

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung

Schlamm und Sedimente (Gruppe S)Teil 24: Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD)
und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) (S 24)**DIN****38414-24**

ICS 13.060.50

German standard methods for the examination of water, waste water and sludge —
Sludge and sediments (group S) — Part 24: Determination of polychlorinated
dibenzodioxins (PCDD) and polychlorinated dibenzofuranes (PCDF) (S 24)

Méthodes normalisées allemandes pour l'analyse des eaux, des eaux
résiduelles et des boues — Boues et sédiments (groupe S) — Partie 24:
Dosage de dibenzodioxines polychlorinées (DDPC) et dibenzofuranes poly-
chlorinées (DFPC) (S 24)

Vorwort

Diese Norm wurde gemeinsam mit der Wasserchemischen Gesellschaft — eine
Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker — aufgestellt (siehe
Anhang E).

Es ist erforderlich, bei den Untersuchungen nach dieser Norm Fachleute oder
Facheinrichtungen einzuschalten und bestehende Sicherheitsvorschriften zu
beachten.

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

Zu DIN 38414 „Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und
Schlammuntersuchung — Schlamm und Sedimente (Gruppe S)“ gehören wei-
tere Teile. Eine Übersicht der Gruppen A bis T der „Deutschen Einheitsverfah-
ren“ enthält Anhang E.

Die Anhänge A bis E sind informativ.

1 Anwendungsbereich

Das Analysenverfahren ist geeignet zur Untersuchung von Schlämmen und
Sedimenten auf 17 tetra- bis octasubstituierte PCDD- und PCDF-Einzelkompo-
nenten mit Chlorsubstitution in 2, 3, 7, 8-Stellung. Die unteren Anwendungsgren-
zen liegen für jede Einzelkomponente bei etwa 1 ng/kg bis 10 ng/kg Trocken-
masse.

Fortsetzung Seite 2 bis 24

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

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 12252, *Laborgeräte aus Glas — Stopfen mit Kegelschliff.*

DIN 12449, *Laborgeräte aus Papierfaserstoffen — Extraktionshülsen.*

DIN 12451, *Laborgeräte aus Glas — Scheidetrichter mit austauschbarem Hahnkügen.*

DIN 12491, *Laborgeräte aus Glas — Vakuum-Exsikkatoren.*

DIN 12591, *Laborgeräte aus Glas — Dimrothkühler mit Kegelschliffen.*

DIN 12680-1, *Laborgeräte aus Glas — Messzylinder, mit Strichteilung.*

DIN 38414-22, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung — Schlamm und Sedimente (Gruppe S) — Teil 22: Bestimmung des Gefriertrockenrückstands und Herstellung der Gefriertrockenmasse eines Schlammes (S 22).*

DIN EN ISO 1042, *Laborgeräte aus Glas — Messkolben (ISO 1042 : 1998), Deutsche Fassung EN ISO 1042 : 1999.*

[1] Klärschlammverordnung (AbfKlärV) vom 15. April 1992, BGBl 1992, I, S. 912-934

3 Grundlagen des Verfahrens

Die gefriergetrocknete Probe wird mit $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCDD- und PCDF-Standards versetzt und mit Toluol extrahiert. Die im Extrakt enthaltenen PCDD- und PCDF-Kongenere werden säulenchromatographisch von störenden Begleitstoffen befreit, durch Kapillargaschromatographie aufgetrennt und massenspektrometrisch nach der „selected ion monitoring“ (SIM) Technik bestimmt. Die Quantifizierung wird mit Hilfe von $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten internen Standards über das Gesamtverfahren vorgenommen.

4 Störungen

Gemischthalogenierte Dibenzodioxine und -furane können in seltenen Fällen die $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards überlagern. Die $^{13}\text{C}_{12}$ -Standards der PCDF treten mit den Massen $(M + 4)^+$ bzw. $(M + 6)^+$ im gleichen Retentionsbereich auf wie die Massen M^+ bzw. $(M + 2)^+$ der PCDD.

