

Dieses Dokument ist Bestandteil des VDI/DIN-Handbuches Reinhaltung der Luft, Band 5
ICS 13.040.40

Vornorm

**Emissionen aus stationären Quellen –
Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und
dioxin-ähnlichen PCB –
Teil 4: Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB;
Deutsche Fassung CEN/TS 1948-4:2007**

Stationary source emissions –
Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs and dioxin-like PCBs –
Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs;
German version CEN/TS 1948-4:2007

Emissions de sources fixes –
Détermination de la concentration massique en PCDD/PCDF et PCB de type dioxine –
Partie 4: Prélèvement et analyse de PCB de type dioxine;
Version allemande CEN/TS 1948-4:2007

Gesamtumfang 48 Seiten

Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN - Normenausschuss

Nationales Vorwort

Diese Technische Spezifikation DIN CEN/TS 1948-4 wurde im Europäischen Komitee für Normung (CEN) in der Arbeitsgruppe 1 „Dioxine und PCB (Emission)“ (Sekretariat und Obmannschaft: DIN, Deutschland) des Technischen Komitees CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ (Sekretariat: DIN, Deutschland) unter intensiver Mitwirkung deutscher Experten, die von der Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss benannt worden sind, erarbeitet.

Eine Vornorm ist das Ergebnis einer Normungsarbeit, das wegen bestimmter Vorbehalte zum Inhalt oder wegen des gegenüber einer Norm abweichenden Aufstellungsverfahrens vom DIN noch nicht als Norm herausgegeben wird.

Zur vorliegenden Vornorm wurde kein Entwurf veröffentlicht.

Erfahrungen mit dieser Vornorm sind erbeten

— vorzugsweise als Datei per E-Mail an krdl@din.de in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter <http://www.din.de/stellungnahme> abgerufen werden;

— oder in Papierform an die Kommission Reinhaltung der Luft (KRdL) im VDI und DIN – Normenausschuss, 40002 Düsseldorf, Postfach 10 11 39.

Diese Technische Spezifikation DIN CEN/TS 1948-4 über die *Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB* ergänzt die Europäischen Normen DIN EN 1948-1 über die *Probenahme von PCDD/PCDF*, DIN EN 1948-2 über die *Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF* und DIN EN 1948-3 über die *Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF*.

Es ist geplant, Validierungsmessungen basierend auf dieser Technischen Spezifikation DIN CEN/TS 1948-4 durchzuführen und im Anschluss daran diese Technische Spezifikation in eine Europäische Norm zu überführen.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

VDI 2464 Blatt 1, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumlufte — Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB) — GC/MS-Verfahren für PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180*

VDI 2464 Blatt 2, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumlufte — Messen von polychlorierten Biphenylen (PCB) — HR-GC/HR-MS-Verfahren für coplanare PCB*

VDI 3498 Blatt 1, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumlufte — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen: Verfahren mit großem Filter*

VDI 3498 Blatt 2, *Messen von Immissionen — Messen von Innenraumlufte — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen: Verfahren mit kleinem Filter*

VDI 3499 Blatt 1, *Messen von Emissionen — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) — Verdünnungsmethode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ und Ergänzung für den Konzentrationsbereich $> 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$; Bestimmung in Filterstaub, Kesselasche und Schlacken*

VDI 3499 Blatt 2, *Messen von Emissionen — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) — Filter-/Kühler-Methode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ und Ergänzung für den Konzentrationsbereich $> 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$*

VDI 3499 Blatt 3, *Messen von Emissionen — Messen von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF) — Gekühltes-Absaugrohr-Methode; Ausführungsbeispiel zur DIN EN 1948 im Konzentrationsbereich $< 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$ und Ergänzung für den Konzentrationsbereich $> 0,1 \text{ ng I-TEQ/m}^3$*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Emissionen aus stationären Quellen —
Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und
dioxin-ähnlichen PCB —
Teil 4: Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB

Stationary source emissions —
Determination of the mass concentration of PCDDs/PCDFs
and dioxin-like PCBs —
Part 4: Sampling and analysis of dioxin-like PCBs

Emissions de sources fixes —
Détermination de la concentration massique en
PCDD/PCDF et PCB de type dioxine —
Partie 4 : Prélèvement et analyse de PCB de type dioxine

Diese Technische Spezifikation (CEN/TS) wurde vom CEN am 16. Juni 2007 als eine künftige Norm zur vorläufigen Anwendung angenommen.

