prüfung der Kalibrierung in den Laboratorien,
- das Fehlen von mindestens einem PCB mit hoher Reinheit in jeder Chlorierungsstufe, von den Di- bis zu den Heptachlorbiphenylen,
- toxikologische Aspekte,
- wurden nicht kommerziell angeboten,
- Anforderungen aus der Überwachungskontrolle innerhalb der Europäischen Union.

**Tabelle 2: Zusätzliche spezielle PCB-Indikatorverbindungen
in Ergänzung der Tabelle 1 nach [12] und [13]**

Zusätzliche Indikatorverbindungen	Systematische Numerierung nach [11] PCB Nr
3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	77
3,4,4',5-Tetrachlorbiphenyl	81
3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	126
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	169
2',3,4-Trichlorbiphenyl	33
2,2',5,6'-Tetrachlorbiphenyl	53
2,3,3',4,4'-Pentachlorbiphenyl	105
2,3,3',4',6-Pentachlorbiphenyl	110
2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	114
2,3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	118
2',3,4,4',5-Pentachlorbiphenyl	123
2,2',3,4',5,6-Hexachlorbiphenyl	149
2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl	156
2,3,3',4,4',5-Hexachlorbiphenyl	157
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	167
2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorbiphenyl	170
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	189

7.26.4 Chemikalien für die Bestimmung der PCB mit GC-MS

7.26.4.1 PCB-Mehrkomponentenlösung zur Ermittlung der PCB-Retentionszeitfenster (PCB-Peak-Window-Defining-Mixture (PCB-PWDM))

Die Beobachtungszeitfenster für die verschiedenen Massenspuren bei Einzelmassenregistrierung sind von den Trennbedingungen abhängig und müssen experimentell ermittelt werden. Dazu wird eine Mischung von PCB-Einzelsubstanzen eingesetzt, die von jedem Chlorierungsgrad jeweils das als erstes und das als letztes eluierende Kongener enthält.

Die Elutionsfolge der PCB — und damit die Zusammensetzung der Mischung — unterscheidet sich für verschiedene Trennphasen. In Tabelle 3 ist ein Beispiel der Zusammensetzung für eine unpolare Phase gegeben.

Tabelle 3: Zusammensetzung der Mischung zur Ermittlung der PCB-Retentionszeitfenster (PCB-Peak-Window-Defining-Mixture (PCB-PWDM)) für eine unpolare Kapillarsäule (5% Phenyl-methylsilikon, chemisch gebunden und quervernetzt)

Verbindung	PCB Nr
Biphenyl	0
2-Monochlorbiphenyl	1
4-Monochlorbiphenyl	3
2,6-Dichlorbiphenyl	10
4,4'-Dichlorbiphenyl	15
2,4,6-Trichlorbiphenyl*)	30
3,4,4'-Trichlorbiphenyl	37
2,2',6,6'-Tetrachlorbiphenyl	54
3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	77
2,2',4,6,6'-Pentachlorbiphenyl	104
3,3',4,4',5-Pentachlorbiphenyl	126
2,2',4,4',6,6'-Hexachlorbiphenyl	155
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	169
2,2',3,4',5,6,6'-Heptachlorbiphenyl	188
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	189
2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorbiphenyl**)	194
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octachlorbiphenyl	202
2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorbiphenyl	206
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorbiphenyl	208
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl	209
*) PCB-Nr 30 eluiert als zweite Verbindung der Trichlorbiphenyle.	
**) PCB-Nr 194 eluiert als das vorletzte der Octachlorbiphenyle.	

Für andere Trennphasen können die Retentionszeitfenster (RTF) gegebenenfalls mit einem Gemisch der technischen Produkte durch Aufnehmen der ganzen Massenspektren ermittelt werden.

Neben der Ermittlung der Retentionszeitfenster (RTF) wird die Mischung auch zur Ermittlung der Peakbasisbreiten (PBBR) und zur Prüfung der Linearität des Detektors (LIN) (siehe 14.6.1.3) eingesetzt. Dazu müssen verschiedene Verdünnungen hergestellt werden. Die niedrigste Konzentration zur Bestimmung der Linearität muß so klein sein, daß die Größe des Signals der des kleinsten in Proben zu quantifizierenden Peaks entspricht. In Tabelle 4 ist ein Beispiel für eine geeignete Verdünnungsreihe dargestellt.

Zur Ermittlung der Beobachtungszeiten (Retentionszeitfenster (RTF)) für die Einzelmassenregistrierung, für die Ermittlung der Peakbasisbreiten (PBBR) und für die Prüfung der Linearität des Detektors (LIN) siehe 14.6.1.3. Von dieser Lösung Verdünnungen mit n-Hexan nach Tabelle 4 herstellen.