5 Bezeichnung

Bezeichnung des Verfahrens zur Bestimmung von polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) in Schlamm und Sedimenten mittels Kapillargaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (S 24):

Verfahren DIN 38414 — S 24

6 Geräte

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

- Weithals-Standflaschen aus Glas (braun), Nennvolumen 1 000 ml bis 5 000 ml, mit Stopfen nach DIN 12252, z. B. Standflasche DIN 12039 — W 1 000 G;
- Scheibenschwingmühle, Mörser oder eine andere geeignete Mahlvorrichtung;
- Trockenschrank;
- Tiefkühlschrank mit ausreichender Kühlkapazität bis mindestens -35°C , Leistungsfähigkeit nach DIN 38414-22;
- Gefriertrocknungsanlage, Leistungsfähigkeit ≤ 37 Pa nach DIN 38414-22;
- Flachschen aus Aluminium oder nichtrostendem Stahl, Durchmesser z. B. 20 cm, Bordhöhe etwa 2,5 cm;
- Flachsiebe aus nichtrostendem Stahl, Maschenweite etwa 0,2 mm;
- Exsikkator, z. B. nach DIN 12491;
- Extraktionsapparatur, z. B. bestehend aus:
 - 1) Rundkolben, Nennvolumen 500 ml;
 - 2) Extraktor nach Soxhlet, Nennvolumen 300 ml;
 - 3) Dimrothkühler, z. B. Kühler DIN 12591 — D 250-29;
 - 4) Heizgerät mit Temperaturregelung, z. B. Kolbenheizer oder Sicherheits-Heizhaube;
 - 5) Extraktionshülsen, z. B. nach DIN 12449.
- Rotationsverdampfer mit Vakuumkonstanthalter;
- Trennsäule aus Glas zur flüssigchromatographischen Vortrennung (Innendurchmesser 20 mm, Länge z. B. 400 mm, mit Vorratsgefäß);
- Trennsäule aus Glas zur flüssigchromatographischen Vortrennung (Innendurchmesser 10 mm, Länge z. B. 350 mm, mit Vorratsgefäß);
- Trennsäule aus Glas zur flüssigchromatographischen Vortrennung (Innendurchmesser 25 mm, Länge z. B. 400 mm, mit Vorratsgefäß);
- Messzylinder, Nennvolumen 100 ml und 250 ml, z. B. Messzylinder DIN 12680 — ME 100;

- Scheidetrichter, Nennvolumen 1 000 ml, z. B. Scheidetrichter DIN 12451 — L 1 000;
- Messkolben, Nennvolumen 1 ml, 2 ml, 10 ml, 25 ml, z. B. Messkolben ISO 1042 — A1 — C nach DIN EN ISO 1042;
- Einweg-Pasteur-Pipetten, Volumen z. B. 2 ml;
- Mikroliterspritzen, Nennvolumen 2 µl, 5 µl, 10 µl und 50 µl, Grenzabweichungen $\pm 2\%$ Volumenanteil;
- Gaschromatograph mit Massenspektrometer (GC/MS);
- Glas- oder Quarzkapillaren (fused silica) mit stark polarer Trennphase (Beispiele siehe Anhang A); Innendurchmesser unter 0,5 mm, Länge etwa 60 m, Filmdicke 0,20 µm bis 0,35 µm. Die Qualität der Säule ist zu prüfen. 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzofuran dürfen nicht von anderen Isomeren überlagert werden.
- Autosampler-Flaschen, Volumen z. B. 100 µl.

7 Reagenzien

7.1 Allgemeines

Als Reagenzien dürfen nur solche des Reinheitsgrades „zur Analyse“, als Wasser nur destilliertes oder Wasser vergleichbarer Reinheit verwendet werden.