Die Gültigkeitsdauer dieser CEN/TS ist zunächst auf drei Jahre begrenzt. Nach zwei Jahren werden die Mitglieder des CEN gebeten, ihre Stellungnahmen abzugeben, insbesondere über die Frage, ob die CEN/TS in eine Europäische Norm umgewandelt werden kann.

Die CEN-Mitglieder sind verpflichtet, das Vorhandensein dieser CEN/TS in der gleichen Weise wie bei einer EN anzukündigen und die CEN/TS verfügbar zu machen. Es ist zulässig, entgegenstehende nationale Normen bis zur Entscheidung über eine mögliche Umwandlung der CEN/TS in eine EN (parallel zur CEN/TS) beizubehalten.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B- 1050 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen.....	5
3 Begriffe	5
4 Symbole und Abkürzungen	8
5 Prinzip des Messverfahrens	9
6 Geräte, Materialien und ¹³C₁₂-markierte Standards	10
7 Sicherheitsmaßnahmen	11
8 Messverfahren.....	12
9 Verfahrensvalidierung und Qualitätsprüfungsanforderungen	20
10 Qualitätsprüfungsanforderungen für die Messung.....	22
11 Qualitätssicherungskriterien für die Extraktions-/Reinigungs-/ Quantifizierungsverfahrensblindwerte	25
12 Verfahrenskenngrößen (informativ).....	25
13 Störungen (informativ)	27
Anhang A (informativ) Toxizität und Toxizitätsäquivalenz	28
Anhang B (informativ) Ausführungsbeispiele für die Reinigung der PCB und der Abtrennung von PCDD/PCDF	30
B.1 Allgemeines.....	30
B.2 Verfahren	32
Anhang C (informativ) Mögliche Störungen bei der Analyse von dioxin-ähnlichen PCB	38
Anhang D (informativ) Messung der Indikator-PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 zusätzlich zu den 12 non- und mono-ortho PCB.....	41
Literaturhinweise	44

Vorwort

Dieses Dokument (CEN/TS 1948-4:2007) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 264 „Luftbeschaffenheit“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Die Europäische Norm EN 1948:2006 besteht aus mehreren Teilen, die die Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD, PCDF und PCB in Emissionen aus stationären Quellen behandeln:

- Teil 1: *Probenahme von PCDD/PCDF*
- Teil 2: *Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF*
- Teil 3: *Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF*
- Teil 4: *Probenahme und Analyse dioxin-ähnlicher PCB (Technische Spezifikation CEN/TS)*

Die ersten drei Teile werden für die Ausführung von Dioxinmessungen benötigt. Zusätzlich beschreibt die vorliegende Technische Spezifikation CEN/TS 1948-4 die Probenahme, Extraktion und Analyse von dioxin-ähnlichen PCB. Diese Technische Spezifikation CEN/TS 1948-4 wird nach entsprechenden Validierungsmessungen in eine Europäische Norm übergeführt.

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

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Technische Spezifikation anzukündigen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

Die polychlorierten Biphenyle (PCB) stellen eine Stoffgruppe dar, die den polychlorierten Dibenzodioxinen (PCDD) und polychlorierten Dibenzofuranen (PCDF) ähnlich ist und aus 209 Einzelstoffen (Kongeneren) besteht (Grundstruktur siehe Bild 1).