Tabelle 4: Beispiel für eine Verdünnungsreihe der gelösten PCB-Peak-Window-Defining-Mixture (PCB-PWDM) für verschiedene GC-MS-Anwendungszwecke

Stamm- lösung pg/µl	1. Verdünnungs- schritt	2. Verdünnungs- schritt	Verdünnungs- verhältnis, bezogen auf die Stammlösung	berechnete Endkonzentration pg/µl	Verwendungs- zweck
2 500	2 : 5	—	2 : 5	1 000	LIN
	1 : 5	—	1 : 5	500	LIN
	2 : 5	1 : 10	1 : 25	100	RTF LIN PBBR
	1 : 5	1 : 10	1 : 50	50	LIN
	2 : 5	1 : 100	1 : 250	10	LIN

Aus den Messungen der Linearität werden nach 14.6.1 auch die meßplatzspezifischen Chlorisotopenverhältnisse ermittelt.

7.26.4.2 Isotopenmarkierte PCB-Einzelverbindungen

Von diesen Substanzen gegebenenfalls verdünnte Multikomponenten-Aufstocklösungen in DMF oder Aceton als Lösevermittler herstellen, so daß die Endkonzentration etwa 100 pg/µl je ¹³C-markierter Verbindung beträgt.

Den Proben ist der interne Standard so früh wie möglich nach der Probenahme zuzusetzen.

Auf gleiche Weise eine verdünnte Multikomponenten-Standardlösung in n-Hexan zur Bestimmung der laborinternen Wiederfindungsraten für jede Chlorierungsstufe herstellen, deren Endkonzentration ebenfalls etwa 100 pg/µl je ¹³C-markierter Verbindung betragen sollte (siehe 14.6.2).

Diese Lösungen unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur aufbewahren!

**Tabelle 5: Beispiele für ^{13}C -markierte PCB-Bezugsverbindungen
(isotopenmarkierte interne Standards)**

Verbindung, $^{13}\text{C}_{12}$ -markiert	PCB Nr
4-Monochlorbiphenyl*)	3
4,4'-Dichlorbiphenyl	15
2,4,4'-Trichlorbiphenyl	28
2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl	52
3,3',4,4'-Tetrachlorbiphenyl	77
2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl	101
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl	153
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl	180
2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorbiphenyl	194
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorbiphenyl	208
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Decachlorbiphenyl	209
*) 4-Monochlorbiphenyl ist z. Z. nur als $^{13}\text{C}_6$ -markierte Verbindung verfügbar.	

7.26.4.3 Lösungen der technischen PCB-Mischung zur Peakmustererkennung und zur Kontrolle des Gesamtverfahrens

Von den technischen PCB-Mischungen mit 42, 48, 54 bzw. 60 % Massenanteil an Chlor werden getrennt Lösungen in n-Hexan bzw. Aceton oder DMF hergestellt. Die Massenkonzentration sollte etwa 20 µg/ml betragen, sie wird mit einer Meßunsicherheit von 0,1 µg/ml angesetzt.

Die Lösungen in Aceton oder DMF (Dotierungslösungen) werden für die Kontrolle des Gesamtverfahrens, gegebenenfalls für die Kalibrierung über das Gesamtverfahren und zur Bestimmung der Wiederfindungsraten eingesetzt.

Die Lösungen in n-Hexan dienen als Basis für den Peakmustervergleich. Sie können gegebenenfalls zur Kalibrierung (siehe Verfahren DIN 38407 — F 3-2) verwendet werden. Weiterhin sind sie zur Optimierung der Trennbedingungen und (im Gemisch mit je etwa 5 µg/ml) zur Ermittlung der Retentionszeitfenster der verschiedenen Chlorierungsstufen einsetzbar.

8 Probenahme und Probenlagerung

- Zur Probenahme, zum Transport und zur Lagerung ausschließlich gewogene, nach 6.4 vorbehandelte Glasgefäße mit Glasschliffstopfen verwenden. Bei einem Anreicherungsfaktor von 1 000 sind das mindestens 500 ml.

- Die Glasgefäße bis zur beginnenden Verjüngung (das Volumen entspricht dann etwa dem Nennvolumen) füllen und fest verschlossen bis zur Extraktion der Probe bei etwa 4°C vor Licht geschützt lagern. Die Extraktion sollte innerhalb von 2 d durchgeführt werden, um Verluste von PCB durch Adsorption an die Gefäßwandung so gering wie möglich zu halten.

Zur Unterdrückung mikrobiellen Wachstums kann den Proben in bestimmten Fällen nach der Probenahme ein bakterizider Zusatz (je Probe z. B. etwa 10 mg Natriumazid, NaN_3) zugegeben werden.

9 Durchführung

9.1 Probenvorbehandlung

Eine Probenteilung ist nicht zulässig.

- Die Probe mittels Ultraschall, Hochgeschwindigkeitsrührer oder Schütteln homogenisieren.

9.2 Extraktion

Da mit Verlusten von PCB durch Adsorption an Glasoberflächen zu rechnen ist, sollte in der Probenflasche extrahiert werden. Ist dies nicht möglich, sind die verwendeten Gefäße mit dem Extraktionsmittel zu spülen.