Alle Reagenzien müssen einen Reinheitsgrad aufweisen, der die massenspektrometrische Bestimmung der PCDD und PCDF im Rahmen der Nachweisgrenze dieses Verfahrens gestattet. Dies muss durch Blindwertuntersuchungen geprüft und gegebenenfalls durch zusätzliche Reinigungsmaßnahmen sichergestellt werden.

7.2 Basisches Aluminiumoxid Aktivität B Super I

7.3 Kieselgel 60, Korngröße 0,075 mm bis 0,2 mm¹⁾

7.4 Silbernitrat, AgNO₃

7.5 Schwefelsäure, H₂SO₄, $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$

7.6 Natriumhydroxid-Lösung, NaOH, $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$

7.7 Toluol, C₇H₈, zur Rückstandsanalyse

¹⁾ Handelsüblich mit 230 mesh bis 70 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.)

7.8 n-Hexan, C_6H_{14} , zur Rückstandsanalyse

7.9 Dichlormethan, CH_2Cl_2 , zur Rückstandsanalyse

7.10 Benzol, C_6H_6 , zur Rückstandsanalyse

7.11 $^{13}C_{12}$ -markierten PCDD- und PCDF-Standards mit Chlorsubstitution in 2, 3, 7, 8-Stellung:

- $^{13}C_{12}$ -2, 3, 7, 8-Tetrachlordibenzodioxin (Tetra-CIDD);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8-Pentachlordibenzodioxin (Penta-CIDD);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 6, 7, 8-Hexachlordibenzodioxin (Hexa-CIDD);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8-Hexachlordibenzodioxin (Hexa-CIDD);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8, 9-Hexachlordibenzodioxin (Hexa-CIDD);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-Heptachlordibenzodioxin (Hepta-CIDD);
- $^{13}C_{12}$ -Octachlordibenzodioxin (Octa-CIDD);

und

- $^{13}C_{12}$ -2, 3, 7, 8-Tetrachlordibenzofuran (Tetra-CIDF);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8-Pentachlordibenzofuran (Penta-CIDF);
- $^{13}C_{12}$ -2, 3, 4, 7, 8-Pentachlordibenzofuran (Penta-CIDF);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8-Hexachlordibenzofuran (Hexa-CIDF);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 6, 7, 8-Hexachlordibenzofuran (Hexa-CIDF);
- $^{13}C_{12}$ -2, 3, 4, 6, 7, 8-Hexachlordibenzofuran (Hexa-CIDF);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8, 9-Hexachlordibenzofuran (Hexa-CIDF);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-Heptachlordibenzofuran (Hepta-CIDF);
- $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-Heptachlordibenzofuran (Hepta-CIDF);
- $^{13}C_{12}$ -Octachlordibenzofuran (Octa-CIDF).

7.12 $^{13}C_{12}$ -1, 2, 3, 4-Tetrachlordibenzodioxin

Die kommerziell angebotenen $^{13}C_{12}$ -markierten Standardlösungen auf ihre tatsächlichen Konzentrationen prüfen (z. B. durch Vergleich mit zertifizierten Standardlösungen). Bei Abweichungen von mehr als 10 % muss die Konzentration korrigiert werden.

7.13 Standardlösung bestehend aus allen PCDD- und PCDF-Standards (nicht $^{13}C_{12}$ -markiert) mit Chlorsubstitution in 2, 3, 7, 8-Stellung (siehe Tabelle 1).

7.14 Silbernitrat/Kieselgel-Adsorbens

Herstellung, z. B. im 100-ml-Erlenmeyerkolben:

- 10 g $AgNO_3$ (siehe 7.4) in 40 ml Wasser lösen, portionsweise zu 90 g Kieselgel 60 (siehe 7.3) geben, schütteln, bis die Mischung homogen ist, 30 min stehenlassen.

- Danach in den auf 70°C vorgeheizten Trockenschrank geben; innerhalb von 5 h die Temperatur von 70°C auf 125°C steigern.
- Bei 125°C 15 h aktivieren.
- In einer braunen Flasche aufbewahren.