PCB wurde über einen Zeitraum von etwa 50 Jahren bis Ende der 1990er Jahre für unterschiedliche Einsatzzwecke in offenen und geschlossenen Systemen produziert, z. B. als elektrische Isolatoren oder dielektrische Flüssigkeiten in Kondensatoren und Transformatoren, als Spezial-Hydraulikflüssigkeiten, als Weichmacher in Dichtungsmaterialien usw. Weltweit wurden mehr als eine Million Tonnen PCB produziert.

PCDD/PCDF und PCB werden bei thermischen Prozessen emittiert. PCB kann wesentlich zum WHO-TEQ-Wert beitragen, wie für Deutschland [1; 2], Großbritannien [3], Polen [4], Spanien [5], Japan [6; 7], Korea [8] berichtet wurde.

Eine Gruppe von Experten der Weltgesundheitsorganisation (WHO) definierte 1997 Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) für PCDD/PCDF und die zwölf PCB, die als dioxin-ähnliche PCB bezeichnet werden [9; 10] (siehe Anhang A). Diese zwölf dioxin-ähnlichen PCB bestehen aus vier non-ortho PCB und acht mono-ortho PCB (kein oder nur ein Chloratom in 2-, 2'-, 6- und 6'-Position) und haben eine planare oder fast planare Struktur, siehe Bild 1.

Dieses Dokument beschreibt die Bestimmung dieser *dioxin-ähnlichen* PCB in Emissionen aus stationären Quellen.

Nur qualifiziertes Bedienungspersonal, das im Umgang mit hochtoxischen Verbindungen Erfahrung hat, sollte das in diesem Dokument beschriebene Verfahren anwenden.

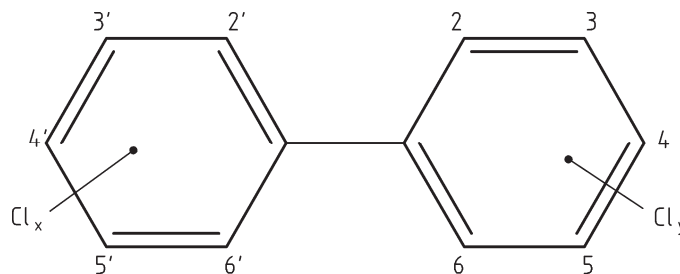


Bild 1 — Struktur der PCB

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt die Verfahren zur Probenahme an stationären Quellen, zur Extraktion, Reinigung, Identifizierung und zur Quantifizierung von dioxin-ähnlichen PCB fest. Das beschriebene Verfahren legt die Anforderungen zur Messung der in Anhang A aufgeführten PCB-Kongenere fest (siehe Tabelle A.1). Das Verfahren ist für die zwölf non- und mono-ortho und von der WHO ausgewiesenen PCB anwendbar. Es ist für die Messung von PCB-Konzentrationen im Bereich von 0,01 ng WHO-TEQ_{PCB}/m³ optimiert.

Zusätzlich zu den zwölf non- und mono-ortho PCB ist das vorliegende Dokument auch für die Messung weiterer PCB-Kongenere anwendbar, wie die so genannten „Indikator-PCB“ 28, 52, 101, 138, 153, 180 (siehe Anhang D).

Dieses Dokument legt einen Rahmen für die Qualitätskontrollanforderungen fest, die von jedem Verfahren zur Probenahme, Extraktion, Reinigung, Identifizierung und Quantifizierung von PCB erfüllt werden müssen.

Aufgrund ihres ähnlichen chemischen Verhaltens wird angenommen, dass PCB zusammen mit PCDD/PCDF unter Verwendung desselben Verfahrens aus stationären Quellen gesammelt werden dürfen. Das vollständige Probenahmeverfahren wird in EN 1948-1 beschrieben. Jedes der drei in EN 1948-1 beschriebenen Probenahmeverfahren kann mit dem in diesem Dokument beschriebenen Verfahren kombiniert werden, um das Messverfahren zu vervollständigen. EN 1948-1 ist wesentlicher Bestandteil des vollständigen Messverfahrens und ist für die Bestimmung von PCB erforderlich.

