

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung
Schlamm und Sedimente (Gruppe S)
Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen
(PCB) (S 20)

DIN
38414-20

ICS 13.060.40

Deskriptoren: Klärschlamm, Gewässer, Sediment, Gehaltsbestimmung, Biphenyl

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge — Sludge and sediments (group S) — Part 20: Determination of 6 polychlorinated biphenyls (PCB) (S 20)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux résiduaires et des boues — Boues et sédiments (groupe S) — Partie 20: Dosage des 6 biphényls polychlorinés (BPC) (S 20)

Vorwort

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

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.

Anhang A und Anhang B sind informativ.

1 Anwendungsbereich

Das Analysenverfahren ist geeignet zur Untersuchung von Klärschlämmen und Gewässersedimenten auf sechs PCB-Einzelkomponenten. Die unteren Anwendungsgrenzen liegen für jede Einzelkomponente bei 1 µg je kg Trockenmasse m_T .

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 12039

Laborgeräte aus Glas — Weithals-Standflaschen mit Kegelschliff und Stopfen

DIN 12242-1

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

Fortsetzung Seite 2 bis 18

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

- DIN 12252
Laborgeräte aus Glas — Stopfen mit Kegelschliff
- DIN 12348
Laborgeräte aus Glas — Rundkolben und Stehkolben mit Kegelhülse, Kegel 1 : 10
- DIN 12449
Laborgeräte aus Papierfaserstoffen — Extraktionshülsen
- DIN 12491
Laborgeräte aus Glas — Vakuum-Exsikkatoren
- DIN 12591
Laborgeräte aus Glas — Dimrothkühler mit Kegelschliffen
- DIN 12602
Laborgeräte aus Glas — Extraktoren nach Soxhlet, mit Kegelschliffen
- DIN 12664-1
Laborgeräte aus Glas — Meßkolben mit einer Marke — Meßkolben mit Bördelrand, Kegelhülse und Kegelschliffverbindung
- DIN 12680-1
Laborgeräte aus Glas — Meßzylinder — mit Strichteilung
- DIN 12691
Laborgeräte aus Glas — Vollpipetten mit einer Marke, schnellablaufend, Wartezeit 15 Sekunden, Klasse AS
- DIN 38402-51
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Allgemeine Angaben (Gruppe A) — Teil 51: Kalibrierung von Analysenverfahren, Auswertung von Analyseergebnissen und Kalibrierfunktionen für die Bestimmung von Verfahrenskennwerten (A 51)
- DIN 38407-2
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) — Teil 2: Gaschromatographische Bestimmung von schwerflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (F 2)
- E DIN 38407-3
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Gemeinsam erfaßbare Stoffgruppen (Gruppe F) — Teil 3: Gaschromatographische Bestimmung von polychlorierten Biphenylen (F 3)
- DIN 51527-1
Prüfung von Mineralölerzeugnissen — Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB) — Teil 1: Flüssigchromatographische Vortrennung und Bestimmung 6 ausgewählter PCB mittels eines Gaschromatographen mit Elektronen-Einfang-Detektor (ECD)
- Strahlenschutzverordnung (Strl.SchV 13.10.76, BGBl. I, S. 2905), berichtigt am 21.01.77, BGBl. I, S. 184, berichtigt am 1.02.77, BGBl. I, S. 269

3 Grundlage des Verfahrens

Die gefriergetrocknete Probe wird mit Pentan oder Hexan extrahiert. Die im Extrakt gegebenenfalls enthaltenen PCB-Kongenere werden säulenchromatographisch von störenden Begleitstoffen befreit, durch Kapillargaschromatographie aufgetrennt und mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD)¹⁾ bestimmt. (Beispiel für den Ablauf der PCB-Bestimmung in Klärschlämmen und Gewässersedimenten siehe Bild 1, Seite 14).