7.15 Schwefelsäure/Kieselgel-Adsorbens

- 44 g H₂SO₄ (siehe 7.5) portionsweise zu 56 g Kieselgel 60 (siehe 7.3), aktiviert, geben.
- Schütteln, bis die Mischung homogen ist.
- Im Exsikkator in einer verschlossenen Glasflasche aufbewahren.

7.16 Natriumhydroxid-Lösung/Kieselgel-Adsorbens

- 33 g Natriumhydroxid-Lösung (siehe 7.6) portionsweise zu 67 g Kieselgel 60 (siehe 7.3) geben.
- Schütteln, bis das Material homogen und rieselfähig ist.
- In einer verschlossenen Glasflasche aufbewahren.

7.17 Lösung von internem Standard

Eine Lösung der PCDD und PCDF (siehe 7.11) in Toluol z. B. in einem 10-ml-Messkolben mit Konzentrationen von z. B. 5 pg/μl für Tetra-CIDD und Tetra-CIDF, 10 pg/μl für Penta-, Hexa-, Hepta-CIDD und Penta-, Hexa-, Hepta-CIDF und 20 pg/μl für Octa-CIDD und Octa-CIDF ansetzen.

7.18 Standardlösung zur Kontrolle der Wiederfindung

Eine Lösung von ¹³C₁₂-1, 2, 3, 4-Tetrachlordibenzodioxin (siehe 7.12) in Toluol z. B. in einem 10-ml-Messkolben mit einer Konzentration von z. B. 50 pg/μl ansetzen.

Lösungen so ansetzen, dass die Konzentrationen von internem Standard und Wiederfindungsstandard in der Messlösung ähnlich sind.

7.19 Standardlösung zur Ermittlung der Retentionszeiten

Eine Lösung der PCDD und PCDF (siehe 7.13) in Toluol z. B. in einem 10-ml-Messkolben mit Konzentrationen von z. B. 5 pg/μl für Tetra-CIDD und Tetra-CIDF, 10 pg/μl für Penta-, Hexa-, Hepta-CIDD und Penta-, Hexa-, Hepta-CIDF und 20 pg/μl für Octa-CIDD und Octa-CIDF ansetzen.

Die Gefäße mit den Lösungen für den internen Standard (siehe 7.17) und dem Standard zur Kontrolle der Wiederfindung (siehe 7.18) müssen kontrolliert und gegebenenfalls korrigiert werden, damit erkannt werden kann, ob Lösemittel verdunstet ist. Lösungen dürfen nur in Glasgefäßen mit Glasschliffstopfen unter Kühlung bei ≤ -18°C aufbewahrt werden; sie werden vor Gebrauch an die Raumtemperatur angeglichen und homogenisiert.

Als alternative Möglichkeit bietet sich an, dass die Lösungen vom internen Standard in Probengläschen portioniert werden. Bei jeder Analyse wird der Inhalt eines oder mehrerer Standardgläschen (je nach der erwarteten Konzentration) zugegeben.

7.20 Stickstoff, N_2 , Massenanteil mindestens 99,999 %

7.21 Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, Korngröße 0,036 mm bis 0,071 mm ²⁾, 3 % quervernetzt

7.22 Cyclohexan, C_6H_{12} , zur Rückstandsanalyse

7.23 Ethylacetat, $C_4H_8O_2$, zur Rückstandsanalyse

7.24 Quarzwolle, geglüht, z. B. 30 min bei 1 100 °C

7.25 Helium, He, Massenanteil mindestens 99,999 %

7.26 Natriumsulfat, Na_2SO_4 , wasserfrei, bei 550 °C geglüht

7.27 Aceton, C_3H_6O , zur Rückstandsanalyse

8 Probenahme

- Die gereinigten Probenflaschen (Weithals-Standflaschen, siehe Abschnitt 6), z. B. 1 000 ml, vor ihrer Verwendung mit Aceton (siehe 7.27) spülen.
- Aceton entfernen.
- Mit der Öffnung nach unten mindestens 1 h bei 150 °C ausheizen.
- Die Probe in eine geeignete Flasche füllen und möglichst unverzüglich aufarbeiten (keine Kunststoffbehälter verwenden!). Bis zur Durchführung der Analyse bei 4 °C dunkel lagern.