Weiterhin ist es möglich, PCB zusammen mit PCDD/PCDF zu messen, indem EN 1948 Teil 1, Teil 2, Teil 3 und CEN/TS Teil 4 angewendet werden.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 1948-1:2006, *Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB — Teil 1: Probenahme von PCDD/PCDF*

EN 1948-2:2006, *Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB — Teil 2: Extraktion und Reinigung von PCDD/PCDF*

EN 1948-3:2006, *Emissionen aus stationären Quellen — Bestimmung der Massenkonzentration von PCDD/PCDF und dioxin-ähnlichen PCB — Teil 3: Identifizierung und Quantifizierung von PCDD/PCDF*

EN 13284-1, *Emissionen aus stationären Quellen — Ermittlung der Staubmassenkonzentration bei geringen Staubkonzentrationen — Teil 1: Manuelles gravimetrisches Verfahren*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 1948-1:2006, EN 1948-2:2006, EN 1948-3:2006 und die folgenden Begriffe.

3.1

analytischer Blindwert

Wert, der mithilfe einer Blindwertprobe ermittelt wird, die dem vollständigen analytischen Verfahren unterworfen wird, einschließlich Extraktion, Reinigung, Identifizierung und Quantifizierung, wobei alle relevanten Reagenzien und Materialien verwendet werden

3.2**Kongener**

jedes der 209 individuellen PCB

3.3**dioxin-ähnliche PCB**

non- und mono-ortho PCB mit einer Ah-Rezeptoraffinität, die gemäß WHO eine ähnliche Toxizität wie die 2,3,7,8-substituierten PCDD/PCDF aufweisen [9]

3.4**Extraktionsstandard**

¹³C₁₂-markierte PCB, die vor der Extraktion hinzugefügt werden; diese Standards dienen auch zur Berechnung der Ergebnisse

3.5**Feldblindwert**

Wert, der mithilfe einer Blindwertprobe ermittelt wird, die einem festgelegten Verfahren unterworfen wird, um sicherzustellen, dass während des gesamten Messablaufs keine signifikanten Verunreinigungen aufgetreten sind, und um zu überprüfen, ob der Anwender einen Quantifizierungsgrad entsprechend der Messaufgabe erzielen kann

3.6**I-TEF**

internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor, der 1988 von der NATO/CCMS definiert wurde [11] (ausführliche Beschreibung, siehe EN 1948-1:2006 Anhang A)

3.7**I-TEQ**

internationales Toxizitätsäquivalent, das sich ergibt, wenn die ermittelte Masse mit dem entsprechenden I-TEF gewichtet wird (ausführliche Beschreibung, siehe EN 1948-1:2006 Anhang A)

3.8**isokinetische Probenahme**

Probenahme mit einem Volumenstrom, bei dem die Geschwindigkeit und die Strömungsrichtung des Gases, das in die Entnahmesonde eintritt, gleich der Geschwindigkeit und der Strömungsrichtung des Gases im Abgaskanal am Messpunkt sind

[EN 13284-1:2001, Definition 3.5]

3.9**Keeper**

Lösemittel mit hohem Siedepunkt, das zu der Extraktionsstandardlösung hinzugefügt wird

3.10**Nachweisgrenze (LOD)**

minimaler Wert der Messgröße, für den sich die Messeinrichtung mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit nicht im Grundzustand befindet

ANMERKUNG 1 Die Nachweisgrenze, auch die Erkennungsfähigkeit genannt, bezieht sich auf den jeweiligen Grundzustand. Dieser kann von „null“ verschieden sein, beispielsweise bei Sauerstoffmessungen oder bei Verwendung von Gaschromatographen.

[EN ISO 9169:2006, Definition 2.2.10 [12]]

ANMERKUNG 2 Der Messwert kann vom analytischen Blindwert mit einer Sicherheit von 99 % unterschieden werden. Die Nachweisgrenze wird als mittlerer analytischer Blindwert (b_{ave}) plus die dreifache Standardabweichung des analytischen Blindwertes (s_b) ausgedrückt.

$$LOD = b_{ave} + 3 s_b \quad (1)$$

Dabei ist

- LOD die Nachweisgrenze;
- b_{ave} der mittlere analytische Blindwert;
- s_b die Standardabweichung des analytischen Blindwertes.