4 Störungen

Liegen PCB- und Tetrachlorbiphenylmethan-Gemische gleichzeitig in einer Probe vor, kann die Bestimmung einzelner Verbindungen gestört werden. Hier ist gegebenenfalls eine Identifizierung und Quantifizierung mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) vorzuziehen.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen in Klärschlämmen und Gewässersedimenten (S 20):

Verfahren DIN 38414 — S 20

6 Geräte

Alle mit der Probe in Berührung kommenden Geräte müssen im Rahmen der Nachweisgrenze frei von PCB sein. Die Glasgeräte müssen vor der Analyse mit einem organischen Lösemittel (z. B. Aceton) gespült werden.

- Probenahme flasche: Weithals-Standflasche aus braunem Glas, Nennvolumen 500 oder 1000 ml, mit Stopfen nach DIN 12252, z.B. Standflasche DIN 12039 — W 500 G
- Scheibenschwingmühle, Mörser oder eine andere geeignete Mahlvorrichtung
- Trockenschrank
- Gefrierschrank mit ausreichendem Temperaturbereich bis mindestens -35°C
- Gefriertrocknungsanlage, Druckbereich $\leq 37\text{ Pa}$
- Flachscha len aus Aluminium oder Porzellan
- Flachsiebe aus nichtrostendem Stahl, Maschenweite etwa 0,2 mm, zur Abdeckung
- Exsikkator, z. B. nach DIN 12491
- Extraktionsapparatur, z. B. bestehend aus:
Rundkolben, Nennvolumen 100 ml, z. B. Kolben DIN 12348 — RANS 100-29

¹⁾ Der Elektroneneinfangdetektor (ECD) enthält Radionuklide. Die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen müssen beachtet werden. Der Betrieb eines ECD ist nach der Strahlenschutzverordnung genehmigungspflichtig.

Tabelle 1: Beispiele für Trennphasen bei Kapillarsäulen
(Filmdicke 0,20 bis 1 µm)

Polaritätsgruppe	Kennbuchstaben für Trennphase*)
1. Gruppe, unpolar	A B C D E F G
2. Gruppe, schwach polar	H I J K L M N
*) Handelsbezeichnungen siehe Anhang B, Tabelle B.1	

Extraktor nach Soxhlet, Nennvolumen 30 ml, z. B. Extraktor DIN 12602-30

Dimrothkühler, z. B. Kühler DIN 12591 — D 250-29

Heizgerät mit Temperaturregelung, z. B. Kolbenheizer, Sicherheits-Heizhaube oder Wasserbad

Extraktionshülsen, z. B. nach DIN 12449

— Rotationsverdampfer mit Vakuumkonstanthalter

— Trennsäule aus Glas, zur flüssigchromatographischen Vortrennung, (5 mm Innendurchmesser, Länge etwa 600 mm)

— Graduiertes Gefäß, z. B. Zentrifugenröhrchen mit Schliff, NS 14/23 nach DIN 12242-1, Nennvolumen 10 ml

— Meßzylinder, Nennvolumen 100 ml, z. B. Meßzylinder DIN 12680 — ME 100

— Meßkolben, Nennvolumen 25, 50 und 100 ml, z. B. Meßkolben DIN 12664 — MS A 25

— Vollpipetten, 1, 5, 10 und 20 ml, z. B. Pipette DIN 12691 — VPAS 1

— Einweg-Pasteur-Pipette

— Mikroliterspritzen, Nennvolumen 2, 5 und 10 µl

— Gaschromatograph mit zwei ⁶³Ni-Elektroneneinfangdetektoren (ECD) und Gasversorgung für Träger- und Spülgas sowie Gasflußteilung für parallele gaschromatographische Trennung

— Glas- oder Quarzglaskapillarsäule mit unpolarer Trennphase (Beispiele siehe Tabelle 1)

— Glas- oder Quarzglaskapillarsäule mit schwach polarer Trennphase (Beispiele siehe Tabelle 1)

7 Chemikalien

Als Chemikalien werden mindestens solche des Reinheitsgrades "zur Analyse", als Wasser wird destilliertes oder Wasser vergleichbarer Reinheit eingesetzt.

Alle Chemikalien müssen einen Reinheitsgrad aufweisen, der die gaschromatographische Bestimmung der PCB im Rahmen der Nachweisgrenze dieses Verfahrens gestattet. Dies ist durch Blindwertuntersuchungen zu prüfen und gegebenenfalls durch zusätzliche Reinigungsmaßnahmen sicherzustellen.