9 Durchführung

9.1 Probenvorbereitung

9.1.1 Trocknung

Nach DIN 38414-22:

- Die homogenisierte Probe bei mindestens –35 °C tiefgefrieren und anschließend bis zur Gewichtskonstanz gefriertrocknen.
- Die trockene Probe mit einer geeigneten Mahlvorrichtung zerkleinern.

²⁾ Handelsüblich mit 400 mesh bis 200 mesh bezeichnet. Siehe auch Fußnote 1.

9.1.2 Extraktion

- Eine definierte Masse (z. B. 50 g), der nach 9.1.1 vorbehandelten Probe mit z. B. 50 µl internem Standard (siehe 7.17) versetzen und im Soxhlet-Extraktor mit etwa 450 ml Toluol extrahieren.
- Die Dauer der Extraktion so bemessen, dass etwa 200 Extraktionszyklen möglich sind.

9.1.3 Reinigung des Extraktes

9.1.3.1 Ausschütteln mit Schwefelsäure

Dieser Aufbereitungsschritt ist nur bei stark mit Matrix belasteten Proben erforderlich und kann in der Regel entfallen. Dann den Extrakt (siehe 9.1.2) direkt auf 10 ml einengen.

- Den Toluolextrakt (siehe 9.1.2) mit z. B. 300 ml Schwefelsäure (siehe 7.5) in einem Scheidetrichter durch vorsichtiges Schütteln (Erwärmung vermeiden) behandeln.
- Nach Phasentrennung die organische Phase mit etwa 500 ml Wasser ausschütteln und über Natriumsulfat (siehe 7.26) abfiltrieren.
- Das Natriumsulfat mit etwa 50 ml Toluol (siehe 7.7) nachspülen.
- Den Extrakt auf etwa 10 ml einengen.

9.1.3.2 Schwefelsäure/Natriumhydroxid-Säulen-Behandlung

Die Trennsäule von unten nach oben wie folgt füllen:

eine Schicht von 10 mm Natriumsulfat (siehe 7.26)

3 g Kieselgel (siehe 7.3)

5 g Natriumhydroxid/Kieselgel (siehe 7.16)

3 g Kieselgel

15 g Schwefelsäure/Kieselgel (siehe 7.15)

- Die gefüllte Säule mit 100 ml n-Hexan (siehe 7.8) vorwaschen.
- Den auf 10 ml eingeeengten Extrakt (siehe 9.1.3.1) aufgeben, 4-mal mit je 5 ml n-Hexan (siehe 7.8) spülen und mit 200 ml n-Hexan eluieren.
- Das Eluat auf etwa 3 ml einengen.

9.1.3.3 Aluminiumoxid-Säule

Das Aluminiumoxid (siehe 7.2) muss die höchstmögliche Aktivität aufweisen (längere Lagerzeiten und Kontakt mit Luftfeuchtigkeit vermeiden).

- 25 g Aluminiumoxid (mit einer Schicht von 1 cm bis 2 cm Natriumsulfat (siehe 7.26) über- und unterschichtet) in eine Trennsäule füllen.
- Das auf 3 ml eingeeengte Eluat (siehe 9.1.3.2) mit Benzol (siehe 7.10) auf 10 ml auffüllen und auf die frisch hergestellte Trennsäule aufgeben.

ANMERKUNG: Wegen der Cancerogenität von Benzol sollte dieser Schritt in einem ausreichend großen, ventilierten Abzug durchgeführt werden, in dem auch die benzolhaltigen Lösemittel aus den Chromatographiesäulen aufgefangen werden. Wenn es aufgrund von Vorversuchen möglich ist, sollte in diesem Schritt Benzol durch Toluol ersetzt werden.