ANMERKUNG 3 In diesem Dokument sollte die Nachweisgrenze bevorzugt aus dem analytischen Blindwert b_{ave} berechnet werden. Sollte dies nicht möglich sein, kann die Nachweisgrenze aus dem Signal-Rausch-Verhältnis nach EN 1948-3:2006, 8.1 (bzw. 10.3 dieses Dokuments) berechnet werden.

3.11

Bestimmungsgrenze (LOQ)

Grenze, oberhalb derer eine Quantifizierung der Messgröße möglich ist, ausgedrückt als mittlerer analytischer Blindwert plus die fünf- bis zehnfache Standardabweichung des analytischen Blindwertes; der Faktor F hängt von der vereinbarten Messunsicherheit ab

$$LOQ = b_{ave} + F s_b \quad (2)$$

Dabei ist

- LOQ die Bestimmungsgrenze;
- b_{ave} der mittlere analytische Blindwert;
- s_b die Standardabweichung des analytischen Blindwertes.

ANMERKUNG In diesem Dokument sollte die Bestimmungsgrenze bevorzugt aus dem analytischen Blindwert b_{ave} berechnet werden. Sollte dies nicht möglich sein, kann die Bestimmungsgrenze aus dem Signal-Rausch-Verhältnis nach EN 1948-3:2006, 8.1 (bzw. 10.3 dieses Dokuments), unter Anwendung der Anforderungen in EN 1948-3:2006, 8.3 e) (bzw. 10.4 e) dieses Dokuments) berechnet werden.

3.12

Indikator-PCB

die sechs PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180

3.13

PCB-Isomere

PCB mit identischer chemischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Struktur

3.14

PCB-Profil

graphische Darstellung der analysierten PCB-Konzentrationen

3.15

Wiederfindungsstandard

$^{13}C_{12}$ -markierte PCB, die vor der GC-Injektion hinzugefügt werden

3.16

Probenahmestandard

$^{13}C_{12}$ -markierte PCB, die vor der Probenahme hinzugefügt werden

3.17

Dotieren

Zugabe der $^{13}C_{12}$ -markierten PCB-Standards

3.18**WHO-TEF**

Toxizitätsäquivalentfaktor, der 1997 von der WHO vorgeschlagen wurde [9] (ausführliche Beschreibung, siehe Anhang A)

3.19**WHO-TEQ**

Toxizitätsäquivalent, das sich ergibt, wenn die ermittelte Masse mit dem entsprechenden WHO-TEF multipliziert wird, der die PCDD, PCDF und PCB berücksichtigt (ausführliche Beschreibung, siehe Anhang A)

ANMERKUNG WHO-TEQ_{PCB} und WHO-EQ_{PCDD/PCDF} sollten zur Unterscheidung der verschiedenen Verbindungsklassen verwendet werden.

4 Symbole und Abkürzungen

4.1 Allgemeines

HRGC

hochauflösende Gaschromatographie

HRMS

hochauflösende Massenspektrometrie

I-TEF

internationaler Toxizitätsäquivalentfaktor (genaue Beschreibung, siehe EN 1948-1:2006 Anhang A)

I-TEQ

internationales Toxizitätsäquivalent (genaue Beschreibung, siehe EN 1948-1:2006 Anhang A)