Wenn die Extraktionsausbeute < 60 % ist, kann die Ausbeute durch Salzzugabe zur Wasserphase, z. B. 20 g/l Natriumchlorid, NaCl , oder Natriumsulfat, Na_2SO_4 , erhöht werden.

Das Extraktionsverfahren und das verwendete Probenvolumen sind von der Matrix bzw. der Fragestellung abhängig. Für Messungen im Spurenbereich werden 1 oder 2 l verwendet.

Die folgenden Verfahren der Flüssig-flüssig-Extraktion mit n-Hexan kommen in Frage:

- Extraktion im Scheidetrichter (siehe [6]);
- Extraktion mit Magnetrührer (siehe 10.2.1 in DIN 38407-2 : 1993-02);
- Extraktion mit Hochgeschwindigkeitsrührer.

In den beiden zuletzt genannten Fällen wird die organische Phase mit dem Mikroseparator abgetrennt (siehe [6]).

- Extraktion mit dem Rotationsperforator (nach Ludwig, siehe [5]).

Die eventuell vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat, Na_2SO_4 , trocknen.

- a) Insbesondere wenn sich Emulsionen gebildet haben, über Na_2SO_4 im Schliffkolben stehen lassen. Extrakte entnehmen und das Na_2SO_4 mit reinem Extraktionsmittel nachspülen.
- b) Über eine mit Na_2SO_4 gefüllte Chromatographiesäule, nach 6.4, Füllhöhe z. B. 7,5 cm bis 10 cm, geben, dreimal mit reinem Extraktionsmittel nachspülen.

Entscheidend ist, daß mit dem gewählten Verfahren die Wiederfindungsraten (> 60 %) und ihre Reproduzierbarkeit (Wiederholstandardabweichung $SI < 20 \%$) geprüft sind.

9.3 Konzentrieren des Extraktes bzw. der Lösungen aus der Reinigung

Je nach Untersuchungsziel muß der erhaltene Extrakt unterschiedlich stark eingeeengt werden. Ist nur eine Einengung auf ein Volumen bis etwa 5 ml erforderlich, kann dieses mittels Kuderna-Danish-Evaporators im heißen Wasserbad oder am Rotationsverdampfer im warmen Wasserbad unter Anlegung eines schwachen Unterdruckes geschehen.

Ist die Einengung des Extraktes auf 1 ml oder weniger notwendig, so wird vor dem Einengen eine Rückhaltesubstanz (keeper) zugesetzt (z. B. 25 µl bis 100 µl der n-Decan- oder n-Dodecan-Lösung nach 7.6 und 7.7, dies entspricht bei 100 µl etwa 2 mg). Bei Einsatz eines Rotationsverdampfers wird zwischen Rotationsverdampfer und Abdampfkolben ein Kuderna-Danish-Abdampfkolben zwischengeschaltet. Er wird bei einer Wasserbadtemperatur von 50°C und einem Druck von 345 hPa betrieben. Der Kuderna-Danish-Abdampfkolben und das Verdampfungsrohr sind regelmäßig zu reinigen. Die Verwendung eines Einenggefäßes nach 6.4 ist vorteilhaft.

Zu Randbedingungen zur Verwendung des Kuderna-Danish-Evaporators (siehe [6]).

Unter Lichtausschluß und bei Zimmertemperatur aufbewahrt, bleiben die gereinigten Probenextrakte etwa ein Jahr stabil.

9.4 Vorprüfung des Extraktes durch Gaschromatographie

Relativ unbelastete Proben können nach der Extraktion und gegebenenfalls Einengung direkt gaschromatographisch untersucht werden. Die Extrakte starker belasteter Proben sind vor der GC-Vorprüfung zunächst einer Reinigung zu unterziehen:

- z. B. 1 µl des Extraktes in den Injektor eines Gaschromatographen einspritzen (siehe 9.6),
- das Chromatogramm auf Störpeaks überprüfen,
- Störungen, soweit möglich, durch entsprechende Reinigung des Extraktes nach 9.5.2 bis 9.5.7 beseitigen.

9.5 Verfahren zur Extraktreinigung (clean-up)

9.5.1 Allgemeines

Je nach Art der beobachteten Störung sind die geeigneten Reinigungsschritte vor der gaschromatographischen Messung durchzuführen. Sofern Störungen nicht erwartet oder bei der GC-Vorprüfung nicht beobachtet werden, darf auf eine Reinigung verzichtet werden. Es ist zu berücksichtigen, daß eventuell nach jeder Reinigung nicht alle interessierenden Verbindungen auch quantitativ wiedergefunden werden.

Die jeweils erhaltene Lösung aus einer Reinigung darf weiteren Reinigungsschritten unterzogen werden.

9.5.2 Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure

Achtung!

Monochlorbiphenyle werden durch Schwefelsäure zerstört.