7.1 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , wasserfrei

7.2 Pentan (C_5H_{12}) oder Hexan (C_6H_{14}) können alternativ eingesetzt werden. Es sollte jedoch das gleiche Lösemittel über den gesamten Analysengang verwendet werden.

7.3 Kieselgel 60²⁾

7.4 Silbernitrat, AgNO_3

7.5 Gase

— Trägergas für GC:

Argon/Methan (Volumenverhältnis 90 : 10), Massenanteil mindestens 99,995 %, Helium, Massenanteil mindestens 99,999 %,

Wasserstoff, Massenanteil mindestens 99,999 % oder

Stickstoff, Massenanteil mindestens 99,995 %

— Spülgase (Make-up-Gas) für den GC-Detektor:

Argon/Methan (Volumenverhältnis 90 : 10), Massenanteil mindestens 99,995 % oder Stickstoff, Massenanteil mindestens 99,995 %

7.6 Trockenmittel für Exsikkator, z. B. Silicagel

7.7 Decachlorbiphenyl (PCB 209), als interner Standard

7.8 2,4,6-Trichlortoluol, als interner Standard

7.9 Referenzsubstanzen

Reinsubstanzen oder deren Lösungen der nachfolgend aufgeführten PCB jeweils höchster Reinheit verwenden. Die Reinheit und der Gehalt an PCB sind zu prüfen.

2,4,4' — Trichlorbiphenyl (PCB-28)

2,2',5,5' — Tetrachlorbiphenyl (PCB-52)

2,2',4,5,5' — Pentachlorbiphenyl (PCB-101)

2,2',3,4,4',5' — Hexachlorbiphenyl (PCB-138)

2,2',4,4',5,5' — Hexachlorbiphenyl (PCB-153)

2,2',3,4,4',5,5' — Heptachlorbiphenyl (PCB-180)

²⁾ Korngröße handelsüblich mit 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.)

ANMERKUNG: Wegen der besonderen Toxizität der Substanzen sollten anstelle von selbst angesetzten Lösungen der Referenzsubstanzen und des internen Standards (7.7 und 7.8) im Handel erhältliche, vorzugsweise zertifizierte Standardlösungen verwendet werden.

7.10 Technisches PCB-Produkt mit 42 % Massenanteil Cl*)

7.11 Technisches PCB-Produkt mit 48 % Massenanteil Cl*)

7.12 Technisches PCB-Produkt mit 60 % Massenanteil Cl*)

7.13 Silbernitrat/Kieselgel-Adsorbens

- 10 g AgNO₃ in 40 ml Wasser lösen
- portionsweise zu 90 g Kieselgel 60 geben
- schütteln, bis die Mischung homogen ist
- 30 min stehenlassen
- in den auf 70 °C vorgeheizten Trockenschrank geben; innerhalb von 5 h die Temperatur von 70 °C auf 120 °C steigern
- bei 125 °C 15 h aktivieren
- in einer braunen Flasche aufbewahren.

7.14 Lösungen von internem Standard

7.14.1 Stammlösung des internen Standards

- Bei Verwendung von Reinsubstanzen mindestens 10 mg, z.B. PCB 209 (nach 7.7), in einem geeigneten Meßkolben (z.B. 25 ml) einwiegen und in Pentan oder Hexan lösen.

7.14.2 Standardlösung

- Durch Verdünnen (Verdünnungsschritte nicht größer als 1 : 100) eine zum Aufstocken der Proben (nach 9.1) geeignete Lösung herstellen (z. B. 50 ng/ml).

7.15 Lösungen der Referenzsubstanzen

7.15.1 Stammlösung der Referenzsubstanzen

- Bei Verwendung von Reinsubstanzen mindestens je 10 mg des internen Standards (nach 7.7) und der Referenzsubstanzen (nach 7.9) in einem geeigneten Meßkolben (z. B. 25 ml) einwiegen und in Pentan oder Hexan lösen.

*) Handelsnamen siehe Anhang B