LOD

Nachweisgrenze

LOQ

Bestimmungsgrenze

PCB

polychloriertes Biphenyl

PCDD/PCDF

polychloriertes Dibenzo-p-dioxin/Dibenzofuran

PTFE

Polytetrafluorethylen

PU-Schaum

Polyurethanschaum

TDI

tolerierbare tägliche Aufnahme

WHO-TEF

Toxizitätsäquivalentfaktor der Weltgesundheitsorganisation

WHO-TEQ

Toxizitätsäquivalent der Weltgesundheitsorganisation

4.2 Polychlorierte Biphenyle

TriCB

Trichlorbiphenyl

TeCB

Tetrachlorbiphenyl

PeCB

Pentachlorbiphenyl

HxCB

Hexachlorbiphenyl

HpCB

Heptachlorbiphenyl

5 Prinzip des Messverfahrens

Das Gas wird im Abgaskanal oder Schornstein gemäß den in EN 1948-1 beschriebenen Verfahren isokinetisch beprobt. Die PCB, die sich in der Gasphase befinden und auf Partikeln adsorbiert sind, werden zusammen mit den PCDD/PCDF in der Probenahmeapparatur gesammelt. Die Anforderungen an die PCDD/PCDF-Probenahme sind in EN 1948-1 beschrieben und müssen auch für die PCB-Probenahme erfüllt werden. Drei unterschiedliche Probenahmesysteme

- Filter/Kühler-Methode,
- Verdünnungsmethode,
- Gekühltes-Absaugrohr-Methode

stehen zur Verfügung.

¹³C₁₂-markierte PCB-Kongenere werden in unterschiedlichen Stadien des Gesamtverfahrens hinzugefügt (vor der Probenahme, Extraktion und HRGC/HRMS-Messung). Die Dotierung mit ¹³C₁₂-markierten PCB vor der Probenahme nach 6.2 ist erforderlich, um die Probenahme-Wiederfindungsrate der PCB-Kongenere zu bestimmen. Verluste, die während der Extraktion und Reinigung auftreten, können nachgewiesen und kompensiert werden. Hierzu verwendet man zur Quantifizierung die zugegebenen Kongenere als interne Extraktionsstandards zusammen mit den Wiederfindungsstandards, die unmittelbar vor der HRGC/HRMS-Analyse hinzuzugeben sind.

Zur Bestimmung der PCB ist es hilfreich, diese von den PCDD/PCDF zu trennen, dies gilt auch für den umgekehrten Fall (Störungen siehe Anhang C).

Der Hauptzweck der Reinigung des Probenrohextraktes ist die Beseitigung von Probenmatrixkomponenten, die möglicherweise das Trennverfahren überbelasten, die Quantifizierung stören oder auf andere Weise die Leistung des Identifizierungs- und Quantifizierungsverfahren stark beeinflussen. Des Weiteren wird eine Anreicherung der zu analysierenden Verbindungen im letzten Probenextrakt erreicht. Extraktionsverfahren basieren üblicherweise auf der Extraktion der Filter und Adsorbenzien nach Soxhlet und auf der Flüssigextraktion der Kondensate. Die Probenreinigung wird üblicherweise durch eine Mehrsäulen-Flüssigkeitschromatographie-Technik durchgeführt, bei der unterschiedliche Adsorbenzien verwendet werden.

Das in diesem Dokument festgelegte Verfahren basiert auf der Anwendung der Gaschromatographie/Massenspektrometrie in Verbindung mit der Isotopenverdünnungstechnik zur Trennung, Detektion und Quantifizierung von PCB in den Extrakten von Emissionsproben. Diese Extrakte werden nach EN 1948-2 hergestellt und enthalten mindestens einen der in Tabelle 1 aufgeführten Wiederfindungsstandards. Die Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie ermöglicht die Unterscheidung der zwölf dioxin-ähnlichen PCB-Kongenere und der Indikator-PCB aufgrund ihrer Retentionszeiten und/oder ihrer Masse.

6 Geräte, Materialien und $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Standards

6.1 Geräte und Materialien

Zur Bestimmung der dioxin-ähnlichen PCB in Emissionsproben dürfen die gleichen Geräte und Materialien zur Probenahme, Extraktion, Reinigung, Identifizierung und Quantifizierung wie zur Bestimmung der PCDD/PCDF eingesetzt werden. Eine Beschreibung findet sich in EN 1948-1, EN 1948-2 und EN 1948-3.

6.2 $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte Standards

Die Probenahmestandards müssen den verschiedenen Probenahmemedien vor der Probenahme und die Extraktionsstandards den Proben nach dem Eingang im Labor zugesetzt werden (siehe Tabelle 1). Diese $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere verhalten sich während der Probenahme und Reinigung aufgrund ihrer ähnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften genauso wie die nativen PCB. Die Probenahmestandards werden nur zur Überprüfung der Probenahmequalität verwendet, indem ihre Wiederfindungsraten in Bezug auf die Extraktionsstandards bestimmt werden. Die Extraktionsstandards werden für die Quantifizierung benutzt. Die Wiederfindungsstandards werden unmittelbar vor der GC-Injektion zugesetzt, um die Wiederfindungsraten der Extraktionsstandards zu messen. Tabelle 1 zeigt eine Auswahl von erhältlichen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB, die sich als Wiederfindungsstandards eignen. Mindestens ein Wiederfindungsstandard muss für jede Fraktion, die dioxin-ähnliche PCB enthält, zugesetzt werden.

Die Mengen der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Kongenere, die für eine Probenahme bei einem mittleren PCB-Konzentrationsniveau von $0,01 \text{ ng WHO-TEQ}_{\text{PCB}}/\text{m}^3$ und 10 m^3 Probenahmenvolumen (trockenes Gas) je Probe hinzuzufügen sind, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Wenn eine beträchtlich höhere oder geringere Masse an nativen PCB in der Probe erwartet wird, so sind die Massen der hinzuzufügenden $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten Standards entsprechend anzupassen.

Tabelle 1 — $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte PCB-Kongenere, die der Probe bei den verschiedenen Verfahrensschritten hinzuzufügen sind, zur Messung von $0,01 \text{ ng WHO-TEQ}_{\text{PCB}}/\text{m}^3$ unter der Annahme von 10 m^3 Probenahmevolumen

Lösung:	Probenahme	Extraktion	GC-Injektion
Gesamtvolumen in μl : (z. B. Toluol, n-Nonan)	Probenahmestandard	Extraktionsstandard	Wiederfindungsstandard *)
	100	100	mindestens 10
Hinzugefügte Kongenere	Gesamtmenge in pg, hinzuzufügen vor:		
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4'-TeCB (60)	1 000		
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,5,5'-PeCB (127) **)	1 000		
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,5,5'-HxCB (159)	1 000		
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-TeCB (77)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,4,4',5-TeCB (81)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4'-PeCB (105) **)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,4',5-PeCB (114)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5-PeCB (118)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2',3,4,4',5-PeCB (123)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5-PeCB (126)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5-HxCB (156)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)		1 000	
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3',4',5-TeCB (70)			1 000
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,3',5,5'-PeCB (111)			1 000
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,2',3,3',4,4',5-HpCB (170)			1 000
Wiederfindungsstandard: *) Tabelle 1 zeigt eine Auswahl von erhältlichen $^{13}\text{C}_{12}$ -markierten PCB, die sich als Wiederfindungsstandards eignen. Mindestens ein Wiederfindungsstandard muss für jede Fraktion, die dioxin-ähnliche PCB enthält, zugesetzt werden. Probenahmestandard: **) Mögliche Coelutionsprobleme von PCB 127 und PCB 105 auf bestimmten kommerziell erhältlichen Säulen sollten beachtet werden.			

7 Sicherheitsmaßnahmen

Alle relevanten nationalen Sicherheitsvorschriften müssen beachtet werden. Sowohl die dioxin-ähnlichen PCB als auch die 2,3,7,8-chlorsubstituierten PCDD/PCDF, die üblicherweise zusammen mit PCB in Emissionsproben vorhanden sind, gehören zu den toxischsten Chemikalien. Daher erfordern alle Arbeiten mit PCB und PCDD/PCDF äußerste Sorgfalt; die nationalen Sicherheitsmaßnahmen, die denen für toxische Substanzen entsprechen, müssen strikt eingehalten werden.